

REDAKTIONS-KOMITEE — COMITÉ DE RÉDACTION — COMITATO DI REDAZIONE

E. BRINER, Labor. de Chimie techn. et de
Chimie théorique de l'Université, Genève.

M. DUBOIX, Laboratoires de Chimie phys.
et d'Electrochimie de l'Université, Lausanne.

FR. FICHTER, Präsident
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.

Schweizerische chemische Gesellschaft, Basel.

Copyright 1933 by: Société suisse de chimie, Bâle.

Società svizzera di chimica, Basilea

Nachdruck verboten — Tous droits réservés.

Druck von Emil Birkhäuser & Cie., Basel.

Neue Wege zur Scheidung der Erdalkali- und Alkali-ionen

von J. Kunz.

(5. IX. 32.)

Das Filtrat vom Ammoniumsulfidniederschlag ist halb einzudampfen, dann mit Essigsäure leicht anzusäuern, wenn sich Schwefel oder Nickelsulfid ausscheiden, zu filtrieren, ganz einzudunsten und in einem Porzellantiegel abzurauchen. Es hinterbleiben die Chloride der Erdalkali- und Alkalimetalle.

Wenn bei der Vorprüfung Salzsäuregruppe, Schwefelwasserstoffgruppe und Ammoniumsulfidgruppe fehlen und nur ein Gemisch von Salzen der Erdalkali- und Alkalimetalle vorliegt, so ist die ursprüngliche Lösung, wenn sie frei von Ammoniumsalzen ist, nicht einzudampfen und abzurauchen; dagegen ist sie, wenn sie Nitrate oder Nitrite enthält, durch Eindunsten mit Salzsäure zur Trockne in Chloride überzuführen.

Der Rückstand (Glüh- oder Eindampf-Rückstand) wird, in der 50- bis 100-fachen Menge Wasser und $\frac{1}{10}$ dieses Volumens 2-n. Essigsäure aufgelöst, nacheinander auf Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} -Ionen unter Zugabe von Ammoniumchromat, Ammoniumsulfat, Ammoniumoxalat und Ammoniumarseniat geprüft, unter Abfiltrieren der jeweiligen entstehenden Niederschläge.

1) Man lasse in die kochende Lösung einige wenige Tropfen n. $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ -Reagens einfallen (im Max. 1 Tropfen auf je 20 cm^3 der Lösung), wodurch bei Abwesenheit von Ba^{++} bereits eine sichtbare gelbe Färbung der Lösung auftritt. In diesem Falle gehe man ohne weiteres zum Eintropfen des zweiten Reagenses über.

Stellt sich aber eine Fällung von gelbem, pulverigem Bariumchromat ein, so ist weiter mit kleinen Portionen des Ammoniumchromat-Reagenses fortzufahren, unter Innehalten von Pausen behufs Beobachtung der Färbung der Lösung, bis diese eben leicht gelb zu werden beginnt.

Nach einigem Stehenlassen zur Abklärung auf dem Wasserbad wird dekantiert, filtriert und der Niederschlag mit heissem Wasser erschöpfend ausgewaschen. Ba^{++} .

2) Das leicht gelbe Filtrat wird, wieder kochend, mit dem zweiten Reagens: n. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, je ein Tropfen auf je 20 cm^3 versetzt (wodurch die Mischung in ihrem SO_4^{--} -Gehalt ungefähr einer gesättigten Gipslösung entspricht). Tritt nach ungefähr 10 Minuten noch keine Strontiumsulfat-Ausscheidung ein, so wird zu Punkt 3 übergegangen.

Andernfalls wird mit dem Zusatz desselben Reagenses in kleinen Portionen fortgefahren und von Zeit zu Zeit eine Probe von ca. 10 Tropfen der trüben Lösung auf ein Miniaturfilter gegeben und mit einigen Tropfen Wasser ausgewaschen, um das Filtrat unter Zutropfen von $n.(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zu prüfen. So lange diese Proben sich trüben, werden sie zur Hauptmasse zurückgegeben, und wird mit dem Reagenszusatz fortgefahren. (Das Filterchen kann, abgespritzt, immer weiter dienen.) Sobald nun eine Probe mit $n.(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nicht mehr reagiert, wohl aber mit $n. \text{SrCl}_2$ -Lösung, so ist Schluss zu machen und die Lösung, nach einigem Stehen auf dem Wasserbad, zu dekantieren und filtrieren. Das sandige Strontiumsulfat ist sehr leicht auszuwaschen. Sr^{++} .

3) Die Sr^{++} -freie Lösung wird mit einigen Tropfen konzentrierter Ammoniaklösung versetzt, soll aber immer noch gegen Lackmus deutlich sauer reagieren, weiter wird noch ebensoviel 2-n. Ammoniumchloridlösung zugesetzt als beim Auflösen des Glührückstandes an 2-n. Essigsäure verwendet worden ist. In die so vorbereitete, wieder kochende Lösung gebe man 1 Tropfen 0,5-n. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Reagens auf je 20 cm^3 , wodurch bei Anwesenheit von Ca^{++} sofort eine Trübung von Calciumoxalat auftritt. Bleibt eine Trübung aus, so ist Ca^{++} nicht zugegen und es kann zu Punkt 4 geschritten werden. Zur Vervollständigung der Calciumoxalat-ausfällung im Falle einer Trübung wird mit dem Reagenszusatz fortgefahren, bis eine filtrierte Probe sich mit diesem nicht mehr trübt, wohl aber mit Calciumchloridlösung. Nach 10 Minuten Stehen auf dem kochenden Wasserbad wird das Calciumoxalat abfiltriert und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Ca^{++} .

4) Das Filtrat wird nun zweckmässig auf ein kleineres Volumen eingekocht und mit Ammoniak überneutralisiert. (Sollte dabei eine Trübung entstehen, so ist abzufiltrieren). Die klare ammoniakalische Lösung wird mit 1 Tropfen $n.(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$ -Reagens auf je 20 cm^3 versetzt, geschüttelt oder mit einem Glasstabe die Innenfläche des Gefässes gestreift. Tritt nach 10 Minuten noch keine Ausscheidung auf, so ist Mg^{++} höchstens in Spuren zugegen und ein weiterer Reagenszusatz zu unterlassen. Andernfalls aber wird in kleinen Portionen damit fortgefahren bis eine filtrierte Probe keinen Niederschlag mehr liefert. Nach dem Stehen über Nacht, wobei ein anfangs gelegentlich flockiger Niederschlag sich in ein Krystallpulver verwandelt, wird das Magnesiumammoniumarseniat dekantiert, filtriert und ausgewaschen mit etwas ammoniakhaltigem Wasser. Mg^{++} .

Alkalimetallionen.

Die nun von sämtlichen Erdalkalitionen befreite Hauptlösung enthält neben allen Reagensüberschüssen noch viel Ammonium-

chlorid. Sie wird in einer Schale auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, der Trockenrückstand in einen Porzellantiegel übergeführt und in der Kapelle abgeraucht. Dieser Prozess ist ein richtiges Fegefeuer, aus dem die Alkaliionen, einzig mit kleinen unlöslichen Resten von Chromoxyd und etwas Kohle vermenget, als Chloride hervorgehen, während die angewandten Reagentien alle verflüchtigt werden. Man nehme den Rückstand mit wenig Wasser auf, filtriere vom Unlöslichen ab, wasche aus und dampfe das Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad ein: es hinterbleiben die reinen Chloride der Alkalimetalle. Eine Prise wird auf einem Magnesiastäbchen auf die Flammenfärbung geprüft.

Beweist diese nicht eindeutig das Vorliegen nur von Kalium- oder nur von Natriumsalz, liegt also ein Gemenge von Kaliumchlorid und Natriumchlorid vor, und wünscht man, sie zu trennen, so führt folgender neue Weg zu einer Scheidung: Man löse das Salzgemenge auf einem Uhrglas in möglichst wenig Wasser klar auf. Hierzu setzt man tropfenweise eine gesättigte Auflösung von Magnesiumbitartrat unter Umrühren so lange, als noch Ausscheidung von Kaliumbitartrat erfolgt. Nach etwa 10 Minuten streiche man das Gemenge vom Uhrglas auf ein kleines Filter, das auf einem perforierten Porzellanplättchen im Trichter ruht und nutsch ab, unter Zusammenpressen des Rückstandes mit einem Glasstab und Auftröpfeln von Benzin behufs Abdrängen der Mutterlauge von Kochsalz, Magnesiumchlorid und Magnesiumbitartrat. Der Rückstand ist Weinstein. K.

Das Filtrat ist sodann in einem Porzellantiegel auf dem Wasserbad einzudunsten und der Rückstand zu glühen. Es hinterbleibt Natriumchlorid neben Magnesiumoxyd, Magnesiumcarbonat und Kohle.

Ersteres wird in Wasser aufgelöst, von den unlöslichen Begleitstoffen abfiltriert und das Filtrat auf einem Uhrglas eingedunstet. Es hinterbleibt Natriumchlorid in zu Treppen gruppierten Krystallwürfeln. Na.

Scheidung von K⁺ und Na⁺ durch Magnesiumkobaltinitrit.

Man stelle sich in Analogie zur Natriumkobaltinitritlösung eine Lösung von Magnesiumkobaltinitrit als Reagens auf Kaliumion dar.

Die hierzu erforderliche Lösung von Magnesiumnitrit bereitet man zweckmässig durch Einleiten der roten Dämpfe, dargestellt aus Stärke und Salpetersäure, in eine gekühlte Aufschlemmung von Magnesia alba und Abfiltrieren.

Dieses neue Reagens, Magnesiumkobaltinitrit, lässt sich ebenfalls nach dem Eintrocknen des Filtrates vom Kaliumkobaltinitrit-Niederschlag durch leichtes Glühen zersetzen, wobei unlösliches

Kobaltioxyd (Co_2O_3 oder Co_3O_4) neben Natriumchlorid anfällt, welches letzteres durch Wasser ausgezogen und rein dargestellt wird. . . . Na.

Auch der Niederschlag von Kaliumkobaltinitrit zersetzt sich leicht, schon bei 200° , zu Kobalt(III)oxyd und Kaliumnitrit. Letzteres wird in Wasser aufgenommen, die Lösung abfiltriert und unter Zugabe von Salpetersäure eingetrocknet. Es resultiert das bekannteste Kaliumsalz, KNO_3 K.

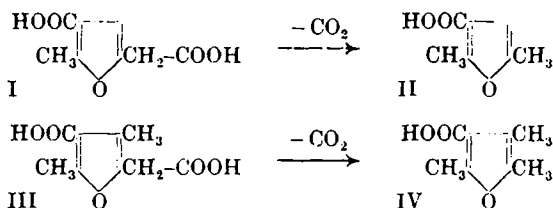
Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

Die Konstitution der Methyl-uvinsäure

von T. Reichstein und A. Grüssner.

(11. XI. 32.)

*Fittig*¹⁾ zeigte, dass beim Erhitzen von bernsteinsaurem Natrium mit Acetessigester und Essigsäure-anhydrid der Monoester der Methronsäure entsteht, deren Konstitution später im Sinne von I erkannt wurde. Beim Erhitzen geht sie nämlich in Pyrotritaronsäure (Uvinsäure) II über. Wird bei dieser merkwürdigen Reaktion statt



Bernsteinsäure die Methylbernsteinsäure (Brenzweinsäure) angewandt, so entsteht Methyl-methronsäure²⁾; die durch Erhitzen Methyl-uvinsäure liefert. Aus Analogiegründen wurden diesen häufig die Formeln III und IV zugeschrieben. Dass dies nicht richtig sein kann, wurde anlässlich der Synthese von IV kürzlich bemerkt³⁾.

In vorliegender Arbeit wird durch Synthese gezeigt, dass der Methyl-uvinsäure Formel VI zukommt, der Methyl-methronsäure somit Formel V ($\text{R} = \text{H}$). Das „Dimethyl-ketopenten“ von *Fittig* ist daher 2-Methyl-5-äthyl-furan VII. Die eigenartige Bildungsreaktion ist summarisch wie folgt zu formulieren.

¹⁾ B. 18, 2526 (1885); A. 250, 166 (1888).

²⁾ *Fittig* und *Dietzel*, A. 250, 197 (1888).

³⁾ Helv. 15, 1112 (1932), Anm. 3.

Kobaltioxyd (Co_2O_3 oder Co_3O_4) neben Natriumchlorid anfällt, welches letzteres durch Wasser ausgezogen und rein dargestellt wird. . . . Na.

Auch der Niederschlag von Kaliumkobaltinitrit zersetzt sich leicht, schon bei 200° , zu Kobalt(III)oxyd und Kaliumnitrit. Letzteres wird in Wasser aufgenommen, die Lösung abfiltriert und unter Zugabe von Salpetersäure eingetrocknet. Es resultiert das bekannteste Kaliumsalz, KNO_3 K.

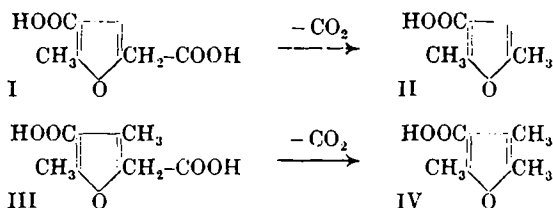
Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

Die Konstitution der Methyl-uvinsäure

von T. Reichstein und A. Grüssner.

(11. XI. 32.)

*Fittig*¹⁾ zeigte, dass beim Erhitzen von bernsteinsaurem Natrium mit Acetessigester und Essigsäure-anhydrid der Monoester der Methronsäure entsteht, deren Konstitution später im Sinne von I erkannt wurde. Beim Erhitzen geht sie nämlich in Pyrotritaronsäure (Uvinsäure) II über. Wird bei dieser merkwürdigen Reaktion statt



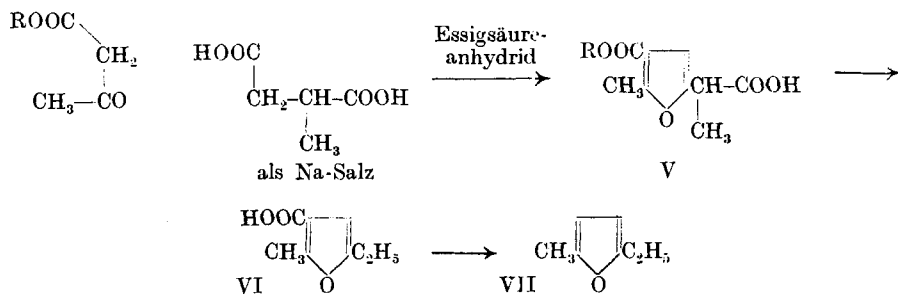
Bernsteinsäure die Methylbernsteinsäure (Brenzweinsäure) angewandt, so entsteht Methyl-methronsäure²⁾; die durch Erhitzen Methyl-uvinsäure liefert. Aus Analogiegründen wurden diesen häufig die Formeln III und IV zugeschrieben. Dass dies nicht richtig sein kann, wurde anlässlich der Synthese von IV kürzlich bemerkt³⁾.

In vorliegender Arbeit wird durch Synthese gezeigt, dass der Methyl-uvinsäure Formel VI zukommt, der Methyl-methronsäure somit Formel V ($\text{R} = \text{H}$). Das „Dimethyl-ketopenten“ von *Fittig* ist daher 2-Methyl-5-äthyl-furan VII. Die eigenartige Bildungsreaktion ist summarisch wie folgt zu formulieren.

¹⁾ B. 18, 2526 (1885); A. 250, 166 (1888).

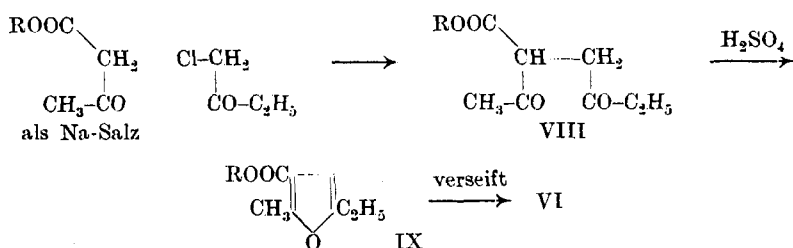
²⁾ *Fittig* und *Dietzel*, A. 250, 197 (1888).

³⁾ *Helv.* 15, 1112 (1932), Anm. 3.

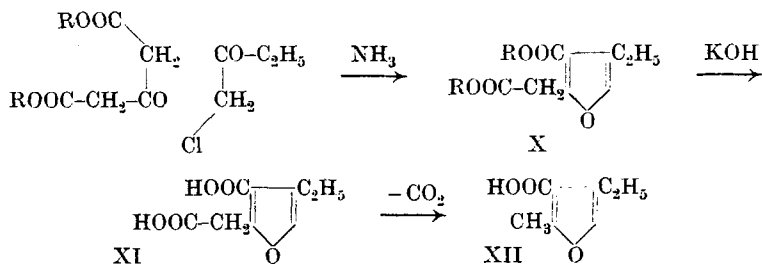


(Mit Monocarbonsäuren scheint eine analoge Reaktion nicht einzutreten. Aus Natriumacetat, Acetessigester und Essigsäure-anhydrid bildeten sich kaum Spuren von 2-Methylfuran-3-carbonester.)

Die Synthese der Methyl-uvinsäure VI wurde auf folgendem eindeutigen Wege durchgeführt. (Analogien vgl. Harrow¹⁾, Paal²⁾ sowie³⁾). Sie war mit einer nach Fittig und Dietzel⁴⁾ hergestellten Probe identisch.



Dagegen wird eine andere, isomere Säure XII erwartungsgemäss aus demselben Chlorketon nach der Feist'schen Reaktion⁵⁾ in folgender Stufenfolge erhalten, wodurch obige Formeln eine weitere indirekte Bestätigung erfahren.



¹⁾ A. 201, 147, 158 (1880).

²⁾ B. 17, 2765 (1884).

³⁾ Helv. 15, 1112 (1932), Anm. 3.

⁴⁾ Fittig und Dietzel, A. 250, 197 (1888).

⁵⁾ B. 32, 1766 (1899); 34, 1993 (1901); 35, 1539, 1548 (1902).

Experimenteller Teil.

α -Acetyl- β -propionyl-propionsäure VIII.

Zu der erkalteten Lösung von 5,75 g Natrium in ca. 60 cm³ absolutem Alkohol wurden 32,5 g Acetessigester und 27,5 g Chlor-methyl-äthyl-keton¹⁾ gegeben und bis zur neutralen Reaktion unter Rückfluss gekocht (ca. 4 Stunden). Das abgeschiedene Natriumchlorid wurde durch Filtration entfernt und mit Äther ausgewaschen. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand im Widmer-Kolben fraktioniert.

Hauptanteil 28,3 g roher Ester, Sdp._{0,2 mm} 83—98° (Das Produkt dürfte analog dem niederen Homologen²⁾ etwas Cyclopentenonderivate enthalten.)

2-Äthyl-5-methyl-furan-4-carbonsäure (Methyl-uvinsäure) VI.

10 g des rohen Esters VIII wurden 6 Stunden mit 70 cm³ 10-proz. Schwefelsäure unter Rückfluss gekocht. Am Anfang trat geringe Kohlendioxyd-Entwicklung auf. Es wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Auszüge mit verdünnter Lauge gewaschen und getrocknet. Die Vakuumdestillation gab 7,1 g rohen Ester IX. Sdp._{11 mm} 98—104°.

3,7 g des Esters wurden mit methylalkoholischem Kali (3 g KOH enthaltend) kurz gekocht und der Alkohol nach Zusatz von Wasser vollständig entfernt. Der Rückstand wurde mit Salzsäure übersättigt und die ausfallende Säure mit Wasserdampf überdestilliert. Die weissen Krystalle wurden mit Äther gesammelt und aus Benzin umkrystallisiert. Smp. korr. 98,5—99°. Ausbeute 1,6 g.

Die Mischprobe mit der nach *Fittig* hergestellten Methyl-uvinsäure gab keine Depression. Zur Analyse wurde im Vakuum sublimiert.

3,713 mg Subst. gaben 8,515 CO₂ und 2,23 mg H₂O

C ₈ H ₁₀ O ₃	Ber. C 62,32	H 6,54%
	Gef. „ 62,55	„ 6,72%

Methyl-uvinsäure nach *Fittig*.

Die umständliche Aufarbeitung wurde wie folgt vereinfacht: 20 g Methylbernsteinsäure³⁾ wurden in Methylalkohol gelöst und mit der Lösung von 6,96 g Natrium in Methylalkohol versetzt.

¹⁾ Nach *Kolshorn* (B. 37, 2474 (1904), vgl. *Forster*, *Fierz*, Soc. 93, 675 (1908)) in geringer Menge nebst viel Isomeren bereitet und mehrmals mit grosser *Widmer*-Kolonne fraktioniert. Sdp._{12 mm} 34—37°. Das Semicarbazon schmolz sofort bei 121°, entsprechend *Béhal*, *Deloeuf*, C. r. 153, 1230 (1911).

²⁾ Vgl. bes. *Willstätter*, B. 47, 307 (1914).

³⁾ Aus Na-Malonester mit Brompropionester, alkalische Verseifung des in 88% Ausbeute erhaltenen Tricarbonesters und 2-tägiges Verkochen nach Zusatz von Säure. Ausbeute 95% der Theorie aus Tricarbonester.

Der entstandene dicke Brei wurde im Hochvakuum bei 70° vollständig getrocknet, und der fein verriebene Rückstand mit 20 g Acetessigester und 30 g Essigsäure-anhydrid 4 Stunden auf 130—140° erhitzt.

Das Reaktionsprodukt wurde durch Evakuieren bei 100° von Essigsäure und Ester möglichst befreit, mit verdünnter Salzsäure in grossem Überschuss versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherlösung wurde die Estersäure mit verdünnter Sodalösung entzogen und daraus mit Salzsäure und Äther gewonnen, und mit überschüssiger wässriger Kalilauge verseift. Nach Entfernung aller flüchtigen Reste im Vakuum wurde die alkalische Lösung angesäuert, die freie Dicarbonsäure mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Verdampfen der getrockneten Ätherlösung hinterbleibende braune Syrup krystallisierte beim Aufkochen mit Benzol. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Ausbeute 4 g fast reine Methyl-methronsäure. Aus Wasser-Alkohol (4:1) fast farblos, Smp. korr. 200—201°.

0,5 g Methyl-methronsäure (rohe) wurden auf 240—250° erhitzt, bis fast die berechnete Menge Gas abgespalten war. Der dunkle Rückstand wurde mit Dampf destilliert und die übergehenden weissen Krystalle aus wenig Benzin umgelöst. Smp. korr. 98°. Mischprobe mit obiger Säure VI ebenso.

Diäthylester der 4-Äthyl-furan-3-carbonsäure-2-essigsäure. X.

Die Mischung von 50 g Aceton-dicarbonester, 29 g Chlormethyl-äthyl-keton (vgl. oben) und 410 cm³ absolutem Äther wurden bei -15° mit Ammoniakgas gesättigt (2 Stunden). Die von einem dichten weissen Krystallbrei erfüllte Masse wurde 2 Stunden bei 0°, dann noch mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der Äther wurde langsam abdestilliert und, da der Rückstand noch etwas nach Chlorketon roch, nochmals zurückgegossen und wieder langsam abdestilliert; dies wurde noch zweimal wiederholt, worauf der Geruch nach Chlorketon verschwunden war. Der Rückstand wurde eine Stunde auf 100°, dann noch 15 Minuten auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser und Äther getrennt, die Ätherlösung mit verdünnter Lauge gut ausgewaschen, mit Sulfat getrocknet. Die Fraktionierung ergab

I. 36 g, Sdp._{0,25 mm} 110—125°

II. 10,4 g, Sdp._{0,25 mm} 160—165° (Pyrrolderivat, wahrscheinlich 2-Äthyl-pyrrol-4-carbonester-5-essigsäure-ester).

Fraktion I wurde nochmals in Äther gelöst und gründlich mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Die Vakuumdestillation gab 33 g reines Produkt, Sdp._{0,25 mm} 110—116°.

4-Äthyl-furan-3-carbonsäure-2-essigsäure XI.

3 g Ester wurden mit methylalkoholischer Kalilauge (3 g KOH enthaltend) 15 Minuten auf dem Wasserbad gekocht, der Alkohol nach Zusatz von Wasser vollständig abdestilliert und die Dicarbonsäure mit Salzsäure ausgefällt, abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Farblose Körner, Smp. 192—193°, Zersetzung. Ausbeute 2,1 g.

2-Methyl-4-äthyl-furan-3-carbonsäure XII.

1,8 g obiger Dicarbonsäure XI wurden in einem Jenaer Glasrohr in einem Ölbad über den Schmelzpunkt erhitzt, bis fast die berechnete Menge Kohlendioxyd abgespalten war. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert, die farblosen Krystalle mit Äther gesammelt und aus wenig Benzin umkrystallisiert. Smp. korr. 105—106°. Mischprobe mit der isomeren Säure VI gibt starke Depression. Ausbeute 0,8 g.

Zur Analyse wurde im Vakuum sublimiert.

3,230 mg Subst. gaben 7,39 CO₂ 1,945 H₂O

C₈H₁₀O₃ Ber. C 62,32 H 5,54%

Gef. „ 62,40 „ 6,74%

Die Mikroanalysen wurden von Herrn A. Brack ausgeführt.

Zürich, Eidg. Techn. Hochschule, Institut für allgemeine und analytische Chemie.

**Refraktometrische Messungen zur Aufklärung der Polymerisation
von Resolen**

von Alfred Schmid und Gérard de Senareclens.

(23. XI. 32.)

Problemstellung.

Die chemischen und physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Kondensation von Phenol und Formaldehyd zu sogenannten Resolen sowie bei der Polymerisation dieser Resole zu Resiten sind sehr verwickelt und variant, indem die zur Reaktion gelangenden Mengenverhältnisse der Ausgangsstoffe, katalysierende oder andere Zusätze, Temperatur, Druck usw. die Prozesse stark beeinflussen¹⁾, weshalb über viele damit zusammenhängende Fragen noch keine Klarheit besteht. In vorliegender Arbeit ist deshalb der Versuch gemacht worden, den Erhärtungsprozess von Resolen und seine Abhängigkeit von der Temperatur und von Zusätzen, denen man

¹⁾ Zusammenstellung und Diskussion der diesbezüglichen Literatur siehe G. de Senareclens, Diss. Basel 1932.

4-Äthyl-furan-3-carbonsäure-2-essigsäure XI.

3 g Ester wurden mit methylalkoholischer Kalilauge (3 g KOH enthaltend) 15 Minuten auf dem Wasserbad gekocht, der Alkohol nach Zusatz von Wasser vollständig abdestilliert und die Dicarbonsäure mit Salzsäure ausgefällt, abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Farblose Körner, Smp. 192—193°, Zersetzung. Ausbeute 2,1 g.

2-Methyl-4-äthyl-furan-3-carbonsäure XII.

1,8 g obiger Dicarbonsäure XI wurden in einem Jenaer Glasrohr in einem Ölbad über den Schmelzpunkt erhitzt, bis fast die berechnete Menge Kohlendioxyd abgespalten war. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert, die farblosen Krystalle mit Äther gesammelt und aus wenig Benzin umkrystallisiert. Smp. korr. 105—106°. Mischprobe mit der isomeren Säure VI gibt starke Depression. Ausbeute 0,8 g.

Zur Analyse wurde im Vakuum sublimiert.

3,230 mg Subst. gaben 7,39 CO₂ 1,945 H₂O

C₈H₁₀O₃ Ber. C 62,32 H 5,54%

Gef. „ 62,40 „ 6,74%

Die Mikroanalysen wurden von Herrn A. Brack ausgeführt.

Zürich, Eidg. Techn. Hochschule, Institut für allgemeine und analytische Chemie.

**Refraktometrische Messungen zur Aufklärung der Polymerisation
von Resolen**

von Alfred Schmid und Gérard de Senarcens.

(23. XI. 32.)

Problemstellung.

Die chemischen und physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Kondensation von Phenol und Formaldehyd zu sogenannten Resolen sowie bei der Polymerisation dieser Resole zu Resiten sind sehr verwickelt und variant, indem die zur Reaktion gelangenden Mengenverhältnisse der Ausgangsstoffe, katalysierende oder andere Zusätze, Temperatur, Druck usw. die Prozesse stark beeinflussen¹⁾, weshalb über viele damit zusammenhängende Fragen noch keine Klarheit besteht. In vorliegender Arbeit ist deshalb der Versuch gemacht worden, den Erhärtungsprozess von Resolen und seine Abhängigkeit von der Temperatur und von Zusätzen, denen man

¹⁾ Zusammenstellung und Diskussion der diesbezüglichen Literatur siehe G. de Senarcens, Diss. Basel 1932.

bisher allgemein „katalysierende“ Einflüsse zuschrieb, durch kontinuierliche Messungen der Refraktion als der am sichersten und mit grösster Genauigkeit bestimmbaren physikalischen Eigenschaft zu untersuchen. Wir mussten uns bei dieser Methode allerdings auf neutrale und basisch „katalysierte“ Produkte beschränken, da die selbstverständliche Voraussetzung für die Durchführbarkeit solcher Messungen, nämlich die vollständige Durchlässigkeit für optische Strahlen während des ganzen Verlaufs der Polymerisation, mit saueren Zusatzmitteln nicht verwirklicht werden konnte, da saure Substanzen immer zu getrübbten oder vollständig undurchsichtigen Produkten führten. Aber auch die Herstellung und Verarbeitung optisch brauchbarer Produkte auf neutralem oder alkalischem Wege begegnet nicht geringen Schwierigkeiten, weshalb wir zu umfangreichen Vorarbeiten gezwungen waren.

Herstellung des Resols.

Heute ist zwar eine grosse Anzahl durchsichtiger und zum Teil sogar praktisch farbloser Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte im Handel, und in der Literatur finden sich viele Rezepte, nach welchen solche Produkte hergestellt werden können¹⁾. Diese Methoden haben aber durchweg technische Ziele, zu deren Erreichung Wege eingeschlagen werden, wie z. B. Beigabe von Zusatzstoffen aller Art, die zum grössten Teil für die Durchführung der Aufgabe, die wir uns gestellt haben, nicht gangbar sind, da solche Zusätze natürlich den Wert exakter Messungen wesentlich vermindern würden.

Es würde hier zu weit führen, die vielfältigen Erfahrungen und Theorien über Entstehung von Trübungen, Färbungen usw. zu besprechen. Es sei hier ebenfalls auf die Literatur und auf eigene Experimente verwiesen, die als Vorarbeiten zu unseren eigentlichen Versuchen notwendig waren.

Einer übersichtlichen Darstellung wegen nehmen wir die Ergebnisse dieser Vorstudien voraus, obgleich wir zum vollständigen Ausbau unserer Arbeitsmethode erst nach und nach in Verbindung mit den nachfolgend beschriebenen Refraktionsmessungen gelangt sind, indem uns Fehlschläge hierbei immer wieder zu Verbesserungen bei der Herstellung unserer Ausgangsprodukte zwangen. So hatten wir folgende Fragen zu lösen:

1. Bestimmung des günstigsten Mengenverhältnisses von Phenol zu Formaldehyd.
2. Rolle der Acidität der Lösung, der Temperatur und der Dauer der Kondensation.
3. Methoden zur Reinigung der kondensierten Massen.
4. Ermittlung der Trübung.
5. Vorkehrungen zur Erreichung möglichst farbloser Resite und Verfahren zur Entfärbung derselben.

¹⁾ Vgl. G. de Senarclens, loc. cit.

Es ist in diesem Zusammenhange erwähnenswert, dass es nach unseren Erfahrungen bezüglich der Trübungen, welche das Haupthindernis bildeten, offenbar einen kontinuierlichen Übergang gibt zwischen sehr starken, gleich zu Beginn der Erhärtung eintretenden Trübungen, die das Produkt vollkommen undurchsichtig und undurchscheinend machen, und den von Anfang bis zu Ende absolut klar bleibenden Produkten. Denn man kann, je nachdem, ob das Resol mehr oder weniger sorgfältig kondensiert und gereinigt wurde, ausser vollkommen klarbleibenden Produkten und solchen, die schon in zähflüssigem Stadium undurchsichtig werden, auch solche erhalten, die noch nach 200 Stunden Versuchsdauer für das Auge klar bleiben, bei denen aber die im Refraktometer beobachtete Brechung gestört ist, indem der gebrochene Strahl eine gewisse Streuung zeigt, welche die Linien mehr oder weniger unscharf erscheinen lässt. Diese, von uns zum Unterschied von der sichtbaren „visuellen“ Trübung mit „optischer“ Trübung bezeichnete Streuung des Lichtes konnten wir in mehreren Fällen nach etwa 50 Stunden Reaktionsdauer beobachten.

Die Trübungserscheinungen sind ausserdem nicht konstant. Man kann bekanntlich die meisten trüben Produkte durch genügend langes Erhitzen wieder klar bekommen. So haben wir in einem Fall beobachtet, dass auch die optische Trübung nach einiger Zeit wieder verschwand.

Dieses vollkommen analoge Verhalten „visueller“ und „optischer“ Trübungen lässt darauf schliessen, dass beiden die gleichen Ursachen zu Grunde liegen und dass es sich bei beiden Erscheinungen nur um verschiedene Verteilungsgrade der die Trübungen verursachenden Bestandteile handelt.

Anhand von über 80 Kondensationsversuchen haben wir schliesslich folgende definitive Vorschrift ausgearbeitet, nach welcher das Ausgangsmaterial für untenstehende Messungen hergestellt wurde.

560 g reines, destilliertes Phenol, 525 g einer klaren 40-proz. Formaldehydlösung und 0,7 g Natriumhydroxyd werden in einem mit Rückflusskühler, Rührwerk und Thermometer versehenen Kolben 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Man gibt dann 7 g einer heissen 30-proz. Borsäurelösung zu und führt die Kondensation während einer halben Stunde weiter. Die Lösung wird hierauf neutralisiert (am besten mit 2-n. Natronlauge und Lackmus als Indikator), abgekühlt und das abgeschiedene Wasser abgossen. Der Formaldehyd kann entweder gleich zu Anfang der Kondensation vollständig zugesetzt werden oder erst nur die Hälfte und nach einer Stunde der Rest.

Das Resol wäscht man mit heissem und kaltem Wasser gut aus, wodurch das freie Phenol fast vollkommen entfernt wird. Dann wird das neutrale Kondensationsprodukt mit heissen verdünnten organischen Säurelösungen wiederholt ausgewaschen und die Masse mit Natronlauge wieder neutralisiert. Bleibt nach Ausschütteln mit heissem und mit kaltem Wasser das Wasser vollkommen klar, so wird das weisse Resol in einer Saugflasche bei etwa 80° C so lange evakuiert, bis die Masse klar ist. Das Gelingen der Kondensation und der Reinigung wird viskosimetrisch nachgeprüft. Das Resol erweicht bei ca. 60° C und ist bei 80° C dünnflüssig.

Dieser sehr einfachen Methode haben wir vor allen anderen meist komplizierteren den Vorzug gegeben. Die Ausbeute ist allerdings nicht gut; dies spielt aber für vorliegende Arbeit keine Rolle.

Durch Analysen haben wir stets den Reinheitsgrad der hergestellten Resole und Resite kontrolliert; durchschnittliche Resultate waren:

- a) Wassergehalt des Resits (durch die Xylolmethode¹⁾ bestimmt) 0,5—0,7%.
- b) Wasserabspaltung durch trockene Destillation: 4—5%.
- c) Gehalt an freiem Phenol (das feingepulverte Resit wird in Toluol suspendiert und dann einer Destillation unterworfen, das Phenol nach der *Koppeschaar*'schen Methode bestimmt²⁾): 0,4—0,5%.
- d) Gehalt an gebundenem Phenol (bestimmt durch trockene Destillation und dann nach der *Koppeschaar*'schen Methode): ca. 9%.
- e) Farbzahl (nach *Fonrobert* und *Pallau*³⁾) Resol: 2—3; Resit: 4—6.

Nachdem so ein für die geplanten Messungen geeignetes Resol hergestellt und mit genügender Genauigkeit reproduziert werden konnte, gelang es, einwandfreie refraktometrische Resultate zu erzielen.

Versuchsapparatur.

Die zur Durchführung der refraktometrischen Messungen verwendete Apparatur (siehe Skizze) bestand im wesentlichen aus einem mit Heliumlicht beleuchteten Refraktometer nach *Pulfrich*, dessen Heizvorrichtung durch sehr genau temperiertes Wasser gespeist wurde, welches mit Hilfe einer kleinen Pumpe durch das Messinstrument und einen Thermostaten zirkulierte.

Das Resol wurde zur Beobachtung in den üblichen Prismaaufsatz des Instrumentes gegeben, welchen wir mit Gummi arabicum befestigt hatten, da die sonst meist gebräuchlichen Kitten das Auswechseln des Aufsatzes mit dem am Ende jedes Versuches hartgewordenen Resit nicht gestatteten.

Der Brechungsindex unserer Produkte wurde nach der Formel $n = \sqrt{N^2 + \sin^2 \alpha}$ berechnet. Der Refraktionskoeffizient N des Prismas wurde vorher mit Schwefelkohlenstoff bestimmt, der annähernd den gleichen Brechungsindex wie die Resole besitzt.

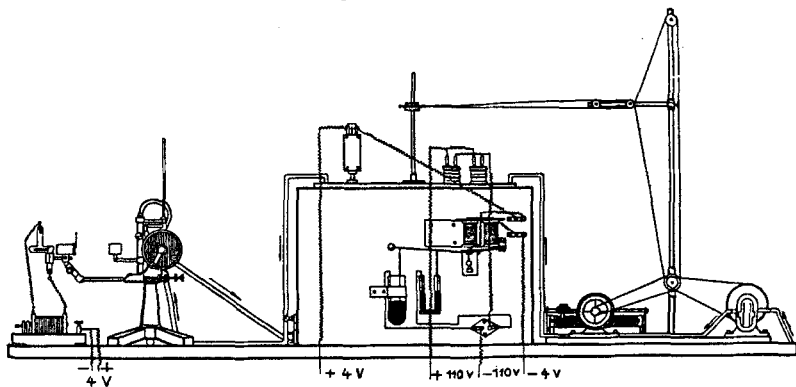


Fig. 1. Apparatur.

¹⁾ *Schläpfer*, Z. angew. Ch. 27, 52 (1914).

²⁾ *Scheiber und Sändig*, Die künstlichen Harze, S. 195.

³⁾ *Farben-Zt.* 31, 967, 1354 (1926).

Die refraktometrischen Messungen.

In der Praxis nimmt man die Polymerisation von Resolen zu Resiten gewöhnlich bei Temperaturen zwischen 100°C und 140°C vor. Dieser Temperaturbereich war uns aber in dem Refraktometer nicht zugänglich. Temperaturen über 85°C waren nicht mehr mit der erforderlichen Genauigkeit konstant zu halten, auch erlaubte das Instrument auf die Dauer eine derartige Beanspruchung nicht. Wir haben uns deshalb durch Vergleichsversuche und Analysen vergewissert, dass durch Einhaltung verschiedener Temperaturen, z. B. 72° , 78° , 85° , 110° , 140°C , die Reaktionszeit sich zwar stark ändert, dass aber die entstehenden Produkte im wesentlichen identisch sind, wenigstens, soweit man den Gehalt des Endproduktes an gebundenem Phenol als Charakteristik gelten lassen kann. Nur der Wassergehalt nimmt ab, je höher die Reaktionstemperatur gewählt wird.

Die Werte der nachfolgenden Kurven stellen daher die Indices für die Temperaturen 72° , 78° und 85°C dar. Wir haben sie nicht, wie das häufig geschieht, auf Normaltemperatur umgerechnet, da wir die Absolutwerte für weniger wichtig hielten als die relativen Grössen bei Variation der Versuchsbedingungen und die zeitlichen Änderungen der Werte bei jedem einzelnen Versuch.

Zu Beginn des Erhärtungsprozesses, wenn das Resol durch die Erwärmung noch dünnflüssig ist, schwankt die Brechung ausserordentlich und wird erst nach etwa 3—4 Stunden einigermassen konstant. Wir haben deshalb den Abscissennullpunkt unserer Kurven erst bei Eintritt dieser relativen Konstanz angesetzt.

Im allgemeinen wurde der Brechungswinkel stündlich bestimmt und nur zu Anfang der Versuche, wo sich die Refraktion verhältnismässig rasch ändert, häufiger abgelesen.

Einleitend haben wir ein Produkt mit den drei Linien des Heliumspektrums, nämlich der roten von 6678, der gelben von 5876 und der grünen von 5016 Å.-E., untersucht und bestätigt¹⁾ gefunden, dass die Dispersion mit zunehmender Härtung abnimmt. (Siehe Figur 2.)

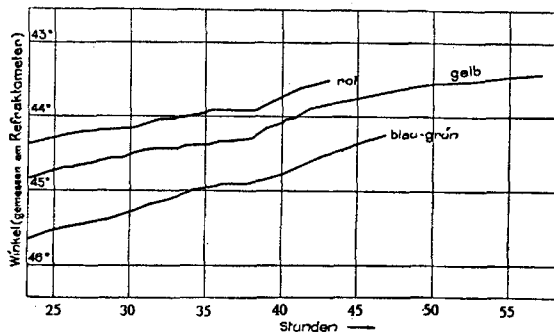


Fig. 2.

¹⁾ Scheiber und Sändig, Die künstlichen Harze, S. 63.

Ausserdem zeigt diese Figur das typische Verhalten eines sich nach 40—50 Stunden trübenden Produktes, während nachfolgende Figur 3 die Kurve eines Produktes darstellt, welches nach 40 Stunden „optisch“ trüb und nach 50 Stunden wieder klar wurde. Diese sowie alle übrigen Kurven beziehen sich auf die Linie von der Wellenlänge 5876 A.-E.

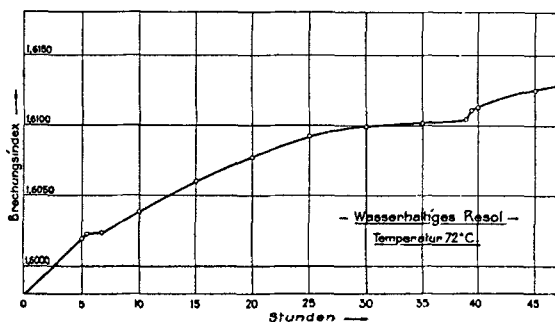


Fig. 3.

Die im Zusammenhang wichtigsten Messungen können wir in folgende Gruppen einteilen:

Unkatalysierte Resole, die bei 72° C polymerisiert wurden.

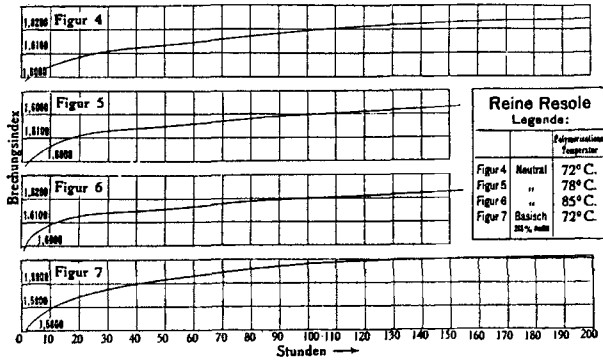
Unkatalysierte Resole, die bei höheren Temperaturen polymerisiert wurden.

Katalysierte Resole, die bei 72° C polymerisiert wurden.

Katalysierte Resole, die bei höheren Temperaturen polymerisiert wurden.

Wie alle nachfolgenden Kurven (4 bis 11) zeigen, nimmt der Brechungsindex stetig zu, erreicht aber in keinem Fall eine absolute Konstanz, selbst nach 200 Stunden Reaktionsdauer noch nicht. Das besagt, dass, streng genommen, selbst nach dieser Zeit der Vorgang noch nicht als abgeschlossen zu betrachten ist, obwohl schon längst Härtung und Gewichtskonstanz erreicht ist. Wir haben parallel zu jeder im Refraktometer vorgenommenen Messung einen Reagenzglasversuch im Thermostaten durchgeführt, um die mechanischen Eigenschaften und die Gewichtsverhältnisse gleichzeitig kontrollieren zu können, und festgestellt, dass die Produkte in jedem Falle schon nach etwa 150 Stunden durchaus die Eigenschaften des Bakelits „C“ zeigten.

Die Figuren 4, 5 und 6 zeigen nun den Verlauf des Refraktionskoeffizienten eines neutralen Resols bei den Temperaturen 72,0°, 78,0° und 85,0° C. Da wir, wie schon erwähnt, die Indices nicht auf normale Temperatur umgerechnet haben, sind in Figur 8 zur Veranschaulichung des Temperatureinflusses die in den Kurven 4, 5 und 6 angegebenen Werte auf denselben Ordinatennullpunkt gegeneinander verschoben.



Figuren 4, 5, 6, 7.

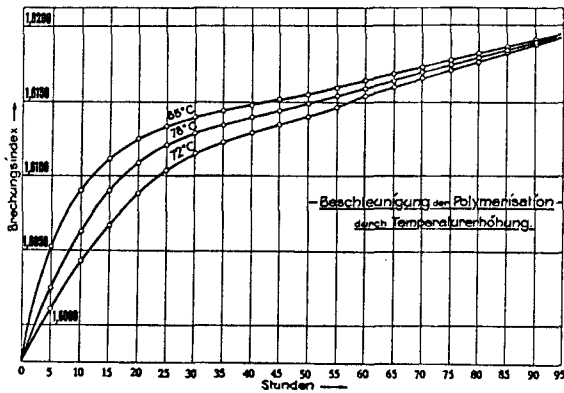


Fig. 8.

Man sieht, dass mit zunehmender Temperatur die Kurven zuerst rasch ansteigen, dann aber entsprechend stärker abbiegen, um gegen denselben Endwert zu konvergieren, ein Verhalten, das in gutem Einklang steht mit den eingangs erwähnten Vorversuchen, wo wir durch Analysen festgestellt hatten, dass im wesentlichen die bei verschiedenen Temperaturen entstandenen Produkte die gleichen sind (S. 13).

Die nächsten Versuchsreihen lassen den Einfluss von Natronlauge auf den Härtingsprozess erkennen. Figur 7 (S. 16) zeigt zunächst, dass ein Zusatz von 2,66% Lauge (der maximalen Alkalimenge, mit der uns einwandfreie Versuche gelungen sind) die Kurve nicht wesentlich ändert im Vergleich zu den neutralen Produkten; der Katalysator scheint zunächst eine ähnliche Wirkung wie Temperaturerhöhung zu haben.

In Figur 9 sind 4 Kurven wiedergegeben, die neutralen und mit 1,01%, 1,55%, 2,66% Lauge katalysierten Produkten bei derselben Temperatur entsprechen.

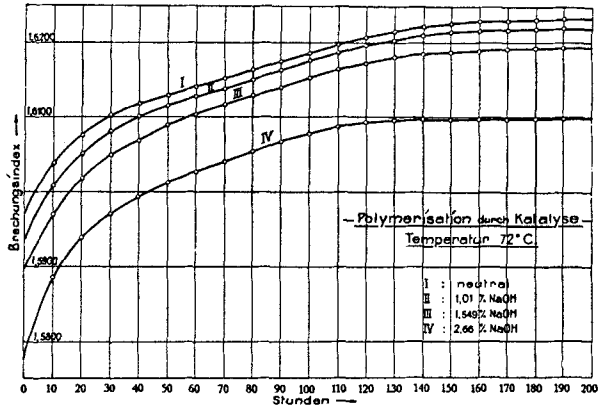


Fig. 9.

In folgender Figur 10 sind dieselben Kurven auf den gleichen Ordinatennullpunkt bezogen; man sieht, dass nach ca. 160 Stunden die Kurven parallel verlaufen, so dass sie nicht demselben Endwert zustreben.

Schliesslich ist aus Figur 11 die kombinierte Wirkung von Natronlauge und Temperaturerhöhung zu ersehen. Die Kurve für 85° C ist auf 72° C umgerechnet worden.

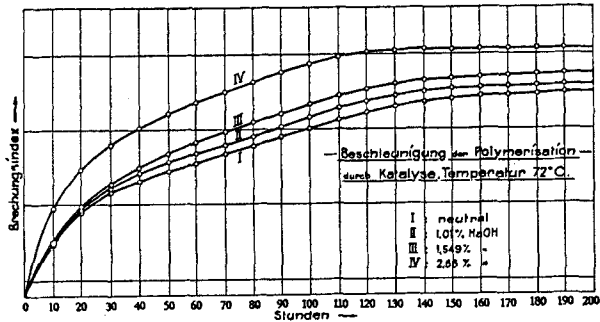


Fig. 10.

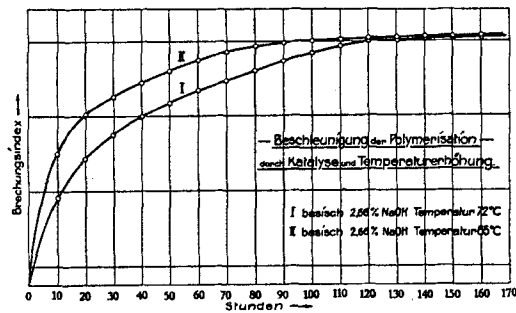


Fig. 11.

Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion.

Auf den ersten Blick sind bei den oben angegebenen Kurven keine besonderen Merkmale zu erkennen, durch die sich etwa die Prozesse bei verschiedenen Temperaturen oder durch Katalyse unterscheiden würden. Wir bekommen ein deutlicheres Bild, wenn wir an Stelle der Änderung der Brechungsindices mit der Zeit die Änderung der Kurventangenten betrachten.

In Figur 12 ist $\frac{dn}{dt}$ in Abhängigkeit von der Zeit für ein neutrales und für ein mit 2,66% Natriumhydroxyd katalysiertes Produkt aufgezeichnet.

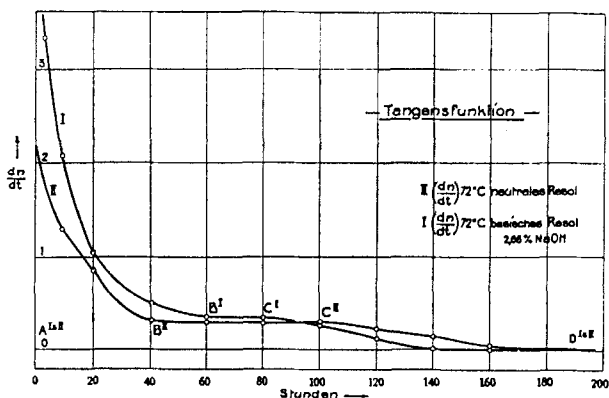


Fig. 12.

Wir haben uns bei dieser Wiedergabe der Übersicht halber auf die Kurve des neutralen und des maximal katalysierten Produktes beschränkt; alle anderen Kurven zeigen einen prinzipiell ähnlichen Verlauf.

Aus dieser Figur ist nun in erster Linie das interessante Ergebnis zu erkennen, dass der Verlauf der Reaktion in drei Stufen vor sich geht. Die erste Stufe ist längs der Abszisse AB, die zweite längs der Abszisse BC und die dritte längs der Abszisse CD. Wesentlich ist ausserdem, dass der Kurvenverlauf durch Natronlauge prinzipiell zwar nicht verändert wird, dass aber, wie aus den Kurvenbildern unverkennbar ersichtlich ist, in der ersten Periode des Härtungsprozesses, und zwar ausschliesslich in der ersten, die Wirkung des Katalysators stark zum Ausdruck kommt, zunächst in einer Vergrösserung des Tangentenwertes, dann aber auch darin, dass der Grenzpunkt B, der die beiden ersten Zonen trennt, nach rechts verschoben wird.

Wenn über diese Feststellung der Versuchsergebnisse hinaus theoretische Erwägungen an diese Tatsache geknüpft werden dürfen, so wäre eine mögliche Deutung derselben die, dass die Poly-

merisation des Resols in einem ersten Abschnitt des Reaktionsverlaufes noch von einer Kondensation überlagert ist, so dass die anfänglich starke Veränderung des Refraktionskoeffizienten von dieser chemischen Reaktion und der damit verbundenen Wasserbildung usw. herrührt. Für diese Auffassung spricht auch die Tatsache, dass am Ende dieser Periode die Wasserbildung in vielen Fällen „visuell“ und „optisch“ beobachtet wurde. Der Einfluss von Natronlauge scheint sich dabei auf diese, die erste Stufe der Resitbildung charakterisierende Nachkondensation zu beschränken.

Im Kurvenabschnitt BC ist die Wirkung des Alkalis erschöpft, so dass wahrscheinlich längs dieser Kurve eine reine unbeeinflusste Polymerisation stattfindet, die in allen Fällen den gleichen Verlauf nimmt.

Das Kurvenbild CD schliesslich ist der charakteristische Reaktionsverlauf in seiner Endphase, in welcher das Polymerisat seinem Endzustand zustrebt. $\frac{dn}{dt}$ konvergiert gegen 0.

Die Verschiebung des Punktes B durch die Lauge nach rechts bedeutet nun aber, dass die Nachkondensation trotz ihrer Beschleunigung sogar verlängert wird. Dadurch müssen natürlich verschiedene Endprodukte entstehen, was auch die Erhöhung der Dichte dieser Endprodukte mit zunehmender Alkalimenge bestätigt (vgl. Figur 10 und 11).

Der Einfluss der Temperatur hingegen ist so zu charakterisieren, dass Temperaturerhöhung nur eine Beschleunigung vor allem der Kondensationsreaktion, aber keine Veränderung des Endproduktes bewirkt (vgl. Figur 8).

Damit wäre die äusserst interessante und wichtige Folgerung ausgesprochen, dass Alkalien auf die eigentliche Polymerisation des Resols keinen Einfluss haben, dass sie vielmehr nur bei der Kondensation wirksam sind, indem sie diese aber nicht nur beschleunigen, sondern sogar die chemische Gleichgewichtslage verändern, so dass sie nicht eigentlich als Katalysatoren im strengen Sinne zu betrachten sind.

Schliesslich sei nochmals betont, dass bei katalysierten wie nicht katalysierten Produkten nach 200 Stunden der Grenzwert der Dichte noch nicht erreicht ist, so dass wir nach dieser Versuchsdauer, trotzdem nunmehr die Veränderungen nur noch äusserst gering sind, die Umwandlung als noch nicht beendet betrachten müssen.

Basel, Physikalisch-chemisches Institut
der Universität.

Abhängigkeit des Potentials von fremdionigen Elektrolyten. Beitrag zur Frage der Potentialbildung.

3. Mitteilung

von Alfred Schmid, Willy Winkelmann und Paul Vögele.

28. XI. 32.

Unsere Untersuchungen über die Ruhepotentiale von Metallen gegen eigenionen-arme Elektrolytlösungen¹⁾ hatten gezeigt, dass im Grenzgebiet, in welchem die Konzentration der gleichnamigen Ionen im Elektrolyten gegen Null konvergiert, die Höhe des Potentials bedingt ist durch die Art und die Konzentration der im Elektrolyten überhaupt vorhandenen Ionen, und wir haben zur Erklärung dieser Tatsache die Möglichkeit ausgesprochen, dass wir es in solchen Fällen mit einer Art „gehemmter“ Potentiale zu tun haben, ohne damit eine Definition dieses Begriffs „Potentialhemmung“ verbunden zu haben.

Bevor wir im Hinblick auf allfällige allgemeine Gültigkeit der dort gewonnenen Ergebnisse diese Untersuchungen auf andere Stoffe ausdehnen, haben wir zunächst die Versuche mit Metallelektroden in einer anderen Richtung fortgesetzt.

Wenn die Verarmung des Elektrolyten an Ionen „hemmend“ auf das Ruhepotential einwirkt, so war zu erwarten, dass diese Erscheinung auch als Polarisierung einer Elektrode bei Belastung, und zwar als sogenannte chemische Polarisierung, zur Geltung kommt. Wir haben deshalb Stromdichte-Potentialkurven verschiedener Metallelektroden unter Variation der Art und der Konzentration der Ionen bei möglichster Vermeidung gleichnamiger Ionen im Elektrolyten gemessen.

Die Versuchsanordnung bestand im wesentlichen aus der Zelle

Metall/Elektrolyt/Kohle.

Zur Messung der Einzelpotentiale des Metalls mittels der Kompensationsmethode war an die Kathode ein mit n. Kaliumchlorid-Lösung gefüllter Heber angelegt, der zur Calomelelektrode führte.

Schon in unserer ersten Mitteilung über obiges Thema²⁾, wo auch die eben genannte Apparatur näher beschrieben ist, hatten wir solche Messungen in den Tabellen 2a, 2b und 2c angegeben für amalgamiertes Zink und die Elektrolyte Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Natriumsulfat, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure für verschiedene Konzentrationen zwischen 0,01- und 5-n.

Die Kurvenbilder Fig. 1 stellen entsprechende Stromdichte-Potentialkurven für amalgamiertes Aluminium und Kupfer dar.

¹⁾ Helv. 13, 304 (1930); 15, 1393 (1932).

²⁾ Helv. 13, 304 (1930).

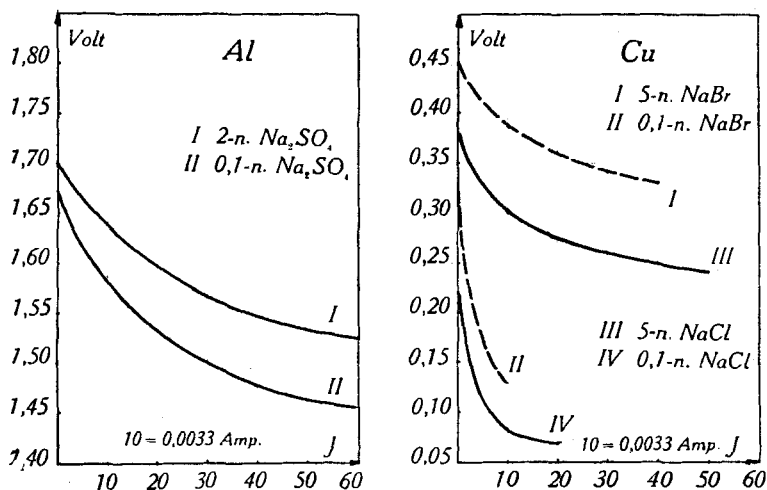


Fig. 1.

Wir geben die Messungen dieser Metalle nicht ausführlich wieder, sondern stellen nur anhand dieser wenigen Kurven ihr charakteristisches Verhalten dar, weil die Zuverlässigkeit dieser Daten gegenüber den analogen mit amalgamiertem Zink insofern geringer ist, als einerseits beim Aluminium wegen seines hohen negativen Potentials neben dem eigentlichen stromerzeugenden Prozess noch eine unter Wärmeentwicklung verlaufende Entladung von Wasserstoff einhergeht, während andererseits das niedrige Potential des Kupfers es verunmöglicht, dem Element grössere Stromstärken zu entnehmen und damit gut vergleichbare Kurvenpunkte zu fixieren. Immerhin sind gerade die Versuche mit Aluminium wertvoll in Parallele mit Messungen der Auflösungsgeschwindigkeit dieses mit Quecksilber aktivierten Metalls in den entsprechenden Elektrolyten auf rein chemischem Wege, über die wir in der nächsten Mitteilung berichten werden.

Die wesentlichen Ergebnisse dieser Kurven, deren theoretische Diskussion wir ebenso wie die der bisher veröffentlichten Versuche einer späteren zusammenfassenden Arbeit vorbehalten, stehen qualitativ vollkommen im Einklang mit dem in Mitteilung 1 angegebenen Verhalten des amalgamierten Zinks. Dort wie hier lässt sich erkennen,

1. dass eine Polarisation auftritt, die nicht durch Konzentrationsverhältnisse der Eigenionen zu erklären ist¹⁾,
2. dass diese, somit chemische Polarisation zu nennende Abnahme des Elektrodenpotentials bei Belastung abhängig ist von der Konzentration der Fremdionen im Elektrolyten, und zwar derart, dass die Polarisation vermindert wird mit zunehmender Konzentration des Elektrolyten,
3. dass verschiedene Ionen gleicher Konzentration verschieden stark polarisieren.

¹⁾ Vgl. Helv. 13, 309 (1930).

Letzteres geht deutlich aus dem Vergleich des Potentialabfalls des Kupfers in 0,1-n. Natriumchlorid- und Natriumbromid-Lösungen bei Belastung bis zu 10 Stromstärke-Einheiten (0,0033 Ampère) hervor:

0,1-n. NaCl-Lösung	Pot.-Abf. 0,14 Volt
0,1-n. NaBr-Lösung	„ „ 0,19 „

Diese neuen, hier ergänzend eingefügten Untersuchungen mit amalgamiertem Aluminium und Kupfer zeigen also, dass das beim Zink beobachtete Verhalten bei Belastung der Elektrode nicht eine Sonderheit dieses Metalles darstellt, sondern in seinen allgemeinen charakteristischen Merkmalen auch beliebigen anderen Metallen zukommt.

Physikalisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

Abhängigkeiten des Potentials in fremdionigen Elektrolyten. Beitrag zur Frage der Potentialbildung.

4. Mitteilung

von Alfred Schmid, Willy Winkelmann und Paul Vögele.

(28. XI. 32.)

Die nachstehenden Versuche sollen, wie in der letzten Mitteilung¹⁾ schon erwähnt wurde, nach Möglichkeit die Frage klären, welche Beziehungen bestehen zwischen der Reaktion des In-Lösung-gehens eines Metalles, wenn es einerseits sich elektromotorisch betätigt, andererseits ohne elektrische Begleiterscheinungen unter Wärmeentwicklung und Wasserstoffentladung mit wässrigen Elektrolytlösungen in Wechselwirkung tritt, und zwar verfolgen wir in beiden Fällen die Geschwindigkeiten, welche diesen Prozessen eigen sind.

Die Absolutwerte dieser Geschwindigkeiten lassen sich allerdings nicht in beiden Fällen ohne weiteres quantitativ feststellen, da die bisher bekanntgegebenen elektromotorischen Messungen²⁾, nämlich die Polarisationskurven, keine absoluten Grössen der Geschwindigkeiten der stromliefernden Reaktionen bedeuten, sondern nur eine Funktion derselben darstellen. Wir können nur einen Vergleich ziehen zwischen der relativen Wirksamkeit gewisser Faktoren auf die Polarisation einer arbeitenden Elektrode und dem Einfluss derselben Faktoren auf die Geschwindigkeit der analogen, rein chemisch verlaufenden Auflösungsreaktion desselben Metalles.

Wir betreten mit derartigen Messungen kein neues Gebiet, da die Auflösung von Metallen Gegenstand ausserordentlich zahlreicher Untersuchungen gewesen ist. Es sei hier nur an die vielen Arbeiten

¹⁾ Helv. 16, 20 (1933).

²⁾ Helv. 13, 304 (1930) und 3. Mitteilung.

Letzteres geht deutlich aus dem Vergleich des Potentialabfalls des Kupfers in 0,1-n. Natriumchlorid- und Natriumbromid-Lösungen bei Belastung bis zu 10 Stromstärke-Einheiten (0,0033 Ampère) hervor:

0,1-n. NaCl-Lösung	Pot.-Abf. 0,14 Volt
0,1-n. NaBr-Lösung	„ „ 0,19 „

Diese neuen, hier ergänzend eingefügten Untersuchungen mit amalgamiertem Aluminium und Kupfer zeigen also, dass das beim Zink beobachtete Verhalten bei Belastung der Elektrode nicht eine Sonderheit dieses Metalles darstellt, sondern in seinen allgemeinen charakteristischen Merkmalen auch beliebigen anderen Metallen zukommt.

Physikalisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

Abhängigkeiten des Potentials in fremdionigen Elektrolyten. Beitrag zur Frage der Potentialbildung.

4. Mitteilung

von Alfred Schmid, Willy Winkelmann und Paul Vögele.

(28. XI. 32.)

Die nachstehenden Versuche sollen, wie in der letzten Mitteilung¹⁾ schon erwähnt wurde, nach Möglichkeit die Frage klarstellen, welche Beziehungen bestehen zwischen der Reaktion des In-Lösung-gehens eines Metalles, wenn es einerseits sich elektromotorisch betätigt, andererseits ohne elektrische Begleiterscheinungen unter Wärmeentwicklung und Wasserstoffentladung mit wässerigen Elektrolytlösungen in Wechselwirkung tritt, und zwar verfolgen wir in beiden Fällen die Geschwindigkeiten, welche diesen Prozessen eigen sind.

Die Absolutwerte dieser Geschwindigkeiten lassen sich allerdings nicht in beiden Fällen ohne weiteres quantitativ feststellen, da die bisher bekanntgegebenen elektromotorischen Messungen²⁾, nämlich die Polarisationskurven, keine absoluten Grössen der Geschwindigkeiten der stromliefernden Reaktionen bedeuten, sondern nur eine Funktion derselben darstellen. Wir können nur einen Vergleich ziehen zwischen der relativen Wirksamkeit gewisser Faktoren auf die Polarisation einer arbeitenden Elektrode und dem Einfluss derselben Faktoren auf die Geschwindigkeit der analogen, rein chemisch verlaufenden Auflösungsreaktion desselben Metalles.

Wir betreten mit derartigen Messungen kein neues Gebiet, da die Auflösung von Metallen Gegenstand ausserordentlich zahlreicher Untersuchungen gewesen ist. Es sei hier nur an die vielen Arbeiten

¹⁾ Helv. 16, 20 (1933).

²⁾ Helv. 13, 304 (1930) und 3. Mitteilung.

erinnert, welche Fragen der Passivität und Überspannung, der Aktivierung durch Lokalelementbildung, der Diffusionstheorie und überhaupt der Kinetik heterogener Systeme behandeln, die ein nahezu unübersehbares theoretisches und experimentelles Material ergeben haben. Da aber unsere Untersuchungen auf das besondere Ziel gerichtet sind, in den Reaktionsmechanismus der chemischen oder elektrochemischen Auflösung von Metallen bzw. elektromotorisch sich betätigender Stoffe einzudringen, werden sie von den meisten dieser Arbeiten nicht berührt. Passivität und Überspannung, Katalyse und Lokalelementbildung, Diffusionsphänomene u. a. m. sind Überlagerungen der grundlegenden Reaktionen, die wir gerade zu eliminieren haben. Aus diesen Gründen ist es für uns wichtig, durch keinerlei Komplikationen gestörte Daten für saure, neutrale und basische Lösungen erhalten und miteinander vergleichen zu können. Besondere Schwierigkeiten bieten dabei die neutralen Elektrolyte infolge der Tatsache, dass es nur wenige Metalle gibt, die sich darin ohne gleichzeitige elektromotorische Betätigung auflösen, sofern man von reinen Oxydationsreaktionen absieht, welche mit elektromotorischen Reaktionen in Parallele zu setzen natürlich sinnlos wäre. Andererseits sind gerade die Metalle, die sich in neutralen Medien auflösen, im allgemeinen zu elektro-negativ, um mit ihnen brauchbare Stromdichte-Potentialkurven aufnehmen zu können. Das einzige in dieser Hinsicht in Frage kommende Metall ist daher amalgamiertes Aluminium. Dieses löst sich sowohl in sauren und alkalischen als auch in neutralen Lösungen; die Lösungsgeschwindigkeit kann ohne weiteres durch Messung der pro Zeiteinheit entwickelten Wasserstoffmenge bestimmt werden.

Ähnliche Untersuchungen mit Aluminium hat *Centnerszwer*¹⁾ ausgeführt, bei denen er zu dem Ergebnis kommt, dass das chemische und das elektrochemische Verhalten des Aluminiums identisch sei. Da er aber mit nicht amalgamiertem, nur durch Anbeizen mit Säuren aktiviertem Aluminium gearbeitet hat, war er infolge der Passivität des Aluminiums in neutralen Elektrolyten auf saure und basische Lösungen angewiesen. Er stellte fest, dass verschiedene Säuren und Neutralsalzzusätze, besonders deren Anionen, einen spezifischen Einfluss haben nicht nur auf die „Induktionsperiode“, sondern dass diese spezifischen Wirkungen auch bei der später konstanten Auflösungsgeschwindigkeit in gleicher Weise zur Geltung kommen, allerdings nur bei einem gewissen Minimalwert der H-Ionenkonzentration. In alkalischen Medien ist der Einfluss der Anionen nicht wesentlich bemerkbar.

Schon in früheren Arbeiten²⁾ sind *Jablczynski* und *Hermanowicz*, sowie *Centnerszwer* und Mitarbeiter zu dem Ergebnis gekommen, dass die Reaktion des Aluminiums mit Chlorwasserstoffsäure dritter Ordnung, mit Laugen halber Ordnung sei. Der Wert dieser Bestimmungen ist allerdings von *Thiel*³⁾ angezweifelt worden, und *Centnerszwer* hat auch später⁴⁾ selbst festgestellt, dass die Ordnung der Reaktion u. a. von der Temperatur (bei 25°C beträgt der Exponent 3–3,6, bei 35°C aber 5,086) und vom Reinheitsgrad

¹⁾ Z. El. Ch. **35**, 695 (1929).

²⁾ *Roczniki Chem.* **6**, 466 (1926); Z. physikal. Ch. **122**, 455 (1926); Z. physikal. Ch. **141**, 305 (1929).

³⁾ Z. El. Ch. **35**, 370 (1927).

⁴⁾ Z. El. Ch. **37**, 598 (1931).

des Aluminiums abhängt. So fand er als Wert für den Exponenten der Geschwindigkeitsgleichung für das gewöhnliche technische ca. 99-proz. Aluminium und Salzsäure zwar ungefähr 3, für Flußsäure und Laugen $\frac{1}{2}$, für 99,95-proz. Aluminium und Salzsäure aber 3,6.

Auch der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit ist ausserordentlich stark verschieden bei technischem und bei 99,95-proz. Aluminium (bei ersterem ist er 1,7—2,79, bei reinstem Aluminium ca. 7). Beachtenswerterweise spielen aber Verunreinigungen nur in Säuren eine wesentliche Rolle, während sie in Laugen nicht zur Geltung kommen¹⁾.

Entgegengesetzt ist auch das Verhalten des Aluminiums in Säuren und in Laugen bezüglich des „Differenzeffektes“, der, wie Thiel²⁾ festgestellt hat, in Säuren negativ, in Laugen dagegen positiv ist. Schikorr³⁾ hat ihn in Laugen der Stromstärke nicht nur proportional, sondern sogar äquivalent gefunden.

Auch von anderen Autoren (Kistiakowsky⁴⁾, Treadwell⁵⁾, Robert Müller⁶⁾) ist die Frage des Lösungsmechanismus des Aluminiums diskutiert worden, ohne dass es bis heute gelungen wäre, eine in jeder Hinsicht befriedigende Lösung zu finden. Als sicher kann bis jetzt daher nur die Tatsache gelten, dass die Auflösung von nicht-amalgamiertem Aluminium in Säuren mit deren Konzentration und durch neutrale Zusätze ausserordentlich stark beschleunigt wird, dass sie hingegen mit steigender Alkalikonzentration sehr viel weniger zunimmt, so dass in Säuren und Laugen prinzipiell verschiedene Reaktionen vorzuliegen scheinen.

Unsere eigenen Versuche erstrecken sich nun auf die Auflösung von amalgamiertem Aluminium, und zwar in der Hauptsache in neutralen Lösungen im Anschluss an die Untersuchungen über das elektromotorische Verhalten, über die wir bereits berichtet haben.

Zur experimentellen Ausführung der Versuche ist folgendes zu sagen:

Es war grosses Augenmerk darauf zu richten, dass die Oberfläche des zur Lösung bestimmten Aluminiums stets von gleicher Grösse war. Dies wurde erreicht durch Verwendung von auf maschinellem Wege hergestellten kreisrunden Scheiben aus Aluminiumblech von ca. 30 mm Durchmesser und 0,5 mm Dicke. Die Amalgamation dieser Aluminiumscheibchen wurde durch Verreiben von Quecksilber auf der vorher mit verdünnter Säure leicht angebeizten Oberfläche erreicht und das amalgamierte Blech mit einem trockenen Tuch gut abgerieben, bevor es in das Reaktionsgefäss gegeben wurde. Zu jedem Versuch wurden neue Scheiben verwendet wegen der unvermeidlichen Korrosion, welche die Metalloberfläche während der Reaktion vergrössert.

Die Apparatur selbst bestand aus einer weithalsigen, fast vollständig mit Lösung gefüllten Flasche von 450 cm³ Inhalt als Reaktionsgefäss, in die ein mit Quecksilber abgedichteter Rührer hineinragte und die durch ein Glasrohr mit einer als Eudiometer dienenden Bürette in Verbindung stand.

¹⁾ Schikorr, Z. El. Ch. **37**, 610 (1931); Centnerszwer, Z. El. Ch. **37**, 598 (1931).

²⁾ Z. El. Ch. **33**, 370 (1927).

³⁾ Schikorr, loc. cit.

⁴⁾ Z. physikal. Ch. **70**, 206 (1910).

⁵⁾ Helv. **7**, 627 (1924).

⁶⁾ Z. El. Ch. **35**, 240 (1929).

Tabelle 1.
Wasserstoffentwicklung von amalgamiertem Aluminium in cm³.

Zeit	Dest. H ₂ O			KF			KCl			KBr			KJ			NaCl			Na ₂ SO ₄		
	23,5° C			22,5° C			23,5° C			23,6° C			20° C			23,5° C			20° C		
	1-n.			0,1-n.			1-n.			1-n.			1-n.			1-n.			0,1-n.		
	v	dv	v	dv	v	dv	v	dv	v	dv	v	dv	v	dv	v	dv	v	dv	v	dv	v
0'	0	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0	0,20	0	0,20	0,05	0,00	0	0,05	0,00	0	0,20	0	0,25	0,00	0,10
5'	0,10	0,10	0,00	0,00	0,15	0,20	0,20	0,10	0,20	0,15	0,05	0,05	0	0,15	0,05	0	0,20	0,25	0,55	0,10	0,10
10'	0,20	0,45	0,00	0,00	0,15	0,30	0,30	0,10	0,30	0,15	0,15	0,15	0	0,15	0,15	0	0,80	0,80	0,60	0,20	0,10
15'	0,65	0,65	0,00	0,00	0,30	0,40	0,40	0,15	0,40	0,15	0,30	0,30	0	0,15	0,30	0	1,20	1,40	0,70	0,30	0,10
20'	1,30	0,85	0,05	0,05	0,35	0,55	0,55	0,15	0,55	0,15	0,40	0,40	0	0,10	0,40	0	0,60	2,10	0,70	0,50	0,20
25'	2,15	1,05	0,20	0,15	0,55	0,60	0,60	0,10	0,70	0,20	0,60	0,60	0	0,20	0,60	0	0,60	2,85	0,75	0,50	0,00
30'	3,20	1,35	0,20	0,00	0,60	0,70	0,70	0,15	0,90	0,20	0,85	0,85	0	0,25	0,85	0	0,70	3,60	0,75	0,70	0,20
35'	4,55	1,55	0,25	0,05	1,10	0,85	1,10	0,20	1,10	0,20	1,10	1,10	0,10	0,25	1,10	0,10	0,90	4,50	0,90	0,80	0,10
40'	6,10	1,80	0,45	0,20	1,30	1,05	1,30	0,25	1,30	0,25	1,30	1,30	0,10	0,20	1,30	0,20	1,00	5,50	1,00	1,05	0,25
45'	7,90	2,10	0,45	0,00	1,65	1,20	1,20	0,15	1,55	0,25	1,70	1,70	0,30	0,40	1,70	0,30	1,10	6,60	1,10	1,30	0,25
50'	10,00	2,50	0,65	0,20	2,10	1,30	1,30	0,10	1,55	0,25	2,40	2,40	0,40	0,70	2,40	0,40	1,10	7,80	1,20	1,60	0,30
55'	12,50	2,80	0,75	0,10	2,40	1,45	1,45	0,15	1,70	0,25			0,50			0,50	1,10	9,20	1,40	1,90	0,30
60'	15,30	3,10				1,55	1,55	0,10					0,70			0,70	0,20			2,20	0,30
65'	18,40												0,80			0,80	0,10			2,50	0,30

Tourenzahl des Rührers pro Minute = 350.

Durch die Flüssigkeitsbewegung wurde die zur Lösung gegebene Aluminiumscheibe aufgerichtet und rollte der Flasche entlang fortwährend am Boden im Kreise herum, wodurch eine ausgiebige und gleichmässige Rührwirkung erzielt wurde. Die Tourenzahl des Rührers wurde konstant gehalten und bei jeder Ablesung des Wasserstoffvolumens mittels eines mit dem Rührer gekoppelten Tourenzählers kontrolliert.

Die auf diese Weise erhaltenen Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 1—3 wiedergegeben. Die Versuche erstrecken sich durchschnittlich über einen Zeitraum von einer Stunde, während welcher alle fünf Minuten Ablesungen gemacht wurden; nur bei der Auflösung in Säuren wurde jede Minute abgelesen.

Tabelle 2.

Wasserstoffentwicklung von amalgamiertem
Aluminium in cm^3

Zeit	HCl				H_2SO_4		HNO_3	
	22° C				22° C		22° C	
	1-n.		0,1-n.		0,1-n.		0,1-n.	
	<i>v</i>	<i>dv</i>	<i>v</i>	<i>dv</i>	<i>v</i>	<i>dv</i>	<i>v</i>	<i>dv</i>
0'	0		0		0		0	
2'	4,70	4,70	2,30	2,30	1,60	1,60	0,10	0,10
4'	9,70	5,00	4,30	2,00	3,30	1,70	0,40	0,30
6'	13,70	4,00	6,40	2,10	5,10	1,80	1,00	0,60
8'	19,20	5,50	8,10	1,70	6,90	1,80	1,80	0,80
10'	28,20	9,00	10,10	2,00	8,60	1,70	2,70	0,90
12'	37,50	9,30	11,90	1,80	10,30	1,70	3,50	0,80
14'	47,10	9,60	13,70	1,80	11,90	1,60	4,30	0,80
16'	56,30	9,20	15,50	1,80	13,70	1,80	5,30	1,00
18'	65,30	9,00	17,10	1,60	14,30	0,60	6,10	0,80
20'	75,10	9,80	18,80	1,70	16,00	1,70	6,90	0,80
22'			20,70	1,90	17,80	1,80	7,80	0,90
24'			22,50	1,80				
26'			24,40	1,90				
28'			26,30					

Tourenzahl pro Minute = 350.

Tabelle 3.

Wasserstoffentwicklung
von amalgamiertem
Aluminium in cm^3

Zeit	KOH	
	22° C	
	1-n.	
	<i>v</i>	<i>dv</i>
0'	0	
5'	0,25	0,25
10'	0,60	0,35
15'	1,10	0,50
20'	1,55	0,45
25'	2,05	0,50
30'	2,55	0,50
35'	3,05	0,50
40'	3,55	0,50
45'	4,05	0,60
50'	4,65	0,60
55'	5,25	

Tourenzahl pro Min. = 350.

Die Tabelle 1 lässt das überraschende Ergebnis erkennen, dass mit abnehmender Konzentration des neutralen Elektrolyten die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt und ihr Maximum in reinem destilliertem Wasser erreicht. Der Einfluss der Konzentration auf die rein chemisch verlaufende Auflösungsreaktion von Aluminium in neutralen Elektrolyten ist also gerade der entgegengesetzte wie auf die Polarisierung derselben Aluminiumelektrode bei elektromotorischer Betätigung, wenn man die Grösse der Polarisierung und die Reaktionsgeschwindigkeit als sich in umgekehrtem Sinne verhaltend annimmt.

Was die Art der im Elektrolyten vorhandenen Ionen angeht, so stellen wir hier bei der reinen Auflösung einen bemerkenswerten Unterschied zwischen der Wirkung äquimolekularer Lösungen von Natriumchlorid und Kaliumchlorid, also von Salzen mit gleichen Anionen, fest, ein Verhalten, das ebenfalls von unseren Beobachtungen bei den elektromotorischen Versuchen abweicht.

Gehen wir zu verdünnten Säuren über (Tabelle 2), so finden wir dort, dass die Konzentrationsabhängigkeit der Auflösungs geschwindigkeit von amalgamiertem Aluminium die gleiche ist, wie sie *Centnerszwer*¹⁾ für nicht amalgamiertes Aluminium festgestellt hat und wie sie auch bei elektromotorischer Betätigung hervortritt. Man sieht, dass mit steigender Konzentration der Chlorwasserstoffsäure die Lösungsgeschwindigkeit zunimmt, und weiterhin, dass die Wirksamkeit der wichtigsten Mineralsäuren trotz ihrer praktisch gleich starken Dissoziation in 0,1-n. Lösung erheblich differiert; sie nimmt in der Reihenfolge Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure ab.

Schliesslich sei noch Tabelle 3 erwähnt, aus der hervorgeht, dass die Auflösungsgeschwindigkeit von amalgamiertem Aluminium in 1-n. Kalilauge, ähnlich wie in Neutralsalzlösungen, geringer ist wie in reinem Wasser; sie liegt zwischen 1-n. und 5-n. Natriumchloridlösung. Gegenüber amalgamiertem Aluminium verhält sich also eine Lauge ähnlich wie ein Neutralsalz. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist auch hier bei der Konzentration 0 am grössten, während *Centnerszwer* bei nicht-amalgamiertem Aluminium zwar eine verhältnismässig geringe Zunahme, aber doch stets eine Zunahme der Geschwindigkeit mit steigender Alkalikonzentration beobachtet hat. Es ist also anzunehmen, dass die verschiedenen Ergebnisse auf die Passivität des Aluminiums zurückzuführen sind, die ein gegenteiliges Verhalten von amalgamiertem und nicht-amalgamiertem Metall gegenüber neutralen und alkalischen Lösungen bedingt.

Die Frage, auf welche Weise und in welchem Masse das Quecksilber die Passivität des Aluminiums aufhebt, ist bekanntlich noch nicht geklärt. Es sei hier nur bemerkt, dass *Centnerszwer*²⁾ auch bei amalgamiertem Aluminium eine Induktionsperiode von ca.

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Z. physikal. Ch. **131**, 214 (1928).

2 Stunden bei Auflösung in Salzsäure beobachtet hat, was insofern mit allen unseren Versuchen in Einklang steht, als auch wir innerhalb einer Stunde Versuchsdauer noch eine stetige Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt haben. Dies mag z. T. allerdings auch einer der Intensität der jeweiligen Reaktion entsprechenden Vergrößerung der Oberfläche durch Korrosion und Temperatursteigerung zuzuschreiben sein, da in unseren Tabellen die Zunahme der Geschwindigkeit mit der spezifischen Geschwindigkeit ungefähr parallel geht.

Im Zusammenhang mit unseren früheren Messungen ergeben also die in dieser Arbeit besprochenen Versuche, dass der Einfluss der Art und der Konzentration der Ionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit in neutralen Lösungen ein entgegengesetzter ist, je nachdem, ob das Metall rein chemisch unter Entwicklung thermischer Energie oder elektromotorisch unter Erzeugung elektrischer Energie in Lösung geht. Nur für saure Elektrolyte lässt sich eine Übereinstimmung beider Reaktionen feststellen, während in neutralen Medien der chemische und der elektrochemische Prozess prinzipiell verschieden sein müssen.

Basel, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Synthese von 2,3- und 3,4-Dimethylfuran

von T. Reichstein und A. Grüssner.

(5. XII. 32.)

Vor kurzem wurde mitgeteilt¹⁾, dass die für Furane als charakteristisch angesehene grüne Fichtenspanreaktion bei höher methylierten Furanen rot bis rotviolett ausfällt, und zwar so, dass sie häufig von einer Pyrrolreaktion nicht unterschieden werden kann. Eine empirische Regel, wann rote und wann grüne Reaktion eintritt, konnte damals noch nicht gegeben werden, weil noch zwei wichtige Vertreter von Dimethylfuranen, nämlich die Körper IX und XIV fehlten. Vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese derselben.

Als Ausgangsmaterial für die Bereitung von IX diente der jüngst beschriebene²⁾ Dicarbonester I. Der Abbau desselben über die Stufen II, III, IV, dann V, VI oder VII, VIII entspricht ganz dem bei Gewinnung des β -Methylfurans³⁾ angegebenen. Auch hier konnten die zwei zugehörigen isomeren Monocarbonsäuren VI und VIII erhalten werden, je nachdem ob aus IV zuerst Kohlendioxyd abgespalten (V) und dann verseift (VI), oder zuerst verseift (VII) und dann partiell Kohlendioxyd abgespalten (VIII) wurde. Hier-

¹⁾ Helv. 15, 1110 (1932).

²⁾ Helv. 15, 1115 (1932).

³⁾ I. J. Rinkes, R. 50, 1127 (1931); T. Reichstein und H. Zschokke, Helv. 14, 1270 (1931).

2 Stunden bei Auflösung in Salzsäure beobachtet hat, was insofern mit allen unseren Versuchen in Einklang steht, als auch wir innerhalb einer Stunde Versuchsdauer noch eine stetige Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt haben. Dies mag z. T. allerdings auch einer der Intensität der jeweiligen Reaktion entsprechenden Vergrößerung der Oberfläche durch Korrosion und Temperatursteigerung zuzuschreiben sein, da in unseren Tabellen die Zunahme der Geschwindigkeit mit der spezifischen Geschwindigkeit ungefähr parallel geht.

Im Zusammenhang mit unseren früheren Messungen ergeben also die in dieser Arbeit besprochenen Versuche, dass der Einfluss der Art und der Konzentration der Ionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit in neutralen Lösungen ein entgegengesetzter ist, je nachdem, ob das Metall rein chemisch unter Entwicklung thermischer Energie oder elektromotorisch unter Erzeugung elektrischer Energie in Lösung geht. Nur für saure Elektrolyte lässt sich eine Übereinstimmung beider Reaktionen feststellen, während in neutralen Medien der chemische und der elektrochemische Prozess prinzipiell verschieden sein müssen.

Basel, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Synthese von 2,3- und 3,4-Dimethylfuran

von T. Reichstein und A. Grüssner.

(5. XII. 32.)

Vor kurzem wurde mitgeteilt¹⁾, dass die für Furane als charakteristisch angesehene grüne Fichtenspanreaktion bei höher methylierten Furanen rot bis rotviolett ausfällt, und zwar so, dass sie häufig von einer Pyrrolreaktion nicht unterschieden werden kann. Eine empirische Regel, wann rote und wann grüne Reaktion eintritt, konnte damals noch nicht gegeben werden, weil noch zwei wichtige Vertreter von Dimethylfuranen, nämlich die Körper IX und XIV fehlten. Vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese derselben.

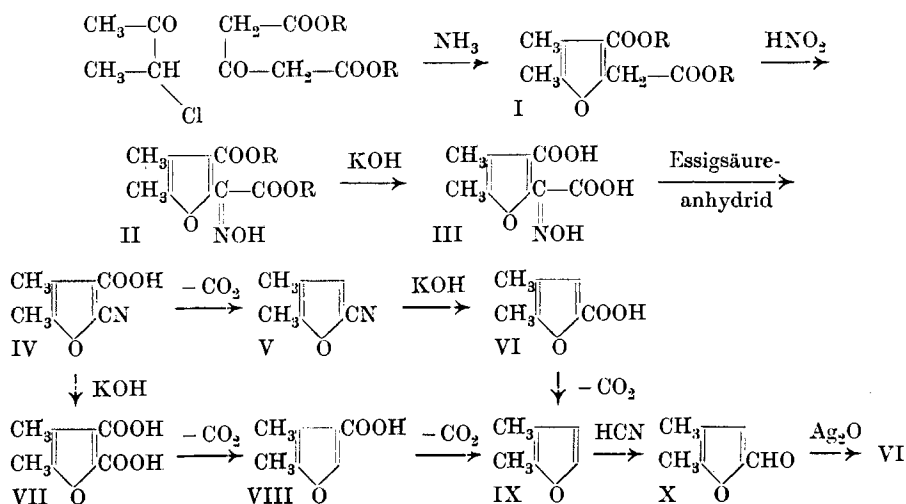
Als Ausgangsmaterial für die Bereitung von IX diente der jüngst beschriebene²⁾ Dicarbonester I. Der Abbau desselben über die Stufen II, III, IV, dann V, VI oder VII, VIII entspricht ganz dem bei Gewinnung des β -Methylfurans³⁾ angegebenen. Auch hier konnten die zwei zugehörigen isomeren Monocarbonsäuren VI und VIII erhalten werden, je nachdem ob aus IV zuerst Kohlendioxyd abgespalten (V) und dann verseift (VI), oder zuerst verseift (VII) und dann partiell Kohlendioxyd abgespalten (VIII) wurde. Hier-

¹⁾ Helv. 15, 1110 (1932).

²⁾ Helv. 15, 1115 (1932).

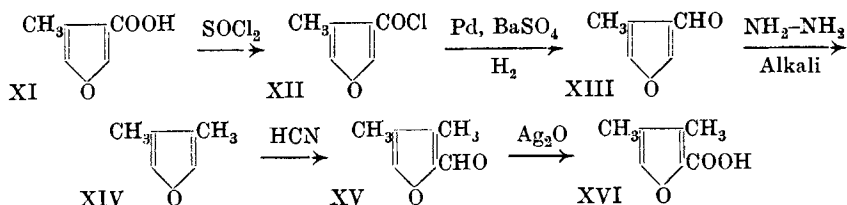
³⁾ I. J. Rinkes, R. 50, 1127 (1931); T. Reichstein und H. Zschokke, Helv. 14, 1270 (1931).

durch bestätigt sich die früher gefundene empirische Regel, dass bei Furancarbonsäuren die α -ständige Carboxylgruppe vor der β -ständigen abgespalten wird.



Das erhaltene 2,3-Dimethyl-furan (IX) gibt eine Fichtenspanreaktion, die im ersten Moment grünlich, dann aber fast sofort rotviolett wird. Mit Blausäure wird der Aldehyd X gebildet, der durch Oxydation mit Silberoxyd die Säure VI zurückliefert, wodurch die Konstitution bestätigt wird.

Das letzte noch unbekannte Isomere XIV war am schwierigsten zugänglich. Es wurde aus der Säure XI¹⁾ auf folgendem Wege erhalten:



also analog wie das 2,3,4-Trimethyl-furan²⁾ aus der homologen Säure, mit der einzigen Ausnahme, dass wir den Aldehyd XIII direkt aus dem Säurechlorid XII durch katalytische Reduktion nach *Rosenmund* gewannen³⁾. Die Ausbeute war jedoch auch auf diesem Wege ziemlich schlecht. Neben dem Aldehyd entstand, wie erwartet, etwas β -Methyl-furan. Das aus dem Aldehyd mit Hydrazin und Alkali nach *Wolff-Kishner* erhaltliche 3,4-Dimethyl-furan gibt

¹⁾ Helv. 14, 1275 (1931).

²⁾ Helv. 15, 1105; 1112 (1932).

³⁾ Entsprechend gewannen *Gilman* und *Burtner* den einfachen Furan- β -aldehyd nach einer vorläufigen Mitteilung, Am. Soc. 54, 3014 (1932).

eine rotviolette Fichtenspanreaktion, die allmählich fast rein blau wird. Mit Blausäure entsteht der Aldehyd XV und daraus durch Silberoxyd die Säure XVI, die letzte noch unbekannte Dimethylfuran-monocarbonsäure.

Da nun sämtliche methylierten Furane bekannt sind, lässt sich eine einfache Regel für die Fichtenspanreaktion geben. Blaugrün färben Furan und die monomethylierten Furane, die höher methylierten dagegen rotviolett. Die letztere Färbung tritt sofort auf, wenn eine freie α -Stelle vorhanden ist, sonst erst im Laufe von mehreren Minuten bis $\frac{1}{4}$ Stunde. Am undeutlichsten ist die Reaktion beim 2,5-Dimethylfuran. Andere Alkylgruppen verhalten sich, soweit bekannt, analog wie Methylgruppen. Bei Carbonsäuren dagegen ist die Färbung, falls überhaupt eine solche eintritt, bisher stets nur grün ausgefallen, unabhängig von der Anzahl Alkylsubstituenten.

Experimenteller Teil.

Diäthylester der 4,5-Dimethylfuran-3-carbonsäure-2-essigsäure I.

Dieser Ester wurde genau entsprechend früherer Angabe¹⁾, bei Anwendung grösserer Mengen aber in etwas besserer Ausbeute erhalten. Nämlich 150 g Aceton-dicarbonester und 87 g Methylchloräthylketon gaben 29 g rohen Furanester (Sdp._{0,3 mm} 129—131°) sowie 10 g des entsprechenden Pyrrolderivates (Sdp._{0,3 mm} 165—168°, erstarrt krystallinisch, Smp. roh 63—67°). Der Furanester gab nach der Reinigung mit verdünnter Natronlauge 26 g reines Produkt, Sdp._{0,25 mm} 124° = 14% der Theorie.

Oxim des 4,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-furyl-2-glyoxylsäure-äthylester II.

Eine Lösung von 2 g Natrium in 20 cm³ absolutem Alkohol wurde auf 0° abgekühlt und die Mischung von 22 g obigen Esters mit 7,2 g Äthylnitrit und 130 cm³ absolutem Äther langsam zulaufen gelassen. Da nach 20stündigem Stehen keine Krystallisation stattfand, wurden Äther und Alkohol abdestilliert, der Rückstand kurz auf dem Wasserbad erwärmt, mit Äther und verdünnter Natronlauge bei ständiger Gegenwart von Eis getrennt und die alkalische Schicht mit Kohlendioxyd gesättigt. Mit Äther wurden daraus nur 2—3 g Oximester gewonnen, welcher nicht krystallisierte. Die hinterbleibende Carbonatlösung wurde daher angesäuert und gab nun an Äther 14 g einer Säure ab, die sich als stickstoffhaltig erwies. Beide Teile wurden separat weiterbehandelt, gaben aber nach Verseifung und Verkochen mit Essigsäure-anhydrid identische Nitrilsäuren, so dass die Beschreibung für beide gilt. (Die carbonatlöslichen Teile waren somit bereits freie Oximsäure, die Verseifung war zu früh,

¹⁾ Helv. 15, 1115 (1932).

offenbar durch ungenügende Kühlung vor der Kohlendioxyd-Behandlung eingetreten.)

Oxim der 4,5-Dimethyl-3-carboxy-furyl-2-glyoxylsäure III.

Beide obengenannten Teile wurden mit überschüssiger wässriger Kalilauge $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, der entstandene Alkohol im Vakuum abgesaugt, die freie Oximsäure mit Salzsäure ausgefällt und erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt.

4,5-Dimethyl-furan-2,3-dicarbonsäure-mononitril-2. IV.

Die obigen Oximsäuren wurden mit dem 3-fachen Gewicht an Essigsäure-anhydrid versetzt und vorsichtig erhitzt. Die Gasabspaltung setzte ziemlich heftig schon vor Erreichen des Siedepunktes ein und war so lebhaft, dass Kühlung notwendig war. Nachdem fast die theoretische Menge Gas (über Wasser aufgefangen) abgespalten war, wurde kurz zum Sieden erhitzt, das Essigsäure-anhydrid und der Eisessig im Vakuum möglichst abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgeköcht und nach dem Erkalten mit Äther erschöpft. Die Nitrilsäure wurde zur Reinigung dem Äther mit verdünnter Sodalösung vollständig entzogen, mit Salzsäure freigemacht und mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers wurde im Hochvakuum destilliert. Sdp. 0.8 mm ca. 159° . Das Destillat erstarrte rasch und schmolz roh bei ca. $145\text{--}149^\circ$ korr. Aus Toluol 6,1 g fast weisse Krystalle, Smp. korr. $155\text{--}157^\circ$. Zur Analyse wurde nochmals aus Toluol umkrystallisiert. Smp. korr. $156\text{--}157^\circ$.

Analyse (H. Hösl)

1,483 mg Subst. gaben	0,114 cm ³ N ₂ (23°, 719 mm)
4,509 mg Subst. verbr.	2,675 cm ³ 0,01-n. Lauge
C ₈ H ₇ O ₃ N	Ber. N 8,49% Äquiv.-Gew. 165,1
	Gef. „ 8,39% „ „ 168,5

4,5-Dimethyl-furan-2-carbonsäure-nitril V.

3 g reine Nitril-carbonsäure IV wurden in einem *Ladenburg*-Kölbchen mit 0,7 g Kupferbronze und 7 cm³ Chinolin gekocht¹⁾. Nach 20—30 Minuten waren 80% der theoretischen Menge Kohlendioxyd abgespalten (über Wasser aufgefangen) und die Gasentwicklung hörte auf. Die Temperatur des Metallbades wurde dann so gesteigert, dass das entstandene Nitril zusammen mit Chinolin bei ca. $200\text{--}215^\circ$ überdestillierte, bis schliesslich nur noch reines Chinolin überging. Das Destillat wurde in Äther gelöst und mit verdünnter Säure, dann mit Lauge gründlich neutral gewaschen und mit Sulfat getrocknet. Die Vakuumdestillation gab 1,5 g Nitril, Sdp. 11 mm $77\text{--}78^\circ$ (Ausbeute 68% der Theorie). Farbloses Öl von intensivem Nitrilgeruch, erstarrt in Kohlendioxyd-Äther krystallinisch.

¹⁾ *Shepard, Windslow und Johnson, Am. Soc. 52, 2083 (1930).*

4, 5-Dimethyl-furan-2-carbonsäure VI.

1,25 g obigen Nitrils wurden mit 2,5 g Kaliumhydroxyd in 3 cm³ Wasser gelöst und 10 cm³ Alkohol 4 Stunden unter Rückfluss gekocht (bis kein Ammoniak mehr entwich). Nach Zusatz von etwas Wasser wurde der Alkohol vollständig abdestilliert, der Rückstand mit Salzsäure übersättigt und die ausfallende Säure mit Äther gesammelt. Smp. roh 157—158° korr. Aus Benzol oder Toluol-Benzin zweimal umkrystallisiert rein weiss, Smp. korr. 158,5—159°. Fichtenspanreaktion langsam grün werdend. Die gesättigte wässrige Lösung gibt mit Eisen(III)chlorid eine orange-braune Fällung, stärker tritt diese mit der Lösung der Säure in verdünntem Alkohol auf. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert. Ausbeute 0,8 g.

Analyse (Schöller, Berlin)

5,090 mg Subst. gaben 11,205 mg CO₂ und 2,610 mg H₂O

C₇H₈O₃ Ber. C 59,98 H 5,76%

Gef. „ 60,04 „ 5,74%

4, 5-Dimethyl-furan-2, 3-dicarbonssäure VII.

3 g reine Nitrilsäure IV wurden mit 10 cm³ 50-proz. Kalilauge bis zum Aufhören der Ammoniak-Entwicklung im Ölbad auf 140—150° erhitzt (2 Stunden). Nach dem Abkühlen wurde mit etwas Wasser versetzt, mit Salzsäure übersättigt und die ausfallende Dicarbonssäure erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt. Ausbeute etwas über 3 g. Smp. roh ca. 218° korr. unter Zersetzung. Ein Teil wurde zur Analyse aus Wasser umkrystallisiert, Smp. korr. 252°, Zers., und im Hochvakuum sublimiert.

Analyse (A. Schöller, Berlin)

5,011 mg Subst. gaben 9,605 mg CO₂ und 1,990 mg H₂O

C₈H₈O₅ Ber. C 52,16 H 4,38%

Gef. „ 52,28 „ 4,44%

4, 5-Dimethyl-furan-3-carbonsäure VIII.

3 g obiger Dicarbonssäure VII wurden in einem Glasrohr von ca. 50 cm Länge und ca. 15 mm Weite in einem Metallbad von ca. 250° erhitzt, bis fast die berechnete Menge Kohlendioxyd abgespalten war und die Gasentwicklung nachliess. Der Rohrinhalt wurde einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei die Monocarbonssäure in weissen Krystallen überging, die mit Äther gesammelt wurden. Smp. korr. 130—131°. Umkrystallisieren aus Benzin änderte ihn nicht weiter. Ausbeute 1,7 g = 74% der Theorie. Fichtenspanreaktion langsam schwach grün. Mit Eisen(III)chlorid tritt, wenn eine Lösung der Säure in verdünntem Alkohol verwendet wird, eine hellgelbe Fällung auf, trotzdem es sich hier einwandfrei um eine β-Carbonssäure handelt, die gesättigte wässrige Lösung dagegen zeigt

keine deutliche Reaktion. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert.

Analyse (A. Brack)

3,480 mg Subst. gaben 7,60 mg CO₂ und 1,835 mg H₂O

C ₇ H ₈ O ₃	Ber. C 59,98	H 5,76%
	Gef. „ 59,56	„ 5,90%

2,3-Dimethyl-furan IX.

Sämtliche noch vorhandenen reinen Teile der Monocarbonsäuren VI und VIII, sowie der Dicarbonsäure VII, zusammen 2,1 g, wurden mit 0,6 g Kupferbronze und 6 g Chinolin decarboxyliert. 220—280° Badtemperatur. Das in einem kleinen Kölbchen aufgefangene leichtflüchtige Destillat wurde zunächst einmal über Calciumchlorid destilliert (bei 120 mm), hierauf so lange mit Kalium-Natrium-Legierung gekocht, bis diese vollständig blank blieb (Sdp._{720 mm} ca. 87°) und hierauf im Vakuum bei 115 mm davon abdestilliert, Sdp. 42° scharf. Ausbeute 0,9 g. Die Fichtenspanreaktion ist im ersten Moment grünlich, wird dann sofort rotviolett.

4,5-Dimethyl-furan-2-aldehyd X (4,5-Dimethyl-furfural).

0,7 g 2,3-Dimethyl-furan, 3 cm³ wasserfreie Blausäure und 20 cm³ absoluter Äther wurden bei —15° mit trockenem Chlorwasserstoff-Gas gesättigt. Unter Feuchtigkeitsausschluss wurde 3 Stunden bei —10°, dann 20 Stunden bei 20° stehengelassen, mit Sodalösung vorsichtig neutralisiert (bis Kongo rot, aber Lakmus auch noch rot färbte) und der gesamte Inhalt mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt und die Auszüge mit verdünnter Natronlauge und Eis, dann mit Wasser gewaschen und mit Sulfat getrocknet. Die Vakuumdestillation gab 0,2 g Aldehyd, Sdp._{11 mm} ca. 87°. Anilinacetat färbt intensiv gelb.

Ein Teil wurde mit frisch gefälltem Silberoxyd und verdünnter Natronlauge oxydiert. Die erhaltene Säure wurde aus wenig Benzol-Benzin umkrystallisiert und im Vakuum sublimiert. Smp. korr. 158,5—159,5°. Mischprobe mit 4,5-Dimethyl-furan-2-carbonsäure VI genau gleich.

Semicarbazon: Aus Alkohol farblose Nadeln, Smp. korr. 220,5—221,5°.

4-Methyl-furan-3-carbonsäure XI.

Die Herstellung der Säure geschah nach den früheren Angaben¹⁾ unter geringen Abweichungen.

60 g 4-Methyl-furan-3-carboxy-2-essigsäure-diäthylester wurden mit 20 g Äthylnitrit und 250 absolutem Äther bei 0° zu einer Lösung von 5,5 g Natrium in 60 cm³ absolutem Alkohol zulaufen gelassen. Das bald ausfallende Natriumsalz des Oximesters wurde

¹⁾ Helv. 14, 1270 (1931).

nach 24 Stunden abfiltriert und direkt mit überschüssigem Kali verseift. Erhalten wurden 42 g 4-Methyl-3-carboxy-2-glyoxylsäure-oxim.

52 g dieser Oxim-dicarbonsäure gaben, mit 120 g Essigsäureanhydrid verkocht, wie bei IV beschrieben, 37 g im Vakuum destilliertes (resp. sublimiertes) 4-Methyl-furan-2,3-dicarbonsäure-2-nitril. Sdp._{12 mm} ca. 180—200°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Toluol sofort rein, Smp. korrr. 203—205° unzersetzt.

35 g dieser reinen Nitril-carbonsäure gaben durch Verseifung 30 g aus Aceton-Toluol umkrystallisierte 4-Methyl-furan-2,3-dicarbonsäure. — Die partielle Decarboxylierung kann einfach durch Erhitzen ohne Zusatz auf ca. 240° geschehen oder unter Zusatz von etwas Chinolin (ohne Kupfer, dauert sehr lange). Zur Isolierung und Abtrennung lässt sich vorteilhaft die Eigenschaft der Monocarbonsäure benützen, mit Wasserdampf, allerdings ziemlich schwer, flüchtig zu sein. Auch durch Vakuumsublimation lassen sich nicht zu grosse Mengen gut trennen. 14,5 g Dicarbonsäure gaben bei direktem Erhitzen 4,8 g reine Monocarbonsäure XI und ca. 5 g Gemisch von Dicarbonsäure mit wenig Monocarbonsäure zurück. 16,5 g Dicarbonsäure und 30 cm³ Chinolin brauchten mehrere Stunden bei 260° Badtemperatur, bis fast die berechnete Menge Gas abgespalten war, und gaben 6,6 g Monocarbonsäure und ähnlichen Rückstand wie oben. Die gesamten Rückstände nochmals decarboxyliert gaben noch 2 g. Ausbeute insgesamt 13,4 g ganz reine Säure, Smp. korrr. 138—139°.

4-Methyl-furan-3-carbonsäure-chlorid XII.

Für die Hydrierung musste ganz reines Chlorid hergestellt werden. 5 g Säure XI wurden mit 20 cm³ über Phosphorpentachlorid destilliertem Kohlenstofftetrachlorid übergossen und portionsweise in der Wärme mit 8,2 g Phosphorpentachlorid versetzt. Zum Schluss wurde so lange gekocht, bis klare Lösung eintrat und kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Tetrachlorkohlenstoff und Phosphoroxychlorid wurden im Vakuum abgesaugt, der Rückstand im Vakuum destilliert und nochmals im Widmer-Kolben scharf auffraktioniert. Sdp._{11 mm} 59°. Ausbeute 4,4 g. Bei den Versuchen zeigte es sich, dass man einfacher Thionylchlorid verwenden kann; das so erhaltene Chlorid ist zur Hydrierung ebensogut verwendbar. Zu diesem Zweck wurden 5 g Säure mit 12 g Thionylchlorid (*Kahlbaum* reinst, wasserhell) im schief gestellten *Claisen*-Kolben unter Rückfluss gekocht, bis kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Das überschüssige Thionylchlorid wurde abdestilliert, der Rückstand im Vakuum destilliert und im Widmer-Kolben rektifiziert. Ausbeute 5,2 g. Sdp._{11 mm} 59°. Alle Destillationen wurden unter Vermeidung von Gummistopfen (mit Kork) ausgeführt.

4-Methyl-furan-3-aldehyd XIII.

In einem Bromierungskolben mit Rückflusskühler und auf den Boden reichendem Einleitungsrohr wurden 5,2 g Säurechlorid in 25 cm³ gereinigtem Xylol¹⁾ und 3 g Palladium-Bariumsulfat²⁾ versetzt und bei einer Badtemperatur von 150—155° mit einem gereinigten und scharf getrockneten Wasserstoffstrom von ca. 5 Blasen pro Sek. 10 Stunden lang reduziert. Der einer Bombe entnommene Wasserstoff passierte zunächst eine glühende Kupferspirale, dann eine Spiralgaswaschflasche mit starker Kalilauge, zwei ebensolche mit konz. Schwefelsäure und endlich ein grosses U-Rohr mit Phosphor-pentoxyd. Die aus dem Rückflusskühler entweichenden Dämpfe passierten eine Vorlage mit n. Natronlauge, die mit etwas Methylorange versetzt war, hierauf ein kurzes Calciumchlorid-Rohr und wurden schliesslich in einem Kölbchen, das auf — 80° gekühlt wurde, von leichtflüchtigen neutralen Bestandteilen befreit. (Alle Verbindungen bis zum Kolben Kork.)

Nach 10 Stunden waren 20 cm³ n. Lauge verbraucht = 58 % der Theorie. In dem — 80°-Kölbchen hatte sich etwas Flüssigkeit kondensiert, die rein grüne Fichtenspanreaktion gab und sich als Gemisch von β -Methyl-furan und Xylol erwies³⁾.

Zur Aufarbeitung wurde vom Katalysator abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und das Filtrat mit Wasserdampf destilliert, bis nur noch wenig Krystalle der Ausgangssäure übergingen. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Auszüge mit Sodaauslösung von Säure befreit und auf der Maschine 3 Stunden mit 20 cm³ 35-proz. Bisulfitlösung geschüttelt. Nach dieser Zeit hatten sich weisse Krystalle abgeschieden. Sie wurden abgesaugt, mit Äther gut ausgewaschen. Die durchgelaufene Bisulfitlösung wurde vom Äther und Xylol getrennt und durch Ausschütteln mit Äther von Resten Xylol usw. befreit. Hierauf wurde der feste Teil, in Wasser gelöst, zugefügt und nach Zusatz eines Überschusses an konz. Pottascheauslösung der in Freiheit gesetzte Aldehyd durch gründliches Ausschütteln mit Äther, unter Zusatz von weiteren Mengen Pottascheauslösung gewonnen, mit Wasser gewaschen und mit Sulfat getrocknet. Die Vakuumdestillation gab 1,35 g = 34 % der Theorie. Sdp. _{11 mm} 55°. Zur Rückgewinnung der nicht reduzierten Säure wurde sowohl die Sodaauslösung als auch der Wasserdampfdestillationsrückstand mit

¹⁾ Zur Reinigung wurde das Xylol zunächst so oft mit kalter konz. Schwefelsäure geschüttelt, bis sich diese nicht mehr färbte, hierauf wurde mit Wasser, verdünnter Lauge und 50-proz. Kalilauge gewaschen. Mit Natrium unter Rückfluss gekocht und davon abdestilliert, unter Vermeidung von Gummizapfen.

²⁾ E. Schmidt, B. 52, 409 (1919); D.R.P. 252 136. Houben-Weyl, II, 500.

³⁾ Über K-Na destilliert und mit Blausäure wie üblich zum Aldehyd umgesetzt. Dieser mit Ag₂O oxydiert gab eine Säure vom Smp. 134—136° korr. aus Toluol-Benzin. Mischprobe mit Elsholtziasäure 135—137°.

Salzsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Erhalten 1,5 g Säure. Berücksichtigt man diese, so beträgt die Ausbeute 52% der Theorie.

Ein zweiter Versuch mit 4,6 g Chlorid wurde 12 Stunden laufen gelassen und gab 1,2 g Aldehyd (= 34,2%) und 0,7 g Säure zurück.

Semicarbazon aus Alkohol, dann nochmals aus Alkohol plus Wasser Smp. kor. 217—218°, Zers. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 110° getrocknet.

Analyse (*M. Furter*)

1,772 mg Subst. gaben 0,395 cm³ N₂ (21,5°, 733 mm)

C₇H₉O₂N₃ Ber. N 25,14 Gef. N 24,92%

Um sicher zu sein, dass der Aldehyd wirklich die ihm zugeschriebene Konstitution besitzt, wurden ca. 50 mg mit frisch gefälltem Silberoxyd und verdünnter Natronlauge zur Säure oxydiert. Krystalle aus Benzol-Pentan, im Vakuum sublimiert, Smp. kor. 138—139°. Mischprobe mit Ausgangssäure XI ebenso.

3,4-Dimethyl-furan XIV

3 g Hydrazinhydrat wurden in 3 cm³ Wasser gelöst und unter Kühlung die Lösung von 1,9 g Aldehyd XIII in 2 cm³ Methylalkohol zugetropft. Nach 15 Minuten wurden mit fester Pottasche versetzt und gründlich mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde mit Pottasche getrocknet und gab beim Verdampfen und Evakuieren des Rückstandes 2,2 g Hydrazon. Smp. abgepresst 44—45°.

Das Hydrazon wurde in einem Destillier-Kölbchen mit trockenem, aus 3 g Natrium bereiteten Natrium-methylat innig vermischt (besser wäre weniger Methylat in Methanol gewesen) und im Metallbad allmählich bis 220° erhitzt. In der auf — 80° gekühlten Vorlage hatten sich einige cm³ Flüssigkeit angesammelt. Es wurde mit festem Calciumchlorid versetzt, um den Methylalkohol möglichst zu binden und im Vakuum unter Vorschaltung einer — 80° Vorlage abgesaugt. Da eine glatte Trennung vom Methanol so nicht möglich war, wurde der Inhalt in einem kleinen Scheidetrichter mit ges. wässriger Calciumchlorid-Lösung zweimal ausgeschüttelt und die kleine Menge obenaufschwimmender Substanz in einem kleinen *Claisen*-Kölbchen so lange mit Kalium-Natrium-Legierung gekocht, bis diese blank blieb, das davon bei 125 mm Druck bei 49° Abdestillierte wurde nochmals mit Kalium-Natrium-Legierung gekocht. Sdp. _{720 mm} ca. 94°; bei der Vakuumdestillation gingen unter 125 mm Druck bei 49° 0,5 g über. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit.

Die Fichtenspanreaktion ist sofort rot, bald violett, später blau werdend. Mit verdünnter Lösung fast rein blau, besonders nach dem Abwaschen des Spanes mit Wasser.

3,4-Dimethyl-furan-2-aldehyd XV (3,4-Dimethyl-furfuro!).

0,5 g 3,4-Dimethyl-furan wurden, wie bei X beschrieben, mit Blausäure umgesetzt. Erhalten 0,1 g Aldehyd, Sdp. _{11 mm} ca. 84° (nicht genau bestimmt).

3,4-Dimethyl-furan-2-carbonsäure.

Zur Charakterisierung wurde der Aldehyd mit Silberoxyd und einer Spur Natronlauge zur Säure oxydiert. Die Säure wurde zur Reinigung im Hochvakuum sublimiert und aus Toluol-Benzin umkrystallisiert. Zur Analyse wurde nochmals im Vakuum sublimiert. Smp. korr. 156—158°. Mischprobe mit der fast gleichhoch schmelzenden Säure VI ca. 130°.

Analyse (*M. Furter*)

3,459 mg. Subst. gaben 7,59 mg CO₂ und 1,80 mg H₂O

C₇H₈O₃ Ber. C 59,98 H 5,76%

Gef. „ 59,85 „ 5,82%

Zürich, Lab. für allgemeine und analytische Chemie,
Eidg. techn. Hochschule.

Contribution au problème de la solvation:

Détermination des rayons d'ions dissous

par R. Flatt et A. Jordan.

(7. XII. 32).

L'un de nous a eu l'occasion de déterminer les solubilités des perchlorates de potassium, de rubidium et de césium dans des mélanges d'eau et d'alcool¹⁾. Les résultats suivants ont été obtenus.

Tableau I.

Solubilité des perchlorates alcalins à 25° dans des mélanges d'eau et d'alcool, en molécules-grammes par 1000 cm³ de dissolvant.

I	II eau	III Alcool à 42,5% (= alcool à 50% en volume)	IV Alcool à 67,9% (= alcool à 75% en volume)
KClO ₄	0,1486	0,0528	0,0196
RbClO ₄	0,0688	0,0260	0,00955
CsClO ₄	0,0848	0,0350	0,0136

¹⁾ Flatt, Studie über Hydratation und Löslichkeit. Thèse, Zurich 1923.

3,4-Dimethyl-furan-2-aldehyd XV (3,4-Dimethyl-furfuro!).

0,5 g 3,4-Dimethyl-furan wurden, wie bei X beschrieben, mit Blausäure umgesetzt. Erhalten 0,1 g Aldehyd, Sdp. _{11 mm} ca. 84° (nicht genau bestimmt).

3,4-Dimethyl-furan-2-carbonsäure.

Zur Charakterisierung wurde der Aldehyd mit Silberoxyd und einer Spur Natronlauge zur Säure oxydiert. Die Säure wurde zur Reinigung im Hochvakuum sublimiert und aus Toluol-Benzin umkrystallisiert. Zur Analyse wurde nochmals im Vakuum sublimiert. Smp. korr. 156—158°. Mischprobe mit der fast gleichhoch schmelzenden Säure VI ca. 130°.

Analyse (*M. Furter*)

3,459 mg. Subst. gaben 7,59 mg CO₂ und 1,80 mg H₂O

C₇H₈O₃ Ber. C 59,98 H 5,76%

Gef. „ 59,85 „ 5,82%

Zürich, Lab. für allgemeine und analytische Chemie,
Eidg. techn. Hochschule.

Contribution au problème de la solvation:

Détermination des rayons d'ions dissous

par R. Flatt et A. Jordan.

(7. XII. 32).

L'un de nous a eu l'occasion de déterminer les solubilités des perchlorates de potassium, de rubidium et de césium dans des mélanges d'eau et d'alcool¹⁾. Les résultats suivants ont été obtenus.

Tableau I.

Solubilité des perchlorates alcalins à 25° dans des mélanges d'eau et d'alcool, en molécules-grammes par 1000 cm³ de dissolvant.

I	II eau	III Alcool à 42,5% (= alcool à 50% en volume)	IV Alcool à 67,9% (= alcool à 75% en volume)
KClO ₄	0,1486	0,0528	0,0196
RbClO ₄	0,0688	0,0260	0,00955
CsClO ₄	0,0848	0,0350	0,0136

¹⁾ Flatt, Studie über Hydratation und Löslichkeit. Thèse, Zurich 1923.

Comme il était à prévoir, la variation de la solubilité relative $\left(= \frac{\text{solubilité dans } 1000 \text{ cm}^3 \text{ d'alcool dilué}}{\text{solubilité dans } 1000 \text{ cm}^3 \text{ d'eau}} \right)$ résultant du remplacement de l'eau par l'alcool dilué est dans les trois cas sensiblement la même.

Tableau II.

Solubilité relative à 25° des perchlorates alcalins dans des mélanges d'eau et d'alcool.

I	II	III
	$\frac{\text{Solubilité dans l'alcool à 42,5\%}}{\text{solubilité dans l'eau}}$	$\frac{\text{Solubilité dans l'alcool à 67,9\%}}{\text{solubilité dans l'eau}}$
KClO ₄	0,356	0,132
RbClO ₄	0,378	0,139
CsClO ₄	0,413	0,160

On voit cependant entre les valeurs correspondantes des trois sels de petites différences qu'on peut essayer d'interpréter théoriquement.

La solubilité d'un corps solide dans un liquide dépend d'une part de l'énergie du réseau du corps cristallisé, d'autre part de l'énergie de dissolution, c'est-à-dire de l'énergie qui est dégagée par l'introduction des particules du corps à dissoudre dans le dissolvant. Quand on dissout un corps solide déterminé dans différents dissolvants, l'énergie du réseau, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour la décomposition du cristal en ses constituants, est toujours la même. Elle est fournie par l'énergie de dissolution. La solubilité de ce corps solide dans les divers dissolvants permet de comparer les forces de dissolution exercées par ces dissolvants.

En général il est impossible d'évaluer tous les facteurs, qui influent sur l'énergie de dissolution, avec une précision suffisante pour pouvoir calculer la solubilité d'un corps solide dans un dissolvant.

Les dissolutions des électrolytes forts dans des dissolvants qui donnent une dissociation électrolytique complète présentent un cas relativement simple. En effet, dans ces conditions, il n'intervient entre les particules dissoutes aucun équilibre qui compliquerait l'étude (p. ex. la formation de molécules neutres). Les dissolutions des perchlorates alcalins dans l'eau et dans l'alcool dilué se prêtent donc bien à l'étude des forces de dissolution.

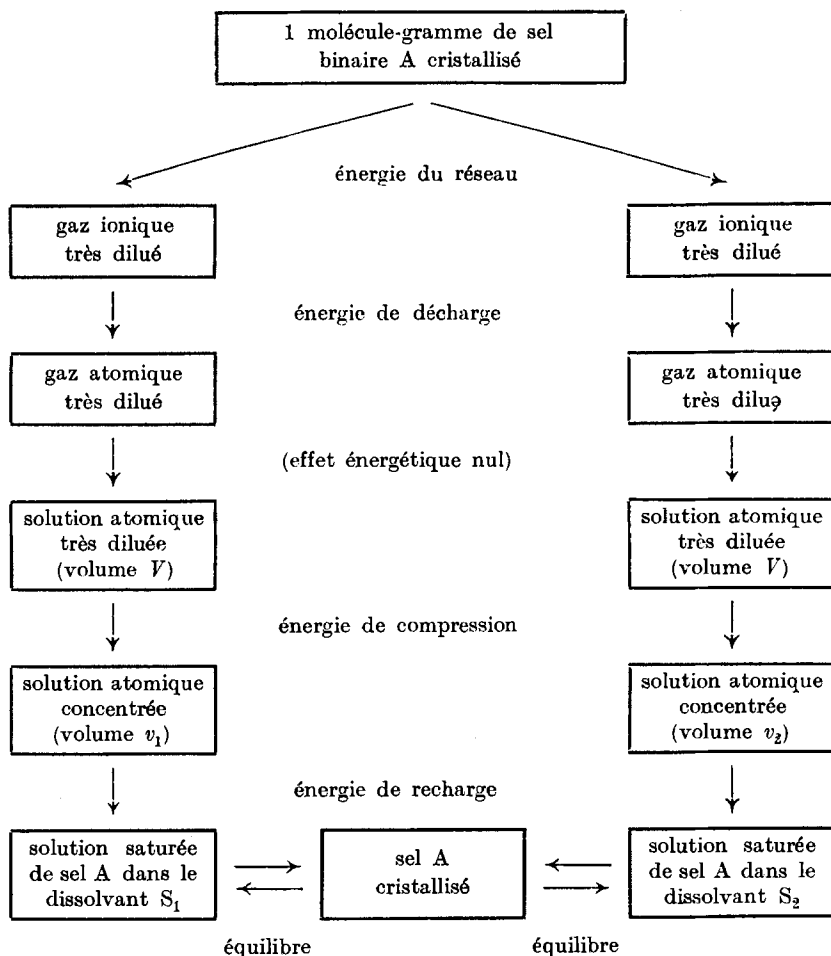
On peut se demander quelles sont les propriétés des particules dissoutes et du dissolvant dont dépend essentiellement la solubilité. Il n'est pas douteux que les caractères les plus typiques des ions soient leurs dimensions et leurs charges électriques et, les forces d'attraction et de répulsion des ions jouant un rôle important, que la constante diélectrique du dissolvant doit intervenir.

Nous allons donc voir jusqu'à quel point on peut calculer la solubilité des perchlorates alcalins dans des mélanges d'eau et

d'alcool, à partir de la solubilité dans l'eau, en ne faisant intervenir que les diamètres et les charges des ions et la constante diélectrique du mélange d'eau et d'alcool employé comme dissolvant.

Nous envisagerons la dissolution d'une molécule-gramme d'électrolyte binaire A dans une quantité v_1 de dissolvant S_1 nécessaire pour obtenir une solution saturée de A dans S_1 et, d'une manière analogue, nous considérerons une solution saturée d'une molécule-gramme de A dans le dissolvant S_2 . Nous imaginerons que la préparation de ces solutions saturées peut se faire par une suite d'opérations, toutes isothermes et réversibles, et nous déterminerons l'énergie dépensée ou gagnée pour chacune de ces opérations (voir le schéma).

Schéma de la préparation, par des opérations isothermes et réversibles, de solutions saturées contenant une molécule-gramme d'un électrolyte binaire dans deux dissolvants.



1° Une molécule-gramme de sel cristallisé est décomposée en ses constituants (ions). Ces ions sont écartés suffisamment l'un de l'autre pour que les forces électrostatiques entre les ions soient négligeables (« préparation du gaz ionique très dilué »). Pour effectuer cette opération, l'énergie mise en jeu est l'énergie du réseau ($E_{\text{réseau}}$).

2° Les ions du gaz ionique sont déchargés par un procédé isotherme et réversible (« préparation du gaz atomique très dilué »). L'énergie gagnée est due à la décharge des ions ($E_{\text{décharge}}$).

3° Le gaz atomique est dissous dans un grand volume (V litres) de dissolvant (« préparation de la solution atomique très diluée »). Comme nous l'avons dit plus haut, nous admettons que l'énergie de dissolution des ions dans le dissolvant provient des charges électriques des ions et qu'il ne se produit aucune action énergétique entre les particules neutres dissoutes et le dissolvant. Par conséquent cette opération ne se traduit par aucun échange d'énergie.

4° La solution atomique très diluée est concentrée d'une façon réversible jusqu'à un volume v qui est égal au volume occupé par la solution saturée d'une molécule-gramme d'électrolyte A dans le dissolvant S (« préparation de la solution atomique concentrée »). L'énergie à fournir représente le travail de compression ($E_{\text{compression}}$).

5° Les ions de la solution atomique sont rechargés par un procédé réversible. L'énergie fournie est l'énergie de recharge (E_{recharge}).

Par ces cinq opérations nous obtenons une solution saturée d'une molécule-gramme d'électrolyte A dans le dissolvant S. Le bilan d'énergie est le suivant.

$$E = E_{\text{réseau}} + E_{\text{décharge}} + E_{\text{compression}} + E_{\text{recharge}} \quad (1)$$

où

$$E_{\text{décharge}} + E_{\text{compression}} + E_{\text{recharge}}$$

représentent l'énergie de dissolution.

Pour les deux dissolvants S_1 et S_2 , nous avons donc

$$E_1 = E_{\text{réseau}} + E_{\text{décharge}} + E_{\text{compression}} + E_{\text{recharge}} \quad (2a)$$

$$E_2 = E_{\text{réseau}} + E_{\text{décharge}} + E_{\text{compression}} + E_{\text{recharge}} \quad (2b)$$

Puisque les deux solutions ainsi préparées sont en équilibre avec le corps A solide, elles sont aussi en équilibre entre elles en ce qui concerne la concentration des ions. De ce qui précède, il résulte que

$$E_1 = E_2 \quad (3)$$

On peut donc écrire

$$E_{\text{compression}} + E_{\text{recharge}} = E_{\text{compression}} + E_{\text{recharge}} \quad (4)$$

Le travail de compression est, pour un électrolyte binaire,

$$E_{\text{compression}} = 2 RT \ln \frac{V}{v_1} \quad (5a)$$

$$E_{\text{compression}} = 2 RT \ln \frac{V}{v_2} \quad (5b)$$

L'énergie de recharge se compose de deux termes. Pour redonner la charge $z\epsilon$ (z = valence de l'ion) à un ion ayant un rayon de a et se trouvant dans un milieu de la constante diélectrique D , il faut fournir, suivant *Born*¹⁾, l'énergie

$$\frac{z^2 \epsilon^2}{2 a D} \quad (6)$$

ce qui correspond, pour N cations et N anions, à

$$\frac{N z^2 \epsilon^2}{2 a_{cation} D} + \frac{N z^2 \epsilon^2}{2 a_{anion} D} \quad (7)$$

et, en opérant avec un rayon moyen des ions que nous définissons par

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{a_{cation}} + \frac{1}{a_{anion}} \right) \quad (8)$$

le premier terme de l'expression pour l'énergie de recharge prend la forme

$$\frac{2 N z^2 \epsilon^2}{2 a D} \quad (9)$$

Le deuxième terme de l'énergie de recharge est dû aux forces interioniques que nous calculons suivant *Debye* et *Hückel*²⁾

$$W = - \frac{2 N z^2 \epsilon^2}{3 D} \cdot \kappa \quad (10)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{8 \pi N \epsilon^2}{D k T \cdot 1000}} \cdot \sqrt{c \cdot z^2} \quad (11)$$

où c signifie la concentration de la solution en molécules-grammes par litre.

Le travail de recharge pour N cations et N anions ayant un rayon moyen de a , devient

$$E_{recharge} = \frac{2 N z^2 \epsilon^2}{2 a D} - \frac{2 N z^2 \epsilon^2}{3 D} \kappa = \frac{2 N z^2 \epsilon^2}{2 a D} - \frac{2 N z^2 \epsilon^2}{3 D} \sqrt{\frac{8 \pi N \epsilon^2}{D k T \cdot 1000}} \cdot \sqrt{c \cdot z^2} \quad (12)$$

L'expression (4) donne maintenant

$$2 RT \ln \frac{V}{v_1} + \frac{2 N z^2 \epsilon^2}{2 a D_1} - \frac{2 N z^2 \epsilon^2}{3} \sqrt{\frac{8 \pi N \epsilon^2}{k T \cdot 1000}} \cdot \frac{\sqrt{c_1}}{D_1 \sqrt{D_1}} =$$

$$2 RT \ln \frac{V}{v_2} + \frac{2 N z^2 \epsilon^2}{2 a D_2} - \frac{2 N z^2 \epsilon^2}{3} \sqrt{\frac{8 \pi N \epsilon^2}{k T \cdot 1000}} \cdot \frac{\sqrt{c_2}}{D_2 \sqrt{D_2}} \quad (13)$$

$$2 RT \ln \frac{v_2}{v_1} = 2 RT \ln \frac{c_1}{c_2} =$$

$$\frac{2 N z^2 \epsilon^2}{2 a} \left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1} \right) - \frac{2 N z^2 \epsilon^2}{3} \sqrt{\frac{8 \pi N \epsilon^2}{k T \cdot 1000}} \left(\frac{\sqrt{c_2}}{D_2 \sqrt{D_2}} - \frac{\sqrt{c_1}}{D_1 \sqrt{D_1}} \right) \quad (14)$$

¹⁾ *Born*, Z. Physik, **1**, 45 (1920).

²⁾ *Debye*, Physikal. Z. **24**, 334 (1923); *Debye* et *Hückel*, Physikal. Z. **24**, 185 (1923); **25**, 97 (1924); *Hückel*, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **3**, 199 (1924).

En tenant compte de ce que $\frac{R}{N} = k$, on trouve

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{z^2 \varepsilon^2}{2 akT} \left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1} \right) - \frac{z^3 \varepsilon^2}{3 kT} \sqrt{\frac{8 \pi N \varepsilon^2}{kT \cdot 1000}} \left(\frac{\sqrt{c_2}}{D_2 \sqrt{D_2}} - \frac{\sqrt{c_1}}{D_1 \sqrt{D_1}} \right) \quad (15)$$

$$\log \frac{c_1}{c_2} = \frac{z^2 \varepsilon^2}{2 \cdot 2,303 \cdot akT} \left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1} \right) - \frac{z^3 \varepsilon^2}{3 \cdot 2,303 \cdot kT} \sqrt{\frac{8 \pi N \varepsilon^2}{kT \cdot 1000}} \left(\frac{\sqrt{c_2}}{D_2 \sqrt{D_2}} - \frac{\sqrt{c_1}}{D_1 \sqrt{D_1}} \right) \quad (16)$$

Pour les solutions suffisamment diluées, les forces interioniques, qui sont représentées par le deuxième terme de l'expression (16), sont faibles et deviennent négligeables par rapport au premier terme, qui exprime l'énergie nécessaire pour la recharge des ions seuls. Dans ce cas, on peut se servir de l'expression simplifiée

$$\log \frac{c_1}{c_2} = \frac{z^2 \varepsilon^2}{2 \cdot 2,303 \cdot akT} \left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1} \right) \quad (17)$$

Pour les sels ternaires formés par un ion bivalent et deux ions monovalents (p. ex. Na_2SO_4) correspond, par analogie avec (17), la formule simplifiée

$$\log \frac{c_1}{c_2} = \frac{\varepsilon^2}{2,303 \cdot akT} \left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1} \right) \quad (18)$$

Notons que des formules semblables à nos expressions (16) et (17) ont déjà été déduites et discutées par plusieurs auteurs. *McAulay*¹⁾, en partant des potentiels thermodynamiques, donne une formule qui est très analogue à notre expression (16), mais dans laquelle les rayons des ions figurent aussi dans le terme provenant des forces interioniques. Pour en déduire a , un calcul compliqué devient nécessaire. En négligeant les forces interioniques, *McAulay* a obtenu l'expression (17).

Bjerrum et *Larsson*²⁾ trouvent pour l'exposant de partage („Verteilungsexponent“)

$$P_e = \log \frac{c_1}{c_2} = \frac{z^2 \varepsilon^2}{2 \tau kT} \left(\frac{1}{\nu_2} - \frac{1}{\nu_1} \right) \log e \quad (19)$$

en opérant avec les coefficients de partage des ions dans les deux dissolvants et en négligeant les forces interioniques.

L'équation (17) conduit aux conclusions suivantes:

1° Influence de la constante diélectrique.

Si $D_2 < D_1$, nous avons $\log \frac{c_1}{c_2} > 0$, donc $c_1 > c_2$. La solubilité d'un électrolyte fort diminue quand la constante diélectrique du dissolvant s'abaisse.

2° Influence de la charge des ions.

¹⁾ *McAulay*, Über die Theorie der Neutralsalzwirkung. Thèse, Zurich 1926.

²⁾ *Bjerrum* et *Larsson*, Z. physikal. Ch. **127**, 358 (1927).

L'effet produit sur la solubilité par le changement de la constante diélectrique du dissolvant est beaucoup plus fort, quand il s'agit d'un électrolyte bi-bivalent que pour un électrolyte mono-mono-valent. Si on compare les solubilités relatives (c'est-à-dire le rapport $\frac{c_2}{c_1}$) de deux électrolytes ayant le même rayon moyen a , mais dont l'un donne des ions bivalents, l'autre des ions monovalents, on trouve

$$\left(\frac{c_2}{c_1}\right)_{bi-bivalent} = \left(\frac{c_2'}{c_1'}\right)^4_{mono-monovalent} \quad (20)$$

Si p. ex. nous choisissons un mélange d'eau et d'alcool tel que le sel mono-monovalent ait dans ce mélange une solubilité moitié de celle qu'il aurait dans l'eau, nous obtenons pour le sel bi-bivalent une solubilité dans ce même dissolvant égale seulement au $\frac{1}{16}$ de sa solubilité dans l'eau. Il est, en effet, bien connu qu'on peut réduire la solubilité des électrolytes bi-bivalents (type CaSO_4) à une valeur très petite en ajoutant de l'alcool à une solution aqueuse. La solubilité du $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ dans l'alcool à 50% en vol. est 0,005 fois celle dans l'eau¹⁾; la solubilité relative du $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ dans ce dissolvant n'est que 0,003¹⁾.

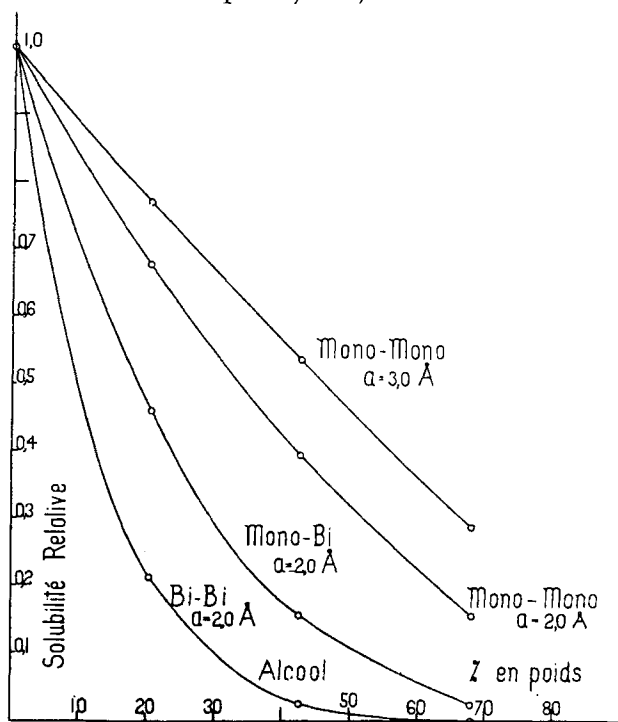


Fig. 1. Solubilité relative calculée d'après la formule (17).

¹⁾ Schiff, Ann. Physik **118**, 362 (1861).

La figure 1 montre l'allure typique des courbes de solubilité relative calculées avec $a = 2 \text{ \AA}$ pour des électrolytes mono-mono-valents, mono-bivalents et bi-bivalents.

3° Influence du rayon des ions.

Pour deux sels du même type, on voit que la solubilité relative $\frac{c_2}{c_1}$ diminue avec le rayon a des ions. (Voir fig. 1 les deux courbes calculées pour $a = 2 \text{ \AA}$ et $a = 3 \text{ \AA}$ dans le cas d'électrolytes mono-mono-valents.) En examinant à ce point de vue le tableau II et la figure 2, on conclut qualitativement

$$a_{\text{KClO}_4} < a_{\text{RbClO}_4} < a_{\text{CsClO}_4}$$

et, puisque la différence des valeurs de a ne peut provenir que des cations:

$$a_{\text{K}^+} < a_{\text{Rb}^+} < a_{\text{Cs}^+}$$

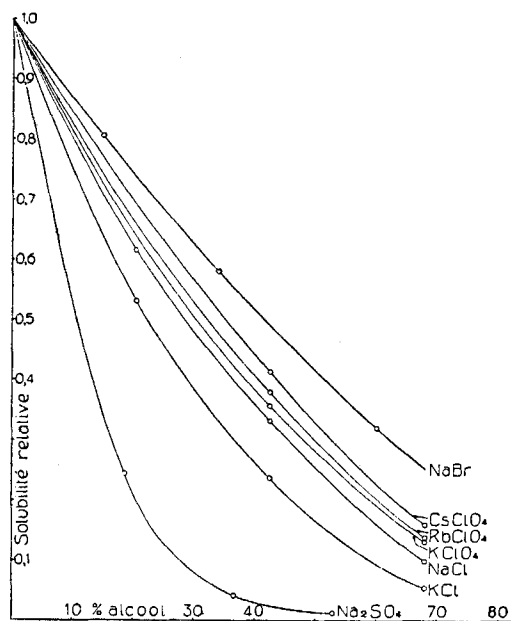


Fig. 2. Solubilité relative déterminée expérimentalement.

Rappelons ici que de nombreux travaux sur la migration des ions ^{1) 2)} ayant pour but de fixer les dimensions des cations alcalins en solution aqueuse, aboutissent à un résultat opposé. Par la suite, on a fait l'hypothèse que les cations étaient hydratés et que les rayons des ions hydratés devaient être classés dans l'ordre

$$a_{\text{K}^+\text{hydraté}} > a_{\text{Rb}^+\text{hydraté}} > a_{\text{Cs}^+\text{hydraté}}$$

Nous sommes donc en contradiction avec cette hypothèse.

Connaissant la solubilité d'un électrolyte dans deux dissolvants et les constantes diélectriques de ces dissolvants, on est à même de

¹⁾ Nernst, Nachr. Gesellsch. Wiss. Göttingen (1900), 68, 70, 86.

²⁾ Riesenfeld et Reinhold, Z. physikal. Ch. **66**, 672 (1909).

calculer, à l'aide des équations (16) ou (17), les rayons moyens des ions. On trouve pour 25°

$$a = \frac{\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1}}{8,126 \cdot 10^5 \cdot \log \frac{c_1}{c_2} + 1,959 \cdot 10^8 \left(\frac{\sqrt{c_2}}{D_2 \sqrt{D_2}} - \frac{\sqrt{c_1}}{D_1 \sqrt{D_1}} \right)} \quad (21)$$

ou, en négligeant les forces interioniques,

$$a' = \frac{\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1}}{8,126 \cdot 10^5 \cdot \log \frac{c_1}{c_2}} \quad (22)$$

Dans le tableau III, nous donnons les valeurs trouvées pour les perchlorates alcalins, à l'aide des équations (22) (colonne III) et (21) (colonne IV).

Tableau III.

Valeurs de a en Å pour les perchlorates alcalins, calculées à partir des solubilités dans des mélanges d'eau et d'alcool.

I	II A partir de la solubilité dans	III Formule (22) $a' =$	IV Formule (21) $a =$
KClO ₄	l'eau et l'alcool à 42,5%	1,80	1,74
	l'eau et l'alcool à 67,9%	1,84	1,82
	l'alcool à 42,5% et à 67,9%	1,89	1,92
RbClO ₄	l'eau et l'alcool à 42,5%	1,91	1,85
	l'eau et l'alcool à 67,9%	1,89	1,87
	l'alcool à 42,5% et à 67,9%	1,87	1,90
CsClO ₄	l'eau et l'alcool à 42,5%	2,10	1,99
	l'eau et l'alcool à 67,9%	2,04	2,00
	l'alcool à 42,5% et à 67,9%	1,98	1,99

(Nous avons calculé ces résultats avec les constantes diélectriques des mélanges d'eau et d'alcool qu'on trouve par interpolation des valeurs de *Nernst*¹⁾ pour la température de 20°, soit $D_{H_2O} = 80,0$, $D_{alcool \text{ à } 42,5\%} = 52,5$, $D_{alcool \text{ à } 67,9\%} = 39,0$.)

On constate dans les deux colonnes une concordance très satisfaisante des valeurs de a pour les trois sels. Ce fait prouve que les différents mélanges d'eau et d'alcool renferment des particules identiques, c'est-à-dire que, si l'on veut admettre une solvation des ions, il faut aussi admettre qu'elle est la même dans toutes les solutions.

Les deux équations (21) et (22) donnent d'ailleurs des résultats sensiblement égaux; ceci nous montre encore que les forces interioniques peuvent être négligées pour les concentrations de sels mono-monovalents telles que nous les rencontrons pour les perchlorates alcalins.

¹⁾ *Nernst*, Z. physikal. Ch. **14**, 622 (1894), Wied. Ann. **60**, 600 (1897).

Dans le tableau IV nous indiquons les solubilités des perchlorates alcalins que nous avons obtenues en calculant avec la formule (17) et avec les valeurs les plus probables de a , soit

pour le KClO_4 $a = 1,82 \text{ \AA}$
 pour le RbClO_4 $a = 1,90 \text{ \AA}$
 pour le CsClO_4 $a = 2,06 \text{ \AA}$

Tableau IV.

Solubilité à 25° des perchlorates alcalins en molécules-grammes par 1000 cm³ de dissolvant.

I	II a employé dans le calcul	III Solubilité dans l'eau	IV Solubilité dans l'alcool à 42,5%	V Solubilité dans l'alcool à 67,9%
KClO_4	1,82 Å	calc. — trouv. 0,1486	calc. 0,0536 trouv. 0,0528	calc. 0,0192 trouv. 0,0196
RbClO_4	1,90 Å	calc. — trouv. 0,0688	calc. 0,0259 trouv. 0,0260	calc. 0,00967 trouv. 0,00955
CsClO_4	2,06 Å	calc. — trouv. 0,0848	calc. 0,0344 trouv. 0,0350	calc. 0,0139 trouv. 0,0136

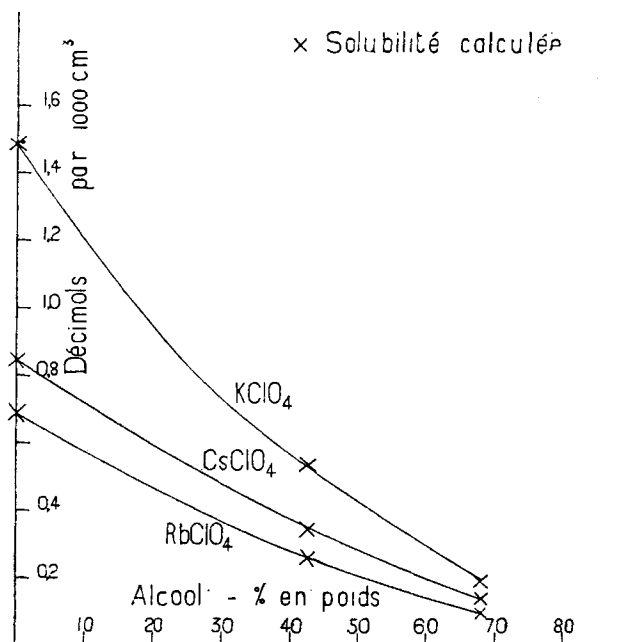


Fig. 3.

Solubilité des perchlorates alcalins déterminée expérimentalement et calculée d'après la formule (17).

La figure 3 donne les courbes de solubilité expérimentales et, marquées par \times , les solubilités calculées (valeurs du tableau IV). Il y a une grande concordance entre la théorie et l'expérience.

On peut se demander si les dimensions des ions trouvées pour les perchlorates alcalins en dissolution concordent avec celles qu'on rencontre dans les sels cristallisés. En admettant une disposition des ions dans les cristaux des perchlorates analogue à celle du chlorure de potassium (cube à faces centrées), nous obtenons, pour le rayon moyen d'un ion, l'expression

$$a^* = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{\text{Volume moléculaire}}{2N}} \quad (23)$$

Ces valeurs sont réunies dans la colonne IV du tableau V. Dans la colonne V de ce tableau nous avons calculé les rayons moyens (a^{**}) des ions dans les cristaux dans le cas théorique d'une structure tétraédrique des constituants. On voit facilement que cet arrangement doit donner la plus grande valeur possible pour le rayon moyen des ions dans le sel cristallisé.

Tableau V.

Valeurs de a en Å calculées à partir du volume moléculaire et de la solubilité.

I	II Densité du sel à 20°	III Volume moléculaire du sel	IV Structure cubique $a^* =$	V Structure tétraédrique $a^{**} =$	VI Solubilité $a' =$
KClO ₄	2,52	55,0	1,78	1,99	1,82
RbClO ₄	2,9	63,8	1,87	2,09	1,90
CsClO ₄	3,327	69,8	1,93	2,16	2,06

La comparaison des colonnes IV, V et VI montre que la valeur de a déduite de la solubilité concorde remarquablement bien avec celles qui sont tirées des volumes moléculaires, ce qui amène à la conclusion que les ions K⁺, Rb⁺, Cs⁺ et ClO₄⁻ ont la même grandeur en solution que dans les sels cristallisés. Cela signifie que *ces ions ne sont pas solvatés (hydratés) en solution*.

Il résulte de ces considérations que la composition du dissolvant au voisinage immédiat des ions est égale à celle des autres parties du dissolvant. Une séparation partielle des constituants du dissolvant, qui pourrait provenir d'une combinaison des ions avec un certain nombre de molécules d'eau fournies par le dissolvant, est exclue. Si l'on voulait quand même maintenir l'hypothèse de la formation d'ions solvatés, il faudrait dès lors admettre que la composition de la couche de solvation est celle du dissolvant employé, c'est-à-dire que cette couche renferme non seulement des molécules d'eau mais aussi des molécules d'alcool.

Il nous a paru intéressant d'étudier à ce point de vue d'autres sels encore, notamment des sels de sodium. En ce qui concerne la solubilité des sels, on sait en effet que le cation Na^+ se comporte tout autrement que les cations K^+ , Rb^+ et Cs^+ . Nous avons déterminé la solubilité à 25° , dans des mélanges d'eau et d'alcool, des substances suivantes:

KCl
 NaCl
 $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
 Acide picrique

Le mode opératoire de nos déterminations a été exposé en détail dans la thèse de doctorat de l'un de nous¹⁾. Nous nous bornons à le décrire très sommairement.

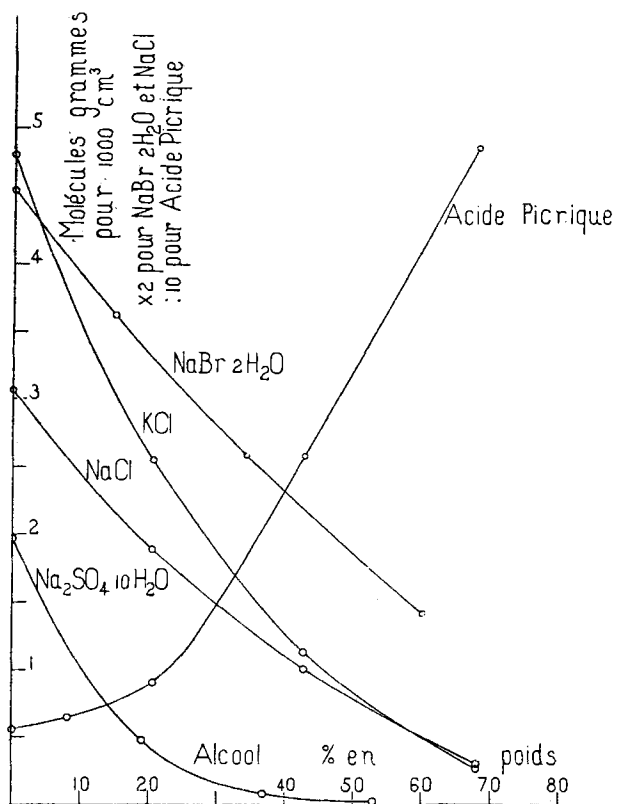


Fig. 4.

Solubilité de quelques électrolytes dans des mélanges d'eau et d'alcool.

¹⁾ Jordan, Contribution à l'Etude des forces de dissolution. Thèse, Strasbourg 1931.

Dans un thermostat réglé à 25°,00, des tubes scellés, contenant chacun le sel soigneusement purifié et le dissolvant, ont été fixés dans un appareil à agiter. Après agitation de plusieurs heures, nous avons prélevé une partie de la solution saturée au moyen d'une pipette spéciale. Après avoir pesé la pipette remplie, la quantité de sel dissous a été déterminée par évaporation à sec de la solution prélevée. Dans le cas de l'acide picrique, nous avons trouvé la quantité de substance dissoute par titrage à la potasse. Chaque valeur du tableau VI et de la figure 4 représente la moyenne de plusieurs déterminations.

Tableaux VI.

Solubilité de quelques électrolytes dans des mélanges d'eau et d'alcool à 25°,00.

I	II % Alcool du dissolvant employé	III % Alcool du dissol- vant après saturation	IV gr. Sel anhydre pour 100 gr. de dissolvant	V gr. Sel anhydre pour 100 gr. de solution	VI gr. Sel anhydre pour 100 cm ³ de solution	VII Molécules-gr. pour . 1000 cm ³ de dissolvant
KCl	0	0	(35,86) ¹⁾	(26,40)	(35,76)	(4,80)
	20,4	20,4	19,70	16,46	19,03	2,552
	42,5	42,5	9,162	8,393	8,488	1,138
	67,9	67,9	2,278	2,227	1,978	0,2653
NaCl	0	0	(35,92) ¹⁾	(26,43)	(35,82)	(6,127)
	20,4	20,4	22,86	18,61	22,08	3,776
	42,5	42,5	12,84	11,38	11,89	2,035
	67,9	67,9	4,074	3,915	3,539	0,6053
NaBr · 2 H ₂ O	0	0	(93,55) ¹⁾	(48,32)	(93,45)	(9,08)
	20,4	14,9	77,26	43,59	75,21	7,308
	42,5	34,0	57,43	36,48	54,18	5,264
	67,9	59,9	33,75	25,24	29,95	2,910
Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O	0	0	(27,85) ¹⁾	(21,78)	(27,77)	(1,96)
	20,4	18,6	7,017	6,557	6,795	0,4783
	37,3	36,7	1,254	1,239	1,177	0,0828
	—	52,9	0,390	0,388	0,352	0,0248
Acide picrique	0	0	1,268	1,252	1,264	0,0552
	8,05	8,05	1,502	1,480	1,477	0,0645
	20,4	20,4	2,147	2,102	2,074	0,0905
	42,5	42,5	6,377	5,995	5,908	0,2579
	67,9	67,9	12,82	11,36	11,14	0,4862

Nous nous sommes rendus compte que les deux sels hydratés NaBr · 2 H₂O et Na₂SO₄ · 10 H₂O ne subissent aucune déshydratation par les mélanges d'eau et d'alcool avec lesquels nous avons opéré.

Dans le système eau—alcool—NaBr, il y a équilibre, à 25°, entre la solution et les deux phases solides NaBr et NaBr · 2 H₂O lorsque le dissolvant contient 87,4 % alcool.

¹⁾ International Critical Tables.

Les deux solides $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ et Na_2SO_4 sont, à 25° , en équilibre avec une solution de Na_2SO_4 dans l'alcool à 52,9 %.

D'autre part, nous avons dû tenir compte du fait que la composition du dissolvant change lorsqu'on y dissout un sel hydraté. La quantité d'eau de cristallisation provenant du sel dissous s'ajoute au dissolvant et diminue son pourcentage d'alcool. Dans la colonne III du tableau VI on trouve la composition du dissolvant corrigée pour les dissolutions de $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

Nous donnons dans le tableau suivant et sous forme de courbes (figure 2) les solubilités relatives correspondant aux résultats du tableau VI.

Tableau VII.

Solubilités relatives de quelques électrolytes dans des mélanges d'eau et d'alcool à $25^\circ,00$.

I % Alcool du dissolvant	II KCl	III NaCl	IV $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	V $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	VI Acide picrique
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
8,05					1,169
14,9			0,8048		
18,6				0,2440	
20,4	0,5316	0,6163			1,641
34,0			0,5797		
36,7				0,0421	
42,5	0,2372	0,3321			4,674
52,9				0,0126	
59,9			0,3204		
67,9	0,0553	0,0988			8,808

On voit tout d'abord, en comparant les courbes de solubilité relative de KCl et de KClO_4 (fig. 2) que la diminution de la solubilité relative due à l'augmentation de la teneur en alcool est plus forte pour le KCl que pour le KClO_4 . En reprenant les considérations théoriques exposées ci-haut (p. 44), nous pouvons conclure que le rayon moyen des ions est plus petit pour le KCl que pour le KClO_4 . On en déduit que l'anion Cl' est plus petit que l'anion ClO_4' . Ce résultat était à prévoir, si l'on ne veut pas admettre l'existence d'une zone d'hydratation autour de l'anion Cl' .

En appliquant les formules (21) et (22) pour le calcul du rayon moyen des ions K' et Cl' d'après la solubilité du chlorure de potassium dans l'alcool dilué, on trouve les valeurs indiquées dans le tableau VIII.

Nous avons omis les valeurs de a calculées pour deux points voisins de la courbe, étant donné que de petites erreurs dans la détermination des solubilités et des constantes diélectriques entraîneraient, pour ces cas, des erreurs beaucoup plus fortes dans les valeurs de a .

Tableau VIII.

Valeurs de a en Å pour le KCl, calculées de la solubilité.

I A partir de la solubilité dans	II Formule (22) $a' =$	III Formule (21) $a =$
l'eau et l'alcool à 42,5%	1,29	1,43
l'eau et l'alcool à 67,9%	1,29	1,56
l'alcool à 20,4% et à 67,9% . . .	1,30	1,65

Dans les deux colonnes on trouve une concordance suffisante pour le rayon moyen. Nous remarquons toutefois une différence sensible entre les valeurs moyennes calculées suivant les deux formules. Cela résulte du fait que les concentrations des solutions de KCl sont tellement élevées que les forces interioniques ne peuvent plus être négligées. La formule (21) donne par conséquent de meilleures valeurs.

A partir du volume moléculaire du KCl cristallisé, on trouve $a^* = 1,57$ Å, ce qui concorde bien avec le rayon moyen calculé suivant (21). Nous en concluons de nouveau que ni le cation K^+ , ni l'anion Cl^- ne sont solvatés dans ces solutions.

La comparaison des courbes de solubilité relative (fig. 2) montre que la courbe du NaCl est moins inclinée que celle du KCl, ce qui signifie que le rayon moyen des ions est plus grand pour le NaCl que pour le KCl et que, l'anion étant le même:

$$a_{Na^+} > a_{K^+}$$

Ce résultat est l'inverse de ce qu'on pourrait prévoir d'après le système périodique.

Le calcul de a d'après nos formules (21) et (22) confirme cette constatation qualitative.

Tableau IX.

Valeurs de a en Å pour le NaCl, calculées de la solubilité.

I A partir de la solubilité dans	II Formule (22) $a' =$	III Formule (21) $a =$
l'eau et l'alcool à 42,5%	1,68	1,47
l'eau et l'alcool à 67,9%	1,61	1,72
l'alcool à 20,4% et à 67,9% . . .	1,61	1,87

A cause de la forte solubilité du NaCl (0,7-n. à 6-n.), seule la formule (21) peut donner de bonnes valeurs pour a . On doit attribuer la concordance entre les valeurs de la colonne II à une compensation de plusieurs effets.

Le volume moléculaire du NaCl cristallisé conduit à un rayo moyen des ions de $a^* = 1,41 \text{ \AA}$, donc à une valeur nettement plu petite que celles obtenues à partir de la solubilité. Ces dernière diffèrent d'ailleurs considérablement entre elles.

De toutes ces constatations il résulte que le cation Na^+ est solvat (hydraté). C'est là l'explication du fait que le cation Na^+ se comporte au point de vue analytique tout autrement que le cations K^+ , Rb^+ et Cs^+ .

La courbe de solubilité du bromure de sodium est analogue aux courbes des sels anhydres que nous venons d'examiner. Il semble donc que la présence d'eau dans le sel cristallisé soit sans importance quant à l'allure de la courbe. L'anion Br^- devant être plus grand que l'anion Cl^- d'après le système périodique, on doit prévoir pour le NaBr une courbe de solubilité relative plus aplatie que pour le NaCl, ce que confirme l'expérience.

Pour le sulfate de sodium décahydraté nous avons obtenu une courbe qui a l'allure caractéristique des courbes de solubilité des sels mono-bivalents. Ceci montre que la présence de 10 molécules d'eau dans le sel cristallisé semble être sans influence sur la solubilité relative.

La courbe de solubilité de l'acide picrique a une allure toute différente de celle des électrolytes forts. La solubilité augmente avec la teneur en alcool du dissolvant. Il est certain qu'elle est due, au moins partiellement, au caractère organique de l'acide picrique. Nous avons ici un cas où la solubilité d'une substance dans un dissolvant ne dépend pas essentiellement des effets produits par les charges électriques que nous avons étudiés plus haut.

Pour trouver une expression pour la solubilité, il faut ici introduire encore d'autres forces de dissolution dont nous ignorons actuellement la nature. Il va sans dire que ces forces de dissolution, qui ne proviennent pas du champs électrique créé par la charge des ions, agissent également dans la dissolution des électrolytes forts tels que les perchlorates alcalins; mais, comme l'ont montré nos calculs, elles semblent ici jouer un rôle tellement subordonné qu'elles peuvent être négligées à côté des forces électrostatiques. Il importe d'ailleurs d'ajouter que, même dans nos exemples, l'énergie de dissolution non électrique pourrait atteindre des valeurs notables et non négligeables. Pour obtenir les résultats que nous venons de discuter, il suffit que l'énergie de dissolution non électrique soit la même pour les deux dissolvants; elle ne doit pas nécessairement être nulle.

Un essai très intéressant a été fait par Bjerrum et Józefowicz¹⁾; celui d'introduire, pour le calcul de la solubilité des électrolytes et à côté de l'énergie électrostatique, l'énergie de dissolution non

¹⁾ Bjerrum et Józefowicz, Z. physikal. Ch. 159, 194 (1932).

électrique. En prenant comme base une étude de *Bjerrum* et *Larsson*¹⁾ sur les coefficients de partage des ions, les auteurs s'occupent de la solubilité des halogénures de tétraéthylammonium dans différents dissolvants et admettent que l'énergie de dissolution non électrique (c'est-à-dire l'énergie de dissolution des ions déchargés) peut être déduite des solubilités des gaz rares (pour les anions déchargés) et du tétraéthylsilane (pour le cation tétraéthylammonium déchargé). En outre, ils opèrent avec l'énergie du réseau qu'ils calculent d'après *Born* et *Emersleben*²⁾.

Etant donné qu'il s'agit là d'une mise en jeu d'un grand nombre de facteurs qui ne sont pas exactement connus, il n'est pas douteux que les valeurs de a résultant de ces calculs ne soient très incertaines.

En revisant les résultats acquis dans notre étude, il nous paraît important de souligner les points suivants:

1° Il a été montré que la solubilité de quelques électrolytes forts dans des mélanges d'eau et d'alcool peut être calculée à partir de leur solubilité dans l'eau à l'aide d'une formule qui ne tient compte que de forces de dissolution électrostatiques. Dans cette formule les charges et les rayons des ions et la constante diélectrique du dissolvant interviennent seuls.

2° Il a été trouvé que les ions K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- et ClO_4^- occupent le même volume en solution que dans les sels cristallisés, ce qui nous a conduit à la conclusion que la composition du dissolvant est constante dans toute la solution, même au voisinage immédiat des ions. Il n'y a donc aucun enrichissement d'eau ou d'alcool autour des ions; ces ions ne sont pas solvatés (hydratés).

3° L'allure anormale de la courbe de solubilité du chlorure de sodium est expliquée en admettant une hydratation du cation Na^+ . Cette hydratation explique la grande différence qui existe au point de vue de la solubilité entre les sels de sodium et les sels des métaux alcalins potassium, rubidium et césium.

Nous avons eu la bonne fortune de pouvoir nous entretenir, à plusieurs reprises, avec Monsieur *W. D. Treadwell*, Professeur à l'Ecole Polytechnique fédérale à Zurich, sur les questions qui font l'objet du présent mémoire. Que *M. Treadwell* veuille trouver ici nos remerciements pour l'intérêt avec lequel il a suivi notre étude.

Mulhouse, Ecole supérieure de Chimie.

¹⁾ *Bjerrum* et *Larsson*, *Z. physikal. Ch.* **127**, 358 (1927).

²⁾ *Born*, *Z. Physik* **7**, 124 (1921); *Emersleben*, *Physikal. Z.* **24**, 73, 97 (1923).

Über das Molekulargewicht, die Viskosität und Leitfähigkeit von hydratischer Kieselsäure

von W. D. Treadwell und W. König.

(13. XII. 32.)

Zu den auffälligsten Eigenschaften einer Lösung von hydratischer Kieselsäure gehört ihre Neigung zu langsamer Polymerisation und die damit im Zusammenhang stehende Zunahme ihrer Viskosität. Bekanntlich ist eine mässig konzentrierte Lösung von monomolekularer Kieselsäure nicht beständig. Schon im Verlaufe von wenigen Stunden steigt ihr Molekulargewicht wohl auf das 6- bis 12-fache, wobei sich die Viskosität der Lösung zunächst nur wenig erhöht. Erst nach einer oft längeren Inkubationszeit (die durch Spuren von Alkalisilicat und auch von Fremdsalz sehr verkürzt wird) beginnt die Viskosität der Lösung zuzunehmen und führt dann schliesslich in einem sehr rapiden Anstieg bis zur Gelatinierung. So gelatiniert z. B. eine 0,5-m. Lösung von Kieselsäure innerhalb einer Stunde, wenn sie noch Spuren von Alkalisilicat enthält. In einer alkalifreien Kieselsäurelösung von derselben Konzentration erstreckt sich die langsame Viskositätszunahme über mehrere Tage, endigt dann aber auch wieder mit einem raschen Anstieg. Diesem Steilanstieg der Viskosität entspricht nun offenbar auch eine besondere Phase des Polymerisationsvorganges. Der Umstand, dass bei der Gelatinierung der Kieselsäure weder eine merkliche Wärmetönung noch eine sprunghafte Änderung der elektrischen Leitfähigkeit auftritt¹⁾, stützt die Annahme, dass die Gelatinierung der Kieselsäure im wesentlichen auf den Einschluss von Lösung durch die gebildeten Micellen zurückzuführen ist.

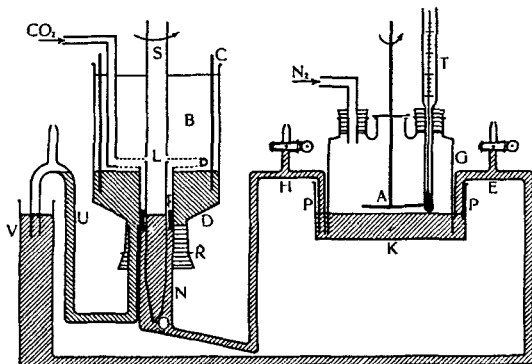
Wieweit hierbei die chemische Polymerisation der Kieselsäure dem charakteristischen Vorgang der raschen Gelatinierung vorausgeht, scheint noch nicht genauer untersucht worden zu sein. Wir haben daher versucht, die zeitliche Änderung des Molekulargewichtes und der Viskosität einer Kieselsäurelösung mit möglichst rasch und genau arbeitenden Methoden zu verfolgen.

1. Darstellung der Kieselsäurelösung.

Zur Darstellung der Kieselsäurelösung wurde die elektrolytische Zersetzung von reiner Natriumsilicatlösung mit einer fliessenden Quecksilberkathode und einer rotierenden Platinanode gewählt, weil auf diese Weise am leichtesten eine Kieselsäurelösung von genau

¹⁾ W. D. Treadwell und W. Wieland, *Helv.* **13**, 856 (1930).

vorgeschriebener Konzentration hergestellt werden kann. Die Versuchsanordnung von *Treadwell* und *Wieland*¹⁾ wurde hierbei wesentlich verbessert, dadurch, dass für eine raschere Zirkulation des Quecksilbers und eine sehr wirksame Zersetzung des Amalgams gesorgt wurde. Aus Figur 1 ist die Versuchsanordnung ohne weiteres zu ersehen²⁾.



Figur 1.

Den raschen Umlauf des Quecksilbers bewirkt eine einfache Zentrifugalpumpe, die aus dem 1 cm weiten Glasrohr *S* besteht, welches mit 3000—3500 Touren rotiert. Dadurch wird das amalgamhaltige Quecksilber bei *O* angesaugt und durch die Löcher *L* in Form von feinen Tröpfchen durch die Zersetzungsflüssigkeit *B* gegen die zylindrische Platinfolie *C* von 7 cm Durchmesser und 10 cm Höhe geschleudert. Auf diese Weise wird eine sehr rasche Zersetzung des Amalgams bewirkt, so dass im Elektrolyseur nur eine geringe Amalgamkonzentration entstehen kann.

Um zu verhindern, dass das zirkulierende Quecksilber Spuren von Zersetzungsflüssigkeit aus dem Regenerator *R* nach dem Elektrolyseur verschleppe, waren in die Rückleitung des Quecksilbers 3 Flüssigkeitsfallen nach dem Prinzip der bekannten Gasfallen eingebaut, von denen eine bei *U* *V* schematisch dargestellt ist.

Anfänglich beschickten wir den Zersetzer mit verdünnter Schwefelsäure. Um aber ganz sicher zu sein, dass bei der Zersetzung keine Spur von Säure in den Elektrolyseur verschleppt werden kann, wurde bei den endgültigen Versuchen die Zersetzung mit gesättigter Kohlendioxidlösung vorgenommen, welche dauernd abgesaugt und durch frische Lösung ersetzt wurde.

2. Molekulargewichtsbestimmung.

Bei der *Beckmann*'schen Gefrierpunktsbestimmung, wird bekanntlich die Eisphase durch Impfung der unterkühlten Lösung erzeugt. In Gegenwart von Kolloiden ist die Eisbildung merklich gehemmt und entsprechend auch die Einstellung des Temperaturgleichgewichtes. In stark verdünnten kolloiden Lösungen wird daher die *Beckmann*'sche Gefrierpunktsbestimmung sehr unsicher.

Wir haben nun versucht, die Gefrierpunktsdepression in der Weise zu bestimmen, dass in die auf 0° gekühlte Lösung eine passende

¹⁾ Helv. 13, 842 (1930).

²⁾ Einzelheiten über die Apparatur vgl. W. König, Diss. Nr. 713, Zürich (1932).

Menge feinst verteilten Eises von genau derselben Temperatur eingetragen wurde. Die Lösung reagiert unter diesen Umständen sehr rasch mit dem Eis und kühlt sich innerhalb von 1 Minute auf die Gleichgewichtstemperatur ab.

Die Abkühlung der Lösung, welche durch partielle Schmelzung des Eises zustande kommt, bedingt eine entsprechende Verdünnung, welche aber bei mässigen Depressionen so klein bleibt, dass sie bei den Molekulargewichtsbestimmungen gewöhnlich vernachlässigt werden kann. Eine Korrektur dafür wäre auch leicht anzubringen.

Bezeichnet V das Volumen des Wassers in cm^3 , x_0 das anfängliche Gewicht des Eises in g, x das Gewicht des geschmolzenen Eises, Δt die entsprechende Gefrierpunktsdepression, so folgt mit Benützung von 79 cal für die Schmelzwärme und 0,5 cal für die spezifische Wärme des Eises:

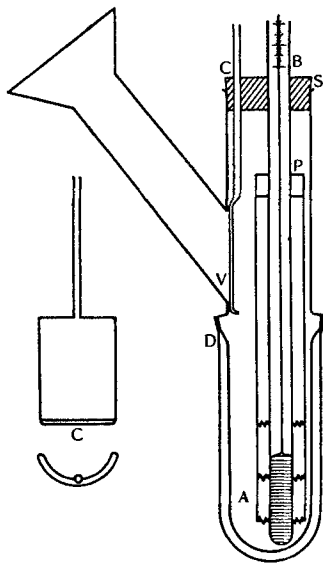
$$x = \frac{\left(V + \frac{x_0}{2}\right) \Delta t}{79 + \frac{\Delta t}{2}} \sim \frac{\left(V + \frac{x_0}{2}\right) \Delta t}{79}$$

Mit 25 cm^3 Lösung und 1 g Eis würde z. B. bei einer Depression von 0,25° die Konzentration der Lösung durch die Schmelzung des Eises um

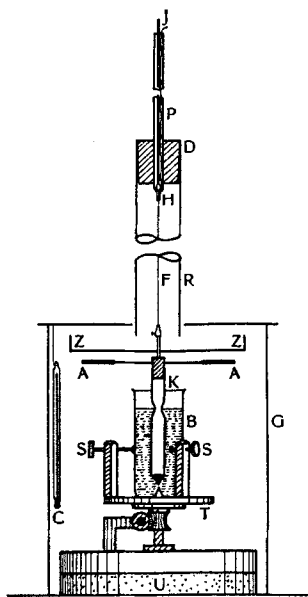
$$\frac{(25 + 0,5) \cdot 0,25}{79} \cdot \frac{1000}{25} = 3 \text{ Promille}$$

vermindert werden. Wir haben daher bei unsern Molekulargewichtsbestimmungen der Kieselsäure von dieser Korrektur abgesehen.

Zur Ausführung der Bestimmung benützten wir ein doppelwandiges, ca. 3 cm weites Reagenzglas mit einem steil aufwärts gerichteten seitlichen Ansatz zur Einfüllung des Eispulvers, wie aus Figur 2 zu ersehen ist.



Figur 2.



Figur 3.

Das Reagenzglas wurde zunächst mit 25 cm³ der zu prüfenden Lösung beschickt und ohne den Luftmantel in einem Quecksilbernafp auf 0° vorgekühlt. Der ebenfalls auf 0° vorgekühlte Luftmantel wurde nun rasch aufgesetzt und hierauf der ganze Apparat bis zum obern Stopfen *S*, der das *Beckmann*-Thermometer trägt, in einen geräumigen Topf getaucht, welcher mit einer Mischung von reinem Eis und destilliertem Wasser beschickt war. Den vollständigen Temperatenausgleich bewirkte der Platinrührer *P*, der an einem dünnen Faden 1—2 mal pro Sekunde mit einem Exzenter auf und ab bewegt wurde.

Im Verlauf von höchstens 30 Minuten stellte sich das *Beckmann*-Thermometer innerhalb von 0,002° genau auf den Nullwert ein. Während dieser Zeit wurde der seitliche Stutzen mit 0,5 g feinst gepulvertem Eis beschickt, das zuvor in dem grossen Behälter möglichst genau auf 0° gebracht worden war. Beim Hochziehen des Glasschiebers *C* soll das Eis vollständig in den Apparat hinuntergleiten, ohne auf dem Rührer liegen zu bleiben. Vom Moment der Eiszugabe an wird die Temperatur mindestens in Abständen von einer Minute abgelesen.

Anfänglich stellten wir das fein verteilte Eis durch Einblasen von feuchter Luft in ein mit Äther-Kohlendioxyd gekühltes Gefäss her. Auf diese Weise wird ein sehr lockerer Schnee erhalten, der indessen etliche Zeit zur Temperierung auf 0° benötigt. Die Manipulierung des Schnees muss sehr vorsichtig mit dem Spatel erfolgen, damit ein vorzeitiges Zusammenballen vermieden wird. Spätere Versuche zeigten, dass man auch mit feinschabtem Eis befriedigende Resultate erhalten kann.

Die Geschwindigkeit mit der das Eis von der Lösung geschmolzen wird, hängt von der Schnelligkeit ab, mit welcher die Ionen und Neutralteilchen der Lösung an die Oberfläche der Eiskristalle gelangen. Bei lebhafter Rührung einer Elektrolytlösung geht dieser Vorgang sehr rasch von statten. Der Temperaturabfall kommt hierbei schon nach 1—2 Minuten zum Stillstand.

Wesentlich flacher verläuft dagegen der Temperaturabfall, wenn die Lösung kolloide Teilchen enthält, welche merkliche Mengen des Elektrolyten eingeschlossen enthalten. In diesem Fall dauert es gewöhnlich mehrere Minuten, bis sich das thermische Gleichgewicht eingestellt hat. Der Temperaturabfall zeigt unter diesen Umständen einen charakteristischen flachen Auslauf, der umso grösser ist, je grösser der Bruchteil des von den Micellen eingeschlossenen Elektrolyten ist. Unsere Gefrierpunktmethode stellt daher ein recht empfindliches Verfahren dar zum Nachweis von Kolloidteilchen mit Elektrolyteinschlüssen. Um die Temperaturkurven verschiedener Lösungen vergleichen zu können, müssen sie natürlich mit derselben Eismenge ausgeführt werden.

3. Viskositätsbestimmung.

Zur Bestimmung der Viskosität von Lösungen, welche Teilchen enthalten, die sich rasch ändern unter Bildung von Anhäufungen oder Netzwerken mit Einschlüssen des Lösungsmittels, eignet sich das *Ostwald*'sche Kapillarviskosimeter nicht¹⁾ (weitgehende Abweichung von der *Poiseuille*-Strömung, elastische Effekte). In der Nähe des

¹⁾ Vgl. z. B. R. W. Hess, Koll. Z. **154**, 154 (1912); M. Reiner, *ibid.* **39**, 80 (1926): **50**, 199 (1929); H. Freundlich, Z. physik. Ch. **108**, 167 (1927).

Gelatinierungspunktes einer Lösung arbeitet die Methode auch zu langsam und weist nicht den erwünschten Messbereich auf.

Solche rasch veränderliche Lösungen werden wohl am zweckmässigsten in der Weise gemessen, dass man einen geeigneten Tauchkörper in die Flüssigkeit hängt und den Grad seiner Mitführung bei einer möglichst langsamen, stetigen Bewegung der Flüssigkeit bestimmt, eine Versuchsanordnung, die wohl zuerst von *Couette*¹⁾ verwendet worden ist.

Sehr gute Dienste leistete uns die in Fig. 3 dargestellte Anordnung, bei welcher sich die zu prüfende Lösung in einem langsam rotierenden Becherglas befindet, welches mit Hilfe von 3 Stellschrauben genau zentriert werden kann. An einem in der Länge regulierbaren Torsionsfaden hängt ein cylindrischer Tauchkörper aus Glas in die rotierende Lösung. Der Winkel, um welchen der Tauchkörper aus seiner Gleichgewichtslage heraus gedreht wird, kann direkt als Mass für die Viskosität der Lösung dienen. Die Rotationsgeschwindigkeit des Becherglases ist dabei so klein als möglich zu wählen.

Anfänglich massen wir die Torsionswinkel mit Spiegel und Skala, fanden es dann aber bequemer, mittels eines Zeigers direkt an einer Kreisteilung abzulesen. Der Messbereich des Instrumentes konnte durch Änderung der Rotationsgeschwindigkeit des Becherglases, bequemer aber durch Veränderung des Torsionsfadens reguliert werden. Von der grössten Wichtigkeit ist natürlich eine genau konstante Tourenzahl des Becherglases. Nach zahlreichen Vorversuchen kamen wir dazu, den Antrieb mit einem kräftigen, am Lichtnetz laufenden Synchronmotor zu bewerkstelligen, dem ein besonders sorgfältig gearbeitetes Schneckengetriebe vorgelegt war.

Unser Instrument zeigte die Relativänderung der Viskosität von Rohrzuckerlösungen mit der Konzentration gut übereinstimmend mit den Daten von *Bingham* und *Jackson*²⁾. Wenn wir vollständige Übereinstimmung mit den höchsten Werten zugrunde legten, mussten die Angaben unseres Instrumentes für die verdünntesten Zuckerlösungen und reines Wasser um geringfügige Beträge korrigiert werden. Unsere Beobachtungen waren hier etwas zu hoch. Vgl. die Korrekturen in Tab. 2.

4. *Ergebnisse der Molekulargewichts- und Viskositätsbestimmungen.*

Die Kieselsäurelösungen zu den Molekulargewichtsbestimmungen wurden durch Elektrolyse von reiner 0,5-m. Na_2SiO_3 -Lösung mit der Quecksilberkathode hergestellt. Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, kann so das Alkali praktisch vollständig aus der Lösung entfernt werden. Die Acidität der zurückbleibenden Kieselsäure stieg dabei von $p_H = 12,4$ bis zu einem Grenzwert von $p_H = 3,4-3,2$. Die

¹⁾ Ann. chim. et phys. [6] **21**, 433 (1890).

²⁾ Scient. Pap. Bur. Standards Nr. 298 (1917).

vollständige Entfernung des Alkalis benötigte eine Elektrolysendauer von ca. 5 Stunden, wobei die Stromstärke von 4 Amp. allmählich auf 0,04 Amp. zurückging. Auch vollständig entsalzte Lösungen waren am Schluss der Elektrolyse wasserhell und zeigten anfänglich eine gegen Wasser kaum erhöhte Viskosität.

In einer Operation konnten so leicht Proben von 150 cm³ hergestellt werden. Zu den Molekulargewichtsbestimmungen wurden je 25 cm³ verwendet. Untersucht wurden Lösungen von verschiedenem Grad der Entsalzung. Die praktisch vollständig entsalzten Lösungen Nr. 1 und Nr. 2 der Tabelle 1 konnten über 86 resp. 22 Stunden beobachtet werden.

Mit steigendem Silicatgehalt der Lösung verkürzt sich die Zeit bis zu ihrer Gelatinierung sehr beträchtlich und erreicht bei $p_H = 5,8$ ein deutliches Minimum. Bei dieser Acidität ist die 0,5-m. Kieselsäurelösung in Bezug auf Na_2SiO_3 $4,3 \cdot 10^{-4}$ molar. In dem Aciditätsbereich von $p_H = 4,8$ bis 6,34 erfolgt die Gelatinierung immer noch so rasch, dass mit den erhaltenen Lösungen jeweils nur eine Gefrierpunktsbestimmung ausgeführt werden konnte. Erst von $p_H = 7$ an waren die Kieselsäurelösungen wieder so lange beständig, dass ihre Gefrierpunkte wieder zeitlich verfolgt werden konnten. Diese alkalischen Lösungen enthalten noch merkliche Mengen von Alkalisilicat. Wir haben daher von der beobachteten Gefrierpunktsdepression jeweils den dem Salzgehalt zukommenden Anteil abgezogen unter Benützung von Gefrierpunktsdaten aus den Tabellen von *Landolt-Börnstein*. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse unserer Messungen zusammengestellt.

In den Lösungen der reinen Kieselsäure (Nr. 1 und Nr. 2) schreitet die kryoskopisch gemessene Polymerisation erst rasch, dann langsamer werdend, fort und strebt nach ca. 110 Stunden einem Grenzwert des Molekulargewichtes im Bereich von 1500 zu.

In diesem Polymerisationsbereich stieg die Viskosität der Lösung Nr. 1 höchstens um einige Prozente an. Da es unsere Absicht war, vor allem die Viskositätsänderung bei der Gelatinierung zu erfassen, war unser Viskosimeter nicht so empfindlich eingestellt, dass der Anstieg der Viskosität bis zum Molekulargewicht 1500 bereits genau angezeigt wurde. Von der 110. Stunde an begann die Viskosität von Lösung Nr. 1 deutlich langsam anzusteigen und erreichte bereits nach 40 Minuten etwa den 4-fachen Wert (Anstieg von 2 auf 8,5). Von da an schnellte dann der Wert der Viskosität innerhalb von 13 Minuten auf den 76-fachen Wert hinauf (von 8,5 auf 605), wobei die vollständige Gelatinierung der Lösung eintrat. Es ist bemerkenswert, dass der letzten kurzen Phase der Gelatinierung, in welcher weitaus der grösste Teil der Viskositätsänderung erfolgt, ein 508 mal längerer Inkubationsprozess vorausgeht.

Tabelle 1.

Nr.	p _H	g Na ₂ SiO ₃ in 25 cm ³ Lösung	Alter der Probe in Std.	Depression Δt beob.	Ber. Depres- sion für das Na ₂ SiO ₃	Mol.-Gew. der Kieselsäure
1	3,20	0,0000	1	0,350	0,000	159,4
			14	0,133		419,5
			38	0,055		1015,0
			86	0,045		1240,0
2	3,40	0,0032	1	0,300	≪ 0,030	186,0
			5	0,169		330,2
			16	0,085		656,5
			22	0,067		832,8
3	4,84	0,0108	1	0,120	≪ 0,036	465,0
4	6,34	0,0146	1	0,280	0,035	227,75
5	7,00	0,0215	1	0,350	0,050	186,0
			18	0,092		1328,5
6	8,40	0,0390	1	0,475	0,085	143,0
			21	0,107		2536,0
7	9,70	0,1083	1	0,600	0,201	139,8

Weniger weit entsalzte Kieselsäurelösungen derselben Konzentration (0,5-m.), welche eine Acidität von p_H = 5,8 aufwiesen, gelatinierten bereits nach 1 Stunde, wobei die letzte Phase der Gelatinierung etwa doppelt soviel Zeit in Anspruch nahm, wie bei der oben beschriebenen Lösung Nr. 1. Die alkalische Kieselsäurelösung ist also durch eine schnellere Polymerisation, aber eine langsamere Gelatinierung gekennzeichnet.

Das schnell verlaufende Ende des Gelatinierungsvorganges lässt sich in seinem zeitlichen Verlauf recht genau durch die Annahme darstellen, dass die Viskosität der Lösung dadurch erhöht wird, dass die wachsenden Micellen das vorhandene Lösungsmittel in einem proportional mit der Zeit verlaufenden Vorgang einschliessen. Die in den Micellen immobilisierte Lösung geht dabei den Teilchen als Spielraum verloren.

Bezeichnet η_a die Viskosität der Lösung zu Beginn der Gelatinierungsperiode, die wir oberhalb von einer Teilchengrösse von ca. 1500 annehmen, und η_t den Viskositätswert von jenem Anfangspunkt aus, nach t Minuten, so gilt die einfache Beziehung:

$$\eta_t = \frac{\eta_a}{1 - at} \quad \dots \dots \dots 1)$$

wobei a eine für die Gelatinierung charakteristische Konstante darstellt¹⁾. Wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, kann die Gelatinierung

¹⁾ W. D. Treadwell und M. Wieland, *Helv.* **13**, 842 (1930).

von unserer Lösung Nr. 1 durch obige Gleichung gut dargestellt werden. Die Korrektur der niedrigen Viskositätswerte erfolgte auf Grund der Eichung unseres Instruments mit Zuckerlösungen von bekannter Viskosität.

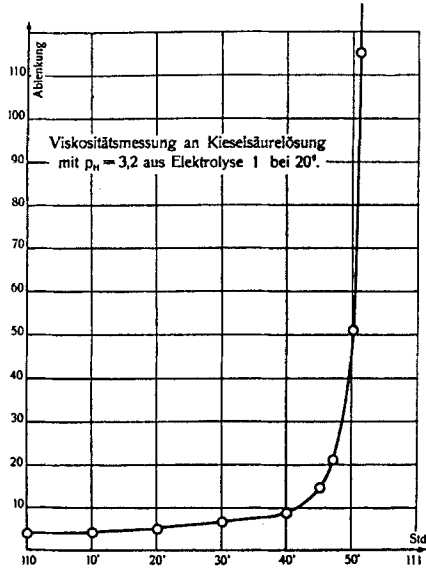
Im Bereich der niedrigsten Viskositäten bis etwa 4,7 hat die Konstante den Wert $a = 0,0186$. In diesem Gebiet geht jedenfalls neben dem Einschluss des Lösungsmittels durch die wachsenden Teilchen auch ihre chemische Polymerisation noch in merklichem Betrage vorstatten, so dass Gleichung 1 noch nicht streng anwendbar ist. Im Gebiete der raschen Gelatinierung aber (Viskositätsbereich von 8,5—605) schwankt unsere Konstante a noch nicht einmal um 1 Prozent und gibt als Mittelwert $a = 0,0192$.

Nach der vollendeten Gelatinierung nimmt die Konstante wieder merklich ab, da es unmöglich ist, in der erstarrten Gelatine noch brauchbare Viskositätswerte zu messen. Sehr deutlich ist dies aus der Konstanz der beobachteten Drehwinkel oberhalb von 53 Minuten zu ersehen. Hier ist der Gelatinierungsprozess eben zum Stillstand gekommen.

Tabelle 2.

Alter der Kieselsäure	Beob. Winkel der Ablenkung. φ	$\Delta \varphi$	Korr. Winkel der Ablenkung. φ_k	$\Delta \varphi_k$	a in $\eta_t = \frac{\eta_a}{1 - at}$
0 Std.	4		2		
110,00	4		2		
10	4		2,45	0,45	0,01837
20	5	1	3,2	1,25	0,01875
30	6,5	1,5	4,7	1,5	0,01870
40	8,5	2,0	8,5	3,8	0,01916
45	14,5	6,0	14,5	6,0	0,01916
47	21,0	6,5	21,0	6,5	0,01925
50	51,0	30,0	51,0	30,0	0,01922
51	115,0	64,0	115,0	64,0	0,01927
52	342,0	127,0	342,0	127,0	0,01912
53	605,0	253,0	605,0	253,0	0,01882
54	1144,0	539,0	1144,0	539,0	(0,01850)
55	1683,0	539,0	1683,0	539,0	(0,01816)
56	2223,0	540,0	2223,0	540,0	

Es ist nun zweckmässig, eine Gelatinierungsperiode zu definieren, welche den steilen Anstieg der Viskosität bis zum Gestehen der Lösung umfasst.



Die oben definierte Gelatinierungsperiode ist wohl aufzufassen als eine Häufung von Primärteilchen unter gleichzeitigem Einschluss von Lösung nach dem Reaktionsverlauf einer schnellen Koagulation. Im Gegensatz zur Inkubationsperiode müssen wir in der Gelatinierungsperiode eine hohe Ausbeute der wirksamen Zusammenstösse der Teilchen annehmen.

Die grossen Unterschiede in den totalen Gelatinierungszeiten von gleich konzentrierten aber verschiedenen alkalischen Kieselsäurelösungen sind bedingt durch die verschieden schnell verlaufende chemische Polymerisation in der Inkubationsperiode. Durch die Polymerisation müssen die Teilchen bis zu Dimensionen wachsen, bei denen nur noch langsame *Brown'sche* Bewegung erfolgt. Die Geschwindigkeit dieser Polymerisation ist nun sehr empfindlich vom Salzgehalt der Lösung abhängig. Durch die obigen Annahmen wird es nun verständlich, dass der Gelatinierungsbereich bei ganz verschiedener Dauer der Gelatinierung auf eine kleine Zeitspanne begrenzt bleibt.

In der Inkubationsperiode, welche der raschen Gelatinierung vorausgeht, zeigt sich nur ein langsamer Anstieg der Viskosität. Wenn man annimmt, dass in diesem Bereich noch keine Einschlüsse des Lösungsmittels durch die wachsenden Teilchen erfolgen (was indessen nach unsern Gefrierpunktmessungen nicht zutreffend sein kann), so wäre die Zunahme der Viskosität in dieser Periode im Sinne von *H. Staudinger*¹⁾ als ein Längenwachstum der Teilchen zu deuten. Auch vom reaktionskinetischen Standpunkt aus muss, im ersten Stadium der Polymerisation, ein Längenwachstum der Teilchen angenommen werden.

Das relative Längenwachstum unserer Kieselsäureteilchen zu Beginn der Inkubationsperiode könnte wohl aus der Viskositätsformel von *Eisenschütz*²⁾:

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{1,15}{\pi} \cdot \frac{v}{V} \cdot \frac{a}{b \ln \frac{2a}{b}} \quad 4)$$

bestimmt werden. Hierin bedeutet η die Viskosität der Lösung, η_0 diejenige des Lösungsmittels, ferner a die Länge und b den Durchmesser der fadenförmig gedachten Teilchen; v ist das Gesamtvolumen der suspendierten Teilchen und V das Volumen der Suspension.

Wenn wir gemäss unserer Beobachtung an Lösung Nr. 1 ein Wachstum der Kieselsäuremolekeln von 80–1500 in der Inkubationsperiode zu Grunde legen, so würde nach Gleichung 4 die Viskosität wegen der Kleinheit von v/V doch nur um etwa 3–5 Prozent zunehmen können. Um den Messbereich unseres Viskosimeters für das Gebiet der Gelatinierungsperiode möglichst günstig zu gestalten,

¹⁾ Siehe z. B. Z. physikal. Ch. **158**, 35 (1931).

²⁾ Z. physikal. Ch. **158**, 78 (1931).

haben wir darauf verzichtet, die Viskosität in der Inkubationsperiode genau zu messen. Zur Prüfung von Gleichung 4 hätte die Viskosität auch bei den kleinsten Ausschlägen des Instruments auf Bruchteile eines Prozentes genau bestimmt werden müssen.

Wir können aber feststellen, dass die Zunahme der Viskosität, welche durch die chemische Polymerisation bedingt wird, ganz zu vernachlässigen ist gegenüber der riesigen Zunahme, welche die Viskosität erfährt durch den Einschluss des Lösungsmittels durch die wachsenden Teilchen.

Dass schon in den Kieselsäurelösungen mit kleiner Viskosität bereits grosse Teilchen existieren müssen, welche beträchtliche Mengen von Lösungsmitteln eingeschlossen enthalten, liess sich sehr schön mit unseren Gefrierpunktsbestimmungen feststellen: Während der Betrag der Gefrierpunktsdepression der Kieselsäurelösung mit steigendem Alter stetig abnahm, stieg zugleich auch die Zeit, welche zur Einstellung der Gleichgewichtstemperatur benötigt wurde, auf das Mehrfache des anfänglichen Betrages an. Ein Vergleich mit reinen Salzlösungen von ähnlicher Konzentration wie die untersuchte Kieselsäurelösung zeigte, dass die Verzögerung in der Temperatureinstellung bei der letztern durch die Natur der Kieselsäurelösung bedingt ist. Da die Abkühlung der Lösung bei der Zugabe des Eises durch die Berührung der vorhandenen Ionen mit dem Eis zustande kommt, beweist eine Verzögerung in der Abkühlung, dass zum mindesten gewisse Teilchen der Lösung in ihrer freien Bewegung gehemmt sein müssen.

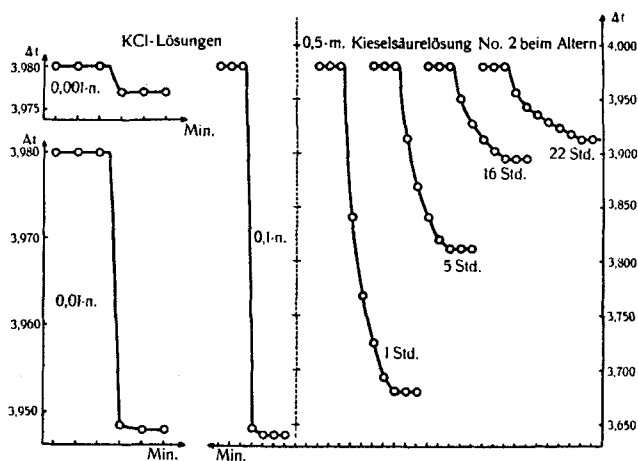


Fig. 5.

In Fig. 5 ist auf der linken Hälfte der Verlauf der Temperatureinstellung bei unserer Gefrierpunktsbestimmung für eine 0,1-n. Kaliumchloridlösung, und in grösserem Masstab für eine 0,01- und

0,001-n. Kaliumchloridlösung dargestellt. Die Kreise auf den Kurven entsprechen den Temperaturablesungen in je 1 Minute Abstand. Für diese Bestimmungen waren je 25 cm³ Lösung und 1 g feingepulvertes Eis verwendet worden, die beide zuvor genau auf 0° gekühlt worden waren. Aus den Kurven ist zu ersehen, dass sich das Temperaturegleichgewicht in den Kaliumchloridlösungen schon nach 1 Minute praktisch vollständig eingestellt hat.

Viel langsamer erfolgte dagegen die Temperatureinstellung bei der Gefrierpunktsbestimmung der Kieselsäurelösungen von Nr. 2 der Tabelle 1. Vier Bestimmungen mit dieser Lösung nach 1, 5, 16 und 22 Stunden sind auf der rechten Hälfte von Fig. 5 im selben Masstab wie die Depression der 0,1-n. Kaliumchloridlösung dargestellt. In dem Mass wie die Gefrierpunktsdepression infolge der Alterung der Lösung abnimmt, verzögert sich auch die Geschwindigkeit der Temperatureinstellung, im Gegensatz zum Verhalten der Chloridlösung.

Nun ist die Beweglichkeit der Ionen in Kieselsäuresolen nach unsern weiter unten beschriebenen Leitfähigkeitsmessungen nicht so stark gehemmt, um die beobachtete Verzögerung bei der Temperatureinstellung ihrer Gefrierpunktsdepression zu erklären. Der flache Auslauf der Depression lässt überdies erkennen, dass eine ungleiche Hemmung der gelösten Teilchen vorliegt. Am besten wird dieses Verhalten durch die Annahme erklärt, dass bereits die Kieselsäureteilchen des Sols merkliche Mengen der ursprünglichen Lösung eingeschlossen enthalten. Über den Betrag dieser Einschlüsse sind wir nicht näher orientiert. Der kleine Anstieg, den die Viskosität der Kieselsäurelösung im Verlauf ihrer Inkubationszeit aufweist, ist ja zum Teil durch die Kettenbildung bedingt. Die Lösungseinschlüsse in den wachsenden Teilchen können also im Gebiet des dünnflüssigen Sols nur klein sein.

5. Die elektrolytische Leitfähigkeit der Kieselsäure.

Die Leitfähigkeit von verdünnten Kieselsäuresolen ist schon von verschiedenen Autoren mit bemerkenswerter Übereinstimmung gemessen worden. Ältere Bestimmungen von *F. Kohlrausch*¹⁾ gehen auf eine Leitfähigkeit von $1,1 \times 10^{-4}$. An *Graham'schen* Solen, die durch Elektrodialyse von Salz befreit worden waren, haben z. B. *W. Pauli* und *E. Valko*²⁾ folgende Werte beobachtet:

Leitfähigkeit . .	$0,29 \times 10^{-4}$	$1,19 \times 10^{-4}$	$1,54 \times 10^{-4}$	$1,95 \times 10^{-4}$
Prozentgehalt des Sols an SiO ₂	0,52	1,28	2,56	3,38

¹⁾ Z. physikal. Ch. **12**, 239 (1893).

²⁾ Koll. Z. **36**, 334 (1925), Jubiläumsband.

Ganz ähnliche Werte sind von *A. J. Rabinowitsch* und *E. Laskin*¹⁾ und in neuester Zeit von *A. Lottermoser* und *H. J. Kiehn*²⁾ erhalten worden.

Der zeitliche Verlauf der Leitfähigkeit in einem alternden Sol scheint indessen noch nicht genauer verfolgt worden zu sein. Wir haben daher versucht, die Leitfähigkeit einer 0,5-m. Sollösung bis über ihre Gelatinierung hinaus zu verfolgen. Als Ausgangslösung diente uns eine Kieselsäure, die aus 0,5-m. Na_2SiO_3 durch Elektrolyse mit der Quecksilberkathode hergestellt worden war. Mit der Wasserstoffelektrode wurde die Acidität der Lösung am Beginn des Versuches zu $p_H = 3,8$ ermittelt.

Tabelle 3.

Zeit in Std.	Spez. Leitf. $\times 10^4$	Zeit in Std.	Spez. Leitf. $\times 10^4$
0,8	1,719	47	1,449
6,0	1,669	54	1,435
6,3	1,665	64	1,422 ³⁾
15,0	1,582	78	1,412
18,0	1,564	86	1,407
20,0	1,553	107	1,403
21,2	1,543	133	1,398
22,2	1,534	174	1,394
26,2	1,515	1008	1,303
38,0	1,472	2376	1,295
42,0	1,459	2500	1,299

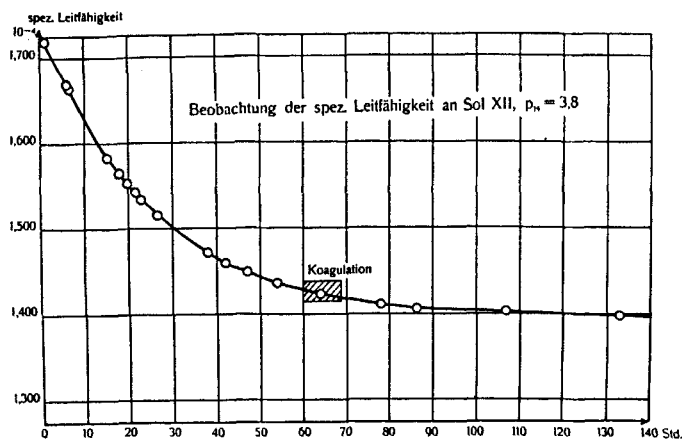


Fig. 6.

¹⁾ Z. physikal. Ch. **134**, 387 (1928).

²⁾ Koll. Beihefte **35**, 123 (1932).

³⁾ Gelatinierung.

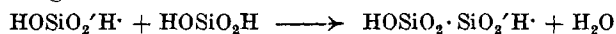
Für die Bestimmung der Leitfähigkeit diene ein Reagenzglas mit Tauchelektrode von 0,606 Widerstandskapazität. Die Messung erfolgte in einem Thermostaten von 14° unter Verwendung einer Präzisionsbrücke und dem Telephon als Nullinstrument.

Die Ergebnisse unserer Messungen sind in Tabelle 3 und Fig. 6 dargestellt. Wie man sieht, stimmt unsere Leitfähigkeit der Grössenordnung nach mit den oben erwähnten Messungen überein. Bemerkenswerterweise entsteht beim Eintritt der Gelatinierung kein Sprung in der Leitfähigkeitskurve.

Theoretische Betrachtungen.

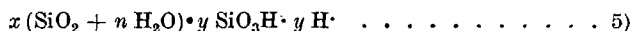
Die Gelatinierung der hydratischen Kieselsäure ist durch den Verlauf ihrer Polymerisation und Assoziation bedingt. Es lassen sich dabei drei mehr oder weniger getrennte Stadien des Wachstums der Primärteilchen unterscheiden:

1. Die Polymerisation der monomolekularen Kieselsäure, welche als erstes Stadium im Wachstum der Teilchen in Betracht kommt, erfolgt offenbar am leichtesten zwischen einer sauren und neutralen Hydroxydgruppe ähnlich wie bei Hydraten des Aluminiums¹⁾, etwa nach folgendem Schema:



Der kleine Abstand der Dissoziationskonstanten der monomolekularen Kieselsäure ($K_1 = 10^{-9.9}$ und $K_2 = 10^{-12}$) weist offenbar daraufhin, dass sich die sauren Stellen in der Kieselsäure in maximalem Abstand, also einander diametral gegenüber befinden. Durch die Wasserabspaltung an diesen Gruppen wird ein kettenförmiges und zum Teil auch flächenförmiges Wachstum der Teilchen begünstigt unter gleichzeitiger Verminderung der Zahl ihrer sauren Gruppen.

Es lässt sich in der Tat leicht feststellen, dass die Acidität der monomolekularen Kieselsäure bis zu ihrer Gelatinierung erheblich abnimmt. Obige Auffassung des Reaktionsmechanismus wird dann weiter gestützt durch das Verhalten der Kieselsäuresole bei der Neutralisation: Die primären reinen Sole schmecken deutlich sauer und weisen eine Acidität von ca. $p_H = 3,2$ auf. Dieser hohen Acidität steht aber nur eine sehr kleine Pufferungskapazität gegenüber. *Wo. Pauli* und *E. Valko*²⁾ formulieren daher diese Kieselsäure wie folgt:



wobei nach den genannten Autoren 420—1400 Si auf 1 H⁺ kommen.

Nach unseren kryoskopischen Bestimmungen steigt das Molekulargewicht dieser polymeren Kieselsäure etwa bis auf 1500. Diesem

¹⁾ Vgl. *Helv.* **15**, 985 (1932).

²⁾ *Elektrochemie der Kolloide*, S. 509 (1929).

bedeutenden Anstieg des Molekulargewichtes steht aber nur eine geringfügige Zunahme der Viskosität gegenüber. Unsere Messungen in diesem Gebiet waren indessen nicht so genau, um sie im Sinne von *H. Staudinger*¹⁾ für die Bestimmung der Form der polymeren Kieselsäureteilchen verwenden zu können.

2. Parallel mit der Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration beim obigen Polymerisationsprozess wird auch das Potential der elektrischen Doppelschicht an den gebildeten Teilchen langsam abnehmen. An die chemische Polymerisation schliesst sich nun eine langsame Koagulation an, die wegen der Ladung der Teilchen noch mit geringer Ausbeute der Zusammenstösse verläuft. In diesem Gebiet steigt die Viskosität der Lösung langsam und stetig an (vgl. den flachen Teil der Kurve von Fig. 4). Zunehmender Einschluss von Lösung wird durch die immer mehr verzögerte Einstellung des Temperaturgleichgewichtes bei der Gefrierpunktsbestimmung angezeigt. Die Teilchen wachsen hier bis ins ultramikroskopische Gebiet hinein, ohne dass eine Löslichkeitsgrenze erkennbar wird.

3. Ist schliesslich die Aktivierungsenergie für die Koagulation soweit gesunken, dass die Stossausbeute einen raschen Anstieg erfährt, so kommt es zur raschen Bildung von sehr grossen und regellos gebauten Teilchen. Bei ihrer Häufung vermögen dieselben grosse Mengen von Lösung einzuschliessen, wodurch bei hinreichender Teilchenzahl pro Volumeneinheit schliesslich die Gelatinierung des Systems erreicht wird. Nach Gleichung 1) ist dies der Fall, wenn der grösste Teil der Lösung durch Einschluss von den wachsenden Teilchen immobilisiert worden ist. Diese letzte Phase des Gelatinierungsvorganges, welcher dem steilen Ast der Viskositätskurve in Fig. 4 entspricht, muss natürlich rasch verlaufen im Vergleich zu den Vorgängen 1) und 2), welche die Inkubationszeit der gelatinierenden Lösung ausmachen.

In den einzelnen Phasen des Gelatinierungsvorganges werden wohl Kieselsäurewaben von sehr verschiedener Grösse gebildet. So ist anzunehmen, dass die feinsten Kapillaren, welche *Zsigmondy* und *Anderson*²⁾ durch Dampfdruckmessungen an getrockneten Kieselsäuregelen bestimmt haben (Kapillarendurchmesser von 5 bis 10 $m\mu$) auf die ersten Wassereinschlüsse in der chemischen Polymerisationsperiode der Kieselsäure zurückzuführen sind, wobei nach unseren kryoskopischen Messungen Molekulargewichte von mindestens 1500 erreicht werden.

In der letzten Phase der Gelatinierung (charakterisiert durch den Steilanstieg der Viskositätskurve) werden aber wahrscheinlich viel grössere Waben gebildet. Hier können bei der Gelatinierung

¹⁾ Siehe z. B. Z. physikal. Ch. **158**, 35 (1931).

²⁾ Z. physikal. Ch. **88**, 191 (1914), und *Zsigmondy*, Kolloidchemie I, 5. Aufl., S. 60.

pro 1 Si 110—180 Mole Wasser immobilisiert werden. Denkt man sich die Waben kugelig, mit einer Wandstärke von 5—7 Angström (monomolekulare Schicht) und nimmt ferner an, dass ausserhalb der Waben noch ein „Porenraum“ von 47,6 Prozent (lockerste Kugelpackung) vorhanden sei, so käme man auf Waben von 260 bis 440 m μ Durchmesser.

Bei der Eichung des Viskosimeters und den Molekulargewichtsbestimmungen haben die Herren cand. chem. K. Pfaehler und F. Vanotti aufs eifrigste mitgewirkt.

Laboratorium für anorganische Chemie der Eidg. Tech.
Hochschule, Zürich.

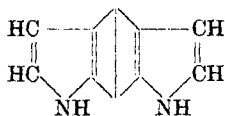
Synthese eines Isatogens und Indoxyls der Benzo-dipyrrol-Reihe

(10. Mitteilung über Isatogene ¹⁾)

von Paul Ruggli und Arthur Zimmermann.

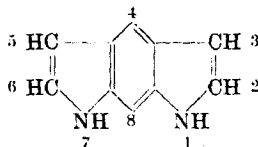
(13. XII. 32.)

Den Namen Benzo-dipyrrol schlagen wir für eine Substanz vor, welche an den Benzolkern eines Indolsystems einen weiteren Pyrrolkern mittels zweier gemeinsamer Kohlenstoffatome angegliedert enthält. Eine solche vorläufig noch hypothetische Grundsubstanz kann durch die Formel I oder unter Vermeidung der p-Bindung wohl besser durch II wiedergegeben werden.



I

Benz-dipyrrol



II

Die einzige bisher bekannte Substanz, welche sich vielleicht von diesem Ringsystem ableitet, scheint das Kondensationsprodukt von zwei Mol Benzoin mit m-Phenylendiamin zu sein, welches F. R. Japp und A. N. Meldrum²⁾ im Jahre 1899 als schwerlöslichen Körper vom Smp. 282° erhielten und als m-Benzo-tetraphenyl-dipyrrol bezeichneten. Da Japp und Murray³⁾ zuvor aus Benzoin und Anilin 2,3-Diphenyl-indol erhalten hatten, kommen für das Produkt aus m-Phenylendiamin die Formeln III oder IV in Betracht, doch scheint die Frage nicht weiter verfolgt worden zu sein.

¹⁾ 9. Mitteilung Helv. 15, 865 (1932).

²⁾ Soc. 75, 1044 (1899); Proc. 1899, 169; C. 1899, II. 251, 1027.

³⁾ Soc. 65, 892, 889 (1894); weiter ausgearbeitet von M. B. Richards, Soc. 97, 978 (1910).

pro 1 Si 110—180 Mole Wasser immobilisiert werden. Denkt man sich die Waben kugelig, mit einer Wandstärke von 5—7 Angström (monomolekulare Schicht) und nimmt ferner an, dass ausserhalb der Waben noch ein „Porenraum“ von 47,6 Prozent (lockerste Kugelpackung) vorhanden sei, so käme man auf Waben von 260 bis 440 m μ Durchmesser.

Bei der Eichung des Viskosimeters und den Molekulargewichtsbestimmungen haben die Herren cand. chem. K. Pfaehler und F. Vanotti aufs eifrigste mitgewirkt.

Laboratorium für anorganische Chemie der Eidg. Tech.
Hochschule, Zürich.

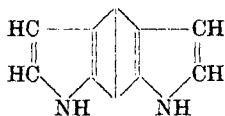
Synthese eines Isatogens und Indoxyls der Benzo-dipyrrol-Reihe

(10. Mitteilung über Isatogene ¹⁾)

von Paul Ruggli und Arthur Zimmermann.

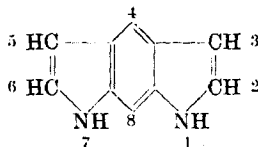
(13. XII. 32.)

Den Namen Benzo-dipyrrol schlagen wir für eine Substanz vor, welche an den Benzolkern eines Indolsystems einen weiteren Pyrrolkern mittels zweier gemeinsamer Kohlenstoffatome angegliedert enthält. Eine solche vorläufig noch hypothetische Grundsubstanz kann durch die Formel I oder unter Vermeidung der p-Bindung wohl besser durch II wiedergegeben werden.



I

Benz-dipyrrol



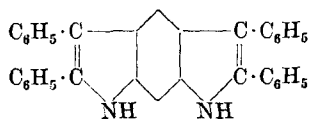
II

Die einzige bisher bekannte Substanz, welche sich vielleicht von diesem Ringsystem ableitet, scheint das Kondensationsprodukt von zwei Mol Benzoin mit m-Phenylendiamin zu sein, welches F. R. Japp und A. N. Meldrum²⁾ im Jahre 1899 als schwerlöslichen Körper vom Smp. 282° erhielten und als m-Benzo-tetraphenyl-dipyrrol bezeichneten. Da Japp und Murray³⁾ zuvor aus Benzoin und Anilin 2,3-Diphenyl-indol erhalten hatten, kommen für das Produkt aus m-Phenylendiamin die Formeln III oder IV in Betracht, doch scheint die Frage nicht weiter verfolgt worden zu sein.

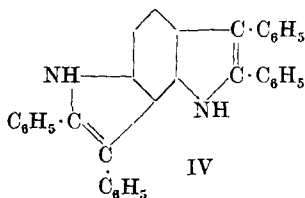
¹⁾ 9. Mitteilung Helv. 15, 865 (1932).

²⁾ Soc. 75, 1044 (1899); Proc. 1899, 169; C. 1899, II. 251, 1027.

³⁾ Soc. 65, 892, 889 (1894); weiter ausgearbeitet von M. B. Richards, Soc. 97, 978 (1910).

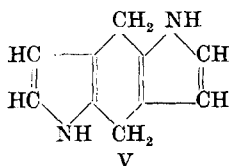


III

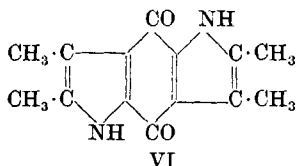


IV

Als nächste Verwandte eines ähnlichen Systems sind noch einige von *O. Piloty* und seinen Mitarbeitern¹⁾ dargestellte Verbindungen bekannt, die man als (alkylierte) Dihydro- und Diketo-dihydroderivate einer „trans-Form“ bezeichnen kann. Die hypothetische Grundsubstanz V wurde von dem genannten Forscher als Hydro-pyrrindol bezeichnet.



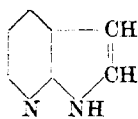
V



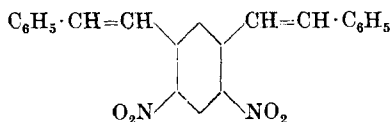
VI

Auf Grund der Annahme, dass solche Systeme im Blutfarbstoff enthalten seien, synthetisierte *O. Piloty*²⁾ einige Derivate dieser Dihydroverbindung. Durch Kondensation von zwei Mol Amino-aceton mit Succinyl-bernsteinsäure-ester erhielt er in geringer Ausbeute ein Dimethylderivat des Hydro-pyrrindols als eine stark zur Polymerisation neigende Substanz, die mit Oxydationsmitteln rote, grüne und violette Farbstoffe gibt. Durch Kochen von 2,3-Dimethyl-pyrrol-4-carbonsäure in Essigsäure-anhydrid — oder späterhin besser mit Phosphortrichlorid — entstand unter Selbstkondensation ein Tetramethyl-pyrrindochinon VI als sehr schwer lösliches schokoladebraunes Pulver bzw. (aus viel Pyridin) rote sublimierbare Tafelchen. Wegen der weitgehenden Ähnlichkeit mancher Reaktionen mit denen des Anthrachinons wurde letztere Substanz später³⁾ als Tetramethylderivat des „Pyrranthrachinons“ und die hypothetische aromatische Grundsubstanz (V minus 2 H) als „Pyrranthracen“ umbenannt.

Die letzteren Bezeichnungen scheinen uns bei dem heutigen umfangreichen Ausbau der wahren Anthracen- und Anthrachinonderivate nicht mehr empfehlenswert. Aber auch die ursprüngliche Benennung „Pyrrindol“ könnte heute zu Verwechslungen führen, nachdem der beinahe gleich klingende Name Pyrrindol inzwischen von *F. Reindel*⁴⁾ für das noch unbekannte „Indol“ des Pyridins (VII) vorgeschlagen ist.



VII



VIII

Unsere Versuche, einen Abkömmling des Benzo-dipyrrols der Formel I bzw. II darzustellen, haben zu einer Substanz der Formel XIII geführt, welche zugleich den Charakter eines Isatogens hat.

¹⁾ Vgl. *V. Meyer* und *P. Jacobson*, Lehrbuch der org. Chemie II, 3. Teil, S. 348.

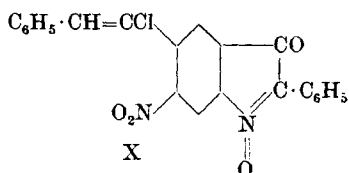
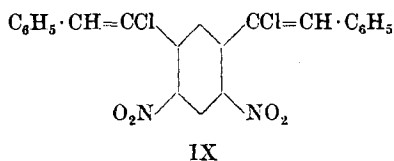
²⁾ *O. Piloty*, B. 43, 489 (1910); *O. Piloty* und *K. Wilke*, B. 46, 1597 (1913).

³⁾ *O. Piloty*, *K. Wilke* und *A. Blömer*, A. 407, 1 (1915).

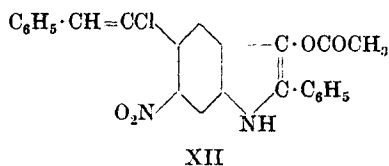
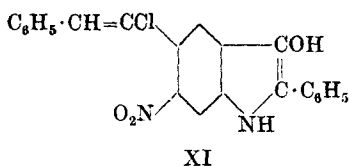
⁴⁾ B. 57, 1382 (1924); die Substanz wird anderseits von *E. Sucharda* (C. 1924, II, 695) als (Pyrrolo-4',5')-2,3-pyridin bezeichnet.

Auch das zugehörige „Doppel-Indoxyl“ wurde als Acetylderivat XIV gefasst.

In früheren Studien¹⁾ über die Halogenderivate des 1,3-Distyryl-4,6-dinitro-benzols (Formel VIII) wurde gezeigt, dass aus seinem Tetrachlorid durch Kochen mit Pyridin ein Di-chlorstyryl-dinitro-benzol (IX) erhältlich ist, das beim Belichten seiner Pyridinlösung einen Isatogenring schliesst und in 2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-isatogen (X) übergeht. Da das Ausgangsmaterial symmetrisch gebaut war, wäre schon hier formell die Möglichkeit zu beidseitigem Ringschluss gegeben, doch blieb die andere Seite der Molekel offen.



Wir gingen daher bei weiteren Versuchen von der Vermutung aus, dass vielleicht der vorhandene chinoiden Isatogenring der Ausbildung eines zweiten chinoiden Systems hinderlich sei, und untersuchten das Reduktionsprodukt dieses Isatogens, das 2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-indoxyl XI. Dass derartige Indoxyle durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Isatogene ohne Veränderung der Nitrogruppe in glatter Reaktion erhalten werden können, hatten uns schon frühere Erfahrungen²⁾ gezeigt.



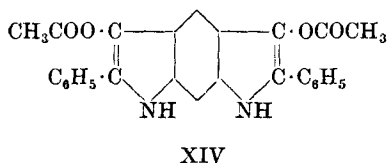
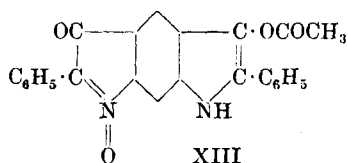
Das granatrote Indoxyl XI ist immer noch beständig gegen Licht. Als aber sein gelbes Acetylderivat³⁾ XII dargestellt wurde,

¹⁾ P. Ruggli und R. Thouway, *Helv.* **14**, 1256 (1931); P. Ruggli und A. Zimmermann, *Helv.* **15**, 865 (1932). Vgl. hierzu auch P. Ruggli, A. Zimmermann und R. Thouway, *Helv.* **14**, 1250 (1931).

²⁾ Vgl. P. Ruggli und A. Bolliger, *Helv.* **4**, 637 (1921); P. Ruggli und R. Thouway, *Helv.* **14**, 1259 (1931).

³⁾ Wir formulieren die Acetyl-indoxyle als O-Derivate, obwohl vom gewöhnlichen Indoxylein O-Acetyl-, N-Acetyl- und Diacetylderivat bekannt sind. Wir folgen dabei der Formulierung von P. Pfeiffer (*A.* **411**, 78 (1916)), der ähnliche Mono-acetyl-derivate als O-Derivate anspricht. Experimentell stellten wir vorläufig folgendes fest: Unser freies Indoxyl (XI) ist nach Befeuchten mit wenig Alkohol in verdünnten wässrigen Alkalien mit schwarzgrüner Farbe löslich und wird durch Säuren (verändert?) wieder ausgefällt. Die Acetylverbindung (XII) ist bei gleicher Behandlung in Alkali fast unlöslich, d. h. beim Ansäuern des Filtrates entsteht nur eine Trübung. Dieses Verhalten spricht für O-Acetylierung, doch ist eine genauere Untersuchung im Gang.

fiel schon am trockenen Pulver die grosse Lichtempfindlichkeit auf, indem es bereits im diffusen Tageslicht in einigen Stunden oberflächlich braun wurde. Ob dieser Unterschied einer chemischen Wirkung der Acetylgruppe zuzuschreiben ist, erscheint fraglich; vielleicht gestattet die gelbe Farbe des Acetylderivates ein besseres Eindringen des Lichtes. Als die kalte Pyridinlösung dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde, trat der erwünschte Ringschluss in der Tat schon in wenigen Stunden ein. Die frisch bereitete Lösung erstarrt zunächst einmal unter Abscheidung einer krystallisierten Pyridinverbindung des Ausgangsmaterials, die sich im Licht bald wieder löst und nach einiger Zeit schwarz-violette Nadeln der Verbindung XIII abscheidet, die wir mit Bezug auf die bei Formel II gegebene Bezifferung als 2,6-Diphenyl-3-acetoxy-5,7-chino-benzo-dipyrrol bezeichnen wollen.



Für die Konstitution sprechen neben der Analyse die folgenden Tatsachen: Die Substanz ist halogenfrei, also unter Abspaltung von Chlorwasserstoff entstanden. Erfahrungsgemäss findet eine derartige Abspaltung aus Monohalogen-stilbenen durch Pyridin im Licht nur unter Isatogenbildung statt. Ein isomeres „Tolan“, welches nur durch Anwendung stärkerer Alkalien entstehen könnte, müsste gelb sein. Die schwarzviolette Farbe beruht darauf, dass hier ein „inneres Chinhydron“ vorliegt. Intermolekulare Chinhydrone aus zwei Komponenten (Isatogen und Indoxyl) sind in mehreren Fällen dargestellt worden¹⁾; im vorliegenden Fall ist aber die Chinhydronbildung intramolekular, wobei die Indoxylseite, ebenfalls abweichend von früheren Fällen, in acetylierter Form vorliegt.

Durch Zusammengeben von Acetyl-indoxyl (versucht mit dem leichter zugänglichen Acetylderivat des 2-Phenyl-6-nitro-indoxyls) mit dem zugehörigen Isatogen haben wir bis jetzt kein Chinhydron erhalten, während das entsprechende freie Indoxyl ohne weiteres ein dunkelfarbiges Chinhydron gibt. Ob sich intermolekulare Chinhydrone isolieren lassen, ist eine Frage der Löslichkeit und der Nebenvalembetätigung. Im Prinzip ist eine freie Phenolgruppe nicht erforderlich, da auch Amine und sogar Kohlenwasserstoffe in gewissen Fällen die Phenolkomponente ersetzen können²⁾.

Die Reduktion der tricyclischen Substanz XIII führt zu verschiedenen, teilweise empfindlichen Körpern. In krystallisierter Form haben wir bis jetzt bei der Reduktion mit Zinkstaub, Eisessig

¹⁾ P. Pfeiffer, A. 411, 86, 87 (1916); P. Ruggli und A. Bolliger, Helv. 4, 641 (1921).

²⁾ Über die Erweiterung des Begriffes „Chinhydron“ in diesem Sinn vgl. P. Pfeiffer, „Organische Molekülverbindungen“, S. 274 (2. Aufl., Stuttgart 1927).

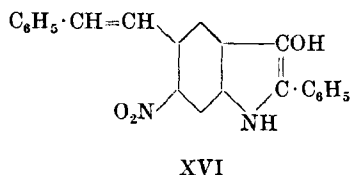
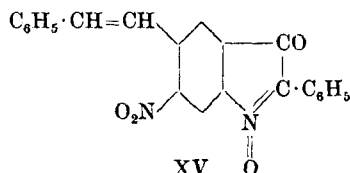
und Essigsäure-anhydrid das entsprechende „Doppel-indoxyl“ als gelbes Di-acetylderivat XIV isoliert.

Wir sind zur Zeit mit der weiteren Untersuchung dieser Substanzen beschäftigt und haben auch Versuche zur Darstellung anderer Benzo-dipyrrol-Systeme im Gang.

Anschliessend berichten wir noch kurz über die weitere Bearbeitung des halogenfreien 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogens (XV).

Versuche zur Anlagerung von Chlor und Brom an die ungesättigte Seitenkette führten bisher nur zu Mono-halogenderivaten, die vorläufig weniger Interesse boten und daher zurückgestellt wurden.

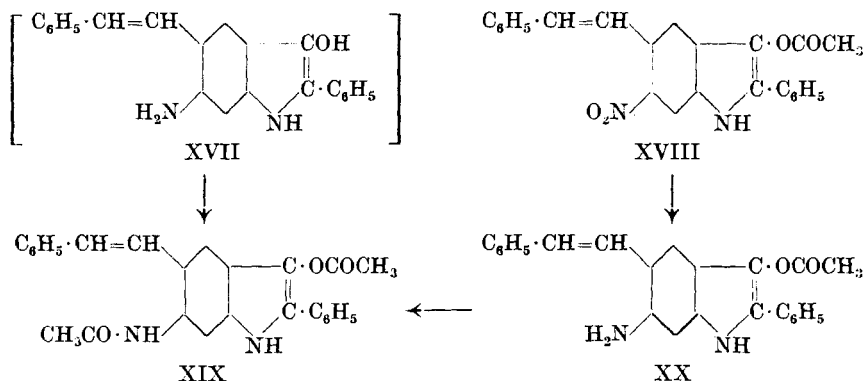
Hingegen soll an dieser Stelle noch über die Reduktion des Isatogens (XV) berichtet werden. Die milde Reduktion mit Phenylhydrazin führt zum tiefroten 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-indoxyl XVI.



Das Indoxyl wurde weiter durch ein Acetylderivat (XVIII) charakterisiert, welches in einer gelben und einer orangen Form von gleichem Schmelzpunkt existiert (Smp. 203°; die Mischprobe gibt keine Depression). Die orange Form wird beim Krystallisieren aus hydroxylhaltigen Lösungsmitteln (Alkohol, Eisessig, Amylalkohol), die gelbe aus Kohlenwasserstoffen (Benzol, Xylol) erhalten. Letztere enthält Krystallbenzol und geht daher auch beim Erhitzen auf 150° in die orange Form über.

Die Bromierung des Indoxyls (XVI) und seines Acetylderivates (XVIII) wurde bis jetzt nur in kleinen Vorversuchen geprüft. Das freie Indoxyl verharzt mit kaltem, verdünntem Brom, wie zu erwarten war, unter Substitution. Beim Acetylderivat führte die Einwirkung von Brom in kaltem Tetrachlorkohlenstoff anscheinend zu einer tiefergreifenden Veränderung, indem eine sauerstofffreie Substanz mit hohem Bromgehalt (51%) erhalten wurde.

Die weitere Reduktion wurde mit dem freien Indoxyl und seinem Acetylderivat parallel vorgenommen. Die kräftige Reduktion des freien Indoxyls (XVI) mit Zinkstaub in heissem Eisessig führt unter Reduktion der Nitrogruppe zu einem Amino-indoxyl (XVII), das in freier Form schwer zu fassen ist und daher am besten nach Kochen mit Essigsäure-anhydrid als farbloses Diacetylderivat (XIX) isoliert wird. Bei der analogen Reduktion des Acetyl-indoxyls (XVIII) mit Zinkstaub gelingt leicht die Isolierung der freien Amino-verbindung (XX) in grünstichig gelblichen Krystallen, deren Lösung Fluoreszenz zeigt. Die Amino-verbindung (XX) geht bei nachträglichem Kochen mit Essigsäure-anhydrid ebenfalls in das Di-acetylderivat (XIX) über.



Experimenteller Teil.

A) Versuche mit 2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-isatogen.

2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-isatogen (Formel X).

Das Di-styryl-dinitro-benzol¹⁾ (VIII) wird in sein Tetrachlorid²⁾ übergeführt und dieses eine Stunde mit Pyridin verkocht. Hierbei erhält man aus 60 g Tetrachlorid 36 g reines Di-chlorstyryl-dinitro-benzol³⁾ (IX). Dasselbe krystallisiert bisweilen in braun-gelben Nadelchen, bisweilen in Blättchen; seine Reinheit wurde durch nochmalige Analyse bestätigt.

36 g Di-chlorstyryl-dinitrobenzol werden in 140 cm³ Pyridin bei Zimmertemperatur gelöst, auf sechs Reagensgläser verteilt und drei Tage bei guter Sonne, andernfalls länger, belichtet. Die Isatogenbildung geht rascher als bei den Bromderivaten vor sich. Der braunrote Niederschlag wird abgesaugt, mit Alkohol-Aceton (1 : 1) gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet; die Ausbeute beträgt 10 g Isatogen (X) oder 33% der Theorie. In neueren Versuchen wurden 66% erhalten (vier Wochen Belichtung im Winter bei veränderlichem Wetter). Die Pyridin-Mutterlauge wird mit der fünffachen Menge 75-proz. Alkohol versetzt, wobei noch eine reichliche Menge Di-chlorstyryl-dinitro-benzol pulvrig oder (bei langer Belichtung) harzig ausfällt. Es wird durch Verreiben mit Alkohol-Aceton gereinigt und kann nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig zu einer neuen Belichtung verwendet werden.

2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-indoxyl (Formel XI).

Die Reduktion des Isatogens zum Indoxyl geschah nach P. Ruggli und R. Thouway⁴⁾ in Portionen von 10 g mit der Abänderung, dass man zur Vervollständigung der Reaktion zum Schluss auf 60° erwärmte. Anstatt die Lösung verdunsten zu lassen, versetzte man sie heiss mit Wasser bis zur beginnenden Trübung. Beim Erkalten krystallisieren 8,2 g Indoxyl, die in 200 cm³ Äthylalkohol gelöst, filtriert und mit etwa 100 cm³ heissem Wasser bis zur Trübung versetzt werden. So erhält man 6,5 g reines Produkt vom Smp. 203—204°, bei raschem Erhitzen 207—208°.

Acetylderivat des 2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-indoxyls (Formel XII).

17,3 g des Indoxyls werden im Kölbchen mit 80 cm³ heissem Essigsäure-anhydrid übergossen, wobei sie vollständig in Lösung

¹⁾ P. Ruggli, A. Zimmermann und R. Thouway, *Helv.* **14**, 1251, 1253 (1931).

²⁾ P. Ruggli und R. Thouway, *Helv.* **14**, 1258, 1261 (1931).

³⁾ P. Ruggli und R. Thouway, *Helv.* **14**, 1262 (1931).

⁴⁾ *Helv.* **14**, 1264 (1931).

gehen. Man kocht noch zehn Minuten am Steigrohr und giesst in ein Becherglas aus. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem gelben Krystallbrei.

Die abgesaugten Nadeln zeigen nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen auf dem Wasserbad bereits den richtigen Smp. 224°; Ausbeute 13,5 g. Eine Probe wurde zur Analyse aus viel Eisessig umkrystallisiert (1 g : 45 cm³). Aus dem ursprünglichen Essigsäureanhydrid-Filtrat kann man mit 50-proz. Alkohol weitere 7 g weniger reine Substanz fällen, die beim Umkrystallisieren aus Eisessig ebenfalls das reine Acetylderivat ergeben. Die Gesamtausbeute beträgt roh 93% der Theorie.

4,695 mg Subst. gaben	11,520 mg CO ₂	und 1,795 mg H ₂ O		
4,175 mg Subst. gaben	0,2553 cm ³ N ₂	(20°, 713 mm)		
6,175 mg Subst. gaben	1,940 mg AgCl			
C ₂₄ H ₁₇ O ₄ N ₂ Cl	Ber. C 66,58	H 3,96	N 6,48	Cl 8,19%
	Gef. „ 66,93	„ 4,28	„ 6,68	„ 7,77%

Gelbe verfilzte Nadeln, die auch in fester Form recht lichtempfindlich sind. Schon beim Stehen im diffusen Tageslicht färben sie sich oberflächlich orange; am direkten Sonnenlicht werden sie auch in trockenem Zustand bald dunkelbraun und violettbraun. Die präparative Überführung in den Doppelring erfolgt durch Belichten in Pyridinlösung (vgl. unten).

Die Reduktion der Nitrogruppe wurde bisher nur in einem kleinen Versuch mit Zinkstaub und Eisessig bei 60—75° versucht und festgestellt, dass dabei reichlich Chlorionen in Lösung gehen. In welcher Art der Angriff auf die Chlorstyryl-Seitenkette erfolgt, muss noch festgestellt werden.

2,6-Diphenyl-3-acetoxy-5,7-chino-benzodipyrrol (Isatogen der Benzodipyrrols, Formel XIII).

Bei der präparativen Belichtung des Acetylderivats des 2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-indoxyls (voriges Präparat) hat sich die gute Reinigung der Vorprodukte als wesentlichstes Erfordernis zur Erzielung einer guten Ausbeute und eines analysenreinen Präparates herausgestellt; namentlich scheint das Umkrystallisieren des freien Indoxyls wesentlich zu sein.

Je 5 g des Acetylderivates werden in 20 cm³ reinem Pyridin im Reagensglas bei Zimmertemperatur durch Rühren mit dem Glasstab gelöst. Die olivfarbene Lösung erstarrt zunächst zu einem Krystallbrei einer Pyridinverbindung, die sich beim Belichten rasch wieder löst. Schon nach einer halben Stunde ist die Lösung dunkelbraun. Zweckmässig wird eine Reihe solcher Reagensgläser auf einem Belichtungsgestell 30 Stunden bei guter Sonne exponiert und dann mit Eiswasser gekühlt. Der abgesaugte dunkle Krystallfilz wiegt nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen auf dem Wasserbad 0,6 g (Smp. 200—210°). Das Filtrat wird mit der sechsfachen Menge Alkohol versetzt und über Nacht im Eisschrank belassen, wobei

man weitere 0,5 g reinere Krystalle (Smp. über 220°) erhält. Die Gesamtausbeute beträgt also etwa 1,1 g, stieg aber in einzelnen Fällen bis 1,9 g.

Die schwarzvioletten verfilzten Nadeln sind recht schwerlöslich. Sie werden am besten aus Nitrobenzol (1 g : 12 cm³, dunkelrote Lösung), Eisessig (1 g : 180 cm³, violettstichig rot) oder Xylol (1 g : 250 cm³, rot) umkrystallisiert. Das Analysenpräparat war aus allen drei Lösungsmitteln umgelöst und zeigte den scharfen Smp. 242°.

4,860 mg Subst. gaben 12,960 mg CO₂ und 1,785 mg H₂O

4,851 mg Subst. gaben 12,870 mg CO₂ und 1,790 mg H₂O

5,010 mg Subst. gaben 0,3288 cm³ N₂ (20°, 713 mm)

4,610 mg Subst. gaben 0,2945 cm³ N₂ (23°, 721 mm)

3,336 mg Subst. gaben 0,202 cm³ N₂ (23°, 750 mm)

C₂₄H₁₆O₄N₂ Ber. C 72,71

H 4,07

N 7,07%

Gef. „ 72,75; 72,38 „ 4,11; 4,13 „ 7,17; 6,99; 6,89%

Ausbeuten: 20 g Phenyl-chlorstyryl-nitro-isatogen (X) geben bei der Reduktion mit Phenylhydrazin 17,5 g rohes bzw. 13,5 g umkrystallisiertes Indoxyl (XI). Hieraus erhält man 17 g rohes bzw. 13,6 g einmal aus Eisessig umkrystallisiertes Acetylderivat (XII), die etwa 3 g Doppelring (XIII) ergeben.

2,6-Diphenyl-3,5-di-acetoxy-benzo-dipyrrol (Formel XIV).

1 g des Isatogens XIII wird mit 7,5 cm³ Eisessig und 20 cm³ Essigsäure-anhydrid auf 100° erwärmt, wobei nur ein Teil der Substanz mit violetter Farbe in Lösung geht. Darauf werden innerhalb 5 Minuten 5 g Zinkstaub portionsweise unter Rühren eingetragen, wobei die Masse von selbst aufkocht und alles mit hellbrauner Farbe in Lösung geht. Die Lösung wird heiss vom überschüssigen Zinkstaub abgesaugt und noch warm in Wasser gegossen, wobei ein Öl ausfällt, das nach Zerlegung des Essigsäure-anhydrids beim Stehen und Reiben pulvrig wird. Die abgesaugte Substanz (1,1 g) wird auf dem Wasserbad getrocknet und besteht aus einem grünstichig gelben Krystallpulver vom Smp. 232°. Es wird in heissem Eisessig gelöst, mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und filtriert. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden in 80 cm³ kochendem Alkohol gelöst und mit dem gleichen Volum Petroläther versetzt. Nach Wiederholung dieser Reinigung liegt der Schmelzpunkt scharf und konstant bei 243—244°.

4,220 mg Subst. gaben 11,300 mg CO₂ und 1,910 mg H₂O

3,580 mg Subst. gaben 0,2185 cm³ N₂ (19°, 710 mm)

C₂₀H₂₀O₄N₂

Ber. C 73,56

H 4,75

N 6,60%

Gef. „ 73,05

„ 5,00

„ 6,67%

B) Versuche mit 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogen.

2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-indoxyl (Formel XVI).

10 g 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogen (XV) werden in 100 cm³ Alkohol suspendiert und mit 10 cm³ Phenylhydrazin versetzt. Schon

in der Kälte beginnt eine langsame Stickstoffentwicklung. Man erwärmt $1\frac{1}{2}$ Stunden auf schwach siedendem Wasserbad auf 30 bis 40° Innentemperatur, wobei die Stickstoffentwicklung lebhaft wird, und zur Beendigung der Reaktion noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf 60°. Hierbei geht die Substanz allmählich mit roter Farbe in Lösung, während gegen Ende auch die Abscheidung des Indoxyls beginnt. Zum Schluss wird aufgekocht und die Lösung unter Rühren vorsichtig mit 10 cm³ heissem Wasser versetzt. Beim Erkalten krystallisieren schöne rote Nadeln, die nach dem Trocknen auf Ton 8 g wiegen und roh den Zersetzungspunkt ca. 160° zeigen. Man löst sie in heissem Methylalkohol (auf 1 g etwa 25 cm³) und filtriert, worauf beim Zusatz von wenig heissem Wasser ziegelrote Nadelchen ausfallen. Dieselben können auch aus Eisessig umkrystallisiert werden. Der Smp. (Zers.) liegt bei 207° (über 160° Dunkelfärbung, dann Sintern). Die Substanz ist leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Essigester, schwer in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

4,575 mg Subst. gaben 12,400 mg CO₂ und 1,930 mg H₂O

4,855 mg Subst. gaben 0,3460 cm³ N₂ (15°, 714 mm)

C₂₂H₁₆O₃N₂ Ber. C 74,13 H 4,53 N 7,87%

Gef. „ 73,94 „ 4,72 „ 7,94%

Bei der Bromierung in kaltem Chloroform entsteht unter Oxydation und Substitution (Bromwasserstoff-Geruch) ein schwarzes harziges Pulver.

Di-acetylderivat des 2-Phenyl-5-styryl-6-amino-indoxyls (Formel XIX).

Um die Nitrogruppe des Indoxyls (voriges Präparat) zur Amino-Gruppe zu reduzieren, wurde 1 g des Indoxyls (Formel XVI) in 25 cm³ kochendem Eisessig gelöst und auf 60° erkalten gelassen, wobei wieder teilweise Krystallisation eintrat. Unter Rühren mit dem Thermometer wurden nun innerhalb 10 Minuten 2,8 g Zinkstaub eingetragen und der Zusatz so geregelt, dass die Temperatur nicht über 80° stieg. Als der letzte Zusatz keine Erwärmung mehr hervorrief, liess man erkalten und saugte ab.

Da das freie Amino-indoxyl (XVII), ein braunes Pulver, bis jetzt nicht deutlich krystallin erhalten wurde, bevorzugten wir die Aufarbeitung unter Acetylierung. Die abgesaugte Substanz, welche noch überschüssigen Zinkstaub enthielt, wurde 2 Minuten mit Essigsäure-anhydrid gekocht. Die heiss filtrierte Lösung gab beim Erkalten Krystalle, die mit Alkohol verrieben, abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet wurden. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle erhielt man farblose verfilzte Nadeln des Di-acetylderivates vom Smp. 276°

4,110 mg Subst. gaben 11,490 mg CO₂ und 2,00 mg H₂O

4,690 mg Subst. gaben 0,294 cm³ N₂ (15°, 709 mm)

C₂₆H₂₂O₃N₂ Ber. C 76,07 H 5,41 N 6,83%

Gef. „ 76,26 „ 5,44 „ 6,94%

Acetylderivat des 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-indoxyls (Formel XVIII).

5 g Phenyl-styryl-nitro-indoxyl (XVI) werden mit 40 cm³ Essigsäure-anhydrid übergossen und 45 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Man lässt die ausgegossene Masse erkalten und saugt den orangefarbenen Krystallbrei ab, worauf dieser mit Alkohol gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet wird. So erhält man 3,4 g vom Smp. 202°. Die Essigsäure-anhydrid-Mutterlauge ergibt auf Zusatz von 50-proz. Alkohol nach einigem Stehen noch weitere 1,8 g eines weniger reinen Produktes, so dass die Gesamtausbeute roh 93% der Theorie beträgt.

Man kann aus viel heissem Eisessig unter nachträglichem Zusatz von heissem Wasser umkrystallisieren; auch Amyl- oder Äthylalkohol ist geeignet. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisiert die orange Form, während man aus Benzol oder Xylol gelbe Krystalle erhält. Beide Formen bestehen aus Nadeln vom Smp. 203°. Sie geben miteinander keine Depression und sind durch Wechsel des Lösungsmittels ineinander überführbar. Weiter ist die Substanz gut löslich in heissem Trichlorbenzol oder Chloroform sowie in kaltem Essigester. In verdünnter alkoholisch-wässriger Natronlauge ist sie beim (kurzen) Kochen unlöslich, was für die Acetylierung am Sauerstoff spricht.

4,110 mg Subst. (orange Form) gaben 10,895 mg CO₂ und 1,985 mg H₂O

4,840 mg Subst. (orange Form) gaben 0,2970 cm³ N₂ (15°, 714 mm)

C₂₄H₁₈O₄N₂ Ber. C 72,34 H 4,55 N 7,04%

Gef. „ 72,32 „ 5,16 „ 6,83%

Die aus Benzol erhaltene gelbe Form behält ihre Farbe bei 100°, verlor aber bei 150° an Gewicht, wobei Geruch nach Benzol auftrat. Die Analyse zeigt, dass 1 Mol Substanz $\frac{3}{4}$ Mol Benzol zurückhält.

4,220 mg Subst. (gelbe Form) gaben 11,555 mg CO₂ und 1,956 mg H₂O

4,920 mg Subst. gaben 13,505 mg CO₂ und 2,230 mg H₂O

4,750 mg Subst. gaben 0,2773 cm³ N₂ (16°, 708 mm)

4,805 mg Subst. gaben 0,2700 cm³ N₂ (16°, 714 mm)

0,1236 g Subst. gaben bei 150° 0,0152 g Gewichtsverlust unter Übergang in die orange Form.

C₂₄H₁₈O₄N₂ Ber. C 74,89 H 4,96 N 6,13% Benzol 12,80%

+ $\frac{3}{4}$ Mol C₆H₆ Gef. „ 74,70; 74,88 „ 5,21; 5,07 „ 6,42; 6,24% „ 12,29%

O-Acetylderivat des 2-Phenyl-5-styryl-6-amino-indoxyls (Formel XX).

Die Substanz wurde durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung (XVIII) erhalten. 2 g Acetylderivat des 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-indoxyls wurden in 50 cm³ heissem Eisessig gelöst und nach Erkalten auf 60° unter Rühren 4 g Zinkstaub innerhalb 10 Minuten eingetragen, so dass die Temperatur nicht über 80° stieg. Dabei tritt vorübergehend eine grüne Färbung auf, die später hellgelb wird. Da die Lösung beim Stehen dunkler wird, wurde sofort kurz aufgeköcht und heiss durch ein Baumwollfilter abgesaugt; der Zinkstaub wurde nochmals mit Eisessig ausgeköcht.

Beide Filtrate werden getrennt mit dem gleichen Volum Wasser ausgespritzt. Die grünlich-grauen Fällungen, welche zunächst amorph erscheinen, werden bei nochmaligem gelinden Erwärmen auf dem Wasserbad pulvrig und werden nach Erkalten abgesaugt. Die Rohausbeute beträgt 1,4 bis 1,6 g, Smp. 245°. Die Substanz zeigt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol, Auskochen mit Alkohol und Trocknen auf dem Wasserbad den konstanten Smp. 266—267° unter Zersetzung. Sie besteht aus verfilzten Nadelchen von grünstichig gelblicher Farbe. Ausser Nitrobenzol eignet sich auch Anilin zum Umkrystallisieren. Schwerlöslich ist der Körper in Xylol, Alkohol, Amylalkohol und Aceton, ziemlich schwerlöslich in Eisessig. In Aceton (schwerlöslich) bemerkt man eine grüne Fluorescenz, die ebenfalls auf den Amincharakter hinweist; sehr stark ist diese Fluorescenz in Pyridin, worin die Substanz schon in der Kälte leicht löslich ist und woraus sie bei vorsichtigem Wasserzusatz wieder krystallisiert.

4,485 mg Subst. gaben 12,970 mg CO₂ und 2,190 mg H₂O
 3,890 mg Subst. gaben 0,2798 cm³ N₂ (17°, 717 mm)
 $C_{24}H_{20}O_2N_2$ Ber. C 78,23 H 5,47 N 7,51%
 Gef. „ 78,89 „ 5,46 „ 7,99%

In warmer alkoholischer Pikrinsäure tritt Lösung ein; beim Erkalten krystallisiert ein Pikrat.

Weitere Acetylierung zum Di-acetylderivat des 2-Phenyl-5-styryl-6-amino-indoxyls (Formel XIX).

0,5 g der Aminoverbindung wurden im Reagensglas mit 10 cm³ heissem Essigsäureanhydrid übergossen und auf freier Flamme kurz erwärmt. Dabei ging nicht alles in Lösung, doch verwandelte sich das hellgelbe Produkt in die weissen verfilzten Nadelchen des Di-acetylderivates. Nach halbstündigem Stehen im kochenden Wasserbad liess man erkalten, wobei die Masse zu einem festen weissen Krystallbrei erstarrte. Dieser wurde unter Nachspülen mit Alkohol abgesaugt und ergab 0,55 g farblose Nadeln vom Smp. 276°, welche durch die Mischprobe mit dem oben bereits auf anderm Wege erhaltenen Di-acetylderivat identifiziert wurden.

Der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel danken wir bestens für die freundliche Überlassung grösserer Mengen Pyridin.

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

Über die Aminolyse der Asparaginsäure

von K. Wunderly.

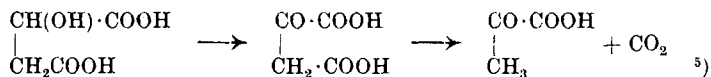
(14. XII. 32.)

Es ist gezeigt worden, dass es analytisch möglich ist, eine ziemlich erschöpfende Stoffbilanz im Endpunkte der Aminolyse von Alanin¹⁾ aufzustellen. Nun war es von Belang, die entsprechenden Verhältnisse bei der Asparaginsäure kennen zu lernen. Die Aminolyse dieser Aminosäure an Kohle ist von mir in einer früheren Arbeit²⁾ in Bezug auf Ammoniak-Bildung und Zeit-Umsatz-Kurve untersucht worden, dagegen wurde damals das Filtrat von der Kohle nicht erschöpfend analysiert. Dies nachzuholen ist der Zweck vorliegender Arbeit.

Nachdem es *Virtanen*³⁾ gelungen ist, das Gleichgewicht



enzymatisch einzustellen, war mit der Möglichkeit zu rechnen, dass auch am Kohlekontakt Fumarsäure entstünde, die wegen der Doppelbindung vielleicht besonders stark von der Kohle adsorbiert würde⁴⁾. War dagegen der Verlauf der Aminolyse analog wie bei Alanin, dann musste in erster Linie Äpfelsäure bzw. saures Ammoniummalat erwartet werden. Daneben könnte analog wie beim Alanin die entsprechende Ketosäure erwartet werden, also Oxalessigsäure. Da dieselbe bei erhöhter Temperatur unbeständig ist, war auch mit deren Zerfallsprodukten, Brenztraubensäure und Kohlendioxyd, zu rechnen.



Neuberg und *Karczag*⁶⁾ haben bei der Einwirkung von Carboxylase auf Oxalessigsäure, Kohlendioxyd und Acetaldehyd erhalten; dabei wird angenommen, dass die intermediär entstehende Brenztraubensäure gleich weiter decarboxyliert wird. Dieser Vorgang scheint auch bei uns, wenigstens teilweise, vorzuliegen, wodurch das Auftreten

¹⁾ K. Wunderly, *Helv.* **15**, 721 (1932); E. Baur, ebenda, **15**, 734 (1932); S. Molinari, ebenda, **14**, 671 (1931); E. Baur, *Z. physikal. Ch., Bodenstein-Band*, S. 162 (1931).

²⁾ K. Wunderly, *Z. physikal. Ch.* **112**, 175 (1924).

³⁾ *Bioch. Z.* **250**, 193 (1932).

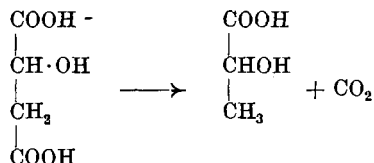
⁴⁾ O. Ruff und P. Mautner, *Koll. Beih.* **26**, 351 (1928).

⁵⁾ C. Oppenheimer und Rich. Kuhn, *Lehrbuch der Enzyme*, S. 507 (1927), Verl. G. Thieme, Leipzig.

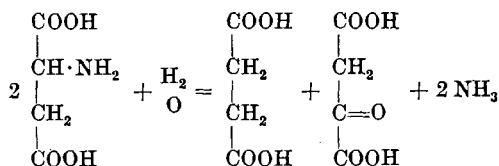
⁶⁾ *Bioch. Z.* **36**, 68 (1911).

von Acetaldehyd erklärt ist. *Hahn* und *Haarmann*¹⁾ haben Äpfelsäure mit gewaschenem Muskel in Gegenwart von Methylenblau als Wasserstoffakzeptor zu Oxalessigsäure dehydriert.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der von *K. Bernhauer*²⁾ erörterten Decarboxylierung der Äpfelsäure zu Milchsäure



Schliesslich konnte sich auch Bernsteinsäure bei der Vergärung der Asparaginsäure bilden, wie dies bereits *F. Ehrlich*³⁾ festgestellt hat und wie es von *R. P. Cook* und *B. Woolf*⁴⁾ neuerdings mit aeroben wie anaeroben Bakterien verwirklicht wurde. Stellt man sich den Umsatz als Dismutation vor:



so würde man neben Bernsteinsäure noch Oxalessigsäure, resp. deren Zersetzungsprodukte finden müssen.

Es gelang nun in der Tat, im Filtrat von der Kohle neben Ammoniak und Kohlendioxyd Milchsäure, Äpfelsäure, Brenztraubensäure und Acetaldehyd nachzuweisen. Dagegen waren Oxalessigsäure, Fumarsäure und Bernsteinsäure nicht zu finden. Da Oxydationen bei meiner Versuchsanordnung völlig ausgeschlossen sind, so muss für die Brenztraubensäure und den Acetaldehyd notwendig irgendein Reduktionsäquivalent vorhanden sein, etwa Glycerin oder andere Alkohole. Diese konnte ich jedoch, offenbar wegen zu geringer Menge, nicht fassen.

Versuchsanordnung und Analyse.

Gesättigte Asparaginsäure-Lösung, am Kohlekontakt erhitzt, entwickelt gasförmiges Kohlendioxyd. Dies war in meiner Arbeit von 1924 übersehen worden. Zur Bestimmung dieses Kohlendioxyds war die Versuchsanordnung dahin abzuändern, dass der Jenaer-Literkolben, in dem die Aminolyse stattfand, mit einem ausserhalb des Thermostaten befindlichen Kaliapparat verbunden wurde. Die

¹⁾ *Hahn* und *Haarmann*, Z. Biol. **88**, 587 (1929).

²⁾ *K. Bernhauer*, Die oxydativen Gärungen, *Springer*, Berlin, S. 76 (1932).

³⁾ *F. Ehrlich*, Bioch. Z. **18**, 416 (1909).

⁴⁾ C. **1928** (II), 1579. — Bioch. J. **22**, 474 (1928).

Temperatur des Luftthermostaten konnte auf $\pm 0,2^{\circ}$ reguliert werden. Als Kohle wurde wieder Carbo animalis *Kahlbaum* 02155 verwendet, wie im Alaninversuch. Die zumeist 0,5—1 1/2-proz. Asparaginsäurelösungen wurden mit sorgfältig ausgekochttem Wasser bereitet. Darauf wird noch heiss zur Kohle zufließen gelassen und unter Umschwenken einige Minuten weitererhitzt. Da immer dafür gesorgt wurde, dass die Flüssigkeit den Kolben ganz erfüllt, konnte ich bei dieser Bereitung sicher sein, dass der Kolbenhals mit Wasserdampf angefüllt war. Weitere Vorsichtsmassregeln gegen eine nachträgliche Beladung der Kohle mit Luftsauerstoff sind nicht notwendig, nachdem wir früher gezeigt hatten¹⁾, dass die von der unvorbehandelten Kohle adsorbierte Luft keinen Einfluss ausübt auf das Zustandekommen der Aminolyse. Nach vorgesehener Versuchsdauer wird der Literkolben herausgenommen und nach Abkühlung die Flüssigkeit von der Kohle abgenutscht. Letztere wird hierauf mit einem gleichen Volumen Wasser nachgewaschen. Darauf werden die Filtrate vereinigt und analysiert. Die Reaktion ist immer genau neutral, während die ursprünglichen Asparaginsäure-Lösungen leicht sauer sind. Wegen der quantitativen Bestimmung des Ammoniaks, des Kohlendioxyds, der Brenztraubensäure und des Acetaldehyds verweise ich auf die angeführte Arbeit²⁾. Auf Ameisensäure, Glycerin, Methylglyoxal und Aceton wurde ebenfalls geprüft wie dort beschrieben, jedoch mit negativem Erfolg.

Da die Jodoform-Reaktion im Destillat, nachdem der Acetaldehyd abgedampft und die Brenztraubensäure gefällt ist, ausbleibt, müssen auch Äthylalkohol, Isopropylalkohol, sekundärer Butylalkohol und β -Oxybuttersäure ausgeschlossen werden. Desgleichen konnten nach den üblichen Verfahren³⁾ weder Fumarsäure noch Bernsteinsäure, Citronensäure, Oxalessigsäure oder Formaldehyd nachgewiesen werden.

Die erhaltene Milchsäure gab immer reichlich Jodoform, so dass keine Äthylenmilchsäure bzw. Hydracrylsäure vorliegt, wie solche etwa entstehen könnte durch Hydrierung von Acrylsäure⁴⁾. Die Abwesenheit dieser ungesättigten Säure ist erwiesen durch das Verhalten gegenüber Kaliumpermanganat in der Kälte⁵⁾. Butter-

¹⁾ K. Wunderly, *Helv.* **15**, 722 (1932).

²⁾ K. Wunderly, *Helv.* **15**, 723—724 (1932).

³⁾ Vgl. Klein, *Handbuch der Pflanzenanalyse*, II. Bd., *Spez. Analyse I* (1932), Springer, Wien; K. Bernhauer, *Die oxydativen Gärungen* (1932), Springer, Berlin; L. Rosenthaler, *Der Nachweis org. Verbindungen* (1914), Enke, Stuttgart; H. Meyer, *Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen*, V. Aufl. (1931), Springer, Berlin.

⁴⁾ Ahlgreen will aus Acrylsäure mit ungewaschener Muskulatur Milchsäure erhalten haben, vgl. *Skand. Arch. Phys.*, Suppl. Band (1925).

⁵⁾ H. Staudinger, *Anleitung zur org. qualit. Analyse*, 2. Aufl. (1929), Springer, Berlin.

säure, falls solche anwesend wäre, hätte sich durch ihren Geruch bemerkbar machen müssen. Die Destillation mit Wasserdampf ergab die Abwesenheit von Essigsäure sowie Propionsäure.

Die Bestimmung der Milchsäure und Äpfelsäure nebeneinander wurde folgendermassen ausgeführt. Es werden jeweils 90 % des Filtrates von der Kohle vorsichtig eingedampft, wobei Ammoniumcarbonat, sowie Acetaldehyd und Brenztraubensäure (Kontrolle mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin) mit den Wasserdämpfen weggehen. Die zuerst am Schalenrand sich ausscheidenden weisslichen Krusten sind die Reste von unzersetzter Asparaginsäure. Ein Verfahren zu deren Abscheidung, das sich auf ihre geringe Löslichkeit in der Kälte stützen müsste (1 Teil löslich in 256 Teilen Wasser bei 10°), scheitert an ihrer Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden. Bei weiterem Eindampfen in mässiger Wärme verbleibt eine leicht gelbliche, syrupöse Masse. Diese wird nach Einstellen von Gewichtskonstanz gewogen. Dieser Rückstand besteht aus der nicht umgesetzten Asparaginsäure und den Ammoniumsalzen der Milchsäure und Äpfelsäure. Nun wird in der Kälte unter Rühren in möglichst wenig Wasser aufgenommen. Dabei bleibt die Asparaginsäure so gut wie vollständig ungelöst zurück, so dass Mercuriacetat keine Fällung gibt. Die Lösung der Ammoniumsalze wird in 2 gleiche Teile getrennt und in einem Teil das Ammoniak bestimmt. Daraus lässt sich die Summe von Milchsäure und Äpfelsäure berechnen. Die andere Hälfte der Lösung wird wieder eingedampft und solange erhitzt, bis die Ammoniumsalze ihr Ammoniak verlieren. Es wird erhitzt, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr bemerklich ist. Aus dem Rückstand wird die Milchsäure fraktionenweise mit Äther ausgezogen und nach Abdampfen des Äthers gewogen. Sie wurde identifiziert als Zinklactat, mikrochemisch u. d. M. nachgewiesen nach Oxydation mit Kaliumpermanganat als p-Nitro-phenylhydrazon. Da die Jodoform-Reaktion positiv ist, handelt es sich um die gewöhnliche Äthylidenmilchsäure.

Der ätherunlösliche Rückstand — die Äpfelsäure ist sehr wenig löslich in Äther — wird gewogen und über das Silbersalz u. d. M. als Äpfelsäure identifiziert. Dies wird bestätigt durch den Schmelzpunkt und die Reaktion von *Denigès* (Oxydation mit Permanganat und Fällung mit Mercuriacetat). Für eine polarimetrische Bestimmung (unter Zusatz von Ammoniummolybdat) schien uns die Menge nicht ausreichend. Zudem werden die gravimetrischen Ergebnisse geprüft durch den oben bestimmten Ammoniakgehalt.

System: Asparaginsäure an Kohle.

Die folgende Analyse, vergleiche Tab. 1, welche in einem weit fortgeschrittenen Zeitpunkte der Aminolyse gemacht wurde, zeigt mit Bezug auf Stickstoffumsatz sehr gute Übereinstimmung mit

meinen früheren Bestimmungen¹⁾. Werden die Säureäquivalente addiert, so zeigt sich Gleichheit mit den Ammoniumäquivalenten, was durch die Neutralität der Filtrate von der Kohle gefordert wird. Insofern ist diese Bilanz befriedigender als jene der Alanin-Aminolyse. Wenn andererseits der Gesamttrockenrückstand gegenüber der Einwage immer noch einen Fehlbetrag zeigt, so ist hierfür die Adsorption an der grossen Kohleoberfläche verantwortlich zu machen.

Tabelle 1.

100 g/L Kohle 120 Std. bei 80°	g/L	Mole/L
Einwage: d,l-Asparaginsäure	5,000	0,037
davon unverbraucht im Filtrat . . .	0,077	0,0006
NH ₃	0,408	0,024
CO ₂ (Filtrat + Kaliapp.)	0,384	0,009
CH ₃ ·CH(OH)·COOH	1,171	0,013
COOH·CH ₂ ·CH(OH)·COOH	0,322	0,002
CH ₃ ·CO·COOH	0,101	0,001
CH ₃ ·COH	0,120	0,003

Zeitlicher Verlauf der Reaktion.

Die Aminolyse wird in der beschriebenen Versuchsanordnung durchgeführt. In geeigneten Zeitabständen werden Proben entnommen zur Bestimmung von Ammoniak und (gelöstem) Kohlendioxyd. Zugleich wird das gasförmig entwickelte Kohlendioxyd im Kaliapparat gewogen. Zwischen dem Literkolben und dem Kaliapparat war ein kleiner Kühler und ein Calciumchloridröhrchen eingeschaltet. Bei den in der Tabelle 2 aufgeführten Werten für das Kohlendioxyd sind die titrimetrischen und gravimetrischen Werte der Kohlendioxydbestimmung addiert. Die Kurven, Fig. 1, zeigen auch die Einzelwerte.

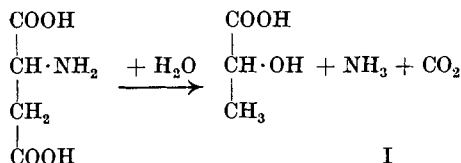
Tabelle 2.

Gehalt der Lösung: 0,5% Asparaginsäure; 100 g/L Kohle; 80°.

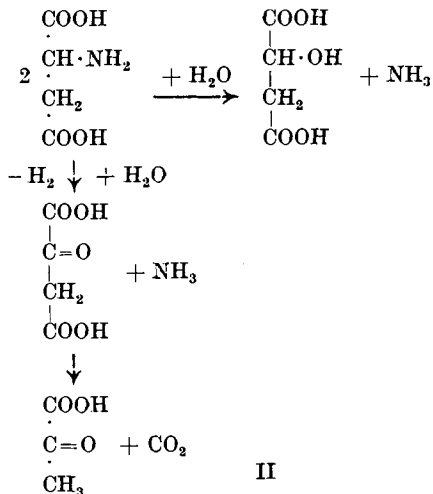
Zeit in Std.	NH ₃ Mol/L	N-Umsatz in % der Einwage	CO ₂ Mol/L	Molares Verhältnis NH ₃ /CO ₂
8	0,0057	15,2	0,006	1 : 1
24	0,018	51,2	0,0078	2,25 : 1
48	0,022	58,4	0,008	2,75 : 1
72	0,023	61,0	0,0087	2,64 : 1
96	0,0234	62,2	0,009	2,60 : 1
120	0,024	63,7	0,009	2,66 : 1

¹⁾ Loc. cit.

Zur Aufklärung des aminolytischen Vorganges erscheint es von besonderem Interesse, das molare Verhältnis von Ammoniak und Kohlendioxyd zu vergleichen. Es zeigt sich, dass in den ersten Stunden der Aminolyse etwa gleichviel von beiden Stoffen entsteht (vgl. Fig. 1, S. 86). Im späteren Verlaufe verschiebt sich das Verhältnis zugunsten des Ammoniaks und wird nach drei Tagen konstant. Man darf daraus folgern, dass in der ersten Phase der Aminolyse die Desaminierung und Decarboxylierung gleich rasch fortschreiten, nach der Gleichung:



Nach etwa 10 Stunden scheint die Aminolyse, wohl zufolge von Hemmung durch die bereits entstandenen Reaktionsprodukte, einen anderen Verlauf zu nehmen, wobei mehr Ammoniak als Kohlendioxyd entsteht. In dieser Phase hat man die Bildung von Äpfelsäure und intermediär Oxalessigsäure (erschlossen aus Brenztraubensäure und Kohlendioxyd) anzunehmen, entsprechend der Formulierung:



Nach dieser Formulierung entstehen auf 1 Mol CO_2 2 Mole NH_3 , hat aber die reine Aminolyse den Vorsprung, so geht, entsprechend dem Analysenbefund, das Verhältnis $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ über den Wert 2 hinaus. — Vielleicht sind es die Spuren von Eisen, die in jeder Kohle vorhanden sind, welche nach *Wieland*¹⁾ diese Dehydrierung katalysieren.

¹⁾ *H. Wieland, A. 436, 229 (1924).*

Immerhin steht II quantitativ stark zurück gegenüber der Bildung von Milchsäure nach I. Leider war es nicht möglich, das bei der Dismutation nach II notwendig entstehende Reduktionsäquivalent (wohl ein Alkohol, z. B. Glycerin) nachzuweisen.

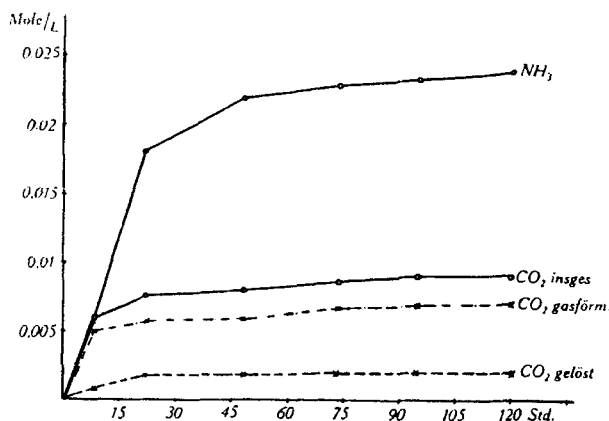


Fig. 1.

Versuche bei Körpertemperatur.

Die bisher eingehaltene Arbeitstemperatur von 80° diente der Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Es schien wichtig, durch eine quantitative Beobachtung des Verlaufs (Ammoniak und Kohlendioxyd) zu beweisen, dass die Aminolyse bei 39° grundsätzlich gleich verläuft.

Die Versuchsanordnung war dieselbe, nur dass das gasförmig entweichende Kohlendioxyd in einer Waschflasche mit 0,01-n. Ba(OH)₂ aufgefangen wurde. Vor dem Versuch wurde die Kohle 15 Minuten mit destilliertem Wasser ausgekocht, sodass sie darauf keine messbaren Mengen okkludierter Gase an die Lösung abgab. Ferner wurde in einem Parallelversuch das entweichende Kohlendioxyd volumetrisch in einer Kohlendioxyd-Bürette¹⁾ gemessen. Die Messungen zeigten sehr gute Übereinstimmung mit den titrimetrischen Werten. Das entwickelte Gas besteht aus reinem Kohlendioxyd, wovon ich mich gasanalytisch überzeigte. Weder Kohlenoxyd noch Wasserstoff sind vorhanden.

Es zeigt sich (vgl. Tab. 3), dass bei 39° die Aminolyse nicht nur wesentlich langsamer geht, sondern auch bei geringerem Umsatz zum Stillstand kommt, als bei 80°. Ist die N-Umsatzgrenze bei 80° nach 72 Stunden mit 61% Umsatz nahezu erreicht, so wird bei 39° ein Grenzwert nach 144 Stunden mit nur 28% der Einwaage erreicht.

¹⁾ Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie II, S. 727, Bürette H, Fig. 130, 7. Aufl. (1917), Franz Deuticke, Leipzig.

Dagegen ist das molare Verhältnis von Ammoniak zu Kohlendioxyd wenig verändert.

Tabelle 3.

0,4% Asparaginsäure; 100 g/L Kohle, 39°.

Zeit in Std.	NH ₃ g/L	N-Umsatz in % der Ausbeute	CO ₂ g/L	Molares Verhältnis NH ₃ /CO ₂
24	0,0028	9,3	0,0021	1,4 : 1
48	0,0052	17,2	0,0030	1,7 : 1
72	0,0065	21,6	0,0034	2,0 : 1
96	0,0074	24,6	0,0036	2,1 : 1
120	0,0078	25,9	0,0038	2,0 : 1
144	0,0084	28,0	0,0038	2,2 : 1
168	0,0085	28,0	0,0038	2,2 : 1

Wie zu erwarten war, beeinträchtigte der viel kleinere Stoffumsatz die analytische Bestimmung der Bilanz im Endpunkte der Aminolyse. Mit Sicherheit liess sich nur Acetaldehyd nachweisen als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (Fällungsgrenze 1 : 40,000). Die übrigen Reaktionsprodukte können wegen zu grosser Verdünnung nicht mehr zuverlässig quantitativ bestimmt werden.

Zusammenfassung.

1. Beim Erhitzen von d,l-Asparaginsäure an Tierkohle wird, neben Ammoniummalat, Ammoniumlactat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumpyruvat und Acetaldehyd gebildet.

Dagegen sind Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Buttersäure, Acrylsäure, Hydracrylsäure, Fumarsäure, Oxalessigsäure, Citronensäure, Äthylalkohol, Isopropylalkohol, Glycerin, Formaldehyd nicht nachweisbar.

2. Es werden Zeitumsatzkurven gemessen bei 80° und 39°. Aus dem Vergleich der Daten für Kohlendioxyd-Abspaltung und Ammoniak-Bildung wird eine Formulierung der entsprechenden Reaktionen aufgestellt.

Die Arbeit wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Eidg. Techn. Hochschule ausgeführt. Dem Vorstand des Institutes, Herrn Prof. Dr. E. Baur, möchte ich für seine mannigfachen Anregungen meinen besten Dank sagen.

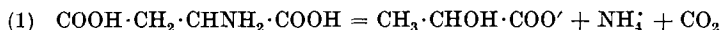
Zürich, Dezember 1932.

Notiz zur Aminolyse der Asparaginsäure

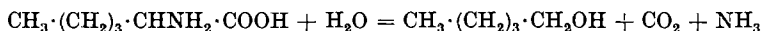
von Emil Baur.

(14. XII. 32.)

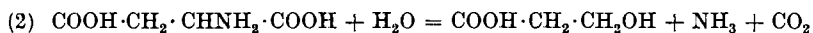
In der vorhergehenden Abhandlung von *K. Wunderly* wird gezeigt, dass die Asparaginsäure am Kohlekontakt vorwiegend zerfällt nach der Gleichung:



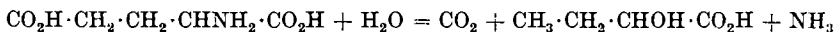
In unserer vorläufigen Mitteilung in den Naturwissenschaften¹⁾ haben wir diese Umsetzung verglichen mit der *Ehrlich'schen* Gärung der Aminosäuren nach dem Vorbild des Leucins:



Unser Fall ist jedoch insofern von anderer Beschaffenheit, als die Analogie fordern würde, dass nicht Milchsäure, sondern Hydracrylsäure entstünde nach der Gleichung:



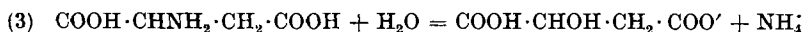
Will man die Isomerisation der β - zur α -Oxypropionsäure ausschliessen, so stehen wir allerdings vor einer anderen Klasse gärungsähnlicher Spaltungen, dadurch gekennzeichnet, dass nicht die zur Aminogruppe benachbarte, sondern die endständige Carbonylgruppe in die Zersetzung einbezogen wird. Dergleichen ist auch bei natürlichen Gärungen zu beobachten. Nach *C. Neuberg*²⁾ stammt die bei der Bakterien-Spaltung von Proteinstoffen entstehende Buttersäure erwiesenermassen von der Glutaminsäure. Nehmen wir hier als plausibles Zwischenprodukt (vor der Reduktion) die α -Oxybuttersäure an nach der Gleichung:



so hätten wir einen Fall von gleicher Art, wie unser Vorgang (1).

Die beiden hiernach zu unterscheidenden Abarten von Gärungen der Aminosäuren auseinanderzuhalten, ist eine Frage des Reaktionsmechanismus, deren Entscheidung wohl vorläufig offen gelassen werden muss.

Neben dem Umsatz nach Gleichung (1) kommt bei *Wunderly* die reine Hydrolyse vor nach der Gleichung:

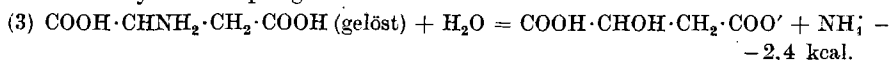


¹⁾ Naturwiss. **20**, 873 (1932).

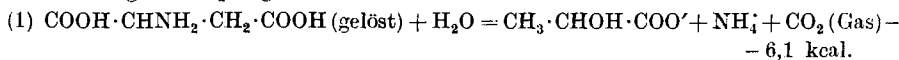
²⁾ „Über die Entstehung des Erdöls“, Sitzber. der Akad. der Wiss. Berlin, 1907, S. 451–456. — *C. Neuberg* und *W. Brasch*, Bioch. Z. **13**, 299 (1908).

Es wird nicht überflüssig sein, die Wärmetönungen von (1) und (3) zu berechnen. Ich führe dieselben nachstehend an im Hinblick auf den Vergleich mit den entsprechenden Werten für das Alanin¹⁾.

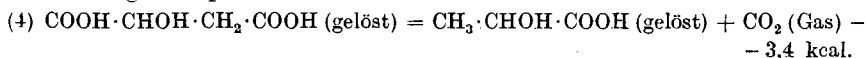
Aminolyse der Asparaginsäure:



Gärung der Asparaginsäure:



Gärung der Apfelsäure:



Benutzt wurden folgende Daten (Wärmetönungen bei konst. Vol.):

Verbrennungswärme der Asparaginsäure: 385,8 kcal., *Stohmann-Lungbein* (1891).

Lösungswärme der Äpfelsäure: - 3,2 kcal., *Internat. crit. Tables*.

Lösungswärme der Asparaginsäure: - 5,6 kcal. Berechnet aus der Löslichkeit nach den Daten: 1 Teil d,l-Asparaginsäure in

238 Teilen bei 7° (*Michael und Wing, Am. J.* 7, 279 (1886))

46,1 „ „ 50° (*Engel, C. r.* 106, 1736 (1888))

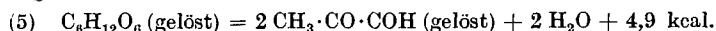
18,6 „ „ 100° (*Rosenthaler, Nachweis org. Verb.*, 2. Aufl. 1932, S. 626)

Die übrigen Wärmetönungen vgl. die Zusammenstellung in *Z. physikal. Ch.*, *Bodenstein-Band*, S. 170 (1931). Die Neutralisationswärme der gelösten Äpfelsäure mit gelöstem Ammoniak wird mit + 12,4 kcal. in Rechnung gestellt.

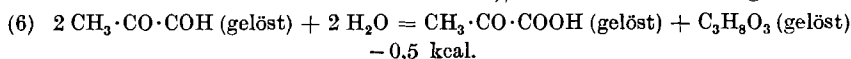
In jener Zusammenstellung fehlt die Lösungswärme der Brenztraubensäure. Ich trage dieselbe nach:

Lösungswärme der Brenztraubensäure (flüssig): + 4,6 kcal. *Blaschko, Biochem. Z.* 158, 428 (1925).

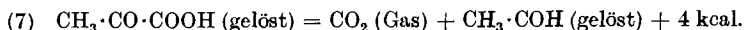
Hiermit und mit der von *C. Neuberg* und *Ed. Hofmann*²⁾ jüngst auf Grund der Verbrennungswärme von wasserfreiem Methylglyoxal (345,7 kcal.) und dessen Lösungswärme (+ 10,3 kcal.) gegebenen Gleichung:



findet man für die Dismutation des Methylglyoxals, die als „nahezu thermoneutral“ vermutet worden war³⁾, die Wärmetönung:



Endlich folgt in Ergänzung der Angaben a. a. O. für die Gärung der Brenztraubensäure:



¹⁾ Vgl. *E. Baur, Z. physikal. Ch.*, *Bodenstein-Band*, S. 169 (1931).

²⁾ *Naturwiss.* 20, 380 (1932).

³⁾ *E. Baur, Helv.* 15, 738 (1932).

Die Gleichgewichte sämtlicher Reaktionen scheinen ganz rechts zu liegen, wofür ersichtlicherweise weniger deren kleine Endothermie oder Exothermie verantwortlich ist, als vielmehr die Vermehrung der Molekelzahl (abgesehen von der Dismutation (6)).

Zürich, Physikal.-chem. Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule, Dezember 1932.

Constitution of Carpaine, Part II

by G. Barger, A. Girardet and R. Robinson.

(15. XII. 32.)

Some insight into the constitution of carpaine, the alkaloid in the leaves of *Carica papaya* L. was obtained by one of us¹⁾ long ago. We have recently been able to confirm and extend these earlier observations, chiefly by demonstrating the presence of a pyrrolidine ring, and by definitely identifying suberic and azelaic acids as oxidation products. The former was previously surmised, but not proved, to be α, δ -dimethyladipic acid. We have further found that carpamic acid $C_{14}H_{27}O_3N$ is formed from carpaine $C_{14}H_{25}O_2N$ not only by the action of acids, as previously described, but also readily by that of alkali in alcoholic solution, thus supplying further evidence of a lactone structure. Since it appears to be impossible to regenerate the lactone from the hydroxy acid, carpaine is probably not a γ - or a δ -lactone. The pyrrolidine nucleus is shown by dehydration with selenium, when four hydrogen atoms are lost and a pyrrole derivative is formed, for which the name *carpyrine* is suggested; on subsequent catalytic hydrogenation these four hydrogen atoms are again taken up and a base results, closely resembling the original alkaloid, and doubtless differing from it only in the stereochemical arrangement of one carbon atom.

The place of attachment of the long carbon chain to the pyrrolidine ring has not been proved conclusively but the α -position appears to be very probable. *A priori* it is tempting to assume some relationship to a naturally occurring fatty acid and to place all the carbon atoms of the molecule in an unbranched chain, which would make carpaine an α -pyrrolidine derivative, like nicotine, hygrine and cocaine (compare Willstätter's phytosynthetical speculations²⁾). The constitution might then be that of formula I, which we put forward merely as a basis of discussion.

¹⁾ Soc., **97**, 466 (1910), where the older literature is mentioned.

²⁾ B. **33**, 1161 (1900).

Die Gleichgewichte sämtlicher Reaktionen scheinen ganz rechts zu liegen, wofür ersichtlicherweise weniger deren kleine Endothermie oder Exothermie verantwortlich ist, als vielmehr die Vermehrung der Molekelzahl (abgesehen von der Dismutation (6)).

Zürich, Physikal.-chem. Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule, Dezember 1932.

Constitution of Carpaine, Part II

by G. Barger, A. Girardet and R. Robinson.

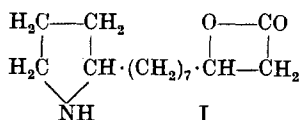
(15. XII. 32.)

Some insight into the constitution of carpaine, the alkaloid in the leaves of *Carica papaya* L. was obtained by one of us¹⁾ long ago. We have recently been able to confirm and extend these earlier observations, chiefly by demonstrating the presence of a pyrrolidine ring, and by definitely identifying suberic and azelaic acids as oxidation products. The former was previously surmised, but not proved, to be α, δ -dimethyladipic acid. We have further found that carpamic acid $C_{14}H_{27}O_3N$ is formed from carpaine $C_{14}H_{25}O_2N$ not only by the action of acids, as previously described, but also readily by that of alkali in alcoholic solution, thus supplying further evidence of a lactone structure. Since it appears to be impossible to regenerate the lactone from the hydroxy acid, carpaine is probably not a γ - or a δ -lactone. The pyrrolidine nucleus is shown by dehydration with selenium, when four hydrogen atoms are lost and a pyrrole derivative is formed, for which the name *carpyrine* is suggested; on subsequent catalytic hydrogenation these four hydrogen atoms are again taken up and a base results, closely resembling the original alkaloid, and doubtless differing from it only in the stereochemical arrangement of one carbon atom.

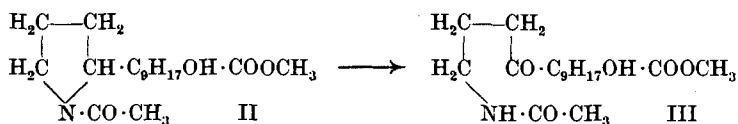
The place of attachment of the long carbon chain to the pyrrolidine ring has not been proved conclusively but the α -position appears to be very probable. *A priori* it is tempting to assume some relationship to a naturally occurring fatty acid and to place all the carbon atoms of the molecule in an unbranched chain, which would make carpaine an α -pyrrolidine derivative, like nicotine, hygrine and cocaine (compare Willstätter's phytosynthetical speculations²⁾). The constitution might then be that of formula I, which we put forward merely as a basis of discussion.

¹⁾ Soc., **97**, 466 (1910), where the older literature is mentioned.

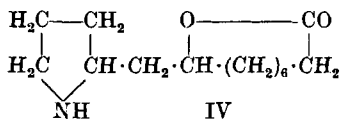
²⁾ B. **33**, 1161 (1900).



Apart from speculation, there is also experimental evidence for the α -position. Methyl N-acetylcarpamate (II) on oxidation with permanganate in cold acetone yields a substance $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{N}$ (III), containing one additional oxygen atom; this substance probably arises from the opening of the ring, which is most readily explained if the side chain is in the α -position: e. g. on the basis of formula I:



The failure of carpamic acid to yield carpaine by dehydration might be accounted for in another way: the lactone ring might not be four-membered, but many-membered. *Perkin*, in the case of cryptopine, and *Ruzicka* have shown that many-membered rings exist in nature and possess considerable stability, and carpaine might have some such structure as IV.



It is at present impossible to decide between formulae like I and IV, but perhaps formula I explains better the formation of a pyrrole derivative $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$ or $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}$?), for which we suggest the name *apocarpyrine*. It results when carpaine is distilled with selenium under atmospheric pressure (carpyrine is formed under reduced pressure). The formation of apocarpyrine is readily understood on the basis of formula I and would merely consist in the removal of the hydroxylated and some other carbon atoms; according to formula IV we would have to assume the reduction of the hydroxylated carbon atom to a methylene group, but this might be brought about by the shifting of a double bond or equivalent group, as in the formation of α -n-butyl and α -n-hexylpyrrolidine¹⁾ by heating octamethylene and decamethylene diamine hydrochloride respectively, and as in the formation of palmitic²⁾ and hypogaeic³⁾ acid by potash fusion of oleic and stearolic acid respectively.

¹⁾ *Phookan* and *Krafft*, B. **25**, 2254 (1892); *Krafft*, B. **39**, 2193 (1906); *Blaise* and *Houillon*, C. r. **142**, 1541 and **143**, 361 (1906).

²⁾ *Varrentrap*, A. **35**, 195 (1840); *Edmed*, Soc. **73**, 632 (1898).

³⁾ *Marasse*, B. **2**, 359 (1869); *Bodenstein*, B. **27**, 3397 (1894).

Against formula I there may be mentioned the observation that the methylation of carpamic acid by formaldehyde does not result in a ketone (see experimental part) and hence may imply the presence of a tertiary hydroxyl group, and branched chain.

Experimental.

Carpaine for the present investigation was obtained from 260 kilograms of dried leaves of seedlings specially grown for us in 1929—30 by Mr. A. Howard at the Institute for Plant Industry, Indore, India, and from 110 kilograms of young leaves of older trees. The alkaloid was extracted under the supervision of Dr. H. E. Watt in the works of Messrs. T. and H. Smith at Edinburgh. We are greatly indebted to all these gentlemen for the help they have given us. The yield from seedling leaves was 56 g. or 0,022%, from the others 40 g. or 0,036%. There appears to be an optimum age of the leaves, for in 1910 one of us obtained 0.07% from the older leaves of adult trees, as did Greshoff, the discoverer of carpaine¹). Greshoff states that "young" leaves contain 3 to 4 times this amount, but contrary to our expectation, the leaves of seedlings are unsuitable. The alkaloid is readily soluble in ether and in chloroform, and crystallises well from 60% alcohol, and even better from methylethylketone. A determination of N-methyl groups according to Herzig and Meyer yielded a negative result (9 mg. heated for 2 hours). A solution of carpaine in dilute sulphuric acid did not decolorize potassium permanganate at room temperature in 5 minutes, and after shaking 0.5 g. dissolved in acetic acid, with 0.25 g. of platinum oxide according to Adams in a hydrogen atmosphere, the whole of the alkaloid was recovered unchanged. There is one active hydrogen atom, demonstrable by the method of Zerewitinoff, but only on heating.

13.47 mg. gave 0.81 c.c. CH₄ at 17° and 1.25 c.c. at 95°

16.30 mg. gave 1.00 c.c. CH₄ at 17° and 1.60 c.c. at 95°

(All volumes reduced to 0° and 760 mm.)

C₁₄H₂₁O₂NH calc. active hydrogen 0.42%

Found at 17° = 0.27, 0.28; at 95° 0.42, 0.44%. At 95° the solution becomes turbid.

The yield of N-methylcarpaine²) could not be increased beyond 50—60% by working in the cold in acetone or ether.

N-butylcarpaine was prepared by heating 1 g. carpaine for 15 hours to 125° with 10 c.c. butyl bromide in a sealed tube. On dissolving the residue in dilute acid, adding sodium nitrite, removing the precipitated nitroso carpaine with ether, and making alkaline, the butyl derivative, then extracted with ether, crystallised from acetone in long silky needles, m. p. 97—98°; yield 25—30%.

4.298 mg. gave 11.53 mg. CO₂ and 4.325 mg. H₂O.

C₁₄H₂₄O₂N·C₄H₉ Calc. C 73.16 H 11.27%

Found „ 73.16 „ 11.26%

¹) Mededeelingen uit 's Lands Plantentuin, No. 7, Batavia, 1890, p. 5.

²) Van Rijn, Arch. Pharm., 231, 184 (1893).

N-Acetylcarpaine. 3 g. carpaine in 30 c.c. acetic anhydride at 100° for 20 minutes. After decomposing the excess of anhydride, the product was extracted with ether and washed with hydrochloric acid and with sodium carbonate. On evaporation a syrup resulted which crystallised slowly; recrystallisation from acetone + petrol: m. p. 114°; yield quantitative.

4.863 mg. gave 12.2 mg. CO₂ and 4.14 mg. H₂O
 $C_{14}H_{24}O_2N \cdot COCH_3$ Calc. C 68.28 H 9.68%
 Found „ 68.42 „ 9.53%

At 20° the yield is 30% after 4 days, 80% after 15 days.

N-Carbo-ethoxycarpaine. 1 g. carpaine in 25 c.c. chloroform was treated repeatedly at 0° with equivalent quantities of ethyl chloroformate and sodium hydroxide (in all 12 molecules). After extraction of a small amount of unchanged base, a neutral oil resulted which crystallised badly. On warming with excess of methyl iodide and keeping for some weeks, the crystalline methiodide was obtained, m. p. 167°.

5.210 mg. gave 9.12 mg. CO₂ and 3.44 mg. H₂O
 $C_{14}H_{24}O_2N \cdot COOC_2H_5 \cdot CH_3I$ Calc. C 47.66 H 7.12%
 Found „ 47.74 „ 7.39%

Carpamic acid, prepared by boiling carpaine with 20% hydrochloric acid for 1 hour (*Barger*, 1910) was found to yield a crystalline *methyl ester*, m. p. 70°.

3.711 mg. gave 0.166 c.c. N₂ (17°, 761.5 mm.)
 $C_{15}H_{29}O_3N$ Calc. N 5.17 Found N 5.28%

The ethyl ester hydrochloride, m. p. 173—174° shows only two active hydrogen atoms, when treated according to *Zerewitinoff*:

156.7 mg. gave 20.36 c.c. CH₄ at 17° and 21.48 c.c. at 95°
 131.7 mg. gave 18.86 c.c. CH₄ at 17° and 19.8 c.c. at 95°
 10.145 mg. gave 0.95 c.c. CH₄ at 17° and 1.24 c.c. at 95°
 11.27 mg. gave 0.98 c.c. CH₄ at 17° and 1.33 c.c. at 95°
 All volumes reduced to 0° and 760 mm.
 $C_{16}H_{29}O_2NH(OH) \cdot HCl$ Calc. 2 H 0.62%; 3 H 0.93%.
 Found: at 17° 0.58, 0.64, 0.42, 0.39%.
 at 95° 0.62, 0.68, 0.55, 0.53%.

Whilst the iminohydrogen atom of carpaine only reacted fully at 95° (see above), warming produced no such effect on its hydrochloride; nor does increased temperature affect the present determination, and the imino group hardly reacts. Likewise with nitrous acid ethyl carpmate yields a nitrite, not a nitroso compound.

0.1236 g. gave 0.2618 g. CO₂ and 0.1059 g. H₂O
 $C_{16}H_{29}O_3NH \cdot HNO_2$ Calc. C 57.96 H 9.43%
 Found „ 57.77 „ 9.59%

The imino group in this ester was however demonstrated by acetylation, by heating 1 g. for 2 hours with 10 c.c. acetic anhydride, 2 g. sodium acetate and 5 drops of pyridine; the product was distilled at 15 mm. from a bath at 280°.

3.86 mg. gave 9.16 mg. CO₂ and 3.20 mg. H₂O
 3.896, 6.685 mg. neutralised 1.43, 2.47 c.c. 0.01 N-sodium hydroxide.
 $C_{16}H_{29}O_3N(COCH_3)_2$ Calc. C 64.99 H 9.55 2 COCH₃ 23.3%
 Found „ 64.72 „ 9.28 15.79, 15.90%

By hydrolysing for 20 minutes the N-acetyl group is hardly attacked¹).

Ethyl N-methylcarbamate. 2 g. carbamic acid hydrochloride was heated for 4 hours in a sealed tube at 120—130° with 4 c.c. water and 2 c.c. of 40% formaldehyde. After evaporation the residue was esterified with hydrogen chloride in ethyl alcohol, and the base distilled at 225°/15 mm.

4.511 mg. gave 11.22 mg. CO₂ and 4.48 mg. H₂O
 2.74 mg. gave 2.17 mg. AgI (Zeisel) and 2.18 mg. AgI (Herzig and Meyer)
 $C_{16}H_{30}O_3N \cdot CH_3$ Calc. C 68.17 H 11.12 OC₂H₅ 15.05 NCH₃ 9.70%
 Found „ 67.83 „ 11.11 „ 15.19 „ 9.83%

By this treatment the hydroxyl group was not oxidized, as it was during the similar methylation of pyrrolidylpropanols by Hess²), who so obtained N-methylpyrrolidylketones. That the hydroxyl group is still intact was next proved directly by acetylation, yielding an oil, b. p. 230°/15 mm.

7.268, 5.252 mg. neutralised 2.08, 1.51 c.c. 0.01-N sodium hydroxide
 $C_{16}H_{29}O_2NCH_3 \cdot OCOCH_3$ Calc. COCH₃ 12.61%
 Found „ 12.31; 12.37%

These experiments establish the presence in carbamic acid of both an imino and a hydroxyl group.

N-acetylcarbamie acid. 1 g. N-acetylcarpaine was kept for 12 hours at room temperature in 25 c.c. 2% methyl alcoholic potassium hydroxide. After dilution with 25 c.c. water and making slightly acid, the alcohol was evaporated on the water bath. After extraction with chloroform or warm ether an oil was obtained which was esterified with diazomethane and distilled at 15 mm. from a bath at 290°. After some months it sets to a solid mass of crystals of *N-acetylmethylcarbamate*; washed with cold acetone on porous earthenware, they melted at 64°.

4.630 mg. gave 11.090 mg. CO₂ and 4.055 mg. H₂O
 $C_{17}H_{31}O_4N$ Calc. C 65.18 H 9.90%
 Found „ 65.33 „ 9.80%

That the hydroxyl group is still intact was demonstrated by the method of Zerewitinoff:

9.667 mg. gave 0.62 c.c. CH₄ at 23° and 0.82 c.c. at 95°
 12.355 mg. gave 0.81 c.c. CH₄ at 23° and 1.09 c.c. at 95°
 All volumes reduced to 0° and 760 mm.
 $C_{13}H_{24}NCOCH_3 \cdot COOCH_3 \cdot OH$ Calc. active hydrogen 0.32%
 Found at 23° 0.29, 0.29; at 95° 0.38, 0.40%.
 At 95° the solution becomes turbid.

¹) Mikrochemie 7, 8 (1929).

²) B. 46, 4107 (1913).

This experiment illustrates the ease with which the lactone ring of acetylcarpaine is opened by *alcoholic* potash; to aqueous alkali carpaine itself is very resistant.

Attempts were made to dehydrate this methyl ester of N-acetylcarpamic acid. 1 g. was heated with 5 g. phosphorus pentoxide for 1½ hours at 100°. After adding water 0.2 g. of the unchanged ester, m. p. 106—107°, was extracted with ether. Found C 64.68, H 10.08%. By further extraction with chloroform an oil was obtained. In an experiment with 1.6 g. of the ester in 6.5 c.c. 95.5% sulphuric acid, kept 40 hours at 20° no crystalline material could be isolated after mixing with ice and successive extraction with ether, chloroform and ethyl acetate. Hence the oily residues from both experiments were united, yielding 2.11 g. of which 1.59 was soluble in acetone. This was oxidized at + 5° during 40 hours with 2.0 g. $\text{KMnO}_4 = 4 \text{ O}$. On filtration the acetone yielded no residue: the manganese dioxide was extracted with dilute sodium carbonate, the solution was concentrated, acidified and extracted with ether; the residual acid esterified with diazomethane. The ester crystallised from ether in needles, m. p. 91—92°.

4.432 (– 0.025 ash = 4.407 mg.) gave 10.045 mg. CO_2 and 3.770 mg. H_2O
 6.846 (– 0.039 ash = 6.807 mg.) gave 0.275 c.c. N_2 at 762 mm. and 24°
 5.925 mg. gave 0.221 N_2 at 761 mm. and 24°
 8.818 mg. gave 0.335 N_2 at 762 mm. and 24°

$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{N}$	Calc.	C 61.96	H 9.49	N 4.25%
$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N}$	Calc.	„ 62.34	„ 8.93	„ 4.28%
	Found	„ 62.16	„ 9.57	„ 4.65; 4.30; 4.38%

The analyses fit the first formula best, with simple addition of one oxygen atom; the second formula implies the further loss of two hydrogen atoms; in either case the additional oxygen atom is probably introduced in accordance with constitution III (theoretical part). Compare also the formation of a benzoyl-amino decoic acid $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$ from benzoyl α -n-hexylpyrrolidine $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{ON}^1$).

Action of chlorine on carpaine. Chlorine passed into a solution of 1 g. carpaine in 12 c.c. N hydrochloric acid at 0° gave a voluminous precipitate which after drying on porous earthenware was dissolved in much cold acetone and furnished on slow evaporation of the solvent leaflets m. p. 265° (darkening at 240°).

4.528 mg. gave 10.145 mg. CO_2 and 3.59 mg. H_2O

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{NCl}$	Calc.	C 61.39	H 8.84%
	Found	„ 61.11	„ 8.87%

This substance, resulting from carpaine by the replacement of one hydrogen atom by chlorine, is neutral and appears to be a chloramine. In solution at 20° it changes to the hydrochloride of an unsaturated feeble base. By evaporation of the solvent a few crystals

¹⁾ *Krafft*, B. **39**, 2193 (1906); *Blaise and Houillon*, C. r. **143**, 361, (1906).

of this hydrochloride were obtained, but the product was mainly an oil, also formed by the action of alkaline carbonate in the presence of ether. This oil (a pyrroline derivative?) is colourless when first prepared at 0°, but becomes pink on exposure to air, rapidly at 80°. It does not distil without decomposition and yields an amorphous picrate and methiodide, but no nitroso compound.

The pyrrolidine nucleus. We were first led to suspect the presence of this nucleus in attempts to recover carpaine from residues by distillation. The distillate reddened a match soaked in hydrochloric acid. A pyrrole derivative was also formed by distilling carpaine with lime, with zinc dust, and best with selenium. The pyrrolidine nucleus may have been the cause of a rather indefinite reaction observed by *van Rijn* between N-methylcarpaine and benzoyl chloride, which reaction led him wrongly to postulate a free hydroxyl group in carpaine. The reaction is probably more complex and may involve the opening of a ring. We observed something similar with ethyl chloroformate; 0.5 g. N-methylcarpaine dissolved in 15 c.c. chloroform was heated with 6 equivalents of ethyl chloroformate for one hour on the water bath; after taking to dryness, the residue was again repeatedly evaporated with alcohol to remove volatile chlorine compounds. The residue, still containing chlorine, was soluble in ether and lost hydrochloric acid to 20% alkali, leaving an unsaturated oil, which was not examined further. An attempt to dehydrogenate carpamic acid hydrochloride by boiling with zinc dust failed; by this method *Orechhoff* and *Menschikoff*¹⁾ dehydrogenated anabasine to dipyridyl, but we recovered carpamic acid unchanged.

The pyrrolidine nucleus can however be dehydrogenated by distillation with selenium; under reduced pressure merely four hydrogens are lost, but under atmospheric pressure a portion of the molecule containing the two oxygen atoms is split off as well.

I. An intimate mixture of 1 g. carpaine and 5 g. selenium was gradually heated to 280° at 15 mm. when a greenish oil distilled, followed at 320° by a pale solid; both gave the pyrrole reaction with p-dimethyl-aminobenzaldehyde. The oil dissolved in ether and chloroform and left behind crystals m. p. 163° which were not homogeneous (C 68.16, H 10.62%). The oil was redistilled and the most volatile fraction, b. p. 210°/5 mm., obtained in a yield of 10%, was analysed.

4.262 mg. gave	11.140 mg. CO ₂	and	3.50 mg. H ₂ O
C ₁₄ H ₂₁ O ₂ N	Calc. C 71.44		H 9.00%
	Found „ 71.29		„ 9.19%

This substance, *carpyrine*, was reduced with platinum oxide (*Adams*), when 0.30 g. absorbed in 30 minutes 52.5 c.c. H₂; calc. for 2 double bonds 57.2 c.c.

¹⁾ B. 64, 273 (1931).

After filtration, evaporation of the acetic acid, making alkaline and extraction with ether, crystals were obtained from dilute alcohol, m. p. 118—119°, very similar in appearance to the natural alkaloid, m. p. 121°, with which it is no doubt stereoisomeric: on account of the small yield it has not yet been fully examined.

After the carpyrine fraction had distilled, a second fraction b. p. 270°/5 mm. was obtained.

5.100 mg. gave 13.08 mg. CO₂ and 4.23 mg. H₂O

C ₁₃ H ₂₁ O ₂ N	Calc. C 69.90	H 9.49%
Found „	69.95	„ 9.28%

In spite of the good agreement this fraction may have been a mixture, for it is difficult to imagine how carpaine could lose methane or carpyrine could lose one carbon atom only.

II. Carpaine was heated with ten parts of powdered selenium rapidly to 360°; if this temperature is reached more slowly or if heating is continued under reflux, the yield becomes smaller and smaller. The distillate is extracted with ether and the ethereal solution is washed with lead acetate and sodium hydroxide and is finally dried with potassium carbonate; b. p. 145—150°/21 mm. Yield 40—70% of the theory.

4.533 mg. gave 13.485 mg. CO₂ and 4.19 mg. H₂O

C ₁₁ H ₁₇ N	Calc. C 80.91	H 10.50%
C ₁₀ H ₁₅ N	Calc. „ 80.47	„ 10.14%
C ₁₂ H ₁₉ N	Calc. „ 81.29	„ 10.81%
Found „	81.13	„ 10.34%

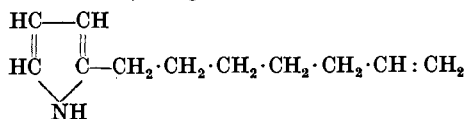
This substance *apocarpyrine* gave a coloration when boiled with p-dimethylaminobenzaldehyde and hydrochloric acid. On reduction with colloidal palladium one molecule of hydrogen is taken up.

0.100, 0.130 g. absorbed 14.1, 18.4 c.c. H₂

Calc. for one double bond 13.7, 17.8 c.c.

After filtration and addition of platinum oxide (*Adams*) the first sample absorbed a further 28.7 c.c. in 25 minutes; calc. for two double bonds (of the pyrrole nucleus) 27.4 c.c.

After making alkaline and extracting with ether a colourless oil was obtained, strongly alkaline to litmus and having an amine-like odour; no crystalline derivative could be obtained, perhaps because the substance was a mixture of homologues. Apocarpyrine is evidently a pyrrole with a side chain of 6—8 carbon atoms, containing one double bond, e. g.



Oxidation of carpamic acid by permanganate. 3 g. of carpamic acid hydrochloride was dissolved in 20 c.c. of water, made feebly

alkaline with sodium carbonate and treated with 2% potassium permanganate. The first four oxygen atoms were taken up within 20 minutes in the cold; the next three required each 20 minutes on the water bath; another three took respectively 30, 35 and 45 minutes. The solution was then concentrated to 100 c.c.; 6 c.c. of concentrated hydrochloric acid were added and produced a turbidity. In the ice chest crystals separated melting between 63 and 75°; extraction with ether hardly gave any more. After several crystallisations from water the melting point rose to 109°. Left in a steam oven on porous earthenware, the crystals melted at 120°, after recrystallisation from carbon tetrachloride at 133°. A mixture with suberic acid (m. p. 138.5°) kindly supplied by Mrs. G. M. Robinson, melted at 136.5—137°.

The aqueous mother liquor was concentrated to 10 c.c. and then deposited in addition to inorganic salts an oil which was extracted with acetone, and esterified with diazomethane. In this way crystals of methyl carpamate were obtained, m. p. 70°, not lowered by admixture of an authentic specimen. Hence the hydroxyl group and the pyrrolidine nucleus are both rather resistant to permanganate.

Oxidation with nitric acid. Whether carpaine, carpamic acid or its esters be employed, whether the concentration of the nitric acid be varied within certain limits and whether the solution be heated in a sealed tube or on the water bath, the result is qualitatively the same, but the time required for the operation may vary from several hours to several days. The best yield was obtained as follows: 1 g. of carpaine is dissolved in 10 c.c. of cold concentrated nitric acid; after an hour it is heated on the water bath, and after the first reaction has subsided, the solution is boiled for 48 hours under a reflux condenser (ground joint); after the first 24 hours 10 c.c. of nitric acid are added. Finally the solution is evaporated to dryness on the water bath and the residue is crystallised from water; yield of crude product 0.65—0.7 g. If the oxidation has been pushed to a suitable limit, the first crystallisation already yields perfectly colourless crystals, m. p. 95—102°: C 55.7, H 8.2%. The product gives a fluoresceine reaction with resorcinol, which reaction is no longer obtained after distillation at 200°/10 mm. by a fraction of lower molecular weight, m. p. 119°; C 54.2, H 7.7. The latter product however was not rendered much purer by a second distillation, nor by leaving it at 100° on porous earthenware (m. p. raised to 128°), nor by distillation of its methyl ester (C 56.25, H 8.43, found for the acid).

5.3 g. of the mixed dry acids was extracted with 53 c.c. of ether; the residue of 1.3 g. was again extracted with 13 c.c. of ether; the

second extraction left 1.2 g., m. p. 138—138.5°, containing 97% of *suberic acid*¹⁾; mixed with an authentic specimen, m. p. 138.5°.

3.902, 3.762 mg. gave 7.87, 7.60 mg. CO₂ and 2.835, 2.79 mg. H₂O

16.25 mg. neutralized 1.80 c.c. of 0.1035 N-NaOH

C ₈ H ₁₄ O ₄	Calc.	C 55.14	H 8.11%	equivalent 87
	Found „	55.01; 55.1	„ 8.13; 8.30%	„ 87.2

Solubility in water at 20°.

10 c.c. of a saturated solution left 20.9 mg. (20.8).

After drying for 2 hours at 120° 19.8 mg. (19.75).

The figures in brackets refer to an authentic specimen treated in the same way (the corresponding figure according to *Beilstein* is 16).

The anilide was prepared by refluxing 0.1 g. with 3 c.c. of aniline for 6 hours, distilling off most of the solvent and cooling. The product was recrystallised from alcohol and then softened at 176° and melted at 179°; authentic specimen m. p. 183—184°: the mixture softened at 179° and melted at 182°.

The two ethereal extracts of the mixed crude acid were evaporated together and their residue was dissolved in the minimum amount of dilute ammonia. The addition of 10 c.c. of 10% calcium chloride produced a slight flocculent precipitate which was filtered off. Heating on the water bath caused the separation of a calcium salt, which yielded 0.83 g. acid, m. p. 104—107°. This first fraction contains the major part of the *azelaic acid*. It was dissolved in ammonia and fractionally precipitated with 3 × 3 c.c. of 10% calcium chloride. The fractions of acid obtained from the three precipitates melted at 102°, 102.5° and 112°. *Azelaic acid* from *British Drug Houses Ltd.* melted at 102.5° and this melting point was not lowered by admixture with the middle fraction.

3.919 mg. gave 8.22 mg. CO₂ and 2.95 mg. H₂O

C ₉ H ₁₆ O ₄	Calc.	C 57.41	H 8.57%
	Found „	57.20	„ 8.42%

The anilide, made as described for *suberic acid*, but recrystallised from ethyl acetate, melted at 182°; authentic specimen 181.5°, mixture 182°.

Since the anilides of *azelaic* and *suberic acid* melt at the same temperature, the melting point of their mixtures was determined and found to be 167.5° in the case of the authentic specimens, and 166° in that of the two anilides from *carpaine*, which alkaloid therefore furnishes on oxidation two distinct acids.

We desire to express our great indebtedness to the Swiss Committee of the Ramsay Memorial Fund for the fellowship awarded to one of us, to Mr. *A. Howard* for having procured the *Papaw* leaves, to Dr. *H. E. Watt*, and Messrs. *T. and H. Smith* for having extracted them, and to the *Moray Fund* of Edinburgh University for defraying the greater part of the expenses of the investigation.

Department of Medical Chemistry,
University of Edinburgh.

Dyson Perrins Laboratory,
Oxford.

¹⁾ *Gantler and Hell*, B. 14, 1545 (1881).

Studien in der Diphenyl-(naphthyl-1)-methan-Reihe

von A. Bistrzycki und G. Krause.

(17. XII. 32.)

Die Abkömmlinge des Triphenylmethans sind bekanntlich sehr eingehend untersucht worden, und zwar waren es zunächst die gefärbten Derivate, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich zogen, dann aber auch die farblosen, zumal in ihren Beziehungen zu den gefärbten. In sehr viel geringerem Masse sind naphtylierte Abkömmlinge des Methans studiert worden. So liegen über die Trinaphthylmethane und ihre Carbinole nur ganz wenige Arbeiten vor¹⁾, obschon die Gruppe wegen der erstaunlich leichten Oxydierbarkeit des Tri-(naphthyl-1)-methans wie auch seines Carbinols, die Sauerstoff schon aus der Luft aufnehmen, ohne Zweifel ein viel eingehenderes Studium verdienen würde. Auch über die Phenyl-dinaphthyl-methangruppe ist sehr wenig bekannt²⁾; viel mehr jedoch über die Reihen der beiden Diphenyl-naphthyl-methane, deren erster Vertreter, das Diphenyl-(naphthyl-1)-methan, bereits 1880 auf Veranlassung von *Emil Fischer* von *Lehne* dargestellt wurde³⁾ im Anschluss an die Studien von *E.* und *O. Fischer* über die Stammkohlenwasserstoffe des Fuchsins und des Parafuchsins. Spätere Untersuchungen zeigten, dass sich von dem Diphenyl-naphthyl-methan in der Tat einige brauchbare, den Triphenylmethanabkömmlingen ähnliche Farbstoffe ableiten lassen, z. B. das Nachtblau oder das Victoriablau⁴⁾.

Im hiesigen Laboratorium wurden schon vor 30 Jahren Versuche zu einer neuen Synthese eines Diphenyl-naphthyl-methans und von Derivaten desselben aufgenommen, indem zunächst die Paarung von Benzilsäure mit Naphtalin studiert wurde, die in Analogie zu den Kondensationen dieser Säure mit Kohlenwasserstoffen⁵⁾ zu einer Diphenyl-naphthyl-essigsäure führen konnte, welche durch Abspaltung von Kohlenmonoxyd Diphenyl-naphthyl-carbinol hätte ergeben sollen. In der Tat gelang es *O. Rentschler*⁶⁾, Benzilsäure mit Naphtalin in benzolischer Lösung bei Gegenwart von Zinntetrachlorid zu kondensieren, aber die Reinigung der so erhaltenen Diphenyl-naphthyl-essigsäure liess sich unerwarteterweise nur „recht schwer“

¹⁾ *Tschitschibabin*, J. pr. [2] **84**, 773 (1911), **88**, 513 (1913).

²⁾ *Elbs*, J. pr. [2] **35**, 507 (1887); *C. S. Schoepfle*, Am. Soc. **44**, 191; *C.* **1922**, III, 505.

³⁾ *B.* **13**, 358 (1880). Gleichzeitig auch von *Hemilian* erhalten (ebenda, S. 678).

⁴⁾ Vgl. *Schultz*, Farbstofftabellen, 6. Aufl. **1**, S. 186 ff. (1923).

⁵⁾ *Bistrzycki* mit *Wehrbein*, *B.* **34**, 3080 (1901); mit *J. Gyr*, *B.* **37**, 657 (1904); mit *Mauron*, *B.* **40**, 4060 (1907).

⁶⁾ *O. Rentschler*, Diss. Freiburg (Schweiz), 1905.

und nur „bei Anwendung äusserster Vorsicht“ durchführen. Stets war „die Ausbeute an reinem Material eine recht geringe“, und die erhaltenen Proben schmolzen öfters recht verschieden.

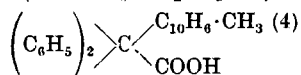
Homologe des Naphtalins wurden damals nicht in den Kreis der Untersuchungen gezogen.

Inzwischen hat sich gezeigt, dass bei Kondensationen der Benzilsäure das Zinntetrachlorid in vielen Fällen durch Eisessig-Schwefelsäure vorteilhaft ersetzt werden kann¹⁾. So lag es nahe, diese Untersuchungen wieder aufzunehmen, zumal da mittlerweile mehrere Homologe des Naphtalins im Handel erhältlich geworden waren.

Wir haben daher zunächst das 1-Methylnaphtalin, sowie das 1,6-Dimethylnaphtalin in dieser Hinsicht näher untersucht, um, gestützt auf die dabei gesammelten Erfahrungen, schliesslich auch das Naphtalin selbst der gleichen Reaktion zu unterwerfen. Im Anschluss daran wurden auch mit 2,7-Dioxynaphtalin einige Versuche ausgeführt.

I. Benzilsäure und 1-Methyl-naphtalin.

Diphenyl-(4-methylnaphtyl-1)-essigsäure.



Eine etwa 35—40° warme Lösung von 9,2 g Benzilsäure (3 Centimol) und 6 g 1-Methylnaphtalin (etwas mehr als 3 Centimol) in 10 cm³ Eisessig wird unter Umrühren tropfenweise mit 10 cm³ konz. Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,84) versetzt. Aus dem rotvioletten Gemisch scheidet sich allmählich eine weisse Masse aus. Bei öfterem Durchrühren des Gemisches ist die Reaktion meist schon nach 12 Stunden beendet. Es wird in kaltes Wasser eingetragen und der dabei ausgeschiedene Niederschlag scharf abgesaugt und auf Ton getrocknet. Ausbeute fast quantitativ. In warmer verdünnter Soda-lösung gelöst und mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt, krystallisiert die erhaltene Carbonsäure aus Eisessig + wenig Wasser in farblosen, mikroskopischen, abgestumpften Prismen, die, schnell erhitzt, nach kurzem Sintern bei 250—251° unter Braunfärbung und lebhafter Entwicklung von Kohlendioxyd schmelzen.

Die Säure ist ziemlich leicht löslich in kaltem Aceton, mässig in Alkohol²⁾ oder Eisessig, ziemlich schwer in Benzol, Chloroform oder Äther, sehr wenig in Ligroin. Eine Spur der Säure färbt kalte konz. Schwefelsäure zunächst bräunlich-hellrot. Nach einigem

¹⁾ Kohlhaas, Diss. Marburg 1905.

²⁾ Alle Angaben über Löslichkeit beziehen sich auf das kochende Lösungsmittel, wenn nichts anderes vermerkt ist.

Stehen erscheint die Lösung im auffallenden Lichte rot, im durchfallenden grün.

0,1564 g Subst. gaben 0,4894 g CO₂ und 0,0840 g H₂O

C ₂₅ H ₂₀ O ₂	Ber. C 85,19	H 5,72%
	Gef. „ 85,34	„ 6,01%

Der Beweis, dass der Benzilsäurerest in die p-Stellung zum Methyl eingetreten ist, wird weiter unten geführt werden.

Versuche, Benzilsäure mit 1-Methylnaphtalin in kochender, benzolischer Lösung unter Zusatz von Zinntetrachlorid zu paaren, ergaben uneinheitliche Produkte, deren Reinigung nicht gelang¹⁾.

Verwendete man dagegen statt Benzol Äther als Lösungsmittel, so gelangte man nach fünfstündigem Kochen der Mischung zur gesuchten Säure mit einer Ausbeute von etwa 85% der Theorie²⁾.

Das Natriumsalz schied sich aus einer erkaltenden Lösung der Säure in warmer verdünnter Sodalösung in farblosen, seidenglänzenden, mikroskopischen Nadelchen aus. Sie enthalten lufttrocken 5 Molekeln Krystallwasser.

1,0000 g Subst. verlor bei mehrstündigem Erhitzen auf 120° 0,1965 g

C₂₅H₁₉O₂Na + 5 H₂O Ber. H₂O 19,40% Gef. H₂O 19,65%

Sie sind durch eine ganz ungewöhnliche Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser ausgezeichnet. Ein Teil des wasserfreien Salzes löst sich nämlich erst in etwa 1000 Teilen Wasser von 17°.

0,1629 g wasserfreies Salz gaben 0,0303 g Na₂SO₄

C₂₅H₁₉O₂Na Ber. Na 6,14% Gef. Na 6,02%

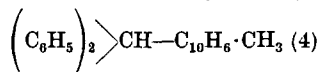
Methylester. In der üblichen Weise in heisser, alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat behandelt, liefert die Säure in einer Ausbeute von 90% d. Th. den entsprechenden Methylester. Farblose, mikroskopische Prismen aus Methylalkohol + Wasser. Sie schmelzen nach kurzem Erweichen bei 185—186°.

0,1504 g Subst. gaben 0,4697 g CO₂ und 0,0876 g H₂O

C ₂₆ H ₂₂ O ₂	Ber. C 85,21	H 6,06%
	Gef. „ 85,17	„ 6,52%

Der Ester ist leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Eisessig, mässig in Aceton, sehr schwer in Methylalkohol. In kalter konz. Schwefelsäure löst er sich mit bräunlich-gelber Farbe, die sich beim Anwärmen vertieft.

Diphenyl-(4-methylnaphtyl-1)-methan.



Die Diphenyl-methylnaphtyl-essigsäure lässt sich glatt in das entsprechende Methanderivat überführen durch 4-stündiges Erhitzen mit etwa 25-proz. Kalilauge im Rohr auf 170—180°. Das Rohprodukt wurde aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle krystallisiert: Farblose, mikroskopische, zu Büscheln vereinigte, zugespitzte, relativ lange Prismen. Smp. 149° (kurz vorher Sinterung). Ziemlich leicht löslich in Eisessig, Ligroin sowie Aceton, leicht in Benzol, ziemlich schwer löslich in absolutem Alkohol oder Petroläther.

¹⁾ Vgl. dazu *Bistrzycki und Mauron*, B. **40**, 4060 (1907).

²⁾ Vgl. Diss. *Urech*, Freiburg (Schweiz), 1926, S. 17.

Aus Benzol + Petroläther, aus Petroläther allein, aus Ligroin, Alkohol oder Eisessig sowie aus Aceton + Petroläther krystallisiert dieser Methankörper stets mit dem gleichen Schmelzpunkt, abweichend von den später zu erwähnenden Befunden beim Diphenyl-(naphtyl-1)-methan.

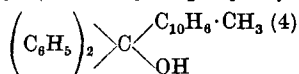
0,1520 g Subst. gaben 0,5195 g CO₂ und 0,0915 g H₂O

C ₂₄ H ₂₀	Ber. C 93,46	H 6,54%
	Gef. „ 93,21	„ 6,73%

In kalter, konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung nur spurenweise und nahezu farblos. Erst beim Anwärmen tritt eine grünstichig-braune Färbung auf.

Auch durch blosses Erhitzen auf 260° spaltet die obige Säure Kohlendioxyd ab; doch erweist sich die Reinigung des so erhaltenen rohen Methankörpers als recht schwierig und verlustreich.

Diphenyl-(4-methylnaphtyl-1)-carbinol.



Gleich andern triarylierten Essigsäuren spaltet auch die vorliegende unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure Kohlenmonoxyd ab, indem sie in das entsprechende Carbinol übergeht¹⁾. Die Isolierung des letzteren erwies sich in diesem Falle schwieriger als sonst, gelang aber endlich in folgender Weise: 2 g der Säure wurden mit einem Gemisch²⁾ von 16 cm³ absoluter Schwefelsäure und 4 cm³ Eisessig übergossen. Die Mischung färbte sich sofort bläulich-grün, in dünner Schicht erschien die Farbe violettstichig-rot. Die sogleich eintretende Abspaltung von Kohlenmonoxyd wurde durch wiederholtes Anwärmen auf 35—40° (nicht höher) gefördert und war nach etwa 4 Stunden beendet. Wurde die schwefelsaure Lösung nun unter guter Kühlung in etwa 200 cm³ Wasser eingetragen, so schied sich ein gelblicher Niederschlag aus, der beim Ausschütteln der Suspension mit Äther in diesen überging. Liess man die ätherische Lösung rasch verdunsten, so hinterblieb eine grüne Masse, die mit Ammoniakwasser kurz aufgeköcht wurde und nach dem Erkalten ein schmutziggelbes Harz vorstellte. Rohausbeute 66% der Theorie; beim Krystallisieren aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle treten jedoch erhebliche Verluste ein. Farblos, seidenglänzende, mikroskopische Nadeln. Sie schmelzen nach kurzem Sintern bei 124—125° unter gelblicher Färbung. Bei höherem Erhitzen (bis auf etwa 170°) färbt sich die Schmelze allmählich tief violett, wird aber beim Erkalten wieder farblos.

0,1526 g Subst. gaben 0,4976 g CO₂ und 0,0875 g H₂O

C ₂₄ H ₂₀ O	Ber. C 88,85	H 6,22%
	Gef. „ 88,93	„ 6,41%

¹⁾ Vgl. *Bistrzycki* und *v. Siemiradzki*, B. **41**, 1665 (1908); *Bistrzycki* und *Ryncki*, *Mém. Soc. Frib. Sc. Nat.* III (3), 139 (1913).

²⁾ Vgl. *St. Graf Rostworowski*, Diss. Freiburg (Schweiz), 1911, S. 81 ff.

Die Verbindung ist schon in der Kälte leicht löslich in Benzol oder Äther, sowie bei Siedehitze in Eisessig oder Methylalkohol, ziemlich leicht löslich in Ligroin, ziemlich schwer in Petroläther. Die Lösung in Eisessig färbt sich auf Zusatz von konz. Salzsäure bläulich-grün. Die Lösung in kalter, konz. Schwefelsäure ist intensiv grünblau, ähnlich einigen andern Carbinolen, welche eine α -Naphtylgruppe enthalten, wie das α -Dinaphtyl-carbinol¹⁾ oder das Diphenyl- α -naphtyl-carbinol²⁾.

Die quantitative Abspaltung von Kohlenmonoxyd aus der Säure ergab auch bei Anwendung von konz. Schwefelsäure allein nur etwa $\frac{3}{4}$ der berechneten Menge. Sie wurde in der im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten Weise durchgeführt³⁾.

Es gaben 0,1328 g Substanz (nach Abzug von 1 cm³ beigemengter Luft) 7,3 cm³ feuchtes CO (Endtemperatur 100°), bei 18° und 699 mm Druck.

$C_{25}H_{20}O_2$ —CO Ber. CO 7,95% Gef. CO 5,92%

Konstitutionsbeweis. Dass der Benzilsäurerest gegenüber der Methylgruppe des Toluols in die p-Stellung eingreift, ist experimentell nachgewiesen worden⁴⁾. Es war daher wahrscheinlich, dass er auch gegenüber dem Methyl des 1-Methylnaphtalins in die p-Stellung eintreten würde; ganz sicher war das jedoch nicht, da ja die Erfahrungen über die Substitutionen im Benzolkern bekanntlich nicht in allen Fällen auch für die Substitutionen im Naphtalinkern gelten.

Die Isolierung des obigen Diphenyl-naphtyl-carbinols gestattete uns nun, die Frage nach dem Eingriffsort des Benzilsäurerestes experimentell zu beantworten. War die angenommene Stellung des Restes in 4 zutreffend, so durfte man erwarten, zu dem eben genannten Methylcarbinol zu gelangen durch Einwirkung von p-Methylnaphtyl-magnesiumbromid auf Benzophenon unter der Voraussetzung, dass in dem zur Herstellung dieser Magnesiumverbindung verwendeten Methylbromnaphtalin die Substituenten sich tatsächlich in den Stellungen 1 und 4 befinden. Der experimentelle Beweis, dass letzteres zutrifft, ist von *F. Mayer* und *A. Sieglitz*⁵⁾ bereits geführt worden.

Zur Darstellung der Magnesiumverbindung dieses Methylbromnaphtalins, über die *Mayer* und *Sieglitz* nur kurze Angaben gemacht haben, wurden 22,2 g der Bromverbindung in 30 cm³ absolutem, trockenem Äther gelöst und in Anteilen auf 2,5 g entfettete Magnesiumspäne gegossen. Die Reaktion wurde durch Zusatz von einigen Tropfen Jodäthan eingeleitet und durch zeitweises gelindes Anwärmen in Gang gehalten. Nachdem binnen etwa 1 Stunde das Magnesium zum grössten Teil in Lösung gegangen war, wurde das Reaktionsgemisch noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und sodann in einer Kältemischung abgekühlt. Zu dieser Lösung liess man eine Lösung von 18,2 g Benzophenon in 50 cm³ absolutem Äther langsam und unter steter Kühlung zutropfen.

¹⁾ *J. Schmidlin*, B. **42**, 2377 (1909).

²⁾ *Acree*, B. **37**, 627, 2756 (1904).

³⁾ Vgl. *H. Meyer*, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, II. Auflage, S. 566. Oder auch z. B. *J. Ancizar-Sordo*, Diss. S. 24, Freiburg (Schweiz), 1930.

⁴⁾ *Bistrzycki* und *Jos. Gyr*, B. **37**, 657 (1904).

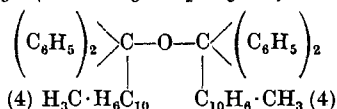
⁵⁾ B. **55**, 1835 ff. (1922). Näheres hierüber in der Diss. von *Gerhard Krause*, Freiburg (Schweiz), 1932, S. 29.

Das Gemisch wurde hierauf noch $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler unter Umschütteln zum Sieden erhitzt. Die so erhaltene braunrote Flüssigkeit wurde sodann unter starker Kühlung erst mit Eiswasser und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach einigem Stehen hatte sich am Boden des Gefäßes ein gelbes Öl abgesetzt, das von der wässrigen Schicht getrennt und von etwa noch unverändertem Methylbromnaphthalin durch Destillation mit Wasserdampf befreit wurde. Wurde der noch ölige Destillations-Rückstand in Äther gelöst, so hinterblieb nach dem Abdunsten desselben ein langsam festwerdender, brauner Brei, der auf Ton getrocknet wurde.

Das Produkt liess sich jetzt aus Ligroin gut krystallisieren, wobei 13 g (= 40% der Theorie) an Diphenyl-(4-methylnaphtyl-1)-carbinol erhalten wurden. Es erwies sich in jeder Hinsicht als identisch mit dem durch die Abspaltung von Kohlenoxyd (siehe oben) erhaltenen Präparat.

0,1522 g Subst. gaben 0,4958 g CO₂ und 0,0878 g H₂O
 $C_{24}H_{20}O$ Ber. C 88,85 H 6,22%
 Gef. „ 88,84 „ 6,45%

Di-[diphenyl-(4-methylnaphtyl-1)-methyl]-äther.



Bemerkenswerte Ergebnisse lieferten die Versuche zur Reduktion des in Rede stehenden Carbinols. Sie führten nämlich zunächst nicht zu dem gesuchten Methankörper, sondern ergaben nur eine Anhydrisierung des Carbinols zum entsprechenden Äther.

Dass Triarylcarginole nicht immer reduzierbar sind, ist bekannt. Wir wandten zunächst die von *Guyot* und *Kovache*¹⁾ empfohlene Methode an, indem wir 2 g des Carbinols mit 30 cm³ Ameisensäure (spez. Gewicht 1,22) und 8 g wasserfreiem Natriumformiat eine Stunde lang unter Rückfluss kochten. Die anfänglich bläulich-grüne Färbung des Gemisches verschwand bald. Auf der trüben Lösung bildete sich ein gelbliches Öl, das nach dem Eingiessen in ungefähr 500 cm³ Wasser zu einem Harz erstarrte. Aus Eisessig krystallisiert, schmolz das Produkt bei 135°, besass also nicht den Schmelzpunkt des erwarteten Methans (149°). Die Analyse liess erkennen, dass das Carbinol nicht reduziert, sondern nur zum Äther anhydriert worden war.

0,1532 g Subst. gaben 0,5132 g CO₂ und 0,0846 g H₂O
 $C_{48}H_{38}O$ Ber. C 91,38 H 6,08%
 Gef. „ 91,36 „ 6,18%

Auch bei 10-stündiger Kochdauer und mehrfachem Zusatz von Natriumformiat blieb das Resultat das gleiche. Auch *Guyot* und *Kovache* (l. c.) haben bereits in einzelnen Fällen eine derartige Ätherbildung beobachtet.

¹⁾ *Guyot*, C. r., **154**, 121 und **155**, 838; C. **1912**, I. 726; *Kovache*, Ann. Chim. [9] **10**, 184—284 (1918); C. **1919**, I. 1018.

Der vorliegende Äther krystallisiert in prismatischen Formen. In millimeterlangen Krystallen lässt sich die Verbindung durch Verdunstenlassen ihrer Lösung in Äther + Petroläther erhalten. Sie ist leicht löslich in Eisessig oder Aceton, ziemlich leicht in Ligroin oder Äther sowie in kaltem Benzol, ziemlich schwer dagegen in Petroläther. In kalter, konz. Schwefelsäure löst sie sich (ähnlich dem Di-benzhydryläther¹⁾) mit leuchtend orangeroter Farbe, die beim Erwärmen grünstichig-braun wird.

Interessant ist, dass die Verbindung auch in einer zweiten Modifikation erhalten wurde, ähnlich wie das Diphenyl-(naphtyl-1)-methan (s. u.). Aus Eisessig oder Ligroin krystallisiert, schmolz sie bald bei 135°, bald bei 159°. Aus Aceton + Petroläther erhielten wir sie dagegen stets mit dem Smp. 159°. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig ging die Form vom Smp. 159° in die vom Smp. 135° über. Letztere ergab, nochmals aus Aceton + Petroläther krystallisiert, wieder die Form von Smp. 135°.

Versuche zur Reduktion des Carbinols mit geraspeltem Zink oder Zinkstaub in Eisessig oder mit Zinn und Salzsäure führten gleichfalls zu dem Äther.

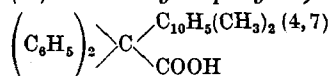
Schliesslich gelang die

Reduktion des Carbinols zu dem Methankörper dennoch, indem wir die kürzlich von *Wanscheidt* und *Moldawski*²⁾ angegebene Methode auf unsern Fall übertrugen. Eine Lösung von 1 g des Carbinols in 20 cm³ Eisessig wurde unter Zusatz von 1,5 g Zinn(II)chlorid in konz. Salzsäure gelöst und 1,5 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1,7) während einer Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung wurde dann in kaltes Wasser gegossen und der dabei entstandene Niederschlag mit der im Kölbchen zurückgebliebenen festen Ausscheidung vereinigt. Nach dem Filtrieren und Trocknen wurde das Rohprodukt, das sich in quantitativer Menge gebildet hatte, aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle dreimal krystallisiert. Das so erhaltene Methan (Smp. 149°) war in jeder Hinsicht identisch mit dem oben beschriebenen.

Zahlreiche Versuche, das 2-Methylnaphtalin in gleicher Weise wie das 1-Methylnaphtalin mit Benzilsäure zu kondensieren, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Es trat zwar Reaktion ein, doch gelang es bisher nicht, ein krystallisiertes Produkt zu erhalten.

II. Benzilsäure und 1,6-Dimethyl-naphtalin.

Diphenyl-(4,7-dimethylnaphtyl-1)-essigsäure.



Die Paarung von Benzilsäure (2,3 g) mit 1,6-Dimethylnaphtalin (1,6 g) wurde mittels Eisessig und konz. Schwefelsäure in der gleichen

¹⁾ *Stobbe und Zeitschel*, B. 34, 1963 (1901).

²⁾ C. 1931, II., 3208.

Weise durchgeführt wie mit dem 1-Methylnaphtalin. Das Reaktionsgemisch wurde nach 24 Stunden in kaltes Wasser gegossen und der sich ausscheidende weisse Niederschlag mit Wasser ausgekocht. Aus Eisessig + Wasser oder Alkohol + Wasser krystallisiert er in farblosen, mikroskopischen Blättchen oder Prismen. Schnell erhitzt, sintern sie bei 265° zusammen und schmelzen bei 271—272°.

Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol, Toluol oder Eisessig, noch schwerer in Benzol, Methylalkohol, Petroläther oder Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff oder Aceton, dagegen ziemlich leicht in Tetralin.

Die Lösung in kalter, konz. Schwefelsäure ist schwach grünlich-grau. Durch Erhitzen wird sie im auffallenden Lichte violettstichig-rot, im durchfallenden Lichte tief grün. Wohl tritt dabei eine Kohlenmonoxyd-Entwicklung auf, doch konnte das hierbei vermutlich entstehende Carbinol bisher nicht in ausreichender Menge gefasst werden.

0,1504 g Subst. gaben 0,4695 g CO₂ und 0,0882 g H₂O

C ₂₆ H ₂₂ O ₂	Ber. C 85,20	H 6,06%
	Gef. „ 85,14	„ 6,56%

Dass der Rest der Benzilsäure, wie in der Überschrift angenommen, in die p-Stellung zu einem Methyl eingetreten ist, wurde experimentell nicht bewiesen, ist aber sehr wahrscheinlich mit Rücksicht auf den Befund von *F. Mayer* und *Ph. Müller*, die bei der Kondensation von β-Chlorpropionylchlorid mit 1,6-Dimethylnaphtalin mittels Aluminiumchlorid den Eingriff des Chlorpropionylchlorides in die Stellung 4 gegenüber dem in 1 stehenden Methyl nachgewiesen haben¹⁾.

Das Natriumsalz bildet, aus seiner warmen Lösung in verdünnter Natronlauge durch Zusatz von konz. Natronlauge ausgefällt, farblose, mikroskopische, oft zu sternförmigen Büscheln vereinigte Nadeln, die lufttrocken 4 Molekeln Krystallwasser enthalten.

0,4155 g Subst. verloren beim Erhitzen auf 120° 0,0672 g

0,2026 g Subst. (entwässert) gaben 0,0346 g Na₂SO₄

C ₂₆ H ₂₁ O ₂ Na + 4 H ₂ O	Ber. H ₂ O 16,37	Gef. H ₂ O 16,10%
C ₂₆ H ₂₁ O ₂ Na	Ber. Na 5,92	Gef. Na 5,53%

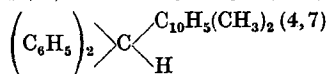
Das Ammoniumsalz bildet ziemlich schwer lösliche, farblose, mikroskopische Nadelchen.

Der Methylester wurde wie der oben beschriebene dargestellt. Farblose, mikroskopische, zugespitzte Prismen aus Methylalkohol + Wasser. Smp. 161—162°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Aceton, mässig in Ligroin, schwer in Methylalkohol. In kalter, konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe löslich.

0,1478 g Subst. gaben 0,4614 g CO₂ und 0,0886 g H₂O

C ₂₇ H ₂₄ O ₂	Ber. C 85,22	H 6,36%
	Gef. „ 85,31	„ 6,72%

Diphenyl-(4,7-dimethylnaphtyl-1)-methan.



Wird die vorliegende Säure in der gleichen Weise mit 25-proz. Kalilauge erhitzt, wie ihr monomethyliertes Analogon (s. o.), so

¹⁾ B. 60, 2278 (1927) und C. 1928, I., 55.

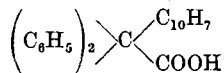
spaltet sie nahezu quantitativ Kohlendioxyd ab. Der entstandene Methankörper krystallisiert aus Alkohol + Wasser oder Eisessig, Ligroin, sowie aus Petroläther in farblosen, mikroskopischen, zugespitzten, langgestreckten Prismen mit dem gleichen Smp. 134—135°. Leicht löslich in Benzol und in Ligroin, ziemlich leicht in Aceton und in Eisessig, ziemlich schwer in Petroläther und in absolutem Alkohol.

0,1536 g Subst. gaben 0,5237 g CO₂ und 0,0991 g H₂O
 $C_{25}H_{22}$ Ber. C 93,12 H 6,88%
 Gef. „ 92,99 „ 7,22%

Kalte, konz. Schwefelsäure wird von dieser Verbindung nicht gefärbt. Erst beim Anwärmen tritt eine schwache grünstichig-gelbe Färbung auf.

III. Benzilsäure und Naphtalin.

Diphenyl-(naphthyl-1)-essigsäure.



Wir nahmen nun die in der Einleitung erwähnten Versuche *Rentschler's* zur Paarung von Benzilsäure mit Naphtalin wieder auf und konnten zunächst feststellen, dass die Reaktion ganz glatt eintrat, wenn man zu einer Lösung von 3 g Benzilsäure und 1,68 g Naphtalin (je 1 Mol.) in 10 cm³ Eisessig bei etwa 35° allmählich 20 cm³ konz. Schwefelsäure tropfen liess und dann das Gemisch etwa 20 Stunden lang bei Zimmertemperatur sich selbst überliess. Das Produkt hatte sich dann in klumpiger Form ausgeschieden. Beim Eintragen des Reaktionsgemisches in viel kaltes Wasser erhielt man Brocken, die unter Wasser zerrieben, in einen pulvrigen Niederschlag übergingen. Durch Lösen desselben in heisser, verdünnter Sodalösung und Überleiten eines Luftstromes über die etwa 80° warme Lösung liess sich unverändertes Naphtalin leicht entfernen. Die filtrierte und etwas erkaltete alkalische Lösung ergab beim Übersättigen mit verdünnter Salzsäure die gesuchte Diphenyl-naphthyl-essigsäure.

Das auf Ton getrocknete Produkt krystallisiert aus Eisessig + wenig 50-proz. Essigsäure in farblosen, mikroskopischen, oft zu kugeligen Aggregaten vereinigten Prismen, die sich, schnell erhitzt, ziemlich scharf bei 217° zersetzten (Ausbeute 92% der Theorie). Die gleiche Verbindung krystallisierte aus, wenn man eine heisse, violettrote Lösung des nicht umgefällten Rohproduktes in Eisessig mit warmem Wasser bis zur Braungelbfärbung versetzte und erkalten liess. Sie ergab, im Vakuum über Natronkalk bis zur Konstanz getrocknet, Analysenzahlen, die für eine additionelle Verbindung der gesuchten Säure mit Eisessig sprechen.

0,1500 g Subst. gaben 0,4331 g CO₂ und 0,0730 g H₂O
 $C_{21}H_{18}O_2 + C_2H_4O_2$ Ber. C 78,35 H 5,57%
 Gef. „ 78,75 „ 5,44%

Die Natur dieser Verbindung ist fraglich. Sie erweist sich als auffallend beständig und spaltet selbst bei längerem Erhitzen auf 130° nur einen Teil der Essigsäure ab, ebenso bei monatelangem Verweilen über Natronkalk im Vakuum. Wird sie in verdünnter, kochender Soda gelöst und die filtrierte, klare, noch ziemlich warme Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, so fällt ein weisser Niederschlag aus, der, auf Ton getrocknet, nunmehr von 200° an zusammensintert und unscharf bei 230—235°, ganz klar erst bei 240° schmilzt. Allem Anscheine nach wurde durch diese Behandlung die addierte Essigsäure abgespalten. Vergleiche weiter unten die Aceton-Doppelverbindung.

Die essigsäurefreie Diphenyl-naphtyl-essigsäure wurde wiederholt in zwei Modifikationen erhalten, ähnlich wie das später beschriebene Diphenyl-naphtyl-methan, und zwar zunächst in einer Form vom Zersetzungspunkt 246°, die merkwürdigerweise gleichfalls aus der (umgefällten) Säure durch Krystallisation aus Eisessig nach Zusatz von wenig 50-proz. Essigsäure krystallisierte.

0,1512 g Subst. (bei 85° getrocknet) gaben 0,4693 g CO₂ und 0,0757 g H₂O

C ₂₄ H ₁₈ O ₂	Ber. C 85,17	H 5,37%
	Gef. „ 84,65	„ 5,60%

Bemerkenswert ist die einmal gemachte Beobachtung, dass ein bei 246° sich zersetzendes Präparat nach nochmaliger Krystallisation aus Eisessig allein, sich nunmehr bei 217° zersetzte, also wohl Essigsäure aufgenommen hatte.

Die essigsäurefreie Modifikation (Zers.-pkt. 246°) hat *Rentschler* bereits in den Händen gehabt. Er sagt darüber:

„Eine gute Krystallisation gelingt recht schwer und nur mit äusserster Vorsicht, am besten noch aus Eisessig, aus welchem es in Form mikroskopischer, farbloser Prismen erhalten wurde, die meist zu Aggregaten vereinigt waren. Beim Erhitzen auf etwa 200° nimmt die Verbindung ein porzellanartiges Aussehen an, sintert um 240° stark zusammen unter leichter Gelbfärbung und zersetzt sich zwischen 244° und 246° unter Gasentwicklung.“

Die zweite essigsäurefreie Modifikation der Säure gewannen wir wiederholt bei der Krystallisation des Rohproduktes aus Eisessig allein in Form von farblosen, mikroskopischen Prismen vom ziemlich scharfen Zers.-pkt. 258—259°.

0,1506 g Subst. (bei 120° getrocknet) gaben 0,4678 g CO₂ und 0,0752 g H₂O

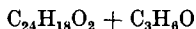
C ₂₄ H ₁₈ O ₂	Ber. C 85,17	H 5,37%
	Gef. „ 84,72	„ 5,59%

Die vorliegenden Modifikationen bedürfen einer eingehenderen Untersuchung, zu deren Ausführung uns das bisher zur Verfügung stehende Material nicht ausreichte.

Konstitution. Dass der Rest der Benzilsäure bei ihrer Paarung mit Naphtalin in die Stellung 1 des letzteren eingegriffen hat, ergibt sich daraus, dass die entstandene Säure bei der Abspaltung von Kohlendioxyd (s. u.) das Diphenyl-(naphtyl-1)-methan

von *Lehne*¹⁾ liefert. Dieses letztere ist als (Naphtyl-1)-Verbindung dadurch charakterisiert, dass es bei der Reduktion von Diphenyl-(naphtyl-1)-carbinol erhalten werden kann, welches seinerseits aus Naphtyl-1-magnesiumbromid und Benzophenon synthetisiert wurde²⁾.

Acetonverbindung der Diphenyl-naphtyl-essigsäure.



Wurden Proben der bei 217° oder der bei 246° schmelzenden, aus Eisessig krystallisierten, scharf abgesaugten, aber nicht getrockneten Verbindung in Aceton gelöst und die Lösungen bei Zimmertemperatur in lose bedeckten Kölbchen einer langsamen, teilweisen Verdunstung überlassen, so schieden sich im Verlaufe einiger Tage gut ausgebildete, farblose, mikroskopische Prismen aus, die (ohne sichtbare Zersetzung) bei 263—264° schmolzen und diesen Schmelzpunkt nach nochmaliger Krystallisation aus reinem Aceton unverändert beibehielten.

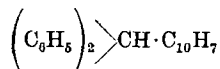
0,1506 g vakuumtrockene Subst. gaben 0,4494 g CO₂ und 0,0822 g H₂O

0,1500 g vakuumtrockene Subst. gaben 0,4506 g CO₂ und 0,0864 g H₂O

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_3$	Ber. C 81,78	H 6,11%
	Gef. „ 81,38; 81,93	„ 6,10; 6,44%

Diese Zahlen stimmen auf eine Verbindung von je einer Molekel Säure und Aceton. Einige Acetondoppelverbindungen mit Säuren sind bekannt³⁾. Die vorliegende Doppelverbindung zeichnet sich durch eine erstaunliche Beständigkeit aus. Wird ihre Lösung in verdünnter Soda aufgeköcht und nach dem Erkalten mit Salzsäure übersättigt, so fällt die Doppelverbindung mit unverändertem Schmelzpunkt wieder aus.

Diphenyl-(naphtyl-1)-methan.



Erhitzt man die Diphenyl-naphtyl-essigsäure etwa eine Stunde lang auf 250—260°, so spaltet sie Kohlendioxyd ab. Aus dem Rückstand lässt sich der entstandene Methankörper zwar rein mit dem Smp. 149° (aus Ligroin krystallisiert) erhalten; glatter aber, wenn man 1 g Säure mit etwa 30-proz. Kalilauge im Einschmelzrohr während 4 Stunden auf 170—180° erhitzt. Das Rohprodukt, ein gelbbraunes Harz, wurde mit Wasser verrieben, getrocknet und aus Eisessig, allerdings mit erheblichen Verlusten, krystallisiert. Es bildet dann relativ grosse Bipyramiden vom Smp. 134°, die also um 15° tiefer schmolzen, als das aus Ligroin erhaltene Präparat.

¹⁾ B. **13**, 358 (1880).

²⁾ *Acree*, B. **37**, 617, 627, 2756 (1904).

³⁾ *Mario Passerini*, G. **54**, 672—682 (1924); C. **1925**, I. 66; *G. Weissenberger*, *R. Henke*, *H. Katschinka*, Z. anorg. Ch. **153**, 41—46 (1926); (C. **1926**, II. 1612).

Dass dieser Methankörper in zwei Modifikationen mit den Smp. 134° oder 149° auftreten kann, hat bereits *Lehne*¹⁾ berichtet, der sein Präparat durch Kondensation von Benzhydrol mit Naphthalin mittels Phosphorpentoxyd erhalten hatte.

Er sagt: „Je nach Beschaffenheit und Menge des angewandten Lösungsmittels erhält man einmal Krystalle, welche bei 134°, das andere Mal solche, welche bei 149° schmelzen. Es gelingt leicht durch Umkrystallisieren oder Schmelzen die erste Modifikation in die zweite überzuführen.“

Schon vor *Lehne* hatte *Hemilian*²⁾ die gleiche Verbindung erhalten, und zwar durch Krystallisation aus Eisessig mit dem Smp. 150°, während unser Präparat, aus Eisessig krystallisiert, stets den Smp. 134° aufwies. Dieses Präparat wurde analysiert.

0,1511 g Subst. gaben 0,5205 g CO₂ und 0,0853 g H₂O

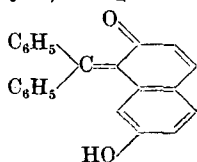
C ₂₃ H ₁₈	Ber. C 93,83	H 6,17%
	Gef. „ 93,95	„ 6,32%

Zur Ergänzung der obenstehenden Angaben *Lehne*'s sei bemerkt, dass es uns gelang, nicht nur die Form vom Smp. 134° durch Krystallisation aus Ligroin in die vom Smp. 149°, sondern auch umgekehrt letztere durch Krystallisieren aus Eisessig in erstere überzuführen.

Es liegt somit hier das dritte Glied der Diphenyl-naphtylmethanreihe vor, das in zwei Formen auftreten kann, und es verdient erwähnt zu werden, dass auch beim Di-(naphtyl-2)-keton³⁾ zwei Schmelzpunkte beobachtet worden sind.

IV. Benzilsäure und 2,7-Dioxy-naphtalin.

Die Paarung von Benzilsäure mit verschiedenen Dioxynaphtalinen ist im unterzeichneten Laboratorium bereits von *W. Drahol* in Angriff genommen worden. Sie wurde aber durch den Weltkrieg unterbrochen, und Herr *Drahol* war bisher nicht in der Lage, seine Versuche zu Ende zu führen. Wir haben sie wieder aufgenommen, und zwar zunächst mit dem 2,7-Dioxynaphtalin in der Absicht, womöglich zu einem 7-Oxy-1,2-naphtofuchson



zu gelangen. Es erschien nämlich möglich, dass das bei der Paarung von Benzilsäure mit 2,7-Dioxynaphtalin zu erwartende Lacton durch Acylierung oder Alkylierung in alkalischer Lösung zunächst eine Di-acyloxy- bzw. Di-alkoxy-diphenyl-naphtyl-essigsäure liefern würde; diese konnte durch milde Entcarbonylierung das entsprechende Carbinol liefern, von dem zu hoffen war, dass es nach der

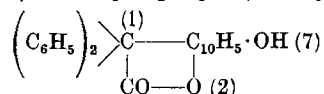
¹⁾ B. **13**, 358 (1880).

²⁾ B. **13**, 678 (1880).

³⁾ B. **6**, 1242 (1873); vgl. *Beilstein*, IV. Aufl., 7. Bd., S. 539.

Entacylierung bzw. Entalkylierung unter Wasserabspaltung das gesuchte Oxy-naphtofuchson liefern würde.

Diphenyl-(2,7-dioxynaphtyl-1)-essigsäurelacton.



Die in Rede stehende Kondensation hat *Drahol* — anscheinend mit Zinntetrachlorid in benzolischer Lösung — bereits vorgenommen. Eine Wiederholung dieses Versuches ergab uns eine Rohausbeute von 83 % der Theorie. Leichter, billiger und mit noch besserer Ausbeute (98 %) gelangten wir zum gleichen Produkt, als wir zu einer Lösung von 9,2 g Benzilsäure und 6,4 g 2,7-Dioxynaphtalin in 40 cm³ Eisessig bei etwa 40° allmählich 40 cm³ Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,84) tropfen liessen. Aus dem sich intensiv violett färbenden Gemisch schied sich alsbald eine halb feste Masse aus. Nach einstündigem Stehen wurde das Ganze in viel kaltes Wasser eingetragen und der entstandene dunkelgraue Niederschlag mit Wasser ausgekocht. Er krystallisiert aus Toluol in farblosen, mikroskopischen Prismen vom Smp. 265°. Sie lösen sich schon in kaltem Aceton, mässig in Alkohol oder Eisessig, schwer in Toluol, sehr wenig in Ligroin. Kalte, konz. Schwefelsäure wird von dieser Verbindung nicht gefärbt.

0,1520 g Subst. gaben 0,4563 g CO₂ und 0,0658 g H₂O

C ₂₁ H ₁₆ O ₃	Ber. C 81,79	H 4,58 %
	Gef. „ 81,87	„ 4,84 %

Die Analyse stimmt auf das erwartete Oxylacton. Dementsprechend löst sich die Verbindung nicht in kalter Soda, wohl aber beim längeren Kochen mit ihr oder beim Aufkochen mit verdünnter Kalilauge. Die alkalischen Lösungen färben sich bei einigem Stehen blaugrün.

Der Eintritt des Benzilsäurerestes in die 1-Stellung wurde zwar nicht direkt bewiesen, ist aber in Analogie zu ähnlichen Kondensationen sehr wahrscheinlich.

Bei Versuchen, durch Verwendung der doppelten oder einer noch grösseren Menge von Benzilsäure ein Dilacton zu erhalten, bildete sich doch immer nur das obige Monolacton.

Das Präparat *Drahol's* besass den gleichen Schmelzpunkt und hatte gleichfalls stimmende Analysenzahlen ergeben. Weitere Angaben darüber liegen nicht vor.

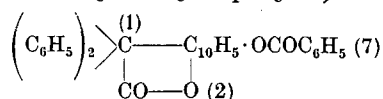
Die Acetylverbindung dieses Oxylactons, durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat gewonnen, krystallisierte nach *Drahol* aus Alkohol in flachen Nadeln vom Smp. 180° und gab stimmende Analysenzahlen:

0,1925 g Subst. gaben 0,5571 g CO₂ und 0,0875 g H₂O

C ₂₆ H ₁₈ O ₄	Ber. C 79,18	H 4,61 %
	Gef. „ 78,92	„ 5,05 %

Wir erhielten sie aus Eisessig mit dem Smp. 179°. Sie ist ziemlich leicht löslich in Eisessig oder Benzol, schwer in absolutem Alkohol, sehr schwer in Ligroin.

Diphenyl-(7-benzoxy-2-oxy-naphthyl-1)-essigsäurelacton.



Die Benzoylierung des Oxylactons erfolgte durch abwechselnden Zusatz von Natronlauge und Benzoylchlorid (im ganzen etwa 5 Molekeln auf 1 Mol. Oxylacton) in der üblichen Weise ohne Abkühlung, wobei man darauf achtete, dass das Gemisch stets überschüssiges Alkali enthielt. Die dabei sich ausscheidende, anfangs zähe, gelbrosa Masse erstarrte über Nacht. Sie liess sich aus Eisessig in farblosen, mikroskopischen Blättchen vom Smp. 200—201° krystallisieren. Diese sind leicht löslich in Benzol, mässig in Eisessig, sehr wenig in absolutem Alkohol oder Ligroin.

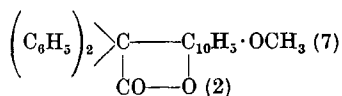
0,1519 g Subst. gaben 0,4531 g CO₂ und 0,0629 g H₂O

C ₃₁ H ₂₀ O ₄	Ber. C 81,55	H 4,42%
	Gef. „ 81,35	„ 4,63%

Der Analyse nach war nur eine Benzoylgruppe aufgenommen worden, und zwar offenbar in das Hydroxyl (7), ohne dass der Lactonring aufgespalten worden war. Eine Dibenzoxysäure C₃₈H₂₆O₆ würde 78,86% C und 4,53% H erfordern. Zudem erweist sich die Verbindung als unlöslich selbst in warmer, verdünnter Soda. Mit alkoholischer Kalilauge gekocht, geht sie in Lösung. Wird diese mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Essigsäure vorsichtig angesäuert, so fällt ein weisser Niederschlag aus, der beim Schütteln mit kalter, verdünnter Soda teilweise von ihr aufgenommen wird. Der lösliche Anteil stellt also wohl die entsprechende Oxsäure vor, die sich aber beim Trocknen auf Ton wieder zum Lacton anhydriert. Analoge Beobachtungen über die Unbeständigkeit bei andern 2-Oxy-triarylessigsäuren sind schon wiederholt gemacht worden¹⁾.

Es wurde daher versucht, den Lactonring unter gleichzeitiger Methylierung der Hydroxylgruppen zu sprengen, und zwar zunächst unter Verwendung von Alkali und Dimethylsulfat, was indessen kein befriedigendes Ergebnis lieferte, weshalb wir zur Einwirkung von Alkali und Jodmethan übergingen.

Diphenyl-(7-methoxy-2-oxy-naphthyl-1)-essigsäurelacton.



1,76 g Oxylacton (1 Mol.) wurden mit 2,5 g (3,5 Mol.) Jodmethan und 1,2 g Ätzkali (3,5 Mol.) unter Zusatz von 5 cm³ Methylalkohol im Rohr 4 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Das methylierte

¹⁾ *Bistrzycki* mit *Nowakowski*, B. 34, 3070 (1901); mit *Geipert*, B. 37, 671 (1904); mit *v. Weber*, B. 43, 2499 (1910).

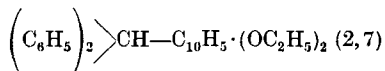
Produkt krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen, mikroskopischen, spindelförmigen Stäbchen. Ausbeute 82% der Theorie. Smp. 161—162°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Eisessig, schwer in Alkohol oder Ligroin, noch schwerer in Methylalkohol.

In kalter, konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit grünstichig-gelbbrauner Farbe, die bald in Braunrot übergeht, während die Lösung im auffallenden Licht schwach grün erscheint.

0,1533 g Subst.	gaben 0,4601 g CO ₂	und 0,0701 g H ₂ O
0,1521 g Subst.	gaben 0,4556 g CO ₂	und 0,0704 g H ₂ O
C ₂₅ H ₁₈ O ₃	Ber. C 81,93	H 4,95%
	Gef. „ 81,85; 81,69	„ 5,12; 5,18%

Demnach war nur eine Mono-methylierung erfolgt, und zwar ohne Zweifel im Hydroxyl in (7), indem der Lactonring auch in diesem Falle unverändert geblieben war, was durch die Unlöslichkeit des Produktes beim Kochen mit verdünnter Soda bestätigt wird. Versuche, dieses Monomethylderivat unter Aufspaltung des Lactonringes weiter zu methylieren, blieben erfolglos.

Diphenyl-(2,7-diäthoxynaphtyl-1)-methan.



Überraschenderweise verlief die Äthylierung des in Rede stehenden Oxylactons anders, als die eben beschriebene Methylierung. 1,76 g Oxylacton (1 Mol.) und 1,25 g Stangenkali (3,5 Mol.) in 5 cm³ absolutem Alkohol gelöst, wurden mit 2,8 g Jodäthan (3,5 Mol.) im Rohr 2 Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Das mit Wasser ausgekochte Äthylierungsprodukt krystallisierte aus Alkohol in farblosen, mikroskopischen Blättchen, die bei 107—108° schmolzen.

0,1525 g Subst.	gaben 0,4737 g CO ₂	und 0,0957 g H ₂ O
C ₂₇ H ₂₆ O ₂	Ber. C 84,77	H 6,86%
	Gef. „ 84,71	„ 7,02%

Diese Zahlen entsprechen einem Diäthoxymethan von der Formel der Überschrift. Offenbar war die Reaktion so verlaufen, dass das Hydroxyl in 7-Stellung äthyliert und der Lactonring zu einer Diäthoxycarbonsäure aufgespalten worden war, die unter dem Einfluss des Alkalis Kohlendioxyd abspaltete. Um diese Annahme zu sichern, wurde der vorliegende Methankörper durch Kondensation von Benzhydrol mit 2,7-Diäthoxynaphtalin hergestellt. Dabei ergab sich volle Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Produkte.

Die geplante Entcarbonylierung der erwarteten Diäthoxycarbonsäure und ihre Weiterverarbeitung wurden also hinfällig.

Synthese des Diphenyl-(2,7-diäthoxynaphtyl-1)-methans.

Zu einer Lösung von 1,84 g Benzhydrol und 2,16 g 2,7-Diäthoxynaphtalin¹⁾ in 10 cm³ Eisessig liess man unter Kühlung 20 cm³ konz. Schwefelsäure tropfen. Es schied sich ein Brei aus, der nach 24 Stunden in Eiswasser gegossen, einen weissen Niederschlag lieferte. Dieser krystallisierte aus Alkohol in farblosen, mikroskopischen Blättchen. Smp. 107—108°, wie oben; Mischschmelzpunkt gleichfalls unverändert.

0,1496 g Subst. gaben 0,4653 g CO₂ und 0,0949 g H₂O

C₂₇H₂₆O₂ Ber. C 84,77 H 6,86%

Gef. „ 84,82 „ 7,09%

Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol. Kalte konz. Schwefelsäure liefert eine grünstichig-gelbe Lösung, deren Farbe allmählich orangefarben wird.

I. Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz.

Der Ramaneffekt von Kieselsäure-methylestern.

74. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen ²⁾

von R. Signer und J. Weiler.

(19. XII. 32.)

Die Untersuchung des *Raman*-Spektrums des polymeren Styrols³⁾ hat zu dem überraschenden Ergebnis geführt, dass auch bei hochmolekularen organischen Stoffen von glasartiger Beschaffenheit dieselben einfachen Beziehungen zwischen Streulicht und Konstitution bestehen wie bei niedermolekularen Verbindungen. Dieser Befund hat den Gedanken nahe gelegt, durch eine entsprechende optische Untersuchung gewisse Einblicke in den molekularen Aufbau der Kieselsäuregele zu ermöglichen, die bei geeigneter Herstellung auch in wasserarmem Zustand als ausserordentlich klare Gläser⁴⁾ erhalten werden können. Um eine Grundlage für die Deutung der *Raman*-Spektren dieser Gele zu schaffen, wurden zuerst einige Kieselsäure-ester untersucht, die in neuerer Zeit in verschiedenen Strukturtypen bezüglich der gegenseitigen Verknüpfung der SiO₄-Gruppen hergestellt wurden⁵⁾. Die Untersuchung der *Raman*-Spektren von Kieselsäuregallerten ist mit zahlreichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden, um deren Überwindung wir uns noch

¹⁾ Dargestellt durch 7-stündiges Erhitzen von 3 g reinem Dioxynaphtalin mit 9 g absolutem Alkohol und 3 g HCl (25-proz.) im Rohr auf 150°. Ausbeute 35% d. Th. Vgl. Liebermann und Hagen, B. **15**, 1428 (1882).

²⁾ 73. Mitteilung vgl. A. **499**, 158 (1932).

³⁾ R. Signer und J. Weiler, Helv. **15**, 649 (1932).

⁴⁾ R. Signer und H. Gross, A. **499**, 158 (1932).

⁵⁾ R. Signer und H. Gross, A. **488**, 56 (1931); ferner E. Konrad, O. Bächle und R. Signer, A. **474**, 276 (1929).

Synthese des Diphenyl-(2,7-diäthoxynaphtyl-1)-methans.

Zu einer Lösung von 1,84 g Benzhydrol und 2,16 g 2,7-Diäthoxynaphtalin¹⁾ in 10 cm³ Eisessig liess man unter Kühlung 20 cm³ konz. Schwefelsäure tropfen. Es schied sich ein Brei aus, der nach 24 Stunden in Eiswasser gegossen, einen weissen Niederschlag lieferte. Dieser krystallisierte aus Alkohol in farblosen, mikroskopischen Blättchen. Smp. 107—108°, wie oben; Mischschmelzpunkt gleichfalls unverändert.

0,1496 g Subst. gaben 0,4653 g CO₂ und 0,0949 g H₂O

C₂₇H₂₆O₂ Ber. C 84,77 H 6,86%

Gef. „ 84,82 „ 7,09%

Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol. Kalte konz. Schwefelsäure liefert eine grünstichig-gelbe Lösung, deren Farbe allmählich orangefarben wird.

I. Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz.

Der Ramaneffekt von Kieselsäure-methylestern.

74. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen ²⁾

von R. Signer und J. Weiler.

(19. XII. 32.)

Die Untersuchung des *Raman*-Spektrums des polymeren Styrols³⁾ hat zu dem überraschenden Ergebnis geführt, dass auch bei hochmolekularen organischen Stoffen von glasartiger Beschaffenheit dieselben einfachen Beziehungen zwischen Streulicht und Konstitution bestehen wie bei niedermolekularen Verbindungen. Dieser Befund hat den Gedanken nahe gelegt, durch eine entsprechende optische Untersuchung gewisse Einblicke in den molekularen Aufbau der Kieselsäuregele zu ermöglichen, die bei geeigneter Herstellung auch in wasserarmem Zustand als ausserordentlich klare Gläser⁴⁾ erhalten werden können. Um eine Grundlage für die Deutung der *Raman*-Spektren dieser Gele zu schaffen, wurden zuerst einige Kieselsäure-ester untersucht, die in neuerer Zeit in verschiedenen Strukturtypen bezüglich der gegenseitigen Verknüpfung der SiO₄-Gruppen hergestellt wurden⁵⁾. Die Untersuchung der *Raman*-Spektren von Kieselsäuregallerten ist mit zahlreichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden, um deren Überwindung wir uns noch

¹⁾ Dargestellt durch 7-stündiges Erhitzen von 3 g reinem Dioxynaphtalin mit 9 g absolutem Alkohol und 3 g HCl (25-proz.) im Rohr auf 150°. Ausbeute 35% d. Th. Vgl. Liebermann und Hagen, B. **15**, 1428 (1882).

²⁾ 73. Mitteilung vgl. A. **499**, 158 (1932).

³⁾ R. Signer und J. Weiler, Helv. **15**, 649 (1932).

⁴⁾ R. Signer und H. Gross, A. **499**, 158 (1932).

⁵⁾ R. Signer und H. Gross, A. **488**, 56 (1931); ferner E. Konrad, O. Bächle und R. Signer, A. **474**, 276 (1929).

bemühen, während die Prüfung einiger Methylester abgeschlossen ist. Da diese schon zwei interessante Gesichtspunkte liefert, wird im folgenden über die Ergebnisse kurz berichtet. Der eine Gesichtspunkt besteht im Vergleich der *Raman*-Spektren der Methylester verschiedenen Polymerisationsgrades einerseits, mit den Spektren homologer Kohlenstoffverbindungen andererseits, der zweite in den Beziehungen zwischen den Ester-Frequenzen und denen von Quarz und den Silikaten.

Zur Aufnahme der *Raman*-Spektren verwendeten wir die gleiche optische Apparatur, wie sie in der früheren Mitteilung¹⁾ bereits beschrieben wurde. Die zu untersuchende Flüssigkeit befand sich in einem 10 cm³ fassenden zylindrischen Gefäß aus Jenaer Glas mit planen Endflächen und in der Mitte angesetztem Einfüllrohr mit Schliff. Dieses Gefäß wurde wie die Styrolklötze in das lichtdichte Kästchen vor den Spektralapparat gesetzt. Zur genauen Festlegung der *Raman*-Frequenzen (3—5 cm⁻¹) genügten Aufnahmen mit kleiner Dispersion. Das Streuspektrum des monomeren Esters wurde auch mit dem Linsensatz der grösseren Brennweite photographiert. Die Streuspektren waren bei ausreichender Reinigung der Substanzen untergrundfrei zu erhalten. In Tabelle 1 sind die beobachteten *Raman*-Frequenzen zusammengestellt und zum Vergleich auch diejenigen von Quarz- und Kronglas hinzugefügt²⁾. Die geschätzten Intensitäten der Linien sind in willkürlichen Einheiten (0—6) angegeben, während ihre Struktur durch die Bezeichnungen s (scharf) und d (diffus) gekennzeichnet wird. Fig. 1 stellt das Beobachtungsmaterial in der üblichen Weise graphisch dar.

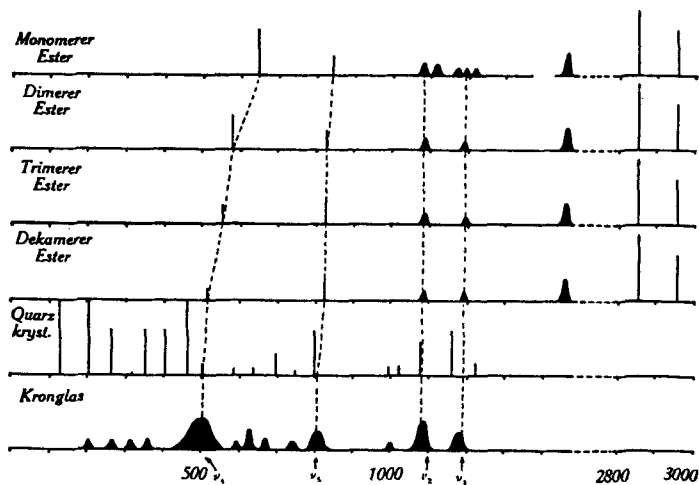


Fig. 1.

¹⁾ R. Signer und J. Weiler, Helv. 15, 649 (1932).

²⁾ E. Gross und M. Romanova, Z. Physik 55, 744 (1929).

Tabelle 1.

Monomerer Ester ν cm ⁻¹ J	Dimerer Ester ν cm ⁻¹ J	Trimerer Ester ν cm ⁻¹ J	Dekamerer Ester ν cm ⁻¹ J	Quarz krist. ν cm ⁻¹ J	Kronglas ν cm ⁻¹ J
— —	— —	— —	— —	125 15	— —
— —	— —	— —	— —	206 15	208 1
— —	255 Od ?	— —	— —	264 4	270 1
302 Od	— —	— —	— —	319 0	333 1
— —	— —	— —	— —	358 4	385 1
422 Od	— —	— —	— —	405 4	— —
— —	— —	— —	— —	464 30	455 } 3dd
642 4s	579 3s	556 2s	518 1	502 1	510 }
— —	— —	— —	— —	585 0	590 1
— —	— —	— —	— —	634 0	625 2
— —	— —	705 1	— —	695 2	670 1
— —	— —	— —	— —	748 0	742 0
840 2	827 2	825 2	825 2	800 4	800 } 1dd
— —	— —	— —	— —	994 0	998 0
1080 }	— —	— —	— —	1021 0	1050 }
1110 } 1d	1092 1d	1090 1d	1086 1d	1075 3	1090 } 3dd
1170 }	— —	— —	— —	1162 4	1180 }
1192 } Od	1195 Od	1190 Od	1194 Od	— —	1195 } 1dd
1205 }	— —	— —	— —	1220 1	— —
1458 2d	1458 2d	1456 2d	1459 2d	— —	— —
2848 6s	2848 6s	2850 6s	2850 6s	— —	— —
2950 4	2948 4	2950 4	2948 4	— —	— —

Orthokieselsäure-methylester.

Diese Substanz ist ein einfacher homöopolarer Vertreter der ausserordentlich zahlreichen und wichtigen Verbindungen, bei denen ein Siliciumatom von 4 Sauerstoffatomen tetraedrisch umgeben ist¹⁾ und zu denen das krystalline SiO₂ und zahlreiche Silikate gehören²⁾. Im Gegensatz zum krystallinen Quarz, in dem sämtliche derartige Gruppen durch homöopolare Bindungen eine makroskopische Molekel bilden und im Gegensatz zu den erwähnten Silikaten, bei denen die Gruppen einzeln oder über gemeinsame Sauerstoffatome zu grösseren Komplexen vereinigt, durch Zwischenschaltung von Kationen heteropolar verknüpft sind, enthält der Kieselsäure-methylester in Molekeln isolierte SiO₄-Gruppen und stellt demzufolge wie seine höheren Homologen eine destillierbare, leicht bewegliche Flüssigkeit dar.

¹⁾ Eine Strukturanalyse des krystallisierten Orthokieselsäure-methylesters wurde von W. Eulitz durchgeführt, Z. Kryst. **80**, 204 (1931).

²⁾ Eine Zusammenstellung der Silikat-Krystallstrukturen findet sich bei W. L. Bragg, The structure of Silicates. Akad. Verlags-G.m.b.H. 1930.

Das *Raman*-Spektrum weist drei intensive Frequenzen auf, die nach den bekannten Erfahrungen der *Raman*-Spektroskopie¹⁾ organischer Substanzen den Schwingungen der Methylgruppe zuzuordnen sind, nämlich 1458, 2848 und 2950 cm^{-1} . Sieht man von einigen schwachen Frequenzen ab, deren Deutung ungewiss ist, so lassen sich im übrigen vier Streufrequenzen beobachten, wie für eine Molekel mit tetraedrischer Struktur zu erwarten ist²⁾. Von diesen zeigen zwei bei ca. 1200 und 1100 cm^{-1} bei der Untersuchung mit grösserer Dispersion eine komplexe, diffuse Struktur. Eine Linie bei 840 cm^{-1} weist bei photometrischer Auswertung eine Breite von ca. 40 cm^{-1} auf. Die intensivste Linie 642 cm^{-1} ist sehr scharf (15 cm^{-1}) und nahezu vollständig polarisiert, woraus sich die dieser Frequenz zukommende Schwingungsform der Molekel ergibt. Nach der *Placzek*'schen Theorie³⁾ ist es die Schwingung der O-Atome in Richtung der tetraedrischen SiO-Valenzen (Pulsation). Die übrigen Linien sind nicht polarisiert, wie für die entarteten Schwingungen einer Tetraeder-Molekel zu erwarten ist.

Welchen Einfluss die Methyl-Gruppen, die an den Sauerstoffatomen sitzen und die Gesamtsymmetrie der Molekel herabsetzen⁴⁾, auf die beobachteten Frequenzen ausüben, könnte durch die Untersuchung der Orthokieselsäure-ester anderer Alkohole ungefähr bestimmt werden⁵⁾. Daraus würde sich möglicherweise auch eine Erklärung für die auffallende Tatsache ergeben, dass das Spektrum des Methylesters keine Linie aufweist, die der CO-Bindung zugeordnet werden kann.

Höhere Kieselsäure-methylester.

Von den höheren Kieselsäure-estern wurde der Di- und Trimere in reiner Form untersucht, während der verwendete Dekamere eine Mischung höherer und niederer Homologer darstellt. Er wurde durch Zugabe der berechneten Menge Wasser⁶⁾ zu einer methylalkoholischen Lösung des Monomeren und nachherigem Abdampfen des Lösungsmittels im Hochvakuum dargestellt.

Alle drei höheren Ester weisen wie der Monomere die drei der Methylgruppe zukommenden Frequenzen 1458, 2848 und 2950 cm^{-1} mit grosser Intensität auf. Vgl. Tab. 1. Wenn man von einigen schwachen Linien unter 400 cm^{-1} und einer ebenfalls schwachen

¹⁾ K. W. F. Kohrausch, *Der Smekal-Raman-Effekt*. Springer, Berlin, 1931.

²⁾ D. M. Dennison, *Phil. Mag.* [7] 1, 195 (1926).

³⁾ *Z. Physik* 70, 84 (1931).

⁴⁾ W. Eulitz, *Z. Kryst.* 80, 204 (1931).

⁵⁾ Grosse Bedeutung hätte in diesem Zusammenhang die Aufnahme des *Raman*-Spektrums der sehr unbeständigen Orthokieselsäure selbst, deren Darstellung in verdünnter wässriger Lösung von *Willstätter* und Mitarbeitern angegeben wurde. Vgl. *B.* 58, 2462 (1925); 61, 2280 (1928); 62, 2027 (1929); 64, 1709 (1931).

⁶⁾ *A.* 474, 276 (1929).

Frequenz 705 cm^{-1} beim Trimeren absieht, deren Zuordnung ungewiss ist, so zeichnet sich der übrige Teil der Spektren der polymeren Ester durch ihre grosse Einfachheit aus. Wie im Monomeren werden nur vier Frequenzen beobachtet. Zwei davon, 1100 und 1200 cm^{-1} , treten in allen Verbindungen an gleicher Stelle des Spektrums auf, während die andern in systematischer Weise vom Polymerisationsgrad abhängen.

Diskussion der Raman-Spektren.

Das Raman-Spektrum der verschiedenen Kieselsäure-ester zeigt im Vergleich zu den Streuspektren homologer Kohlenwasserstoffe ein sehr auffallendes Verhalten. Während sich bei den letzteren z. B. beim Übergang von Methan zu Äthan, Propan, Butan usw. oder in andern homologen Reihen die Zahl der Raman-Linien vergrössert und bei verschiedenen Isomeren von der Symmetrie der Molekel abhängig ist, zeigen die Raman-Spektren der Kieselsäure-ester eine überraschende Einfachheit und Einförmigkeit.

Will man nicht die Annahme machen, dass durch Auswahlregeln oder Entartung die grosse Zahl der für so komplizierte Molekeln möglichen Frequenzen ausfallen bzw. zusammenfallen, so bleibt nur die Möglichkeit, die beobachteten vier Frequenzen der tetraedrischen Baugruppe SiO_4 in diesen Substanzen als „innere Schwingungen“ zuzuschreiben. Die „inneren Schwingungen“ anderer Gruppen, etwa von CO_3 , NO_3 und SO_4 , sind auffallend konstant¹⁾ und es tritt die Frage auf, wie der Gang einzelner SiO_4 -Schwingungen bei den Kieselsäure-methylestern erklärt werden kann.

Die stärkste Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad weist die niedrigste Frequenz auf (642 im Monomeren, 518 im Dekameren). Aus dem hohen Polarisationsgrad dieser Linie im monomeren Ester ergibt sich auf Grund theoretischer Betrachtungen²⁾, dass sie durch die Pulsation der Sauerstoffatome gegen das Siliciumatom zustande kommt. Beim Übergang vom Monomeren zu dem Dimeren und den höheren Estern, bei denen zwei oder mehrere SiO_4 -Gruppen über gemeinsame Sauerstoffatome verknüpft sind, ist diese Pulsation zunehmend gestört, so dass ein Gang der Frequenzwerte resultieren muss, der dem beobachteten und in Fig. 2 wiedergegebenen entspricht. Weiterhin muss die Intensität der entsprechenden Linien mit zunehmendem Polymerisationsgrad geringer werden, eine Forderung, die ebenfalls vollkommen erfüllt ist, wie aus Fig. 1 hervorgeht.

Aus diesem Befund ergibt sich die Möglichkeit, bei einer beliebigen Verbindung mit der tetraedrischen Atomgruppe SiO_4 aus

¹⁾ Cl. Schäfer und F. Matossi, Das ultrarote Spektrum. Berlin, Springer, 1931, S. 323.

²⁾ G. Placzek, Z. Physik **70**, 84 (1931) und J. Weiler, Z. Physik **80**, (im Druck) (1933) Die Eigenschwingungen der Gruppe SiO_4 .

dem *Raman*-Spektrum ihren Polymerisationsgrad zu erschliessen. So kann das krystalline SiO_2 als ausserordentlich hochpolymere Verbindung angesehen werden, bei der alle SiO_4 -Gruppen in drei Dimensionen zu einer Makromolekel verknüpft sind¹⁾, und tatsächlich weist der Quarz in Übereinstimmung mit der Fig. 2 bei 502 cm^{-1} eine schwache *Raman*-Linie auf.

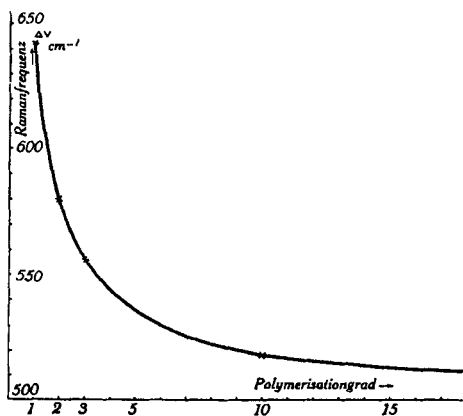


Fig. 2.

Die Frequenz 840 cm^{-1} im monomeren Ester entspricht einer Bewegung der Sauerstoffatome in Ellipsenbahnen in konstantem Abstand vom Siliciumatom und es ist einleuchtend, dass diese weniger davon abhängt, ob die SiO_4 -Gruppe isoliert oder mit andern verknüpft auftritt. Die Frequenzen 1100 und 1200 cm^{-1} sind nach der Theorie durch Bewegungen bedingt, die vom Polymerisationszustand unbeeinflusst bleiben. Demzufolge treten sie bei allen Estern unveränderlich auf.

Als weitere Stütze für die obige Deutung der Ester-Frequenzen sei die Tatsache angeführt, dass es möglich ist, vier entsprechende Eigenschwingungen der Gruppe SiO_4 im krystallinen Quarz herauszulesen, die sein gesamtes ultrarotes Spektrum als Kombinationsbanden dieser vier Grundschwingungen erklären, wie von dem einen von uns an anderer Stelle ausführlich dargelegt wird²⁾. Es sind dies die Linien $1170\text{--}1208\text{ cm}^{-1}$ (ν_1), $1062\text{--}1086\text{ cm}^{-1}$ (ν_2), 800 cm^{-1} (ν_3), 502 cm^{-1} (ν_4). ν_1 und ν_2 werden als äusserst intensive Absorptions- und Reflexionsmaxima im krystallinen und amorphen Quarz und einigen Silikaten wie Hornstein, Chrysopras, Chalcedon usw. beobachtet³⁾. Die diffuse Struktur der gleichen Linien im amorphen Quarz und Glas ist auf einen weniger einheitlichen Polymerisationsgrad in diesen Materialien zurückzuführen.

¹⁾ Vgl. H. Staudinger, B. 59, 3028 (1926).

²⁾ J. Weiler, Z. Physik (im Druck).

³⁾ Cl. Schüfer und F. Matossi, Das ultrarote Spektrum. Berlin, Springer 1931.

Zusammenfassend lässt sich über die *Raman*-Spektren der Kieselsäure-ester sagen, dass neben den Frequenzen der organischen Molekelanteile nur wenige Schwingungen auftreten, die der SiO_4 -Gruppe zukommen müssen. Sie sind zum Teil stark vom Polymerisationsgrad abhängig, worin sich eine besondere chemische Eigentümlichkeit der Si-O-Verbindungen optisch äussert. Die mit Hilfe der Kieselsäure-ester ermöglichte Feststellung der SiO_4 -Schwingungen gestattet das gesamte ultrarote Spektrum des Quarzes einfach zu deuten.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. G. Mie und Herrn Prof. Dr. H. Staudinger sind wir für die freundliche Überlassung von Institutsmitteln zu Dank verpflichtet.

Der benutzte Spektralapparat ist eine Stiftung der *Helmholtz-Gesellschaft*, der auch an dieser Stelle unser Dank ausgesprochen sei.

Freiburg i/B., Chem. und Physikal. Institut der Universität.

Synthese von 4-Oxy-cumaronen und Synthese der Iso-tubasäure (Roten-säure)

von T. Reichstein und R. Hirt.

(20. XII. 32.)

Das Skelett des 4-Oxy-cumarons (IV) kommt mehr oder weniger weit substituiert in verschiedenen Naturprodukten vor. Vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese der einfachsten Vertreter.

Die üblichen Cumaron-synthesen gehen meist von Benzolkörpern aus, deren Substituenten zur Angliederung eines Furanringes dienen. Sie sind zur Bereitung von 4-Oxyderivaten wenig geeignet, da die nötigen in 2-Stellung substituierten Resorcine schwer zugängliche Körper sind. Mehr Aussicht auf Erfolg bot der umgekehrte Weg, nämlich an einen fertigen Furankern einen Benzolring anzubauen. Eine Synthese dieser Art ist von *Kehrer* und *Kleberg*¹⁾ ausgeführt worden. Die durch Kondensation von Furfurol mit Lävulinsäure leicht erhältliche β -Furfural-lävulinsäure (I, R = H) spaltet beim Erhitzen Wasser ab und liefert 4-Oxy-6-aceto-cumaron (II, R = H). Die Reaktion lässt sich auch auf in 5-Stellung alkylierte Furfurole übertragen, wie wir uns am Beispiel R = Isopropyl überzeugten, verläuft dann sogar viel glatter. Um zu einfachen 4-Oxycumaronen zu gelangen, musste nun noch die Acetylgruppe entfernt werden. Wir versuchten zunächst dieselbe zur Carboxylgruppe abzubauen, die sich dann wohl leicht hätte entfernen lassen. Durch gelinde

¹⁾ B. 26, 345 (1893).

Zusammenfassend lässt sich über die *Raman*-Spektren der Kieselsäure-ester sagen, dass neben den Frequenzen der organischen Molekelanteile nur wenige Schwingungen auftreten, die der SiO_4 -Gruppe zukommen müssen. Sie sind zum Teil stark vom Polymerisationsgrad abhängig, worin sich eine besondere chemische Eigentümlichkeit der Si-O-Verbindungen optisch äussert. Die mit Hilfe der Kieselsäure-ester ermöglichte Feststellung der SiO_4 -Schwingungen gestattet das gesamte ultrarote Spektrum des Quarzes einfach zu deuten.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. G. Mie und Herrn Prof. Dr. H. Staudinger sind wir für die freundliche Überlassung von Institutsmitteln zu Dank verpflichtet.

Der benutzte Spektralapparat ist eine Stiftung der *Helmholtz-Gesellschaft*, der auch an dieser Stelle unser Dank ausgesprochen sei.

Freiburg i/B., Chem. und Physikal. Institut der Universität.

Synthese von 4-Oxy-cumaronen und Synthese der Iso-tubasäure (Roten-säure)

von T. Reichstein und R. Hirt.

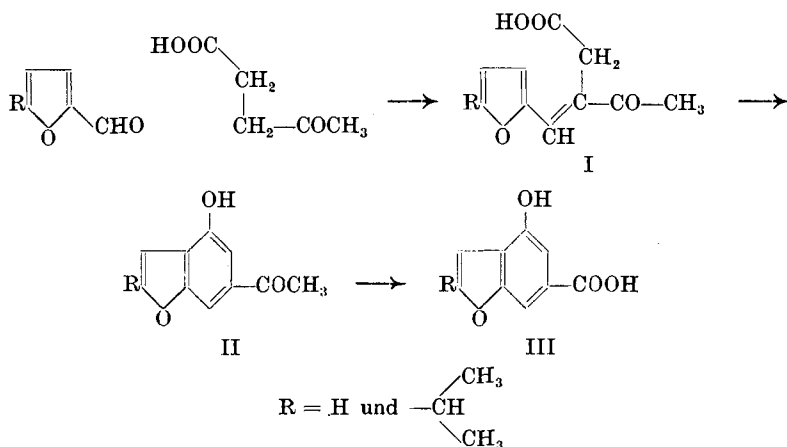
(20. XII. 32.)

Das Skelett des 4-Oxy-cumarons (IV) kommt mehr oder weniger weit substituiert in verschiedenen Naturprodukten vor. Vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese der einfachsten Vertreter.

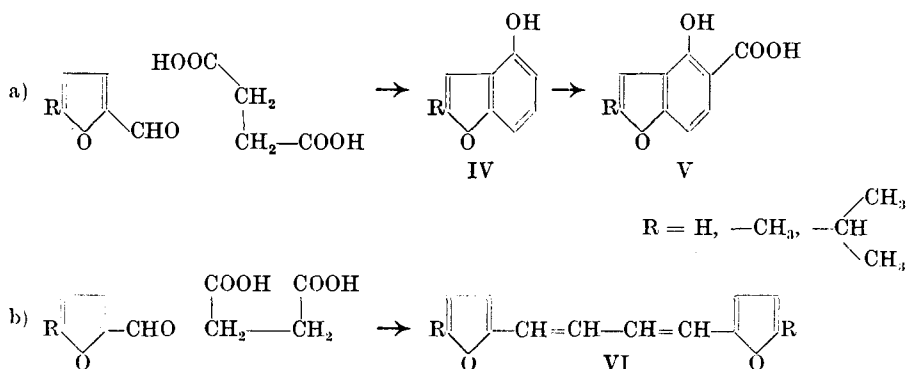
Die üblichen Cumaron-synthesen gehen meist von Benzolkörpern aus, deren Substituenten zur Angliederung eines Furanringes dienen. Sie sind zur Bereitung von 4-Oxyderivaten wenig geeignet, da die nötigen in 2-Stellung substituierten Resorcine schwer zugängliche Körper sind. Mehr Aussicht auf Erfolg bot der umgekehrte Weg, nämlich an einen fertigen Furankern einen Benzolring anzubauen. Eine Synthese dieser Art ist von *Kehrer* und *Kleberg*¹⁾ ausgeführt worden. Die durch Kondensation von Furfurol mit Lävulinsäure leicht erhältliche β -Furfural-lävulinsäure (I, R = H) spaltet beim Erhitzen Wasser ab und liefert 4-Oxy-6-aceto-cumaron (II, R = H). Die Reaktion lässt sich auch auf in 5-Stellung alkylierte Furfurole übertragen, wie wir uns am Beispiel R = Isopropyl überzeugten, verläuft dann sogar viel glatter. Um zu einfachen 4-Oxycumaronen zu gelangen, musste nun noch die Acetylgruppe entfernt werden. Wir versuchten zunächst dieselbe zur Carboxylgruppe abzubauen, die sich dann wohl leicht hätte entfernen lassen. Durch gelinde

¹⁾ B. 26, 345 (1893).

Kalischmelze gelang es, diese Reaktion zu realisieren, die Ausbeuten waren aber so schlecht, dass wir uns nach einem besseren Weg umsahen.



Brauchbare, wenn auch immer noch schlechte Ausbeuten, lieferte die Kondensation von Furfurolen mit bernsteinsäurem Natrium und Essigsäure-anhydrid. Man erhält dadurch sofort die 4-Oxycumarone, teils frei, teils als leicht verseifbare Acetate.



Die analoge Reaktion in der aromatischen Reihe ist gut untersucht. Benzaldehyd lässt sich mit Bernsteinsäure so über die Phenyl-paraconsäure, Styrylessigsäure usw. in α -Naphtol¹⁾ überführen. Auch von Thiophen-aldehyd ausgehend ist *Biedermann* so zum 4-Oxy-thionaphten²⁾ gelangt. Dagegen hat die Reaktion beim Furfurol bisher offenbar nie positive Resultate gegeben, trotzdem Versuche in dieser Richtung beschrieben sind. *Fichter* und *Scheuermann* geben an³⁾, dass beim Furfurol fast immer zwei Molekeln

¹⁾ *Fittig* und *Erdmann*, B. **16**, 43 (1883); A. **227**, 242 (1885).

²⁾ B. **19**, 1617 (1886).

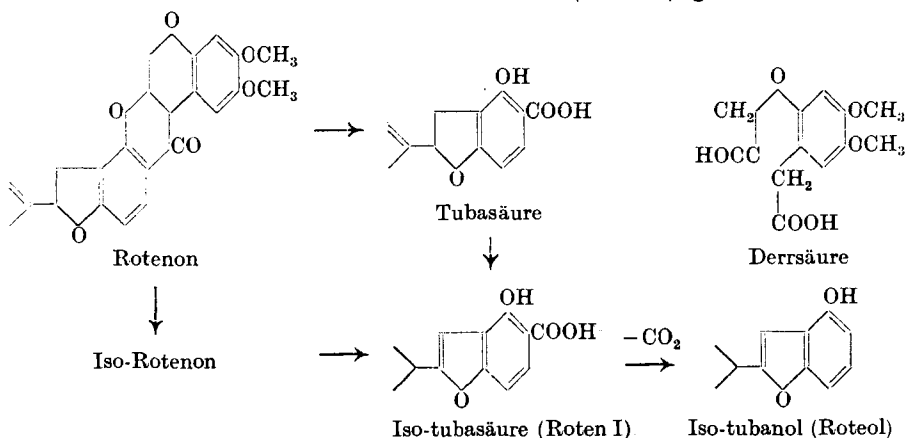
³⁾ B. **34**, 1626 (1901).

Aldehyd in die Bernsteinsäure eintreten, wodurch Difurylbutadien resp. seine Monocarbonsäure, entsteht (Schema b). In unseren Versuchen war auch b) die Hauptreaktion, doch konnten bei Einhalten bestimmter Bedingungen auch leicht die der Reaktion a) entsprechenden Körper isoliert werden.

Die so erhaltenen 4-Oxycumarone verhalten sich wie typische Phenole. Es lässt sich nach Art der Salicylsäuresynthese auch Kohlendioxyd einführen. Die entstehenden Carbonsäuren (V) geben intensiv blaue Eisen(III)chlorid-Reaktion, was dafür spricht, dass die Carboxylgruppe, wie erwartet, in ortho-Stellung eingetreten ist.

Von den erhaltenen Verbindungen interessierten besonders die Vertreter IV und V mit R = Isopropyl. Der erstere müsste mit Iso-tubanol (Roteol), der zweite mit Iso-tubasäure (Rotensäure) identisch sein, beides Abbauprodukte des Rotenons, eines krystallisierten Fisch- und Insektengiftes der *Derris elliptica* und anderer tropischer Papilionaceen.

Über das Rotenon liegen ausserordentlich zahlreiche Arbeiten der letzten Jahre aus drei verschiedenen Kontinenten vor, die zur völligen Aufklärung seiner Konstitution geführt haben¹⁾. Durch verschiedene Eingriffe lässt es sich in zwei ungefähr gleich grosse Teile spalten, in die Tubasäure und die Derrssäure. Die erst spät aufgefundene, aromatische Derrssäurehälfte hat der Aufklärung und Synthese relativ wenig Schwierigkeiten bereitet. Dagegen wurde die viel früher aufgefundene heterocyclische Tubasäure erst ganz zuletzt in ihrer Struktur sichergestellt. Ihre Synthese steht noch aus. Durch starke Säuren oder durch gelinde Kalischmelze lässt sie sich in die Iso-tubasäure (Rotensäure) umlagern, welche auch direkt aus Iso-rotenon erhalten wird. Durch Decarboxylierung der Iso-tubasäure wurde das Iso-tubanol (Roteol) gewonnen.



¹⁾ *La Forge* und *Haller*, Am. Soc. **54**, 810 (1932); *Butenandt* und *Hilgetag*, A. **494**, 17 (1932); *Takei* und Mitarbeiter, B. **65**, 1041 (1932).

Der direkte Vergleich der synthetischen Körper IV und V (R = Isopropyl) mit Iso-tubanol und Iso-tubasäure aus Rotenon ergab Identität, wodurch die Ergebnisse des Abbaues völlige Bestätigung erfahren und womit die heterocyclische Hälfte wenigstens der Isoreihe dieses eigenartigen Stoffes synthetisch zugänglich wird.

Auch die Iso-tubasäure besitzt für Fische nach Takei¹⁾ noch sehr erhebliche Giftigkeit. 0,0005% in Wasser wirkten auf Schlammbeisser in ca. 230 Minuten tödlich.

Experimenteller Teil.

4-Oxycumaron-6-carbonsäure (III, R = H).

1 g 4-Oxy-6-aceto-cumaron²⁾ (II, R = H) wurden mit 4 g Kaliumhydroxyd und 0,5 g Wasser in einem Nickeltiegel 15 Minuten auf 180—185° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherlösung wurde die neue Säure durch Ausschütteln mit Kaliumbicarbonatlösung entzogen, sie fiel daraus durch Zusatz von Salzsäure als weisse Krystalle, die mit Äther gesammelt, im Hochvakuum sublimiert (0,2 mm bei 180—190° Heiztemperatur) und aus Dioxan-Toluol umkrystallisiert wurden. Weisse Nadelchen, Smp. 259° unter Zersetzung. Ausbeute nur ca. 20 mg. Aus der ätherischen Lösung, die mit Bicarbonat ausgezogen worden war, lässt sich etwas unverändertes Oxy-aceto-cumaron zurückgewinnen.

(Analyse Schöller) 4,610 mg Subst. gaben 10,100 mg CO₂ und 1,570 mg H₂O

C₉H₆O₄ Ber. C 60,67 H 3,31%

Gef. „ 59,83 „ 3,79%

Die Substanz war offenbar noch nicht ganz rein, wegen der schlechten Ausbeuten wurden weitere Versuche aber unterlassen.

5-Isopropyl-furfurol³⁾.

Die Bereitung geschah nach früheren Angaben aus Isopropylfuran. Für die Herstellung des letzteren muss immer noch die Umsetzung von Isobutyryl-essigester mit α,β -Dichloräther als beste Ausgangsreaktion gelten. Durch Verwendung reinen Isobutyryl-essigesters konnten die Ausbeuten verbessert werden. Bei grösseren Ansätzen erhielten wir die folgenden Mengen:

Aus 585 g Acetessigester und 425 g Isobuttersäure-chlorid wurde ein Gemisch von C- und O-Isobutyryl-acetessigester gewonnen. Die Trennung gelingt am besten mit verdünnter Natronlauge und Äther unter ständigem Eiszusatz. Aus der Laugelösung durch Ansäuern und Ausschütteln wurden 280 g C-Derivat, Sdp. 15 mm 115—117° gewonnen, das Alkaliunlösliche gab 100 g O-Derivat von ca. demselben Siedepunkt. Das letztere liess sich nach der Methode von Bouveault und Bongert⁴⁾ mit Pottasche in

¹⁾ B. 63, 511 (1930).

²⁾ Kehler und Kleberg, B. 26, 347 (1893).

³⁾ Helv. 15, 1118 (1932).

⁴⁾ Bl. [3] 27. 1160 (1902).

Äthylacetat und wenig Acetessigester zu einem ähnlichen Gemisch isomerisieren, das bei der Trennung weitere Mengen C-Derivat neben unverändertem O-Derivat lieferte. 240 g C-Isobutyryl-acetessigester lieferten bei der Behandlung mit der berechneten Menge verdünnter Natronlauge und Dampf 120 g Isobutyryl-essigester vom Sdp. 93—96 (15 mm). Diese gaben bei der Umsetzung mit 140 g α, β -Dichloräther 64 g 2-Isopropyl-furan-3-carbonester, Sdp. 14 mm 95°, und daraus durch Verseifung 39 g 2-Isopropyl-furan-3-carbonsäure. Die Decarboxylierung lieferte 20 g reines Isopropyl-furan, aus dem 14 g 5-Isopropyl-furfurol erhalten wurden.

β -(5-Isopropyl-furfural)-lävulinsäure (I, R = Isopropyl).

Eine Mischung von 3,2 g Lävulinsäure (1,1 Mol), 2,3 g wasserfreiem Natriumacetat (1,1 Mol) und 3,5 g Isopropyl-furfurol (1 Mol) wurden in einem Rundkolben mit Steigrohr 4 Stunden auf 165—175° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser aufgekocht, abgekühlt, mit Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge wurden mit verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt und die daraus mit Salzsäure gefällte Säure mit Äther gesammelt und im Hochvakuum destilliert. Sdp. 0,2 mm ca. 170°. Das gelbe Destillat erstarrte. Schmelzpunkt nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Toluol 136°; blassgelbliche Krystalle. Ausbeute 1,2 g reines Produkt.

(Analyse Schöller) 4,898 mg Subst. gaben 11,865 mg CO₂ und 2,980 mg H₂O

C₁₃H₁₆O₄ Ber. C 66,10 H 6,78%

Gef. „ 66,00 „ 6,76%

2-Isopropyl-4-oxy-6-aceto-cumaron (II, R = Isopropyl).

1 g obiger Isopropyl-furfural-lävulinsäure wurden in einem kleinen Wurstkolben im Stickstoffstrom bei gewöhnlichem Druck destilliert. Metallbad-Temperatur 250—310°. Dauer ca. 10 Minuten. Das Destillat wurde in Äther gelöst und in Sodalösliches, Alkalilösliches und Neutrales getrennt. Aus dem Sodalöslichen konnte eine geringe Menge unveränderter Säure regeneriert werden. Der alkalilösliche, mit Soda nochmals gewaschene Teil wurde im Hochvakuum destilliert. Sdp. 0,1 mm ca. 170°. Das farblose Destillat erstarrte sofort. Smp. roh 144° korr. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzin 145,5°. Feine Nadelchen, die sich beim Erhitzen unter dem Mikroskop bei ca. 120—130° in dünne Blättchen verwandeln. Ausbeute 0,5 g.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert.

(Analyse A. Brack) 3,473 mg Subst. gaben 9,09 mg CO₂ und 1,99 mg H₂O

C₁₃H₁₄O₃ Ber. C 71,56 H 6,42%

Gef. „ 71,38 „ 6,41%

2-Isopropyl-4-oxycumaron-6-carbonsäure (III, R = Isopropyl).

0,4 g 2-Isopropyl-4-oxy-6-aceto-cumaron wurden mit 3 g Kaliumhydroxyd und 0,3 g Wasser 15 Minuten lang unter gutem Rühren in einem Nickeltiegel bei 180—190° verschmolzen. Die Schmelze

wurde in Wasser gelöst, angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherextrakt wurde in Sodalösliches, Alkalilösliches und Neutrales getrennt. Aus dem Sodalöslichen wurde etwas einer Säure erhalten, die im Hochvakuum sublimiert und aus Toluol umkrystallisiert wurde. Schmelzpunkt unter Zersetzung 200—215°. Ausbeute einige mg.

(Analyse *A. Brack*) 3,452 mg Subst. gaben 8,27 mg CO₂ und 1,73 mg H₂O

C₁₂H₁₂O₄ Ber. C 65,45 H 5,45%

Gef. „ 65,36 „ 5,75%

4-Oxy-cumaron (IV, R = H).

Eine Mischung von 9,6 g Furfurol (frisch destilliert), 32 g Natriumsuccinat (trocken und gepulvert) und 20 g Essigsäureanhydrid wurden 3½ Stunden auf 140° erhitzt. (Mol-Verhältnis also 1:2:2.) Der anfangs ziemlich flüssige Brei wurde rasch fest und kräftige Kohlendioxyd-Entwicklung war bemerkbar. Die Reaktionsmasse wurde mit kochendem Wasser behandelt, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge in Sodalösliches, Alkalilösliches und Neutrales getrennt. Das Sodalösliche wurde verworfen, das Alkalilösliche stellt eine geringe Menge bereits fertiges 4-Oxycumaron dar und wird zweckmässig mit dem entsprechenden Teil aus der Verseifung des Neutralen vereinigt. Die Neutralteile wurden im Vakuum grob fraktioniert. Bei 12 mm wurde eine geringe Menge Furfurol bis 60° entfernt, im Hochvakuum bei 0,2 mm wurde bis ca. 100° etwa 1 g fast farbloses Öl erhalten, das sich als rohes Acetoxycumaron erwies. Der reichliche, intensiv gelbe Nachlauf erstarrte fast augenblicklich und gab beim Umkrystallisieren aus Alkohol sofort reines Difuryl-butadien. — Das rohe Acetoxycumaron wurde durch 1-stündiges Erhitzen mit überschüssigem methylalkoholischem Kali unter Rückfluss verseift und nach Abdestillieren der Hauptmenge des Methylalkohols, Ansäuern und Ausschütteln mit Äther in Sodalösliches, Alkalilösliches und Neutrales getrennt. — Die alkalilöslichen, mit etwas Soda erneut gewaschenen Anteile wurden mit den erst erhaltenen vereinigt im Vakuum destilliert. Ausbeute 1 g fast farbloses Destillat, Sdp. 0,2 mm ca. 75°, das sofort erstarrte. Zur Analyse wurde es aus viel tief-siedendem Petroläther umkrystallisiert (wollige, farblose Nadelchen) und im Hochvakuum sublimiert. Smp. 57,5°.

(Analyse *Schöller*) 5,184 mg Subst. gaben 13,640 mg CO₂ und 2,130 mg H₂O

C₈H₆O₂ Ber. C 71,64 H 4,47%

Gef. „ 71,67 „ 4,55%

Der Körper ist leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln ausser Petroläther usw. In Wasser wenig löslich.

2-Methyl-4-oxy-cumaron (IV, R = CH₃).

Aus 7 g 5-Methyl-furfurol¹⁾, 20 g bernsteinsaurem Natrium und 12 g Essigsäure-anhydrid wie oben, zur Hauptsache wiederum aus den roh fraktionierten Neutralbestandteilen durch Verseifung, wurde ca. 1 g alkalilösliches Destillat gewonnen. Sdp. 0,2 mm ca. 90°. Das fast farblose Produkt erstarrte bei längerem Durchkratzen krystallinisch, Smp. roh ca. 62°. Zur Analyse wurde aus Petrol-äther umkrystallisiert und im Hochvakuum sublimiert. Smp. 64°.

(Analyse A. Brack) 3,220 mg Subst. gaben 8,64 mg CO₂ und 1,575 mg H₂O
 $C_9H_8O_2$ Ber. C 72,97 H 5,40%
 Gef. „ 73,18 „ 5,47%

Die Löslichkeit ist ähnlich wie beim niederen Homologen.

5,5'-Dimethyl-difuryl-2,2'-butadien-1,4 (VI, R = CH₃).

Der gelbe Nachlauf der Neutralbestandteile bei der Aufarbeitung des Ansatzes für die Gewinnung von IV, R = CH₃, ging unter 0,2 mm bei ca. 130—140° als dickes Öl über, das bald erstarrte. Zweimaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol gab gelbe Krystalle vom Smp. 108° korr. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert.

(Analyse A. Brack) 3,152 mg Subst. gaben 9,13 mg CO₂ und 1,945 mg H₂O
 $C_{14}H_{14}O_2$ Ber. C 78,50 H 6,54%
 Gef. „ 79,00 „ 6,91%

2-Isopropyl-4-oxy-cumaron, Iso-tubanol = Roteol (IV, R = Isopropyl).

Aus 5 g Isopropyl-furfurol, 12 g bernsteinsaurem Natrium und 7,5 g Essigsäure-anhydrid wie bei den niederen Homologen. Die Hauptmenge bildeten ebenfalls die neutralen Reaktionsprodukte, von denen wiederum mehr als die Hälfte aus hochsiedendem substituierten Difurylbutadien (siehe unten) bestand. Die direkt erhaltenen und die aus Verseifung der bei ca. 120° und 0,2 mm siedenden Neutralteile erhaltenen Mengen an Alkalilöslichem in ätherischer Lösung noch mit etwas Soda gewaschen, lieferten bei der Vakuumdestillation ca. 0,5 g fast farbloses Öl, Sdp. 0,2 mm ca. 105°, das erst nach längerem Durchkratzen in der Kälte krystallinisch erstarrte. Smp. roh 36—39°. Der Körper erwies sich in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Es wurde aus einigen cm³ Pentan bei —20° umkrystallisiert und zur Analyse im Hochvakuum sehr langsam sublimiert. Smp. 37—39°.

(Analyse A. Schöller) 4,729 mg Subst. gaben 13,04 mg CO₂ und 2,85 mg H₂O
 $C_{11}H_{12}O_2$ Ber. C 75,00 H 6,81%
 Gef. „ 75,01 „ 6,70%

Zum Vergleich stellten wir uns aus Rotenon²⁾ nach Takei³⁾ Iso-tubanol her. (Für diesen Körper ist als Schmelzpunkt einmal

¹⁾ Bereitet nach Johnson und Mitarbeiter, Am. Soc. 54, 2553 (1932).

²⁾ Das Material verdanken wir der Firma F. Hoffmann-La Roche, Basel.

³⁾ Takei, B. 61, 1006 (1928).

42°¹⁾, ein anderes Mal 60° angegeben²⁾, das letztere dürfte vielleicht ein Druckfehler sein.) Unser Präparat schmolz wie das synthetische bei 37—39° (für diesen schwer zu reinigenden Körper also in genügender Übereinstimmung mit der ersten Literaturangabe). Die Mischprobe mit synthetischem Material genau gleich.

Zur weiteren Identifizierung wurden beide Proben, die synthetische und die aus Naturprodukt, in die gut krystallisierende Glycol-äthersäure übergeführt. Zu diesem Zwecke wurden sie mit überschüssiger Chloressigsäure und viel starker wässriger Kalilauge eine Stunde auf 100° erhitzt, nach dem Abkühlen angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherlösung wurden die sauren Anteile mit verdünnter Soda entzogen, mit Salzsäure gefällt, mit Äther gesammelt und im Hochvakuum sublimiert. Smp. korr. 103°. Umkrystallisieren aus Benzin änderte ihn nicht weiter. Mischprobe der genau gleich schmelzenden Produkte ebenso. Die Identität beider dürfte somit bewiesen sein.

5,5'-Di-isopropyl-difuryl-2,2'-butadien-1,4 (VI, R = Isopropyl).

Wie das niedere Homologe aus dem Nachlauf des Neutralteiles. Zweimal aus Methylalkohol umgelöst, gelbe Krystalle, Smp. korr. 78°.

Zur Analyse wurde ein Teil im Sublimationsröhrchen bei 0,2 mm destilliert.

(Analyse A. Brack) 3,368 mg Subst. gaben 9,90 mg CO₂ und 2,455 mg H₂O
 C₁₈H₂₂O₂ Ber. C 80,00 H 8,15%
 Gef. „ 80,17 „ 8,16%

2-Methyl-4-oxycumaron-5-carbonsäure (V, R = CH₃).

0,1 g Natrium wurden in 1 cm³ Methylalkohol gelöst, 0,5 g 2-Methyl-4-oxycumaron zugegeben und unter Einleiten von trockenem Kohlendioxyd allmählich im Ölbad auf 180° erhitzt und 2 Stunden bei dieser Temperatur im Kohlendioxyd-Strom belassen. Nach dem Methylalkohol destilliert dabei eine geringe Menge Oxycumaron ab. Die Reaktionsmasse und die geringe abdestillierte Menge wurden in Wasser aufgenommen, angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherauszüge mit verdünnter Sodalösung und Natronlauge getrennt. Die Sodaauszüge gaben die Carbonsäure, die mit Äther gesammelt und im Hochvakuum sublimiert wurde. Blocktemperatur 150—170° bei 0,2 mm. Das weisse Sublimat wurde aus Dioxan-Toluol umkrystallisiert. Die Säure hat keinen eigentlichen Schmelzpunkt. Beginn der Zersetzung je nach Geschwindigkeit ca. 190—210°. Die wässrige und die alkoholische Lösung werden durch Eisen(III)-chlorid intensiv blau gefärbt. Aus Dioxan-Wasser.

(Analyse Schöller) 4,758 mg Subst. gaben 10,93 mg CO₂ und 1,83 mg H₂O
 C₁₀H₈O₄ Ber. C 62,50 H 4,16%
 Gef. „ 62,48 „ 4,27%

¹⁾ Takei, B. 61, 1006 (1928).

²⁾ Takei und Koide, B. 62, 3031 (1929).

Der Körper ist gut löslich in Äther, Alkohol und Dioxan, schwer in Benzol, Toluol usw., fast unlöslich in Benzin und Petroläther. Wasser löst ebenfalls wenig.

Aus dem laugelöslichen Teil der Trennung des Rohproduktes wurde durch Vakuumdestillation ca. 0,2 g Oxyecumaron zurückgewonnen.

Bei einem Versuch, die Carboxylierung mit Natriumbicarbonat und Wasser im Bombenrohr bei 140° (3 Stunden) durchzuführen, wurde nur eine sehr geringe Menge Säure gebildet. Die Hauptmenge des Oxyecumarons blieb unverändert.

2-Isopropyl-4-oxycumaron-5-carbonsäure. Iso-tubasäure, Rotensäure
(V, R = Isopropyl).

Aus 0,3 g 2-Isopropyl-4-oxycumaron, wie obenstehend behandelt, wurden 0,1 g Carbonsäure und 0,1 g Ausgangsphenol zurück-erhalten¹⁾. Die Carbonsäure wurde bei einer Blocktemperatur von ca. 160° vorsichtig bei 0,2 mm sublimiert und aus Toluol umkrystallisiert. Farblose Nadeln, Schmelzpunkt je nach Geschwindigkeit ca. 183° unter Zersetzung.

(Analyse Schöller) 4,939 mg Subst. gaben 11,855 mg CO₂ und 2,440 mg H₂O

C ₁₂ H ₁₂ O ₄	Ber. C 65,45	H 5,45%
	Gef. „ 65,50	„ 5,53%

Wir stellten uns zum Vergleich nach Literaturangaben Iso-tubasäure aus Rotenon her²⁾. Unsere Probe zeigte bei gleich raschem Erhitzen denselben Smp. 183° unter Zersetzung, die Mischprobe gab keine Depression. — Zur sichereren Identifizierung war noch ein unzersetzt schmelzendes Derivat erwünscht. Wir bereiteten aus beiden Proben, der synthetischen und der durch Rotenon-abbau gewonnenen, die Acetylderivate³⁾. Beide schmolzen bei 154° unzersetzt, die Mischprobe ebenso. An der Identität kann somit kein Zweifel bestehen.

Zürich, Institut für allgemeine und analytische Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ Die Carboxylierung des Iso-tubanolis zur Iso-tubasäure ist bereits von Takei erwähnt, B. 62, 3033 Anm. 7 (1929). Die angekündigte Beschreibung der Versuche konnten wir aber nirgends finden.

²⁾ Es wurde zuerst Tubasäure bereitet (Takei und Mitarbeiter, B. 62, 3032 (1929); vgl. Haller und La Forge, Am. Soc. 52, 3211 (1930) und diese mit Eisessig-Schwefelsäure umgelagert. (Takei und Mitarbeiter B. 63, 509 (1930)).

³⁾ Takei, B. 61, 1005 (1928).

Sur la synthèse du saccharose de *Pictet* et *Vogel*

par Alfred Georg.

(21. XII. 32.)

Dans une note datée du 4 février 1930¹⁾, M. le Professeur A. *Pictet* annonçait que, des essais de reproduction de sa synthèse du saccharose, effectuée en collaboration avec H. *Vogel* en 1928²⁾, étant restés infructueux dans plusieurs laboratoires, il avait repris l'étude de ce problème afin de découvrir si possible les raisons de ces succès.

Peu de temps après, renonçant à cause de l'état de sa santé à poursuivre lui-même ce long et difficile travail, M. *Pictet* me demandait de l'entreprendre à sa place. A cause des difficultés qui se sont présentées à moi au cours de cette étude et attendu que, chargé déjà d'un autre travail, je n'ai pu y consacrer, pendant la première année, qu'un temps très restreint, ce n'est qu'aujourd'hui que je suis en mesure d'en publier les résultats.

Je débute par mes conclusions: malgré de nombreux essais, faits en variant systématiquement divers facteurs pouvant intervenir dans la marche de la réaction, et malgré les plus grands soins mis au fractionnement des produits de condensation obtenus, il ne m'a pas été possible d'en isoler du saccharose, ni sous forme de son acétate, ni après saponification. Les seuls produits cristallisés que j'aie obtenus ont été l'octoacétyl-isosaccharose d'*Irvine*³⁾ (identique au saccharose D de *Pictet* et *Vogel*⁴⁾) et les pentacétyl-glucoses α et β .

Je reste cependant convaincu que dans la plupart des condensations que j'ai effectuées — sinon dans toutes — il s'est formé de l'octoacétate de saccharose, et que ce n'est que sa séparation d'avec les nombreux isomères qui l'accompagnent qui ne m'a pas réussi. En effet la condensation du tétracétyl- γ -fructose (1, 3, 4, 6-tétracétyl-fructofuranose) et du 2, 3, 4, 6-tétracétyl-glucose normal peut donner naissance à dix disaccharides non réducteurs différents; ce nombre est porté à 21 dans le cas où le tétracétyl-fructopyranose est présent à côté de la forme γ . La présence de pentacétates de glucose dans les produits de condensation — également constatée par *Irvine*⁵⁾ — augmente encore la complexité du mélange; enfin j'ai pu établir que la condensation ne s'arrête pas aux disaccharides,

¹⁾ Helv. 13, 173 (1930).

²⁾ C. r. 186, 724 (1928); Helv. 11, 436 (1928); B. 62, 1418 (1929).

³⁾ *Irvine*, *Oldham* et *Skinner*, Am. Soc. 51, 1279 (1929); *Irvine* et *Oldham*, Am. Soc. 51, 3609 (1929).

⁴⁾ Helv. 11, 905 (1928).

⁵⁾ *Irvine* et *Stiller*, Am. Soc. 54, 1079 (1932).

mais qu'un ou plusieurs trisaccharides sont produits en même temps en proportions parfois appréciables.

Il n'est pas étonnant, dans ces conditions, que l'isolation de l'octoacétyl-saccharose à l'état cristallisé n'ait pas réussi, la solubilité de ce corps dans les dissolvants usuels étant assez grande et sa tendance à la cristallisation étant faible, surtout s'il est impur¹⁾.

Ma conviction que, malgré mon incapacité à l'isoler, l'octoacétyl-saccharose a dû être présent dans mes produits de condensation, est basée sur les considérations suivantes: en utilisant comme produit originel un tétracétyl- γ -fructose préparé à partir du fructose selon le procédé de *Pictet* et *Vogel* et en le condensant avec le tétracétyl-glucose β , j'ai obtenu le même octoacétyl-isosaccharose (identifié par le point de fusion du mélange et par le pouvoir rotatoire) qu'en utilisant un tétracétyl- γ -fructose préparé selon l'une des méthodes employées par *Irvine*, et cela avec un rendement du même ordre de grandeur que celui indiqué par cet auteur. Or *Irvine*²⁾ a montré, avec un degré de probabilité confinant à la certitude, que son tétracétyl-fructose était bien le 1, 3, 4, 6-tétracétyl-fructofuranose, c'est-à-dire qu'il possédait la même structure cyclique que le noyau fructosique du saccharose. Si tel est réellement le cas — et il n'y a pas de raison sérieuse d'en douter — je puis affirmer que le tétracétyl- γ -fructose préparé selon *Pictet* et *Vogel* est également constitué, au moins pour la plus grande partie, par ce même dérivé du fructofuranose. D'autre part, dans la plupart de mes condensations tant le tétracétyl-glucose que le tétracétyl-fructose étaient présents sous forme d'équilibres entre les modifications mutamères α et β . Comme il n'y a aucune raison de supposer que certaines de ces modifications aient participé seules à la condensation à l'exclusion des autres, une certaine quantité d'octoacétate de saccharose a certainement dû se former. Mais contrairement aux expériences de *Pictet* et *Vogel*, ce n'est pas la formation de cet isomère-là qui a été particulièrement favorisée dans le cas des miennes.

Je décrirai maintenant successivement les produits originels utilisés, la condensation, le fractionnement du produit de la condensation et les substances obtenues, ainsi que les essais tentés pour en isoler soit l'octoacétate de saccharose, soit le saccharose lui-même, en notant particulièrement les observations nouvelles qu'il m'a été

¹⁾ Voir à ce propos les observations de *Zemplén* et *Gerecs* (*B.* 62, 984 (1929)), qui n'ont pas pu le récupérer d'un mélange à 50% avec les tétracétates de glucose et de fructose. Dans ce cas la séparation n'est cependant pas très difficile: il suffit d'extraire une solution benzénique ou étherique du mélange par de l'eau, qui enlève les tétracétates, mais non pas l'octoacétate de saccharose; cette méthode n'est par contre plus applicable pour séparer ce corps de ses isomères ou des monosaccharides complètement acétylés.

²⁾ *Irvine*, *Oldham* et *Skinner*, *Am. Soc.* 51, 1279 (1929); *Irvine* et *Oldham*, *Am. Soc.* 51, 3609 (1929).

possible de faire, et qui pourront peut-être avoir quelque utilité pour l'éclaircissement du problème si compliqué de la synthèse du saccharose.

Produits originels.

Les *tétracétyl-glucoses* α et β ont été préparés selon la méthode indiquée dans un article précédent¹⁾; ils étaient pratiquement purs.

Pour la préparation du *tétracétyl- γ -fructose* selon *Pictet* et *Vogel*, je suis parti d'un fructose pur retiré de l'inuline, provenant de la maison anglaise *T. Kerfoot and Co.*

Il était bien cristallisé, incolore, anhydre et fondait à 104—105° (suintement dès 102°). Pouvoir rotatoire en solution aqueuse (valeur d'équilibre, atteinte 25 min. après la dissolution):

$$c = 4,036 \quad l = 2 \quad t = 23,5^\circ \quad \alpha_D = -7,07^\circ \quad [\alpha]_D^{23,5} = -87,6^\circ$$

La formule de *Jungfleisch* et *Grimbert*²⁾ donne pour le fructose pur, à ces concentration et température: $[\alpha]_D = -87,58^\circ$. La pureté de mon produit originel ne laissait donc rien à désirer.

L'acétylation a été effectuée selon les indications de *Hudson* et *Brauns*³⁾, avec la seule différence que le chloroforme (500 cm³ pour la mise en oeuvre de 100 gr. de fructose) a déjà été rajouté avant la fin de la neutralisation, ce qui empêche les acétates organiques de se déposer partiellement sous forme d'huile, et facilite grandement la filtration subséquente. La solution chloroformique, lavée par agitation avec 200 cm³ d'eau distillée et séchée sur du sulfate de magnésium anhydre, est concentrée dans le vide, à une température ne dépassant pas 50°. Au moment où la cristallisation du tétracétate de fructose normal commence, on arrête l'opération, rajoute 200 cm³ d'éther sec, agite jusqu'à dissolution complète du sirop et laisse la cristallisation s'achever à la glacière⁴⁾.

Pour la purification ultérieure du tétracétate γ , resté dans la solution étherique, j'ai été amené à modifier le procédé de *Pictet* et *Vogel*. En effet, le produit obtenu de la façon décrite par ces auteurs⁵⁾ contient des quantités appréciables de pentacétates, ainsi que j'ai pu m'en convaincre par la détermination de la teneur en acétyle de tels produits.

Deux échantillons, fournis par M. *Vogel*, m'ont donné, après dessiccation dans le vide à 100°, les chiffres suivants (saponification à froid, avec de l'eau de baryte titrée, en léger excès):

échantillon datant de 1928:	50,45% de CH ₃ CO
échantillon fraîchement préparé en automne 1931:	50,90% „ „

¹⁾ *A. Georg*, *Helv.* **15**, 924 (1932).

²⁾ *C. r.* **107**, 393 (1888).

³⁾ *Am. Soc.* **37**, 2736 (1915).

⁴⁾ C'est par suite d'une regrettable erreur dans la transmission des notes de laboratoire que l'article de *Pictet* et *Vogel* dans les « *Helvetica* » indique le tétracétate normal comme étant plus soluble dans l'éther que le tétracétate γ ; c'est le contraire qui est vrai, ainsi que cela ressort de l'article subséquent paru dans les « *Berichte* ».

⁵⁾ *B.* **62**, 1418 (1929).

(calculé pour un tétracétate de fructose: 49,43%; pour un pentacétate: 55,13% d'acétyle) ce qui correspond à une teneur approximative en pentacétates de 18% pour le premier, de 26% pour le second échantillon.

Cette teneur en pentacétates n'avait pas été décelée par la cryoscopie et l'analyse élémentaire, utilisées par *Pictet* et *Vogel* pour l'établissement de la composition de leur produit.

La solution éthérique d'acétates de fructose, débarrassée de la plus grande partie du tétracétate normal, est étendue à 250 cm³ puis extraite plusieurs fois par de l'eau distillée. Les extraits aqueux réunis (env. 1 lit.) sont réextraits par le chloroforme. Les pentacétates restent alors dans la solution éthérique, tandis que la plus grande partie des tétracétates passent dans le chloroforme. La solution aqueuse, après l'extraction chloroformique, ne contient plus que peu de substance (quelques grammes au maximum), constituée, d'après sa teneur en acétyle, principalement par des triacétyl-fructoses.

Trouvé 43,65% de CH₃CO—; calculé pour un triacétate: 42,16%

La solution chloroformique des tétracétates est séchée sur le sulfate de magnésium anhydre, puis réévaporée dans le vide et le résidu traité par l'alcool absolu puis par l'éther sec selon les indications de *Pictet* et *Vogel*¹). Une certaine quantité de tétracétate normal cristallise encore. Pour en rendre la cristallisation aussi complète que possible, on ajoute à la solution éthérique finale un peu d'éther de pétrole, assez peu cependant pour ne pas provoquer de précipitation huileuse. Après élimination de cette dernière cristallisation, la solution résiduelle est évaporée à sec dans le vide, à 50—60° pour finir. Il reste une masse amorphe, incolore ou légèrement jaunâtre, fluide à chaud mais très épaisse à température ordinaire. Le rendement à partir de 100 gr. de fructose a varié entre 23 et 43 gr. de ce tétracétate γ , soit cinq fois plus, en moyenne, que ce qu'indiquent *Pictet* et *Vogel* (6,5 gr.).

La raison en est que le traitement à l'eau chaude, utilisé par eux pour la purification de leur produit, entraîne des pertes considérables: le tétracétyl- γ -fructose est en effet assez soluble dans l'eau froide; une solution à 4% dans l'eau chaude ne précipite pas par refroidissement, même à 0°; si *Pictet* et *Vogel* ont observé la précipitation d'une solution à 2% déjà, c'est assurément à cause de la teneur de leurs produits en pentacétates; ces derniers, beaucoup moins solubles que le tétracétate γ , précipitent, entraînant avec eux une partie plus ou moins grande du tétracétate.

Le pouvoir rotatoire du tétracétyl- γ -fructose, purifié comme je viens de l'indiquer, est le suivant:

dans le chloroforme:

$$c = 8,52 \quad l = 1 \quad t = 21^{\circ} \quad \alpha_D = -1,08^{\circ} \quad [\alpha]_D^{21} = -12,7^{\circ}$$

deux autres échantillons²), provenant de préparations différentes, ont donné —12,3° et —13,0°;

¹) B. 62, 1418 (1929).

²) Les échantillons ayant servi à la polarimétrie et à la détermination de la teneur en acétyle ont été séchés au préalable dans le vide à 100°. Par un chauffage prolongé à cette température, la substance jaunît légèrement.

dans l'eau :

$$c = 4,25 \quad l = 1 \quad t = 17^{\circ} \quad \alpha_D = +0,02^{\circ} \quad [\alpha]_D^{17} = +0,5^{\circ}$$

les deux autres échantillons ont donné $+1,4^{\circ}$ et $+0,85^{\circ}$.

La solution aqueuse ne présentait que des traces d'acidité au tournesol; après un mois de séjour à température ordinaire, son pouvoir rotatoire n'avait pas varié; ce n'est qu'après trois mois qu'elle est devenue faiblement lévogyre et qu'une acidité accrue a mis en évidence la présence d'acide acétique libre. En solution neutre, le tétracétate γ semble donc être assez stable.

Teneur en acétyle:

0,850 gr. de subst.; 36,55 cm³ de solution de Ba(OH)₂ 0,2645-n.; CH₃CO = 48,97%; deux autres échantillons ont donné 49,10 et 50,20% d'acétyle (calculé: 49,43%).

Malgré ces constantes quasi identiques d'échantillons provenant de préparations différentes, le tétracétyl- γ -fructose obtenu de cette façon n'est certainement pas un corps homogène: à côté du 1, 3, 4, 6-tétracétyl-fructofuranose qui en est le constituant essentiel, il doit contenir des restes de 1, 3, 4, 5-tétracétyl-fructopyranose et en outre tous les tétracétyl-fructoses possédant un hydroxyle libre dans une autre position que la position réductrice 2, corps qui ont pu se former en petites quantités pendant l'acétylation. C'est ce qui explique que son pouvoir rotatoire soit différent de celui qu'on obtient en préparant ce corps selon l'une des méthodes d'Irvine.

A titre de comparaison, j'ai également préparé le tétracétyl- γ -fructose selon cet auteur (à partir de l'inuline). Il possédait alors les propriétés indiquées par lui¹⁾, sauf que son pouvoir rotatoire était légèrement inférieur ($[\alpha]_D = +28,7^{\circ}$ à $+30,9^{\circ}$ dans le chloroforme, au lieu de $+31,5^{\circ}$ à $+37,8^{\circ}$).

La saponification à froid, à l'eau de baryte titrée, a indiqué la présence de 4 groupes acétyle (et même d'un peu de pentacétates: trouvé 50,78 et 51,15% de CH₃CO), ce qui est en accord avec la première publication d'Irvine, mais en contradiction avec son dernier article²⁾, qui indique que trois groupes acétyle seulement seraient saponifiables par l'alcali à froid.

Pentacétyl- γ -fructose. Dans l'idée que la présence de ce corps dans le tétracétate utilisé par Pictet et Vogel pour leurs condensations a pu être pour quelque chose dans leurs résultats positifs, je l'ai préparé, non pas à l'état pur, mais sous forme d'un mélange avec le tétracétate, sensiblement plus riche en pentacétate que les produits utilisés par Pictet et Vogel. Je suis parti pour cela de la solution étherique mentionnée plus haut, dont la plus grande partie des tétracétates avaient été extraits par l'eau. Cette solution, séchée sur le sulfate de magnésium, est fortement concentrée, puis additionnée d'éther de pétrole jusqu'à abondante précipitation. Après clarification, la solution est décantée et amorcée avec un cristal d' α -pentacétyl-fructose normal³⁾. Après quelques jours de séjour

¹⁾ Irvine, Oldham et Skinner, Am. Soc. **51**, 1279 (1929).

²⁾ Irvine et Stiller, Am. Soc. **54**, 1079 (1932).

³⁾ Hudson et Brauns, Am. Soc. **37**, 2736 (1915).

à la glacière, une cristallisation de ce corps se produit généralement; elle est très faible (quelques centigrammes) lorsque l'acétylation a procédé exactement selon les indications de *Hudson* et *Brauns*¹⁾. Après avoir répété, si nécessaire, la dissolution dans l'éther, la précipitation par l'éther de pétrole, la cristallisation et la concentration des eaux-mères jusqu'à ce que plus rien ne cristallise, l'ensemble des dépôts huileux et des solutions (sauf les dernières eaux-mères, très souillées d'impuretés) est évaporé dans le vide, à 100° pour terminer. L'apparence de la substance est à peu près la même que celle du tétracétate γ ; la principale différence est sa solubilité moindre dans l'eau. Rendements variables: dans une opération typique j'ai obtenu, à partir de 100 gr. de fructose, 18 gr. de ces «pentacétates» (à côté de 23 gr. de tétracétate γ purifié).

Par suite de la présence de proportions variables de tétracétates, ainsi que des deux configurations α et β sous lesquelles peut exister le pentacétyl-fructofuranose, le pouvoir rotatoire et la teneur en acétyle de ces produits ont beaucoup varié.

Ainsi les 18 gr. de «pentacétates» de l'opération mentionnée ci-dessus ont présenté, dans le chloroforme, un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D^{26} = -3,7^\circ$ ($c = 4,5$) et une teneur en acétyle de 52,29%, correspondant à la présence de 50% de pentacétates.

Une autre opération m'a fourni un produit dont le pouvoir rotatoire dans le chloroforme était de $[\alpha]_D^{23} = -22,3^\circ$ ($c = 14,2$) et la teneur en acétyle de 51,30%, correspondant à la présence de 33% de pentacétates.

Condensation.

Toutes mes condensations, au nombre de plus d'une douzaine, ont été effectuées en solution chloroformique, à température ordinaire, et en employant l'anhydride phosphorique comme agent déshydratant.

Préparation du dissolvant. Le chloroforme utilisé a été séché sur de l'anhydride phosphorique selon les indications de *Pictet* et *Vogel*²⁾. Dans un certain nombre d'expériences j'ai en outre distillé le chloroforme ainsi séché; dans d'autres, je l'ai simplement décanté, comme faisaient *Pictet* et *Vogel*; il possédait toujours, dans ce dernier cas, une réaction légèrement acide au papier Congo, provenant sans doute de la présence de petites quantités d'acides éthylphosphoriques dissous.

Suivant qu'il avait été distillé ou non, son action sur les corps que j'y dissolvais s'est révélée totalement différente:

¹⁾ Dans un essai où j'avais employé de l'anhydride acétique contenant probablement une certaine proportion d'acide acétique, le résultat fut différent: après un quart d'heure déjà, tout le fructose était dissous, alors qu'il mettait ordinairement plus d'1 h. $\frac{1}{2}$ pour se dissoudre. Dans la fraction des pentacétates provenant de cette préparation-là j'ai isolé, à partir de 100 gr. de fructose, 19,2 gr. d' α -pentacétyl-fructose normal cristallisé.

²⁾ B. 62, 1418 (1929).

Une solution à 4% de tétracétyl-glucose β possédait, dans le chloroforme pur distillé, un pouvoir rotatoire initial de $[\alpha]_D^{18} = +14,8^\circ$; après 23 h. cette valeur n'avait augmenté qu'à $+16,5^\circ$.

Dans le chloroforme séché mais non distillé, une solution à 3,5% de ce même corps présentait, 3 min. après la dissolution, un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D^{21} = +76,2^\circ$, valeur inchangée après 1 heure. L'équilibre entre les formes α et β avait donc été atteint déjà avant la première lecture¹⁾.

Le pouvoir rotatoire du tétracétyl- γ -fructose (sirop représentant déjà un équilibre entre les formes mutamères α et β) a été à peu de chose près le même dans le chloroforme préparé selon *Pictet* et *Vogel* que dans le chloroforme ordinaire.

Produits de départ. Comme composante glucosique j'ai utilisé soit l' α - soit généralement le β -tétracétyl-glucose; comme composante fructosique soit le tétracétyl- γ -fructose (préparé selon *Irvine* ou selon *Pictet* et *Vogel* par la méthode exposée ci-dessus), soit le mélange que j'ai désigné plus haut comme pentacétyl- γ -fructose. Les deux composantes ont toujours été employées en proportions approximativement équimoléculaires.

Concentrations. J'ai choisi, pour la plupart de mes essais, une concentration de 20% (10 gr. d'acétate de glucose, 10 gr. d'acétate de fructose, 100 cm³ de chloroforme), dans l'espoir d'obtenir un rendement en produit de condensation aussi élevé que possible.

En fait, ce rendement a généralement été supérieur à celui obtenu avec une concentration de l'ordre de 10%. Qualitativement, le produit de condensation était de même composition dans les deux cas.

La quantité d'anhydride phosphorique a été généralement d'environ 10 gr. pour 20 gr. de substance; dans quelques cas, j'ai encore rajouté 2 à 5 gr. d'anhydride frais après quelques heures d'agitation.

Chlorure de zinc. Sauf dans les deux condensations effectuées avec le tétracétyl-glucose α (dont il s'agissait d'éviter autant que possible l'isomérisation durant la condensation), j'ai toujours rajouté, conformément aux indications de *Pictet* et *Vogel*, du chlorure de zinc anhydre (1 gr. pour 20 gr. de substance). J'ai déterminé qualitativement l'action du chlorure de zinc sur la vitesse de mutarotation du tétracétyl-glucose β dans le chloroforme:

Dans le cas du chloroforme non distillé, son action dans ce sens est nulle, l'équilibre s'établissant quasi instantanément dès avant son adjonction; celle-ci ne modifie du reste pas le pouvoir rotatoire de façon appréciable. Il n'est cependant pas exclu que le chlorure de zinc ne joue un rôle au cours de la condensation, en favorisant la production de certains corps; j'ai en tout cas pu établir qu'il doit former un produit d'addition assez stable avec l'une ou l'autre des substances en présence; j'y reviendrai plus loin.

Dans le cas du chloroforme pur distillé, l'action isomérisante du chlorure de zinc est extrêmement lente, ce qui est probablement dû à sa très faible solubilité dans ce dissolvant: une partie de la solution à 4% déjà mentionnée, dont le pouvoir rotatoire avait passé de $+14,8^\circ$ à $+16,5^\circ$ en 23 h., avait été additionnée, $\frac{1}{2}$ h. après la dissolution,

¹⁾ Une légère augmentation du pouvoir rotatoire ($+82,1^\circ$) observée après 24 h. semble devoir être attribuée à un début de modification chimique (désacétylation?) plutôt qu'à une simple mutarotation.

d'un peu de ZnCl_2 ; après 23 h. le sel ne s'était pas dissous; le pouvoir rotatoire de la solution avait passé à $+23,4^\circ$. L'action isomérisante du chlorure de zinc est grandement favorisée par l'adjonction de petites quantités d'alcool absolu: une solution à 2,67%, ayant un pouvoir rotatoire de $+25^\circ$, est divisée en deux moitiés: à l'une j'ajoute 1% (en volume) d'alcool absolu et aux deux un peu de chlorure de zinc. Après 22 h. (à une température de 15° environ) la solution sans alcool présentait un pouvoir rotatoire de $+35^\circ$, celle avec alcool de $+72,5^\circ$.

Me basant sur les observations qui précèdent, j'ai, dans deux de mes essais, ajouté un peu d'alcool absolu ($\frac{1}{2}$ et 1% en volume) à mes solutions dans le chloroforme distillé et laissé le chlorure de zinc exercer son action isomérisante pendant une nuit avant l'adjonction de l'anhydride phosphorique. Pour les résultats obtenus, voir le tableau comparatif à la fin de cet article.

Durée. Les solutions ainsi préparées ont été agitées de 15 à 26 heures avec l'anhydride phosphorique.

Lors de mes premiers essais, je me suis servi d'une machine à agiter qui ne fonctionnait pas pendant la nuit; j'effectuais alors l'agitation en plusieurs étapes, de sorte que la solution restait en contact avec l'anhydride phosphorique pendant 3 à 4 jours; par la suite, ayant utilisé une autre machine, j'ai réduit la durée totale de l'opération à 24 heures.

J'ai recherché si l'action prolongée d'une solution chloroformique acide, dans les conditions expérimentales de mes essais, était capable de décomposer l'octoacétate de saccharose une fois formé; j'ai trouvé que tel est en effet le cas, et qu'il convient par conséquent de réduire dans la mesure du possible la durée de l'opération de condensation.

1 gr. d'octoacétyl-saccharose pur est dissous dans 100 cm^3 de chloroforme sec (non distillé). Après adjonction d'1 gr. de ZnCl_2 et de 0,3 cm^3 d'eau (correspondant à la quantité qui aurait été absorbée par l'anhydride phosphorique du fait de la condensation, évaluée à environ 50% de la théorie, de 20 gr. de tétracétates), j'agite la solution avec 10 gr. de P_2O_5 pendant 21 h. en trois étapes, la solution restant en contact avec l'anhydride phosphorique pendant $2\frac{1}{2}$ jours. En opérant sur la solution filtrée selon les indications du chapitre suivant, je n'ai pu récupérer en tout que 0,30 gr. d'octoacétyl-saccharose cristallisé; j'ai vérifié qualitativement la formation de quantités appréciables de substances réduisant la liqueur de Fehling.

Fractionnement du produit de condensation.

La condensation terminée, la solution est filtrée à travers de la terre d'infusoires ou du noir animal; sa couleur a varié, selon les essais, du jaune très pâle au jaune orangé. Dans les cas où la solution était fortement acide, je l'ai agitée à une ou deux reprises avec de l'eau ou avec un peu de carbonate de potassium sec.

La solution aqueuse de lavage donnait les réactions des ions Cl' et PO_4''' ; par contre elle ne contenait que peu de substance réduisant la liqueur de Fehling.

La solution chloroformique (séchée si nécessaire sur du sulfate de magnésium anhydre) est ensuite évaporée dans le vide à une température ne dépassant pas 50° et le résidu sirupeux redissous dans 200 cm^3 (pour 20 gr. de substance) de benzène. La solution benzénique est extraite par l'eau à plusieurs reprises, jusqu'à ce

que le dernier extrait aqueux ne réduise plus que très faiblement la liqueur de Fehling à l'ébullition. Pour cela, 1000 à 1600 cm³ d'eau sont nécessaires au total, en 8 à 10 extractions. De cette façon les tétracétates non condensés et les produits désacétylés au cours de la condensation sont éliminés.

Les premiers extraits aqueux ont une réaction acide (HCl), les suivants sont neutres. Par extraction au chloroforme, on peut en récupérer les tétracétates. J'ai une fois réutilisé ce mélange de tétracétates — il possédait à peu de chose près le pouvoir rotatoire d'un mélange équimoléculaire de tétracétyl-glucose et de tétracétyl- γ -fructose — pour une nouvelle condensation, qui m'a fourni, bien qu'en très mauvais rendement, de l'octoacétyl-isosaccharose.

La solution benzénique, après dessiccation sur le sulfate de magnésium anhydre, est rééaporée dans le vide, à une température ne dépassant pas 50 à 60°. Le résidu, masse sirupeuse épaisse, généralement jaune pâle, représente l'ensemble des acétates de disaccharides et de trisaccharides, ainsi que les pentacétates de monosaccharides¹⁾; il est désigné comme « produit condensé » dans le tableau comparatif donné plus loin.

J'ai trouvé cette méthode de séparation au benzène (méthode d'Irvine) plus profitable que celle à l'éther et à l'eau chaude indiquée par Pictet et Vogel. J'ai en effet trouvé, en opérant selon cette dernière méthode, que tout le produit de condensation (sauf un léger résidu identifié comme chlorure de zinc) était soluble dans l'éther; en effectuant l'extraction très rapidement on peut bien séparer le produit en une fraction très soluble et une fraction un peu moins soluble dans l'éther; mais leur composition qualitative ne semble pas être très différente; ainsi c'est à peine si la première fraction m'a donné un rendement en octoacétyl-isosaccharose légèrement supérieur (6,5% par rapport à la substance sèche de la fraction) à celui de la seconde (5,5%).

Le résidu de la solution benzénique est redissous dans l'éther sec (50 cm³). S'il contient une forte proportion d'octoacétate d'isosaccharose, ce dernier cristallise spontanément par stationnement de la solution pendant 24 h.; pour rendre sa cristallisation plus complète, on peut ajouter à la solution un peu d'éther de pétrole. Lorsque la teneur du produit condensé en acétate d'isosaccharose n'est que faible, la cristallisation de la solution étherique ne réussit généralement pas.

Dans un certain nombre de mes essais j'ai fractionné la solution étherique par précipitation au moyen d'éther de pétrole; dans ce cas les premières fractions précipitées contenaient avant tout les acétates de trisaccharides, tandis que les dernières eaux-mères étaient riches en pentacétates de monosaccharides.

Le ou les résidus d'évaporation de la solution étherique ou de ses fractions sont soumis à un fractionnement prolongé au moyen d'alcool absolu: je dissous à chaud dans peu d'alcool, laisse précipiter une partie de la substance par refroidissement à température ordi-

¹⁾ Une petite quantité de dissolvant — quelques décigrammes pour les quantités mises en oeuvre dans mes essais — a très probablement été retenue par le résidu dans ces conditions; pour les comparaisons d'un essai à l'autre, il peut en être fait abstraction.

naire ou à 0°, décante et amorce la solution décantée à l'octoacétyl-isosaccharose. La même opération est répétée sur le produit précipité par refroidissement aussi longtemps que la solution décantée à froid et amorcée donne encore, après quelques jours de stationnement, une cristallisation. Lorsque tel n'est plus le cas, j'admets que le produit précipité par refroidissement ne contient plus d'acétate d'isosaccharose ni, à plus forte raison, d'acétate de saccharose, ce dernier étant beaucoup plus soluble dans l'alcool que l'acétate d'isosaccharose. Le dépôt qui, d'huileux qu'il était après les premières précipitations, est devenu pâteux et ne coule pratiquement plus, est constitué par un (ou plusieurs) acétate de trisaccharide.

Les différentes solutions alcooliques successivement décantées sont à leur tour concentrées et refraccionnées jusqu'à ce qu'il n'en cristallise plus d'acétate d'isosaccharose. Les deux ou trois premières réduisaient généralement la liqueur de Fehling, les suivantes plus ou presque plus; elles doivent contenir essentiellement les acétates des disaccharides autres que l'isosaccharose formés au cours de la condensation. Je reviendrai plus loin sur les essais faits pour en retirer le saccharose ou son acétate.

Acétate de trisaccharide.

Le produit pâteux décrit ci-dessus devient solide par trituration répétée à l'eau froide. Séché sur la porcelaine poreuse, puis dans le vide sur l'acide sulfurique, il constitue une poudre blanche amorphe, sans point de fusion net: en tube capillaire elle commence à suinter vers 55°, fond peu à peu entre 60 et 70° pour ne prendre la forme de gouttelettes limpides, très visqueuses, que vers 75—80°. Elle est quasi insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'alcool froid, facilement dans l'alcool chaud, l'acétone et le benzène. Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling. La cryoscopie, l'analyse et la teneur en acétyle la caractérisent comme étant un (ou un mélange de plusieurs) hendécacétate de trihexose.

Cryoscopie (échantillons provenant de trois préparations différentes):

0,3974 gr. subst.	8,834 gr. benzène	$\Delta = 0,252^\circ$	M = 910
0,355 gr. subst.	9,10 gr. benzène	$\Delta = 0,205^\circ$	M = 971
0,2817 gr. subst.	8,645 gr. benzène	$\Delta = 0,170^\circ$	M = 978
Calculé pour un hendécacétyl-trihexose	$C_{40}H_{54}O_{27}$	M = 966,5	
une ennécacétyl-trihexosane	$C_{36}H_{48}O_{24}$	M = 864,5	
un octoacétyl-dihexose	$C_{28}H_{38}O_{19}$	M = 678,4	

Analyse. Trouvé pour deux échantillons de provenance différente:

C 49,44 et 49,46%	H 5,51 et 5,41%	
Calculé pour $C_{40}H_{54}O_{27}$	C 49,67%	H 5,63%
$C_{36}H_{48}O_{24}$	„ 49,98%	„ 5,60%
$C_{28}H_{38}O_{19}$	„ 49,55%	„ 5,65%

Teneur en acétyle (saponification à froid, par l'eau de baryte titrée, la substance étant dissoute dans de l'acétone pure et neutre):

0,4560 gr. de subst.; 19,58 cm³ de solution de Ba(OH)₂ 0,2645-n.; CH₃CO = 48,89%

Calculé pour un hendécacétyl-trihexose C₁₈H₂₁O₁₆(COCH₃)₁₁ : CH₃CO 48,98%
 une ennécacétyl-trihexosane C₁₈H₂₁O₁₅(COCH₃)₉ : CH₃CO 44,80%
 un octoacétyl-diexose C₁₂H₁₄O₁₁(COCH₃)₈ : CH₃CO 50,75%

Pouvoir rotatoire. Trois échantillons de provenance différente ont donné, en solution benzénique, les chiffres suivants:

$$[\alpha]_D^{24} = +33,7^{\circ} (c = 1,987); +36,7^{\circ} (c = 1,776); +10,1^{\circ} (c = 1,878).$$

Les deux premiers échantillons provenaient de condensations effectuées dans du chloroforme distillé, le troisième d'une condensation effectuée dans du chloroforme non distillé. La grande variabilité du pouvoir rotatoire est un argument en faveur de la non-homogénéité du produit.

La formation de ces acétates de trisaccharides ne peut s'expliquer qu'en admettant une désacétylation partielle au cours de la condensation, mettant en liberté un nouvel hydroxyle capable de s'anhydriser avec une troisième molécule de tétracétate de glucose ou de fructose.

Octoacétate d'isosaccharose.

Le produit brut isolé des solutions étheriques ou alcooliques est purifié par recristallisation dans l'alcool absolu ou mieux encore en le dissolvant dans de l'acétone pure et en ajoutant à la solution de l'eau jusqu'à formation d'un léger trouble: après un ou deux jours de stationnement à température ordinaire, la cristallisation est terminée et presque quantitative. Un seul traitement suffit pour obtenir un produit pur; il fond à 132—132,5° (corr.).

Pouvoir rotatoire en solution acétonique:

$$c = 4,00 \quad l = 1 \quad t = 25^{\circ} \quad \alpha_D = +0,85^{\circ} \quad [\alpha]_D^{25} = +21,2^{\circ}$$

*Irvine, Oldham et Skinner*¹⁾ indiquent $[\alpha]_D = +20,0^{\circ}$ ($c = 4,072$) dans ce dissolvant.

Disposant d'un échantillon d'octoacétyl-isosaccharose authentique envoyé par *Irvine* au professeur *A. Pictet*, j'ai pu comparer directement ce produit avec celui que j'ai retiré moi-même de condensations effectuées en partant de tétracétyl- γ -fructose synthétique préparé selon *Pictet* et *Vogel*:

	Produit d' <i>Irvine</i>	Mélange	Mon produit
Point de fusion	131—132°	131,5—132,5°	132—132,5°

L'identité des deux produits est ainsi prouvée.

Je suis d'autre part en mesure de confirmer l'hypothèse d'*Irvine* relative à l'identité de son isosaccharose avec le saccharose D de *Pictet* et *Vogel*. Un échantillon de l'acétate de ce dernier, fourni par *M. Vogel*, m'a donné un point de fusion de 130—131° (corr.) au lieu de 125°²⁾. Son mélange avec le produit d'*Irvine* fondait également à 130—131,5°.

¹⁾ Am. Soc. 51, 1279 (1929).

²⁾ Helv. 11, 905 (1928).

L'octoacétyl-isosaccharose est le seul produit qui n'ait fait défaut dans aucune des condensations dans lesquelles sa présence ait été recherchée, bien qu'avec un rendement extrêmement variable, souvent sans cause apparente. D'une façon générale je puis dire cependant que pour obtenir de bons rendements de ce corps, il faut travailler avec le tétracétyl-glucose β et avec du chloroforme distillé.

Essais d'isolation du saccharose ou de son octoacétate.

Les solutions alcooliques résiduelles, après élimination des acétates de trisaccharides et d'isosaccharose dans la mesure du possible, devaient contenir l'octoacétyl-saccharose formé durant la condensation. Leur pouvoir rotatoire, toujours dextrogyre, a beaucoup varié d'un essai à l'autre ($[\alpha]_D = +19$ à $+59^\circ$ — voir tableau comparatif).

Le pouvoir rotatoire de l'octoacétyl-saccharose ne semble avoir été déterminé jusqu'ici qu'en solution chloroformique ($[\alpha]_D^{20} = +59,6^{(1)}$). A titre de comparaison, je l'ai déterminé dans le benzène et dans l'alcool absolu.

L'échantillon utilisé, recristallisé deux fois dans l'alcool absolu, fondait, à l'état frais, à $68-69^\circ$; après quelques mois de vieillissement le point de fusion était monté à $72-73^\circ$, conformément aux observations de A. Pictet²).

Dans l'alcool absolu, j'ai trouvé:

$$c = 2,733^3) \quad l = 1 \quad t = 23^\circ \quad \alpha_D = +1,58^\circ \quad [\alpha]_D^{23} = +57,8^\circ$$

Dans le benzène pur:

$$c = 4,507 \quad l = 1 \quad t = 25^\circ \quad \alpha_D = +3,22^\circ \quad [\alpha]_D^{25} = +71,5^\circ$$

Mes solutions alcooliques les plus dextrogyres possédaient donc un pouvoir rotatoire très voisin de celui de l'octoacétyl-saccharose pur; cependant dans aucun cas je n'ai réussi à provoquer sa cristallisation, même en amorçant avec un cristal de ce corps⁴).

Présence du chlorure de zinc combiné. J'ai eu plusieurs fois l'occasion d'observer que ces solutions alcooliques, parfaitement neutres au début, présentaient après quelques semaines ou mois de stationnement une réaction nettement acide, en même temps qu'une forte odeur d'éther acétique se faisait sentir. J'ai pu identifier facilement l'acide développé comme étant l'acide chlorhydrique⁵). Ce dernier n'a guère pu provenir que d'une hydrolyse

¹) Hudson et Johnson, Am. Soc. 37, 2748 (1915).

²) Helv. 13, 698 (1930).

³) Solution faite à chaud.

⁴) Dans plusieurs cas, où l'octoacétyl-isosaccharose avait été incomplètement éliminé, l'amorçage avec un cristal d'octoacétyl-saccharose a provoqué la cristallisation de son isomère.

⁵) La recherche d'acide phosphorique a par contre toujours été négative; des éthers phosphoriques stables des sucres en présence ne semblent donc pas se former pendant la condensation au moyen de l'anhydride phosphorique, ou bien alors ils sont facilement extractibles par l'eau d'une solution chloroformique ou benzénique.

partielle du chlorure de zinc qui, sous forme d'un composé relativement stable avec l'un des constituants du mélange d'acétates, a échappé en partie aux extractions aqueuses des solutions chloroformiques et benzéniques. Pour éliminer ce chlorure de zinc combiné, j'ai par la suite agité mes solutions alcooliques avec un peu de carbonate d'argent; régulièrement du chlorure d'argent était décelable dans le carbonate filtré une fois l'agitation terminée.

Réacétylation. Dans l'espoir d'obtenir de meilleures conditions de cristallisation, j'ai à plusieurs reprises réacétylé (par l'anhydride acétique, en présence de pyridine) des résidus de pareilles solutions alcooliques, pour compenser la désacétylation partielle qui a pu se produire durant la condensation et les opérations subséquentes. J'ai parfois pu isoler encore, de ces produits réacétylés, de petites quantités d'octoacétate d'isosaccharose, mais jamais de l'octoacétate de saccharose.

Essais de cristallisation dans d'autres dissolvants. J'ai essayé d'obtenir une cristallisation en traitant le résidu d'évaporation de mes solutions alcooliques par des dissolvants dans lesquels l'octoacétate de saccharose est relativement peu soluble et cristallise généralement bien, tels que l'alcool dilué ou le sulfure de carbone¹⁾. J'ai bien obtenu, dans un certain nombre de cas, de faibles cristallisations dans ces solutions, mais les cristaux obtenus étaient soit de l'octoacétyl-isosaccharose, soit une autre substance, fondant également vers 130°, et qui s'est révélée être du *pentacétyl-glucose* β . Dans deux cas, la présence du *pentacétyl-glucose* α a également été constatée.

La quantité de ces pentacétyl-glucoses a toujours été extrêmement faible, sauf dans le cas où le « pentacétate » de γ -fructose avait été utilisé comme produit originel. Le cinquième acétyle de ce corps semble donc être hydrolysable avec une facilité toute spéciale (fournissant l'acide acétique nécessaire à l'acétylation du tétracétate de glucose en pentacétate); il n'était donc point déraisonnable de penser que peut-être le tétracétyl- γ -fructose à l'état naissant, produit par cette désacétylation, pourrait se prêter plus facilement à une condensation avec la configuration désirée que le γ -tétracétate stable, présent dès le début de l'opération. Le résultat, dans les conditions expérimentales réalisées, n'a malheureusement pas répondu à cet espoir.

Essais de saponification. Le saccharose possédant une tendance à la cristallisation beaucoup plus grande que son acétate, j'ai, à maintes reprises, saponifié mes sirops résiduels incristallisables selon la méthode de *Zemplén*²⁾. Je n'ai pu obtenir de cristallisation de

¹⁾ A. Pictet, Helv. **13**, 698 (1930).

²⁾ B. **59**, 1258 (1926).

Tableau comparatif.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Produits originels (total)	20,3 gr.	20,3 gr.	20 gr.	20 gr.	7,8 gr.	20,2 gr.	10 gr.	12,6 gr.
Tétracétyl-glucose	β	β	β	β	β	β	α	α
Acétate de γ -fructose	tétra.-P. et V.	tétra.-P. et V.	tétra.-P. et V.	tétra.-P. et V. (à 33%)	tétra.-I.	tétra.-I.	tétra.-P. et V.	tétra.-P. et V.
Concentration . . .	20%	20%	20%	20%	10%	10%	20%	20%
Chloroforme . . .	distillé	distillé	non distillé	non distillé	non distillé	non distillé	distillé,	distillé,
	+ 0,5% alc.	+ 1% alc.					sans ZnCl_2	sans ZnCl_2
Durée totale du contact avec le chlorof. et P_2O_5	3 j.	4½ j.	24 h.	24 h.	4 j.	5 j.	30 h.	24 h.
«Produit con- dense»	11,8 gr.	13,7 gr.	7,7 gr.	10,3 gr.	4,2 gr.	4,9 gr.	4,8 gr.	4,8 gr.
Acétate de trisac- charide	1,0 gr.	1,9 gr.	0,3 gr.	0,5 gr.	—	—	—	0,17 gr.
Octoacétyl-isosac- charose	1,45 gr.	0,94 gr.	0,06 gr. ¹⁾	0,33 gr.	0,5 gr.	0,066 gr. ²⁾	0,04 gr.	traces
Pentacétyl- glucoses	0	0	traces	0,29 gr.	—	0,013 gr.	0,13 gr.	0
Pouvoir rotatoire des solutions al- cooliques rési- duelles	+ 30 à 38°	+ 40 à 59°	+ 24°	+ 26 à 29°	—	—	+ 19°	+ 25 à 29°

P. et V. = selon *Pictet* et *Vogel*; I. = selon *Irvine*.

¹⁾ Une autre condensation, effectuée dans les mêmes conditions (sauf que la durée totale de contact avec le chloroforme et P_2O_5 a été de 3 jours) a fourni 0,15 gr. d'octoacétyl-isosaccharose.

²⁾ Le produit était souillé d'une impureté ne fondant entièrement que vers 170°, probablement de l'octoacétyl-isotréhalose.

saccharose ni directement, en extrayant les produits de la saponification par de l'alcool fort, ni indirectement, après traitement de ces produits à la strontiane (qui précipite nombre d'autres sucres à côté du saccharose).

Dans l'article qui suit le mien, M. A. *Pictet* publie les résultats qu'il a obtenus en traitant quelques-uns de mes produits de condensation selon une méthode nouvelle.

Voici, pour finir, un tableau comparatif donnant les résultats obtenus dans un certain nombre de condensations typiques.

Comme on le voit, les résultats obtenus diffèrent sensiblement d'une condensation à l'autre, souvent sans raison bien apparente (condensations VI et VII ou VIII et IX par exemple). Il est donc certain que des détails expérimentaux, apparemment insignifiants, sont capables de modifier d'une façon très appréciable la marche de la réaction et les proportions respectives des corps produits. L'inspection des tables publiées par *Irvine*¹⁾²⁾ montre qu'il en a été de même dans le cas des condensations effectuées par lui et par ses élèves.

Est-ce la présence d'un catalyseur insoupçonné, peut-être d'une impureté de l'anhydride phosphorique, qui serait responsable d'un résultat favorable? La question reste ouverte; l'avenir, je l'espère, la tranchera.

Genève. Laboratoire de chimie organique
de l'Université.

Sur la synthèse du saccharose

par Amé Pictet.

(21 XII. 32)

A l'article qui précède, et dont j'approuve entièrement la teneur et les conclusions, je crois devoir ajouter quelques observations, destinées à le compléter sur un point.

J'ai toujours pensé que le principal obstacle qu'ont rencontré ceux qui se sont occupés de la synthèse du saccharose résidait dans la difficulté qu'ils éprouvaient à retirer ce sucre du mélange complexe résultant de la condensation des tétracétates de glucose et de fructose. Il m'a donc semblé qu'il serait avant tout utile de posséder un moyen de reconnaître à coup sûr la présence du saccharose dans son mélange avec d'autres sucres et si possible de l'en isoler. Le

¹⁾ *Irvine, Oldham et Skinner*, Am. Soc. **51**, 1279 (1929).

²⁾ *Irvine et Stiller*, Am. Soc. **54**, 1079 (1932).

saccharose ni directement, en extrayant les produits de la saponification par de l'alcool fort, ni indirectement, après traitement de ces produits à la strontiane (qui précipite nombre d'autres sucres à côté du saccharose).

Dans l'article qui suit le mien, M. A. *Pictet* publie les résultats qu'il a obtenus en traitant quelques-uns de mes produits de condensation selon une méthode nouvelle.

Voici, pour finir, un tableau comparatif donnant les résultats obtenus dans un certain nombre de condensations typiques.

Comme on le voit, les résultats obtenus diffèrent sensiblement d'une condensation à l'autre, souvent sans raison bien apparente (condensations VI et VII ou VIII et IX par exemple). Il est donc certain que des détails expérimentaux, apparemment insignifiants, sont capables de modifier d'une façon très appréciable la marche de la réaction et les proportions respectives des corps produits. L'inspection des tables publiées par *Irvine*¹⁾²⁾ montre qu'il en a été de même dans le cas des condensations effectuées par lui et par ses élèves.

Est-ce la présence d'un catalyseur insoupçonné, peut-être d'une impureté de l'anhydride phosphorique, qui serait responsable d'un résultat favorable? La question reste ouverte; l'avenir, je l'espère, la tranchera.

Genève. Laboratoire de chimie organique
de l'Université.

Sur la synthèse du saccharose

par Amé Pictet.

(21 XII. 32)

A l'article qui précède, et dont j'approuve entièrement la teneur et les conclusions, je crois devoir ajouter quelques observations, destinées à le compléter sur un point.

J'ai toujours pensé que le principal obstacle qu'ont rencontré ceux qui se sont occupés de la synthèse du saccharose résidait dans la difficulté qu'ils éprouvaient à retirer ce sucre du mélange complexe résultant de la condensation des tétracétates de glucose et de fructose. Il m'a donc semblé qu'il serait avant tout utile de posséder un moyen de reconnaître à coup sûr la présence du saccharose dans son mélange avec d'autres sucres et si possible de l'en isoler. Le

¹⁾ *Irvine, Oldham et Skinner*, Am. Soc. **51**, 1279 (1929).

²⁾ *Irvine et Stiller*, Am. Soc. **54**, 1079 (1932).

procédé classique consistant à utiliser pour cela les combinaisons qu'il forme avec la chaux, la strontiane et la baryte ne pouvait convenir dans le cas particulier, car d'autres sucres forment avec ces bases des composés semblables.

J'ai eu alors l'idée de m'adresser à des sels minéraux qui pourraient peut-être donner avec le saccharose des complexes peu solubles. Après quelques recherches j'ai rencontré dans le sulfate de cuivre un sel approprié. Cette trouvaille n'a point la prétention d'être une nouveauté; il y a presque un siècle que *Ch. Barreswil*¹⁾ a observé que le sucre de canne forme avec le sulfate de cuivre un composé de la formule $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CuSO_4 \cdot 4 H_2O$. Mais il s'est borné à établir sa composition et à indiquer sa couleur et sa facile décomposition par la chaleur. Je dois donc, avant de parler de l'usage que j'ai pu faire de ce complexe, donner quelques indications complémentaires sur sa préparation et sur ses principales propriétés.

On l'obtient fort simplement en dissolvant le saccharose dans le moins d'eau froide possible et en ajoutant la quantité calculée d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre saturée à froid, soit 2,4 cm³ pour 1 gr. de sucre. Le précipité n'apparaît jamais immédiatement; il faut toujours attendre quelques heures pour qu'il prenne naissance. Si l'on a opéré dans une éprouvette, ou dans tout autre vase analogue, le complexe se précipite sous la forme de petites aiguilles microscopiques. Si l'on s'est servi au contraire d'un récipient évasé, tel qu'une capsule, et qu'on laisse celle-ci sans la recouvrir, on voit le complexe se former peu à peu sur les bords du liquide et grimper de là le long des parois, donnant ainsi un très bel exemple du phénomène étudié récemment par *H. Erlenmeyer*²⁾. On recueille alors une poudre formée de cristaux moins distincts, mais douée d'une couleur bleu clair très caractéristique.

Cette poudre est insoluble dans tous les dissolvants organiques, mais elle est loin de l'être complètement dans l'eau: 1 gr. se dissout dans 6 cm³ d'eau à 16°. Ce fait a pour conséquence que l'emploi du sulfate de cuivre ne pourra jamais servir à doser exactement le saccharose dans sa solution aqueuse; la réaction ne gardera une valeur qu'au point de vue purement qualitatif.

La composition du complexe, telle qu'elle a été établie par *Barreswil*, a été tout d'abord confirmée par un dosage d'eau et de cuivre:

I. Perte de poids à 90° dans le vide	9,17%
H ₂ O, calculé pour $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CuSO_4 \cdot 4 H_2O$	9,08%
II. Cu ₂ S obtenu	11,34%
calculé	11,08%

¹⁾ J. de pharm. et de chim. [3] 7, 29 (1848).

²⁾ Helv. 10, 896 (1927); 12, 264 (1929); 13, 1006 (1930).

Ainsi que l'a observé *Barreswil*, le complexe est facilement décomposé par la chaleur, sans fondre. Cela a lieu dès 120° si l'on chauffe lentement en tube capillaire, et brusquement à 140° si l'on chauffe rapidement.

Récupération du saccharose. Pour retirer le saccharose de sa combinaison cuivrique, *Barreswil* avait traité celle-ci par l'eau de baryte, qui avait précipité en même temps le cuivre et l'acide sulfurique. Mais comme il devait employer un excès de baryte pour que la précipitation fût complète, et que cet excès restait uni au saccharose, il lui fallait s'en débarrasser par un courant d'acide carbonique.

Il y a plusieurs moyens d'opérer plus rapidement. J'ai essayé successivement les suivants :

1. Addition d'une solution aqueuse de sulfure de baryum.
2. Agitation avec du zinc en poudre. Tout le cuivre est précipité et remplacé par du zinc; mais comme le sulfate de zinc ne forme pas de complexe avec le saccharose on obtient, par évaporation de la solution filtrée, un mélange de ce sel et de saccharose libre qu'il est facile d'extraire par l'alcool.
3. Traitement par l'anhydride acétique. Il se forme de l'octacétate de saccharose qu'il ne reste qu'à séparer du sulfate de cuivre remis en liberté, à le caractériser ou à le saponifier.
4. Le procédé de beaucoup le plus simple consiste à profiter de ce que le complexe est plus ou moins dissocié dans sa solution aqueuse. Il suffit donc, pour en retirer la plus grande partie, sinon la totalité du sucre, d'ajouter à cette solution un volume triple ou quadruple d'alcool absolu; ou mieux encore de chauffer le complexe avec de l'alcool à 70%. Dans les deux cas la majeure partie du saccharose reste seule dans l'alcool.

Le procédé que je viens de décrire m'a semblé pouvoir servir à séparer le saccharose d'autres sucres, mais, bien entendu, à la condition que ceux-ci ne donnent pas, avec le sulfate de cuivre, des complexes semblables. Je me suis donc empressé d'examiner sous ce rapport tous les sucres que j'avais à ma disposition, et dont voici la liste :

glucose, fructose, galactose, mannose, rhamnose, arabinose, maltose, lactose, isomaltose, dextrinose, tréhalose, raffinose, saccharose C, saccharose D (isosucrose d'*Irvine*).

A ma satisfaction j'ai reconnu qu'aucun d'eux, traité dans les mêmes conditions que le saccharose, ne donnait de précipité avec le sulfate de cuivre¹⁾.

L'emploi du sulfate de cuivre m'a donc paru pouvoir permettre d'isoler, au moins en partie, le saccharose de son mélange avec

¹⁾ J'ai trouvé qu'il en est de même des principaux anhydrides des sucres et de leurs polymères: lévoglucosane, dextrinosane, difructosane, trihexosane, isotrihexosane, amidon soluble.

d'autres sucres. Il va de soi que je me suis assuré de la chose en préparant ces mélanges avec la plupart des sucres cités plus haut et en les traitant suivant la nouvelle méthode. Sans entrer ici dans les détails de ces essais je me bornerai à en donner la conclusion, qui n'a pas été tout à fait aussi favorable que je l'espérais. J'ai reconnu en effet que le procédé n'est applicable que lorsque la proportion du saccharose dans le mélange est supérieure à 10 %. Cela vient de la trop grande solubilité du complexe dans l'eau; lorsque les autres sucres (le lactose en particulier) sont peu solubles, la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre tout le mélange devient trop forte pour que le complexe puisse s'y déposer.

La méthode n'est donc pas parfaite, mais telle qu'elle est j'ai cru pouvoir l'appliquer aux produits de condensation obtenus par M. Georg, espérant arriver ainsi à y reconnaître la présence d'une quantité quelconque de saccharose.

Je n'ai point examiné à ce point de vue tous ces produits, mais seulement cinq d'entre eux, obtenus dans les conditions qui sont indiquées dans le tableau sous les chiffres I, II et IV. En outre, afin de ne pas priver M. Georg d'une portion trop forte de ses mélanges d'acétates j'ai dû ne prélever qu'une très petite quantité, 1 à 2 gr., de ces fractions. Après saponification par la méthode de Zemplén¹⁾ chacun des mélanges de sucres ainsi obtenus a été dissous dans peu d'eau et additionné de la solution de sulfate de cuivre. Dans quatre cas je n'ai vu se former aucun précipité, mais dans le cinquième (produit IV) j'ai obtenu le résultat habituel et la formation d'une quantité très notable, environ 0,2 gr., du complexe, avec sa couleur si caractéristique. Cela aurait à la rigueur pu suffire pour montrer que le mélange mis en oeuvre contenait une proportion de saccharose supérieure à 10 %, mais une dernière opération s'imposait. En effet, s'il avait été démontré qu'aucun des sucres importants actuellement connus ne donne la même réaction que le saccharose, il pouvait n'en pas être de même des nombreux disaccharides isomériques, encore inconnus, qui devaient s'être formés, à l'état d'acétates, dans les expériences de condensation. Il était donc indispensable de décomposer le complexe obtenu afin d'en retirer le saccharose en nature. Cela put s'exécuter par chauffage avec de l'alcool à 70 %. Après filtration du sulfate de cuivre resté insoluble, la solution alcoolique, un peu concentrée dans le vide, laissa déposer, après quelques jours, une certaine quantité de cristaux incolores. Malheureusement ces cristaux étaient trop petits pour qu'on pût les soumettre à un examen cristallographique, et trop peu nom-

¹⁾ Par le fait de cette saponification les solutions que l'on obtient contiennent de l'acétate de sodium qui par double décomposition avec le sulfate de cuivre donne de l'acétate de cuivre et du sulfate de sodium. La présence de ces deux sels gêne la formation du complexe et ce n'est qu'après leur élimination que l'on voit celui-ci prendre naissance.

breux pour qu'il fût possible d'en déterminer le pouvoir rotatoire. La seule chose qu'il restât à faire était d'en prendre le point de fusion et de le comparer à celui du saccharose naturel. Cet examen donna les chiffres suivants:

Point de fusion	de ces cristaux	184°
„ „ „	du saccharose	184—185°
„ „ „	de leur mélange	184°

Je regrette que cette identification ne puisse être basée que sur ces derniers chiffres et sur l'existence du complexe cuivrique. J'estime toutefois qu'elle peut être considérée comme valable, et que la synthèse du saccharose a par conséquent pu être répétée par M. *Georg* bien qu'une seule fois, sur une très petite échelle et sans que l'on puisse encore dire dans quelles conditions expérimentales déterminées. De nouveaux travaux devront être faits plus en grand; je ne suis malheureusement plus à même de les exécuter, mais j'espère que d'autres voudront bien les entreprendre et qu'à cette occasion la méthode au sulfate de cuivre pourra rendre quelque service.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Etude sur les dérivés benzoylés de l'indigo ¹⁾

par Henri de Diesbach et Hans Lempen.

(22. XII. 32.)

Une publication de *H. Hope* et *D. Richter* qui vient de paraître sur ce sujet nous oblige à donner quelques indications sur les travaux que nous effectuons dans le même domaine. Nous aurions préféré attendre encore afin de mieux identifier les différents produits obtenus, mais le souci de notre droit de priorité nous commande notre procédé.

Si l'on fait agir le chlorure de benzoyle bouillant sur l'indigo il se forme une solution brune qui, après traitement à l'alcool, dépose des petits cristaux blanchâtres que l'on nomme communément le «corps *Dessoulavy*»²⁾ de formule $C_{30}H_{17}O_3N_2Cl$ qui remplace son atome de chlore en solution d'acide sulfurique concentré par un groupe OH pour donner un colorant jaune de formule $C_{30}H_{18}O_4N_2$. Ce même produit peut être obtenu directement si l'on cuit une solution d'indigo dans le chlorure de benzoyle en présence de chlorure de zinc³⁾. Nous appellerons ce produit «Jaune Höchst R». Si, par

¹⁾ Nous remercions ici la *Société pour l'Industrie chimique* à Bâle qui a mis à notre disposition de nombreux produits chimiques.

²⁾ *Dessoulavy*, thèse Neuchâtel (1909).

³⁾ D.R.P. 279 196 (*Höchst*).

breux pour qu'il fût possible d'en déterminer le pouvoir rotatoire. La seule chose qu'il restât à faire était d'en prendre le point de fusion et de le comparer à celui du saccharose naturel. Cet examen donna les chiffres suivants:

Point de fusion	de ces cristaux	184°
„ „ „	du saccharose	184—185°
„ „ „	de leur mélange	184°

Je regrette que cette identification ne puisse être basée que sur ces derniers chiffres et sur l'existence du complexe cuivrique. J'estime toutefois qu'elle peut être considérée comme valable, et que la synthèse du saccharose a par conséquent pu être répétée par M. *Georg* bien qu'une seule fois, sur une très petite échelle et sans que l'on puisse encore dire dans quelles conditions expérimentales déterminées. De nouveaux travaux devront être faits plus en grand; je ne suis malheureusement plus à même de les exécuter, mais j'espère que d'autres voudront bien les entreprendre et qu'à cette occasion la méthode au sulfate de cuivre pourra rendre quelque service.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Etude sur les dérivés benzoylés de l'indigo ¹⁾

par Henri de Diesbach et Hans Lempen.

(22. XII. 32.)

Une publication de *H. Hope* et *D. Richter* qui vient de paraître sur ce sujet nous oblige à donner quelques indications sur les travaux que nous effectuons dans le même domaine. Nous aurions préféré attendre encore afin de mieux identifier les différents produits obtenus, mais le souci de notre droit de priorité nous commande notre procédé.

Si l'on fait agir le chlorure de benzoyle bouillant sur l'indigo il se forme une solution brune qui, après traitement à l'alcool, dépose des petits cristaux blanchâtres que l'on nomme communément le «corps *Dessoulavy*»²⁾ de formule $C_{30}H_{17}O_3N_2Cl$ qui remplace son atome de chlore en solution d'acide sulfurique concentré par un groupe OH pour donner un colorant jaune de formule $C_{30}H_{18}O_4N_2$. Ce même produit peut être obtenu directement si l'on cuit une solution d'indigo dans le chlorure de benzoyle en présence de chlorure de zinc³⁾. Nous appellerons ce produit «Jaune Höchst R». Si, par

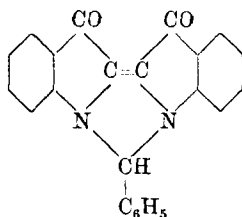
¹⁾ Nous remercions ici la *Société pour l'Industrie chimique* à Bâle qui a mis à notre disposition de nombreux produits chimiques.

²⁾ *Dessoulavy*, thèse Neuchâtel (1909).

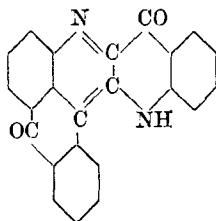
³⁾ D.R.P. 279 196 (*Höchst*).

contre, on chauffe le corps *Dessoulavy* ou le Jaune Höchst R avec de l'acide sulfurique concentré à la température du bain-marie on obtient un nouveau colorant jaune donnant une cuve violette que nous appellerons «Jaune Höchst U». Il fond à 284° et a une composition correspondant à la formule $C_{23}H_{12}O_2N_2$ ¹⁾.

Mais, le plus important de ces dérivés est le Jaune d'indigo 3 G Ciba qui a été découvert par *Engi*²⁾ et que l'on obtient en faisant agir le chlorure de benzoyle sur l'indigo en présence de poudre de cuivre en solution nitrobenzénique. Ce colorant a un point de fusion de 275° et donne une cuve violette. Il n'est pas identique au colorant précédent quoique sa formule soit également $C_{23}H_{12}O_2N_2$. Nous l'appellerons «Jaune Ciba». Au vu des analyses et d'une détermination de poids moléculaire *Engi* avait provisoirement donné à ce nouveau colorant la formule de constitution



Th. Posner et *R. Hofmeister*³⁾ ont établi une nouvelle formule³⁾:



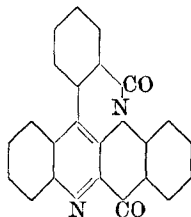
D'après cette formule on aurait à faire à un dérivé d'un pyridino-anthrone; pour justifier la nouvelle formule les auteurs se basaient sur la solidité du colorant et la couleur de sa cuve qui rappelle les anthraquinones et sur le seul fait que, par oxydation prolongée par l'acide nitrique concentré bouillant, ils avaient obtenu de l'acide phtalique. Si ce fait ne peut s'expliquer par la formule de *Engi*, il n'est pas une preuve absolue de la présence d'un noyau anthraquinonique. Certaines propriétés du Jaune Ciba plaident contre cette supposition; la facilité avec laquelle sous l'action d'alcali fort il se forme par addition de 2 molécules d'eau un dihydrate soluble dans les alcalis et qui peut, par de l'alcool, être transformé en une

¹⁾ D.R.P. 247 154 (*Höchst*).

²⁾ D.R.P. 259 145; *G. Engi*, Z. angew. Ch. 27, 144 (1914).

³⁾ B. 59, 1827 (1926).

sorte d'ester n'est pas explicable comme le faisait *Posner* par une ouverture du noyau anthraquinonique. Ces faits nous avaient poussé à entreprendre notre étude et l'étude de *Hope* et *Richter* a été probablement guidée par le même motif. Ces auteurs proposent une nouvelle formule¹⁾



Sans vouloir nous prononcer sur la justesse de cette supposition nous devons admettre qu'elle est plus plausible que la formule de *Posner*, par contre les auteurs ne fournissent aucun fait expérimental à l'appui de leur thèse. Ils ont chauffé le Jaune Ciba en tube scellé à 220° avec de la soude caustique à 10% et donnent quelques résultats d'analyse des produits obtenus. Nous ne croyons pas que ces produits soient homogènes, car le Jaune Ciba résiste bien à l'influence de l'alcali, comme on le verra dans la suite de cette étude.

Fusion alcaline du Jaune Ciba.

On introduit vers 250° 5 gr. de Jaune Ciba dans 50 gr. de soude caustique fondue, il se forme une huile qui n'est autre que le sel de sodium du dihydrate. On porte la température à 300°. A ce moment on voit la masse devenir jaune et grumeuse et l'on maintient pendant quelques minutes à une température de 300—310°. Un échantillon de la cuite ne doit plus donner de cuve violette avec l'hydro-sulfite. On réunit la masse de quatre opérations. Les 200 gr. de masse solidifiée sont chauffés avec 1,5 l. d'eau, on essore et on lave avec un peu d'eau. La solution jaune est acidulée par de l'acide chlorhydrique en excès, il se précipite une masse jaune-brunâtre que l'on essore après refroidissement et que l'on lave avec de l'eau chaude. Ce résidu est réuni à la partie qui était restée insoluble lors de la première filtration.

La solution et les eaux de lavage sont agités avec de l'éther. Par évaporation de l'éther on obtient un mélange d'acide benzoïque et d'acide phtalique. L'eau-mère est traitée par un excès d'ammoniaque. Il se précipite un mélange de bases sous forme de masse grise. L'eau-mère ne contient plus que des traces d'acide phtalique.

Le mélange du produit resté insoluble lors de la première filtration et du produit précipité par l'acide est cuit dans de l'acide

¹⁾ *H. Hope et D. Richter, Soc. 1932, 2783.*

chlorhydrique dilué et essoré à chaud, on répète cette opération deux fois et on lave avec de l'eau chaude. La solution chlorhydrique contient le sel d'une base qui est peu soluble à froid, on chauffe la solution à l'ébullition, on filtre et on lave bouillant puis on précipite la base par un excès d'ammoniaque.

Le produit principal qui est resté insoluble dans l'acide chlorhydrique est traité par une solution diluée d'ammoniaque pour enlever quelques impuretés puis il est séché et cristallisé dans le nitrobenzène dans lequel il est fort peu soluble.

Résultats de l'opération pour 20 gr. de Jaune Ciba :

5—6 gr. d'acide benzoïque et phtalique (1 gr.)

6—7 gr. de produit principal soluble dans le nitrobenzène

3—2 gr. de base formant un sel chlorhydrique peu soluble

3—2 gr. de bases solubles dans les acides et dans les alcalis.

Total environ 17 gr.

1) L'acide benzoïque et l'acide phtalique. D'après les formules établies par *Posner* ou par *Hope* et *Richter* on devrait s'attendre à la formation uniquement d'acide phtalique, mais ce dernier dans les conditions de l'expérience se décompose rapidement en donnant de l'acide benzoïque (nous avons vérifié le fait par une fusion alcaline d'acide phtalique sous les mêmes conditions). La quantité d'acide benzoïque et phtalique obtenue correspond assez exactement à la présence d'un squelette d'acide phtalique dans une molécule de Jaune Ciba.

2) Le produit principal de réaction forme de petits cristaux jaune pâle insolubles dans les dissolvants ordinaires, peu solubles dans l'acide acétique, assez solubles à l'ébullition dans le nitrobenzène. Ils ne sont pas encore fondus à 350°. Ils sont insolubles dans l'ammoniaque, peu solubles dans la soude caustique aqueuse mais facilement solubles si l'on ajoute un volume d'alcool à la solution de soude caustique.

0,1220 gr. subst. ont donné 0,3212 gr. CO₂ et 0,0454 gr. H₂O

0,1214 gr. subst. ont donné 12,5 cm³ N₂ (17°, 704 mm.)

C₁₅H₁₀O₂N₂ Calculé C 71,97 H 4,03 N 11,20%

 Trouvé „ 71,81 „ 4,16 „ 11,23%

Les deux oxygènes du produit ne réagissent pas avec la phénylhydrazine, par contre ils sont remplaçables par le chlore :

On suspend 4 gr. de substance dans 20 cm³ de nitrobenzène, on ajoute 12 gr. de pentachlorure de phosphore et on chauffe en distillant l'oxychlorure formé. Le produit entre en solution, on chauffe jusqu'à l'ébullition et on laisse refroidir. Le produit de réaction se dépose et on complète la précipitation par addition d'éther. On essore et on lave à l'éther. Le produit forme des petits cristaux légèrement jaunâtres que l'on dissout facilement dans le benzène

et que l'on précipite de cette solution par addition d'éther. Les cristaux fondent alors à 210°.

0,1261 gr. subst.	ont donné 0,2904 gr. CO ₂	et 0,0394 gr. H ₂ O
0,1116 gr. subst.	ont donné 10 cm ³ N ₂	(19°, 705 mm.)
0,1462 gr. subst.	ont donné 0,1436 gr. AgCl	
C ₁₅ H ₈ N ₂ Cl ₂	Calculé C 62,72	H 2,81 N 9,76 Cl 24,71%
	Trouvé „ 62,81	„ 3,49 „ 9,69 „ 24,64%

Le produit chloruré est très sensible: si le benzène dont on se sert n'est pas très sec il se précipite un nouveau produit ne fondant pas encore à 320°, insoluble dans le benzène, assez soluble dans le nitrobenzène et ne contenant plus de chlore. Nous nous réservons son étude.

Action de l'acide nitrique. On chauffe à l'ébullition 4 gr. du produit C₁₅H₁₀O₂N₂ dans 40 gr. d'acide nitrique concentré (D 1,4). Il se dégage beaucoup de vapeurs rousses et le produit de réaction se dépose sous forme de cristaux jaunes. On essore après refroidissement, on lave avec un peu d'acide nitrique puis avec de l'eau. Pour le purifier on le traite par de l'ammoniaque avec lequel il forme un sel rouge insoluble, on essore, on reprend le sel insoluble par de la soude caustique diluée, et on cristallise le sel de sodium dans beaucoup d'eau chaude additionnée de soude caustique. Pour terminer on cristallise dans le nitrobenzène.

Le produit de nitration forme des cristaux jaune-vif insolubles dans les dissolvants ordinaires, solubles dans le nitrobenzène. Ils ne fondent pas encore à 320°.

0,1416 gr. subst.	ont donné 0,2560 gr. CO ₂	et 0,0320 gr. H ₂ O
0,1205 gr. subst.	ont donné 19,8 cm ³ N ₂	(20°, 708 mm.)
C ₁₅ H ₈ O ₆ N ₄	Calculé C 49,30	H 2,50 N 17,70%
	Trouvé „ 49,31	„ 2,52 „ 17,69%

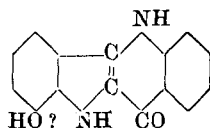
Ces résultats montrent que deux groupes nitrés sont entrés dans la molécule mais qu'il y a eu, outre cela, perte de deux atomes de carbone.

Nous ne sommes pas encore en mesure de donner des détails sur de nombreux essais d'oxydation et de réduction entrepris et qui pourraient éclaircir la constitution du produit obtenu par fusion alcaline du Jaune Ciba. A première vue, soit l'analyse soit les propriétés physiques font penser à un dérivé de la «Chindoline» étudiée par *Fichter* et *Boehringer*¹⁾ et par *Fichter* et *Rohner*²⁾. Cette supposition est assez séduisante et la formation d'un dérivé «dioxy» en partant de la formule de *Hope* et *Richter* par enlèvement d'acide phtalique au Jaune Ciba est plausible. Par contre les propriétés chimiques du nouveau corps et surtout l'action de l'acide nitrique

¹⁾ B. 39, 3932 (1906).

²⁾ B. 43, 3489 (1910).

qui enlève deux atomes de carbone ne sauraient s'expliquer par une formule qui serait par exemple



Nous devons donc attendre des faits nouveaux pour nous prononcer, mais une question qui se pose immédiatement est de savoir si dans la fusion alcaline les produits de décomposition du Jaune Ciba n'ont pas subi une transformation importante. Cela ne nous semble pas être le cas.

La base donnant un sel chlorhydrique peu soluble est purifiée par cristallisation du sel chlorhydrique et mise de la base en liberté par de l'ammoniaque. C'est un corps blanc-gris fondant à 323—325° et qui a donné à l'analyse les résultats suivants:

0,1204 gr. subst.	ont donné 0,3582 gr. CO ₂ et 0,0542 gr. H ₂ O
0,1194 gr. subst.	ont donné 14,8 cm ³ N ₂ (14°, 712 mm.)
C ₁₄ H ₁₀ N ₂	Calculé C 81,52 H 4,89 N 13,59%
Trouvé „	81,14 „ 5,03 „ 13,61%

La base ne donne avec l'acide nitreux ni un diazoïque ni une combinaison nitrosée, elle contient un azote tertiaire, car elle donne un picrate et un chromate jaune insoluble. Celui-ci se forme si on ajoute à la solution chlorhydrique ou acétique de la base quelques gouttes de solution d'acide chromique.

Nitration de la base C₁₄H₁₀N₂. Si l'on cuit quelques minutes la base avec de l'acide nitrique (D 1,4) il se précipite un corps jaune clair que l'on essore et lave avec de l'acide nitrique et de l'eau. Il ne se dissout plus dans les acides mais bien dans la soude caustique avec une coloration jaune. Il rappelle les produits décrits plus haut et ne fond pas encore à 350°.

0,1266 gr. subst.	ont donné 0,2494 gr. CO ₂ et 0,0310 gr. H ₂ O
0,1228 gr. subst.	ont donné 20,4 cm ³ N ₂ (24°, 706 mm.)
C ₁₄ H ₈ O ₅ N ₄	Calculé C 53,83 H 2,58 N 17,95%
Trouvé „	53,74 „ 2,73 „ 17,70%

Ce résultat indique l'entrée de deux groupes nitrés et d'un atome d'oxygène.

Oxydation de la base C₁₄H₁₀N₂. On dissout la base dans peu d'acide acétique et on ajoute une solution concentrée d'acide chromique, il se dépose le chromate jaune. On chauffe à l'ébullition en ajoutant de l'acide chromique. Il se forme une poudre grise, on dilue avec de l'eau, on filtre et on lave. Le résidu est dissous dans l'ammoniaque et reprécipité par un acide. C'est un acide (soluble dans le bicarbonate) fondant à 305°.

0,1262 gr. subst. ont donné 0,2558 gr. CO₂ et 0,0386 gr. H₂O

0,1252 gr. subst. ont donné 13 cm³ N₂ (18°, 709 mm.)

C ₁₂ H ₈ O ₅ N ₂	Calculé C 55,23	H 3,09	N 10,74%
	Trouvé „ 55,26	„ 3,42	„ 11,36%

Ce résultat indique que deux atomes de carbone ont été éliminés tandis que deux autres auraient été oxydés en groupe carboxylique, de plus il y aurait eu entrée d'un atome d'oxygène comme dans la nitration, par contre les deux atomes d'azote sont restés en place. Il est à supposer qu'un noyau benzénique a été détruit. Cette réaction rappelle l'oxydation de la phénazone en acide tétracarbonique de la pyridazine¹⁾ ce qui ferait supposer la présence d'un noyau contenant deux atomes d'azote vicinaux. Il est à remarquer que la phénazone donne aussi un chromate jaune insoluble.

Sans vouloir encore nous prononcer sur la constitution de la base, nous pouvons cependant dire que quoique sa formule corresponde à celle du diindyle de *Ruggli*²⁾, les propriétés sont toutes autres.

Les bases solubles dans les acides et les alcalis n'ont pas encore été étudiées suffisamment, l'une d'elles a un azote tertiaire car elle donne un chromate insoluble, elle se dissout dans les alcalis concentrés par hydratation, l'autre est soluble dans les alcalis dilués; aucune des deux n'est diazotable. Cette étude se poursuit.

Jaune Höchst R et Jaune Höchst U.

Ces deux produits que nous avons caractérisés plus haut ont aussi été soumis à la fusion alcaline à haute température. Le Jaune Höchst R donne de l'acide benzoïque à côté de peu d'acide phtalique et deux bases. L'une est facilement soluble dans les acides et se dissout dans les alcalis concentrés par hydratation, sa formule est C₁₅H₁₀O₃N, elle fond à 248° et donne un chromate insoluble, l'autre donne un sel chlorhydrique peu soluble et point de chromate, son étude n'est pas terminée.

Le Jaune Höchst U donne par fusion alcaline des produits analogues mais point identiques à ceux obtenus pour le Jaune Ciba; leur étude se poursuit.

Laboratoire de Chimie II
de l'Université de Fribourg (Suisse).

¹⁾ E. *Täuber*, B. **28**, 451 (1895).

²⁾ B. **50**, 883 (1917).

**Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XXI¹⁾.
Über einige Röntgenmessungen an hochgliedrigen
cyclischen Verbindungen**

von Alex Müller.

(23. XII. 32.)

Die Strukturen der cyclischen Verbindungen sind in ihren Grundzügen abgeklärt durch die umfassenden Untersuchungen von *L. Ruzicka* und seinen Mitarbeitern. Die folgenden Messungen liefern im wesentlichen nur eine weitere Bestätigung der schon bestehenden Befunde, dürfen aber trotzdem ein gewisses Interesse beanspruchen, indem sie zahlenmässige Angaben über die Molekelgrössen für den festen Zustand liefern.

Die untersuchten Verbindungen sind dem Verfasser von Herrn Professor *L. Ruzicka* freundlichst zur Verfügung gestellt worden. Zur Verwendung kamen:

a) Cycloparaffine mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen. Mit Ausnahme des Cyclo-dodecans konnten diese Präparate nur in polykrySTALLINER Form untersucht werden. Aus dem Präparat des Cyclo-dodecans konnte ein kleiner Einzelkrystall isoliert werden.

b) Diketone. Von Diketonen wurden vorläufig nur das Cyclo-tetracosan-1,13-dion ($C_{24}H_{44}O_2$) und das Cyclo-octacosan-1,15-dion ($C_{28}H_{52}O_2$) untersucht. Beide Substanzen lagen in Form von schön ausgebildeten Einzelkrystallen vor. Das Zahlenmaterial, das von diesen beiden Substanzen erhalten wurde, ist vielleicht das ausgiebigste.

In dieser Notiz soll auf die Einzelheiten der Messtechnik nicht eingegangen werden. Die Untersuchung bot im wesentlichen keine besonderen Schwierigkeiten mit Ausnahme derjenigen des Cyclo-dodecans. Dies hatte seinen Grund im folgenden.

Wie bekannt können feste Substanzen entweder in Form polykrySTALLINER Massen oder in Form von Einzelkrystallen der Röntgenanalyse unterworfen werden. Die erste Methode ist im allgemeinen viel weniger aufschlussreich als die zweite und führt nur in den wenigsten Fällen zur Bestimmung des Fundamentalgitters und zur Abschätzung von Molekulardimensionen. Nur ausnahmsweise, wenn es sich z. B. um sehr langgestreckte Molekeln handelt, geben Messungen an polykrySTALLINEN Massen Aufschlüsse über die Dimensionen. Bedeutend mehr kann gewöhnlich mit Hilfe der zweiten Methode

¹⁾ XX. Mitt. Helv. 15, 1459 (1932).

erreicht werden. Sie verlangt allerdings wenn auch kleine, so doch möglichst gut ausgebildete Einkrystalle.

Eine Durchmusterung der vorliegenden Präparate der anderen Cyclo-paraffine zeigte, dass es aussichtslos war, Einkrystalle zu isolieren. Dass gerade das Cyclo-dodecan einen Einzelkrystall lieferte, ist wohl nicht ganz zufällig, sondern hängt wahrscheinlich mit einer charakteristischen Eigenschaft der Cycloverbindungen zusammen, die später diskutiert werden soll. Dieser Einkrystall war durchaus nicht ideal. Es zeigte sich, dass die Substanz an der Luft rasch verdampfte. Deshalb musste das einzige Exemplar, das sich überhaupt zur Untersuchung eignete, permanent in einem Glasröhrchen gehalten werden, was die Untersuchung erschwerte. Dieser Krystall erwies sich zwar als homogen, war mehr als genügend gross (ca. $\frac{3}{4} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$ mm), hatte jedoch nur noch eine deutlich ausgebildete, aber sehr unvollkommene Krystallfläche. Die übrigen Flächen waren ganz undeutlich, und die Ecken und Kanten infolge der Verdampfung abgerundet und nicht mehr erkenntlich. Dies erschwerte die Röntgenuntersuchung ganz wesentlich und bedingte eine gewisse Unsicherheit in der Deutung der Resultate, die später diskutiert werden soll. Zur Justierung dieses Krystalls mussten mehr als 40 Aufnahmen gemacht werden. Die Expositionsdauer wurde wesentlich verkürzt durch die Verwendung eines Röntgenerators mit rotierender Anode.

Messresultate.

a) Polykrystalline Cycloparaffine.

Zahl der Kohlenstoffatome	Längste, im Röntgenbild gemessene Periode im Krystall in Ångström-Einheiten. $1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm}$
12	7,05
15	8,76
16	8,68
17	9,84
18	10,2
22	11,9 sehr undeutlich
24	14,0
26	15,0
28	16,2
29	16,3
30	17,1

b) Einzelkrystall des Cyclo-dodecans.

Triklin. Eine Molekel in der Einheitszelle. Achsen und Winkel

der „kompaktesten“ Einheitszelle bei Zimmertemperatur (20°)¹⁾:

$$\begin{array}{ll} a = 7,84 \text{ \AA} & \text{Winkel } (bc) = 81,7^\circ \\ b = 5,44 \text{ \AA} & \text{,, } (ac) = 64,0^\circ \\ c = 7,82 \text{ \AA} & \text{,, } (ab) = 81,0^\circ \end{array}$$

Daraus berechnen sich die folgenden Daten:

Molekularvolumen = $295 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ (Fehler ca. $1\frac{1}{2}$ —2%).
Dichte²⁾ = 0,945.

c) Cyclische Diketone.

Beide monoklin-prismatisch. 4 Molekeln in der Einheitszelle

Achsen	$C_{24}H_{44}O_2$	$C_{28}H_{52}O_2$
a	9,91 \AA	9,96 \AA
b	8,13 „	8,09 „
c	30,79 „	35,78 „
Winkel β	68,5°	68,5°
bei Zimmertemperatur (20° C)		

Daraus berechnen sich die Daten:

$$\text{Molekularvolumen } (C_{24}H_{44}O_2) = 577 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$$

$$(C_{28}H_{52}O_2) = 671 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$$

Dichte = 1,04 für beide Substanzen.

$$\text{Querschnitt der Molekel normal zur Längsachse} = \frac{a \cdot b}{2} \sin \beta = 37,5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ für beide Substanzen.}$$

Diskussion der Messungen.

Die Messungen an den polykrystallinen Cycloparaffinen zeigen deutlich einen angenähert linearen Anstieg der längsten Periode mit der Zahl der Kohlenstoffatome in der Molekel. Dieser Befund ist eine Bestätigung der Folgerungen, die *Ruzicka* aus seinen Beobachtungen zog. Es zeigt sich, dass die höhergliedrigen Kohlenwasserstoffe langgestreckte, angenähert gerade Doppelketten bilden. An ihren Enden sind diese Ketten durch eine relativ kleine Zahl von Atomen oder Atomgruppen verbunden und bilden daher als Ganzes genommen eine in sich geschlossene Kette. Über die absolute Länge dieser Ketten sagen diese Messungen noch nichts aus. Die durchschnittliche Zunahme der langen Periode bezogen auf zwei CH_2 -Gruppen beträgt 1,12 \AA. Wie sich im folgenden zeigen wird, schliessen wir aus dieser Zahl, dass die Molekelachsen nicht senkrecht auf der Ebene der langen Periode stehen.

Direkten Aufschluss über die Länge der Ketten geben die Messungen an den Diketonen. Hier ist der Neigungswinkel β der Molekelachse bekannt und zudem die lange Periode. Aus der Differenz der Längen der c-Achsen der beiden Diketone lässt sich die

¹⁾ Unter kompaktester Einheitszelle ist diejenige Zellbegrenzung gemeint, für welche die Summe der Achsenquadrate ein Minimum ist. Auf diesen Punkt wird später eingegangen.

²⁾ Unter Benützung der *Loschmidt'schen* Zahl $6,035 \times 10^{23}$.

absolute Länge des Kettengliedes, d. h. die Längenzunahme der Einzelkette pro CH_2 -Gruppe, berechnen. Nach den Angaben des vorigen Abschnittes ist die Länge der c-Achse von $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{O}_2$: 35,8 Å, die entsprechende Länge von $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_2$: 30,8 Å. Die Länge des Kettengliedes ist daher

$$\frac{35,8 - 30,8}{4} = 1,25 \text{ Å}$$

Dies ist innerhalb der Fehlergrenzen genau dieselbe Zahl, welche für die Länge des Kettengliedes in den normalen aliphatischen Paraffinen gefunden wird (1,253 Å. E.).

Die Messungen an den Diketonen geben nicht nur Aufschluss über die Länge des Kettengliedes, sie erlauben ferner die Berechnung des Querschnittes einer Molekel. Dieser Querschnitt ist nach den Daten im vorhergehenden Abschnitt $37,5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. Er bezieht sich auf eine Molekel, d. h. auf eine Doppelkette. Die einfache Kette hat demnach einen Querschnitt von $18,7 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. Auch hier zeigt sich die zahlenmässige Übereinstimmung mit den normalen Paraffinen. Für $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ bis $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ wurde bei Zimmertemperatur für den Querschnitt gefunden: $18,3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ¹⁾.

Aus diesen Vergleichen darf somit geschlossen werden, dass der gerade Teil der Doppelketten-Molekel eine Struktur besitzt, die identisch ist mit der des normalen Paraffins.

Die vorliegenden Daten geben einen gewissen Aufschluss über die Zahl der Gruppen, welche die Verbindung der Ketten an den Enden bewirken. Es soll jedoch gleich bemerkt werden, dass es sich hier nur um eine sehr ungenaue Schätzung handelt.

Wir gehen z. B. aus von den Zahlen für das Diketon $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_2$. Die Gesamtlänge der c-Achse ist 30,8 Å. Längs dieser Achse liegen zwei Molekel, für eine Molekel ergibt sich demnach 15,4 Å. Diese Zahl misst die Länge der Molekel plus den Abstand zweier aufeinanderfolgender Molekel gemessen in der Längsrichtung der Achse. Über diesen Abstand können wir im vorliegenden Fall keine genauen Angaben machen, dürfen jedoch ziemlich sicher annehmen, dass er sich nicht wesentlich von den entsprechenden Abständen bei den aliphatischen Verbindungen unterscheidet, wo er zwischen 3,5 und 4,5 Å liegt. Subtrahieren wir diese Zahlen von 15,4 und nehmen an, dass die Doppelketten bis an ihre Enden gleichförmig sind (d. h. 1 Kettenglied = 1,253 Å), so erhalten wir 8,7 bis 9,5 für die Zahl der Kettenglieder oder 9,7 bis 10,5 für die Zahl der CH_2 -Gruppen in jeder Kette. Die halbe Molekel enthält im vorliegenden Fall 12 Kohlenstoffatome, die Zahl der Glieder, die die Brücke zwischen den Ketten bilden, ist demnach 1,5 bis 2,3, oder als äussere Grenze

¹⁾ Unveröffentlichte Beobachtung.

1 bis 3 Kohlenstoffatome an jedem Kettenende¹⁾. Aus dem hier eingeschlagenen Vorgehen ist ohne weiteres ersichtlich, dass es sich nur um eine sehr ungenaue Abschätzung handelt.

Über den Abstand der beiden Kettenachsen in der Molekel sind bis dahin noch keine Angaben gemacht worden. Direkte Messungen könnten zwar im Prinzip aus einer weitergehenden Analyse der Röntgenintensitäten erhalten werden. In Anbetracht der Umständlichkeit solcher Messungen ist diese Untersuchung noch aufgeschoben worden, um so mehr als es möglich ist, auch diese wichtige Zahl mit erheblicher Genauigkeit anzugeben. Wie *Ruzicka* hervorgehoben hatte und die vorliegenden Messungen es bestätigen, nähern sich die Ringverbindungen bei genügend hoher Gliederzahl in ihren Eigenschaften den normalen aliphatischen Kettenverbindungen. Es ist deshalb zu erwarten, dass nicht nur die Querschnitte der einzelnen Ketten in den Ringverbindungen mit denjenigen der aliphatischen Ketten identisch sind, sondern dass auch die Abstände je zweier Kettenachsen in der Ringmolekel mit denjenigen zweier benachbarter Molekelachsen in den normalen Paraffinen übereinstimmen. Der Abstand zweier benachbarter Kettenachsen ist, wie Untersuchungen an normalen Paraffinen gezeigt haben, genau berechenbar²⁾. Er beträgt nach den neuesten Messungen bei $20^\circ = 4,45 \text{ \AA}$ (Fehlergrenze ca. 2 bis 3 Einheiten der letzten Dezimale). Dieser Abstand ist unabhängig von der Länge der Molekel innerhalb der oben angegebenen Fehlergrenze und gilt für Paraffine von 30 und mehr Kohlenstoffatomen. Diese Zahl dürfte nach dem Vorhergesagten auch für hinreichend hochgliedrige cyclische Verbindungen gelten als Abstand zwischen den Doppelketten in der Molekel.

Des weiteren sollen die Messungen beim Cyclo-dodecan diskutiert werden. Laut der eingangs gegebenen Tabelle ist das Molekularvolumen dieser Substanz bei Zimmertemperatur $= 295 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ (Fehler ca. $1\frac{1}{2}$ —2%) und die Dichte 0,945.

Diese Dichte entspricht derjenigen eines normalen Paraffins (bei Zimmertemperatur) von ca. 30 Kohlenstoffatomen. Die Dichte von n-Dodecan ist ganz bedeutend geringer (ca. 0,77 beim Schmelzpunkt, flüssiger Zustand). *Ruzicka* und seine Mitarbeiter haben die Dichten der cyclischen Verbindungen (im flüssigen Zustand) genau gemessen und auf das ausserordentlich interessante Phänomen der relativ hohen Dichten der niederen Cycloverbindungen hingewiesen³⁾. Die vorliegenden Messungen sind in vollkommenem Einklang mit diesen Untersuchungen. Die hohe Dichte des Cyclo-dodecans im

¹⁾ Diese Zahlen stimmen überein mit den Modellen von *M. Stoll* und *G. Stoll-Comte*, *Helv.* **13**, 1185 (1930), wo die Längsachse des 24-Ringes von 9 C-Atomen und die Verbindung der Ketten an jedem Ende von 3 C-Atomen gebildet wird.

²⁾ *A. Müller*, *Proc. Roy. Soc. A.* **120**, 437 (1928); **127**, 417 (1930).

³⁾ *Helv.* **13**, 1152, sowie *M. Stoll* und *G. Stoll-Comte*, 1185 (1930).

festen Zustand scheint in der Tat darauf hinzudeuten, dass in der Ringmolekel ein Kompressionszustand vorhanden ist — dies im Vergleich zu einer geraden Kette. Das wesentliche Ergebnis scheint nun darin zu bestehen, dass dieser Kompressionszustand die intermolekulare Kohäsion vergrößert und eine relativ hohe Dichte bewirkt. Diese vergrößerte Kohäsion ist für das Wachstum gut ausgebildeter Krystalle wahrscheinlich günstig. Durch die vorliegenden Röntgenmessungen ist das Krystallgitter und damit das Molekularvolumen des Cyclo-dodecans eindeutig bestimmt. Darüber hinaus wären Aufschlüsse über die Molekelgestalt und deren Dimensionen sehr erwünscht. Leider ist nun die Abschätzung dieser Dimensionen in dem vorliegenden Fall nicht so einfach und eindeutig wie z. B. bei den Diketonen. Um die Dimensionen der Molekel abschätzen zu können, ist es notwendig, die „wirkliche“ Einheitszelle zu kennen. Darunter ist diejenige Zelle gemeint, die die Molekel vollkommen oder wenigstens zum grössten Teil in sich enthält. Die Kenntnis des Fundamentalgitters allein ist zu deren Bestimmung nicht hinreichend. Das Fundamentalgitter ist, wie bekannt, ein räumliches Punktsystem, d. h. ein rein geometrisches Gebilde. In diesem Punktsystem können unendlich viele geometrische Einheitszellen gewählt werden, die zwar notwendigerweise alle das gleiche Volumen, — daher die eindeutige Bestimmung des Molekularvolumens — nicht aber die gleiche Gestalt besitzen. Unter diesen unendlich vielen geometrischen Zellen befindet sich notwendigerweise eine, die die Molekel in sich enthält.

Im vorliegenden Falle ist es nun zwar nicht schwer, aus der unendlichen Zahl der geometrischen Einheitszellen einige wenige auszuwählen, unter denen sich die wirkliche Einheitszelle befinden muss. Dazu verhilft hier in erster Linie die chemische Formel.

Die geometrischen Einheitszellen unterscheiden sich voneinander in den Achsenlängen und Winkeln. Die Zellen können nach Achsenlängen geordnet werden, oder z. B. nach steigender Summe der Achsenquadrate. Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass Molekeldimensionen und Achsenlängen in engem Zusammenhang stehen müssen. So werden z. B. die grösste Molekeldimension und die grösste Achsenlänge von gleicher Grössenordnung sein. Anhand der chemischen Formel ist es nun leicht, eine obere Grenze für die Molekellänge zu finden. Alle Einheitszellen, in denen eine der drei Achsen diese maximale Molekellänge wesentlich überschreitet, können damit ausgeschlossen werden. Wie die Rechnung im vorliegenden Fall ergibt, reduziert sich die Zahl der möglichen Zellen auf drei.

Bei dieser Auswahl ist allerdings noch ein weiteres Hilfsmittel zugezogen worden. Wie eingangs bemerkt, hatte der untersuchte Krystall eine, wenn auch schlecht ausgebildete, Krystallfläche in seiner sonst ganz unregelmässigen Begrenzung. Von einer solchen

Fläche ist ganz allgemein anzunehmen, dass sie angenähert parallel zu einer Molekelbegrenzung liegt, oder in anderen Worten, dass eine solche Fläche die Molekel nicht durchschneidet. Zwei der Achsen der wahren Einheitszelle liegen deshalb höchst wahrscheinlich in dieser Ebene. Dadurch werden die Möglichkeiten in der Wahl der Einheitszelle wiederum eingeschränkt.

Es ist des weiteren wenigstens im Prinzip möglich, aus den Intensitäten der Röntgenreflexe die gesamte Molekel zu rekonstruieren. Wie schon bemerkt, ist diese Methode sehr langwierig, wenn nicht praktisch unmöglich, besonders wenn, wie im vorliegenden Fall, die Zahl der Atomkoordinaten gross ist. Schon eine teilweise Anwendung dieser Methode kann jedoch von grossem Nutzen sein. Es zeigte sich z. B., dass die Netzebene 4,50 Å relativ stark reflektierte. Es ist daher anzunehmen, dass eine der Molekelkonturen angenähert parallel zu dieser Ebene liegt. Auch dieses Moment wurde bei der Auswahl berücksichtigt. In der folgenden kleinen Tabelle sind die Dimensionen und Winkel der drei wahrscheinlichsten Zellen zusammengestellt:

Achsen in Å (20°)			Winkel zwischen den Achsen			Querschnitt in 10 ⁻¹⁶ cm ² normal zur längsten Achse
a	b	c	bc	ac	ab	
7,84	5,44	7,82	81,7°	64,0°	81,0°	37,6
8,29	5,44	7,84	81,0°	57,9°	81,7°	35,6
8,81	5,44	7,82	81,7°	72,3°	61,5°	33,4

Zur Ergänzung sind in der letzten Spalte noch die aus den Zelldimensionen berechneten Querschnitte angeführt.

Diese Zahlen geben ein ungefähres Bild der Molekeldimensionen. Die Molekel kann als abgeplattetes Ellipsoid aufgefasst werden. Zwei Achsen sind angenähert gleich gross, die dritte etwa $\frac{3}{8}$ davon. In Analogie mit den Befunden an normalen Kettenverbindungen ist anzunehmen, dass die Zentren der CH₂-Gruppen mindestens 1,5–2 Å von der Zellbegrenzung entfernt liegen.

In der oben erwähnten Arbeit von *Stoll* und *Stoll-Comte* ist die Länge der Molekel des Cyclo-dodecans bei 20° aus Dichtemessungen zu 7,5 Å und der Querschnitt zu 42,9 Å berechnet worden. Die hier angegebenen Querschnitte und Dichte beziehen sich auf den festen Zustand, während die Zahlen von *Stoll* und *Stoll-Comte* durch Extrapolation aus der bei höherer Temperatur gemessenen Dichte im flüssigen Zustand erhalten sind. Eine Übereinstimmung der obigen Daten war in Anbetracht der sehr erheblichen Volumenänderungen beim Schmelzpunkt nicht zu erwarten, wohl dagegen, dass die Querschnitte im flüssigen Zustande grösser sein müssen.

Davy-Faraday Laboratory, Royal Institution, London.

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XXII¹⁾.

Über die Verbrennungswärme bei hochgliedrigen Ringverbindungen

von L. Ruzicka und P. Schläpfer.

(23. XII. 32.)

Während in den aliphatischen homologen Reihen die chemischen und physikalischen Eigenschaften kontinuierliche Änderungen mit zunehmender Zahl der Kohlenstoffatome aufweisen, und auch beim Auftreten von Oszillationen zwischen den benachbarten Gliedern der Reihe eine vollkommene Regelmässigkeit beobachtet wird²⁾, zeigten die bisherigen Untersuchungen der Ringverbindungen in verschiedenen Fällen eine gewisse Unregelmässigkeit im Verlaufe der Änderungen der Eigenschaften mit steigender Anzahl Ringglieder. Erwähnt seien in dieser Beziehung besonders der Geruch, die Ringbeständigkeit, die Ausbeuten bei der Ringbildung, die Reaktionsgeschwindigkeit, die Dichte, das Molekularvolumen und der Schmelzpunkt³⁾. Die Untersuchungen wurden in verschiedene neue Richtungen weiter ausgedehnt. In der vorhergehenden Abhandlung berichtet *Alex Müller*¹⁾ über die Untersuchung der Röntgeninterferenzen bei einigen Ringverbindungen, und hier berichten wir über die Bestimmung der Verbrennungswärme bei 8—30-gliedrigen Kohlenstoffringen.

1. Ausführung der Bestimmungen.

Die Bestimmungen wurden bei einem Sauerstoffdruck von etwa 20—30 Atm. ausgeführt. Die festen Substanzen neigen dabei etwas zum Spritzen, wodurch ungenaue Resultate bedingt wurden. Das Spritzen kann man zwar durch Anwendung eines geringeren Druckes vermeiden, was jedoch wieder unvollständige Verbrennung unter Kohleabscheidung zur Folge hatte. Gleichmässige Resultate konnten in solchen Fällen erzielt werden, wenn die Substanzen in Gegenwart von etwas Gasöl verbrannt wurden. Die in folgender Tabelle angegebenen Werte beziehen sich auf Benzoesäure 6324 cal. pro g bei Zimmertemperatur.

¹⁾ XXI. Mitt. Helv. **16**, 155 (1923).

²⁾ Vgl. besonders *Christ* und Mitarbeiter, Helv. **9**, 277 (1926).

³⁾ Helv. **9**, 499 (1926); **13**, 1152, 1185 (1930); **15**, 8 (1932).

Tabelle 1.

Zusammenstellung der ausgeführten Bestimmungen der Verbrennungswärmen.

Bezeichnung der Substanz	Einwage g	Korr. Tempe- ratur- zunahme °C	Gesamt- wärme- tönung cal	Abzug für Zündung und Zusätze cal	Wärme- tönung der Substanz (korr.) cal	Verbren- nungs- wärme pro 1 g Substanz cal
Cyclo-octan	1.	0,8546	2,6003	9576,9	25,6	11176
	2.	0,8182	2,4929	9181,3	28,6	11186
	3.	0,8878	2,7054	9964,0	28,3	11191
Cyclo-octanon	1.	0,4664	1,1639		4263,4	9141
	2.	0,4664	1,1740		4298,8	9135
	3.	0,4932	1,2293		4503,2	9131
Cyclo- pentadecan	1.	0,1524	0,4665		1700,2	11156
	2.	0,5966	2,1895	8063,9	1415,9 ¹⁾	11143
	3.	0,5199	1,9645	7235,3	1440,3	11146
	4.	0,5924	2,2087	8134,6	1525,6	11156
	5.	0,5678	2,1404	7882,9	1547,1	11159
	6.	0,5631	2,1146	7794,7	1511,0	11159
Cyclo-penta- decanon	1.	0,5073	1,7522	6453,4	1369,7 ¹⁾	10021
	2.	0,5826	1,9815	7297,9	1453,0	10032
Cyclo- heptadecan	1.	0,4914	1,8961	6983,3	1502,5 ¹⁾	11153
	2.	0,5035	1,9039	7012,1	1393,7	11159
	3.	0,5127	1,9961	7351,6	1622,0	11175
Cyclo-hepta- decanon	1.	0,2384	0,6633		2422,7	10162
	2.	0,4888	1,3562		4967,3	10162
	3.	0,5001	2,2380	8242,6	3171,2 ²⁾	10141
	4.	0,5325	1,8808	6927,0	1524,5 ¹⁾	10145
	5.	0,5860	2,0254	7459,5	1511,6	10150
	6.	0,5077	1,7698	6518,2	1363,6	10153
Zibeton (Cyclo- heptadecenon)	1.	0,5853	1,5985	5887,3	25,9	10014
	2.	0,5692	1,5536	5721,9	21,0	10015
Cyclo-triakontan	1.	0,4914			5432,6	11055
	2.	0,4441			4913,4	11064
	3.	0,3564			3943,3	11064
Cyclo-tri- akontan-dion	1.	0,3929			3936,9	10020
	2.	0,3117			3125,2	10026

Anmerkungen zur Tabelle:

¹⁾ Alle Bestimmungen, wo der abzuziehende Wert hier etwa 1300—1600 cal beträgt, wurden so ausgeführt, dass man der Substanz vorher etwa 0,15 g Gasöl zufügte.

²⁾ Bei dieser Bestimmung wurde die Substanz mit etwa 0,5 g Benzoesäure überdeckt und dann verbrannt.

2. Berechnung der molekularen Verbrennungswärme.

Um den Vergleich der Verbrennungswärmen der verschiedenen Ringsysteme zu erleichtern, wurde ausgehend von den Mittelwerten der Bestimmungen die molekulare Verbrennungswärme berechnet und daraus durch Dividieren mit der Zahl der Ringglieder der auf eine Methylengruppe entfallenden Anteil ermittelt.

Tabelle 2.
Die molekularen Verbrennungswärmen (bei konst. Volumen).

Substanz	Mittl. Verbr. Wärme pro 1 g Substanz cal	Molekul. Verbr.- Wärme kcal	Korrig. molekul. Verbr.- Wärme kcal	Korrig. Verbr.- Wärme pro CH ₂ kcal
Cyclo-octan	11184	1253	1262	157,8
Cyclo-octanon . . .	9136	1152	1161	157,2
Cyclo-pentadecan .	11156	2344	2356	157,1
Cyclo-pentadecanon	10027	2248	2260	157,1
Cyclo-heptadecan .	11162	2661	2673	157,2
Cyclo-heptadecanon	10152	2561	2573	157,0
Zibeton (Cyclo- heptadecanon) . .	10015	2505	2517	157,0
Cyclo-triakontan . .	11064	4650	4665	155,5
Cyclo-triakontan- dion	10023	4494	4510	156,7

Hier sind noch Einzelheiten über die in Rechnung gebrachten Korrekturen angeführt. Der „korrigierte“ Wert der molekularen Verbrennungswärme ergibt sich durch Addition der nach der *Troun-*ton'schen Regel berechneten molekularen Verdampfungswärme zur gefundenen molekularen Verbrennungswärme. Alle Werte beziehen sich auf konstantes Volumen.

Um bei den Ketonen aus dem gefundenen Wert den auf eine CH₂-Gruppe entfallenden Betrag ausrechnen zu können, benützten wir einen mittleren Korrekturfaktor von ca. 96 kcal, der pro Carbonylgruppe zur molekularen Verbrennungswärme des Ketons bzw. Diketons zu addieren ist. Dieser Faktor wurde so abgeleitet, dass man das Mittel der Differenz zwischen den molekularen Verbrennungswärmen von verschiedenen Ketonen und den entsprechenden Kohlenwasserstoffen berechnete. Die benützten Beispiele waren folgende:

β-Methyl-cyclohexanon und Methylcyclohexan ¹⁾ . .	Differenz	96,9 kcal
Cycloheptanon und Cycloheptan ¹⁾	„	90,6
cis-Dekalon und cis-Dekalin ²⁾	„	97,6
trans-Dekalon und trans-Dekalin ²⁾	„	94,7
Cyclo-octanon und Cyclooctan	„	92,0
Cyclo-pentadecanon und Cyclo-pentadecan	„	96,0
Cyclo-heptadecanon und Cyclo-heptadecan	„	100,0

¹⁾ Zubow, von Swientoslawsky neu berechnet, Am. Soc. **42**, 1094ff. (1920).

²⁾ W. A. Roth, angegeben bei W. Hüchel, A. **451**, 117 (1927).

Bemerkenswert ist noch, dass die Differenz zwischen den Verbrennungswärmen des Cyclo-triakontans und des Cyclo-triakontan-dions nur 156 kcal beträgt, also pro Carbonylgruppe 78 kcal. Es wurde aber dennoch oben bei Cyclo-triakontan-dion der allgemeine Faktor von 96 kcal in Rechnung gesetzt.

Beim Zibeton wurde ausserdem noch die Differenz zwischen der molekularen Verbrennungswärme dieses Ketons und des Cyclo-heptadecanons addiert (= 56,0 kcal).

3. Vergleich der Verbrennungswärmen der alicyclischen Verbindungen.

Da es sich schon wiederholt herausgestellt hat, dass die chemische Reaktion kein zuverlässiges Mass für die von A. v. Baeyer in den Kohlenstoffringen angenommene Spannung bildet¹⁾, so liegt es nahe, eine Entscheidung bei physikalischen Eigenschaften, insbesondere der Verbrennungswärme, zu suchen. Es war daher wünschenswert, die früher von verschiedenen Autoren gefolgerte Spannungslosigkeit gewisser höher als fünfgliedriger Kohlenstoffringe durch den Vergleich der Verbrennungswärmen zu kontrollieren. Mit der Frage der Spannung hängt auch enge zusammen die des räumlichen Baues der Kohlenstoffringe, denn das Auftreten von Spannungen in allen Kohlenstoffringen wäre die notwendige Folge der v. Baeyer'schen Annahme eines planen Baues der Ringsysteme über den Fünfring hinaus.

Bekanntlich haben zuerst *Sachse*²⁾, *Nold*³⁾ und *Mohr*⁴⁾ darauf hingewiesen, dass die höher als fünfgliedrigen Ringe spannungsfrei sein können, wenn man das v. Baeyer'sche Postulat fallen lässt und sich Ringe in ganz natürlicher Weise durch Aneinanderreihung von Kohlenstofftetraedern aufgebaut denkt, wobei bei allen höher als fünfgliedrigen Ringen zwischen den Ringgliedern der Normalwinkel von 109° 28' vorliegen muss. Durch Untersuchungen von *Bösesen*⁵⁾, *Hückel*⁶⁾, *Kuhn*⁷⁾ und deren Mitarbeitern wurden chemische Reaktionen und physikalische Eigenschaften von sechs- und siebengliedrigen Kohlenstoffringen bekannt, die einen nicht planen Bau des Sechs- und Siebenringes forderten oder doch wenigstens wahrscheinlich machten. Wir selbst haben Beiträge geliefert, welche die gleiche Forderung auch für die höheren Ringsysteme zur Folge hatten⁸⁾.

Die Verbrennungswärmen wurden im Zusammenhang mit der Spannungstheorie insbesondere von zwei Seiten ausführlich diskutiert. *Roth* und *Östling*⁹⁾ stellten folgende Reihe zunehmenden

¹⁾ Helv. 9, 499 (1926) und besonders *Hückel* an verschiedenen Stellen der „Theoretischen Grundlagen der organischen Chemie“, Leipzig 1931.

²⁾ B. 23, 1363 (1890).

³⁾ Ch. Z. 29, 174 (1905.)

⁴⁾ J. pr. [2] 107, 391 (1924) und vorhergehende Abhandlungen.

⁵⁾ Vgl. die Zusammenfassung in Bull. Soc. chim. Belg. 37, 385 (1928).

⁶⁾ A. 441, 1 (1925); 451, 109 (1926); B. 58, 1449 (1925).

⁷⁾ Helv. 11, 50 (1928).

⁸⁾ Vgl. Anm. 3 auf S. 162.

⁹⁾ B. 46, 309 (1913).

Energieinhalts, also zunehmender Spannung auf: Fünfring, Sechsring, Kohlenstoffdoppelbindung, Dreiring, Vierring. *Hückel*¹⁾ hat später gezeigt, dass man eine vollständige Übereinstimmung zwischen Verbrennungswärme und Spannung erzielt, wenn man aus den Daten der Literatur den bei normalen Cyclo-paraffinen auf eine CH_2 -Gruppe entfallenden Teil der molekularen Verbrennungswärme berechnet. *Hückel* findet folgende Werte:

Gliederzahl x	2	3	4	5	6	7
Verbr.-Wärme für CH_2 . . .	170	168,5	165,5	159	158	158 kcal

Hückel betrachtet die Verbrennungswärme des Sechs- und des Siebenringes als normal, da der Wert der Verbrennungswärme einer aliphatischen CH_2 -Gruppe auch 158 kcal betrage.

Zu diesen Zahlen hätten wir einige Bemerkungen zu machen, da *Hückel* in der Regel jeweils die höchsten Werte der Literatur wählt. Es sei noch allgemein hervorgehoben, dass wir wie oben bei unseren Bestimmungen immer die auf konstantes Volumen bezogenen Verbrennungswärmen für die Vergleiche heranziehen wollen.

Ad Dreiring. Der Wert von 168,5 kcal ist ein Drittel der von *Berthelot* und *Matignon*²⁾ bei konstantem Volumen gefundenen molekularen Verbrennungswärme (505,6). Nimmt man dagegen die von *J. Thomsen*³⁾ für Trimethylen gefundene molekulare Verbrennungswärme = 499 kcal (konst. Druck), so ergibt sich umgerechnet auf konstante Volumen 498,5 bzw. für eine CH_2 -Gruppe des Trimethylens = 166,2.

Ad Vierring. Der *Hückel*'sche Wert (165,5) ist aus dem Tetramethylen- α, β -dicarbonsäure-dimethylester (Bestimmungen von *Roth* und *Östling*, l. c.) berechnet durch Heranziehung von Verbindungen der Trimethylenreihe. Man kommt zu einem geringeren Wert, wenn man zur Umrechnung den Pentamethylenring heranzieht, der sicher normalere Verhältnisse aufweist als der Trimethylenring. Die *Roth-Östling*'sche Verbrennungswärme des Pentamethylen-dicarbonsäure-dimethylesters = 1116,8 (konst. Vol.) vermindert um die *Zubow-Swientoslawsky*'sche Verbrennungswärme des Pentamethylens = 783,1 (konst. Vol.) gibt 333,7 kcal, die von der Verbrennungswärme des Tetramethylen-dicarbonsäure-dimethylesters 983,9 (*Roth-Östling*, konst. Vol.) abgezogen 650,2 kcal geben als berechnete Verbrennungswärme des Tetramethylens, wonach also für eine CH_2 -Gruppe 162,5 kcal folgen.

Einen noch geringeren Wert erhält man beim Vergleich der Verbrennungswärmen der Carbonsäuren. Zieht man von der Verbrennungswärme des Cyclo-hexans = 935,9 kcal die Verbrennungs-

¹⁾ B. 53, 1277 (1920).

²⁾ Ann. chim. phys. [6] 30, 547 (1893).

³⁾ Z. physikal. Ch. 52, 393 (1905).

wärme der Cyclo-hexan-carbonsäure = 933,8 kcal ab (beide von *Zubow-Swientoslawsky*, konst. Vol.) und addiert die so erhaltenen 2,1 kcal zur Verbrennungswärme der Tetramethylen-carbonsäure (*Roth-Östling*) von 641,0 kcal, so findet man 643,1 als Verbrennungswärme des Tetramethylens, bzw. 160,8 für eine CH_2 -Gruppe.

Ein ganz ähnlicher Wert ergibt sich aus dem Vergleich der Carbinole (alles Bestimmungen von *Zubow-Swientoslawsky*, konst. Vol.). Cyclo-hexylcarbinol 1046,8 vermindert um Cyclohexan 935,9 gibt 110,9. Diese Zahl abgezogen von der Verbrennungswärme des Cyclo-butylcarbinols 747,6 und vermehrt um 7 (mol. Verdampfungswärme) gibt 643,7 kcal als Verbrennungswärme des Tetramethylens, bzw. 160,9 kcal für eine CH_2 -Gruppe.

Auffallend gering ist der Wert, der sich aus der Verbrennungswärme des Methyl-tetramethylens nach *Zubow-Swientoslawsky* (= 783,7, konst. Vol.) ergibt. Zieht man davon 156 kcal als Verbrennungswärme der CH_2 -Gruppe der Seitenkette ab und vermehrt den Rest um 7 kcal (= mol. Verdampfungswärme nach der *Trou-ton*'schen Regel), so geben die so gefundenen 634,7 kcal (Verbrennungswärme des Tetramethylens) nur 158,8 kcal für eine CH_2 -Gruppe des Tetramethylens.

Ad Fünfring. Alle hier diskutierten Werte stammen von *Zubow-Swientoslawsky*. Die Verbrennungswärme des Cyclo-pentans (konst. Vol.) = 783,1 + 7 kcal (7 kcal werden bei allen nun folgenden Beispielen als der ungefähre Betrag der mol. Verdampfungswärme zugezählt) ergeben 790,1 kcal, bzw. 158,2 für eine CH_2 -Gruppe.

Da die Verbrennungswärme des Tetramethylens aus dem bei Derivaten gewonnenen Beobachtungsmaterial berechnet wurde, ist es von Interesse, vergleichsweise auch die Verbrennungswärme der CH_2 -Gruppe des Pentamethylens aus Derivaten zu berechnen. Man sieht dabei, dass auffallenderweise schon bei den Homologen schwankende Werte anzutreffen sind.

Methyl-cyclo-pentan = 945 kcal + 7 gibt 952 kcal oder 158,6 kcal für eine CH_2 -Gruppe¹⁾. 1,3-Dimethyl-cyclo-pentan = 1091,1 + 7 = 1098,1 oder 156,9 kcal für eine CH_2 -Gruppe. 1,2,4-Trimethyl-cyclo-pentan = 1245 + 7 = 1252 oder 156,5 kcal für die CH_2 -Gruppe.

Ad Sechsring. Hier werden die gleichen Beobachtungen gemacht wie beim Fünfring. Die Verbrennungswärme des Cyclo-hexans ist nach *Roth* und *v. Auwers*²⁾ = 936,8 und nach *Zubow-Swientoslawsky* (von diesen Autoren stammen alle folgenden Angaben bei Cyclo-hexanderivaten) = 935,9. Nimmt man den Mittelwert 936,4 + 7 = 943,4 (konst. Vol.) oder 157,2 für eine CH_2 -Gruppe. Ausgehend

¹⁾ Wir haben hier überall bei den homologen Kohlenwasserstoffen vom 5- bis 7-Ring die Methylgruppen der Seitenketten nicht besonders gewertet, da man doch über die genaue Verbrennungswärme derselben in den einzelnen Fällen nicht zuverlässig orientiert ist. Übrigens fallen die dabei überhaupt möglichen Differenzen innerhalb der Fehlergrenzen. ²⁾ A. 407, 152 (1914).

von Methyl-cyclohexan = $1091,4 + 7 = 1098,4$ kcal ergibt sich für eine CH_2 -Gruppe 156,9 kcal. Bei 1,1-Dimethyl-cyclo-hexan = $1241,1 + 7 = 1248,1$, bzw. 156,0 für eine CH_2 -Gruppe. Bei 1,3-Dimethyl-cyclo-hexan = $1237,5 + 7 = 1244,5$ kcal, bzw. 155,6 kcal für eine CH_2 -Gruppe.

Ad Siebenring (alles Werte von *Zubow-Swientoslawsky*). Bei Cyclo-heptan = $1086,9 + 7 = 1093,9$ bzw. 156,3 kcal für eine CH_2 -Gruppe. Bei Methyl-cyclo-heptan = $1244,1 + 7 = 1251,1$ bzw. 156,4 für eine CH_2 -Gruppe. Bei Äthyl-cyclo-heptan = $1406,1 + 7 = 1413,1$ bzw. 157,0 kcal für eine CH_2 -Gruppe.

Man sieht also danach, dass es keinen bestimmten Wert für die Verbrennungswärme einer CH_2 -Gruppe eines Polymethylenringes gibt. Dies war auch nicht zu erwarten, wenn man die Verhältnisse bei den aliphatischen Verbindungen überblickt (alles bei konst. Vol.). In beiden Fällen übersteigen die beobachteten Differenzen die Fehlergrenzen der Methode.

Kohlenwasserstoffe. Nach *Stohmann, Kleber, Langbein und Offenbauer*¹⁾ ergibt sich aus der Differenz der Verbrennungswärmen von Eikosan und Hexadecan 3180,2 und 2556,8 für eine CH_2 -Gruppe 155,9 kcal.

Alkohole. Nach *Verkade und Coops*²⁾ findet man aus den Verbrennungswärmen für n-Dekanol und Butanol 1573,9 und 638,3 für eine CH_2 -Gruppe 155,9 kcal.

Fettsäuren. Nach *Verkade und Coops*³⁾ berechnet sich zwischen Behensäure (3313,1) und Stearinsäure (2695,8) für eine CH_2 -Gruppe 154,3 kcal. Zwischen Stearinsäure und Caprinsäure (1453,6) ergeben sich 155,3 für ein CH_2 und der genau gleiche Wert findet sich zwischen Caprinsäure und Buttersäure (521,6) vor.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die bei den höheren Ringen beobachteten Zahlen für die Verbrennungswärme einer CH_2 -Gruppe von etwa 156 — 157 kcal durchaus mit den Werten, die bei aliphatischen Verbindungen und den homologen Cyclo-pentanen und Cyclo-hexanen gefunden wurden, übereinstimmen, dass also erwartungsgemäss bei allen diesen Verbindungen auf Grund der Verbrennungswärme keine Spannungen beobachtet werden können. Solange dagegen keine eingehenderen Untersuchungen beim Drei- und Vierring vorliegen, bleibt es zweifelhaft, ob tatsächlich die Verbrennungswärme hier ein äquivalenter Ausdruck für die Grösse der aus der Valenzablenkung berechneten *Baeyer'schen* Spannung bildet. Speziell beim Vierring wären Kontrollbestimmungen dringend nötig.

Zürich, Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule u. Eidg. Materialprüfungsanstalt, Abt. f. Brennstoffe.

¹⁾ J. pr. [2] 33, 257 (1886).

²⁾ R. 46, 903 (1927).

³⁾ R. 47, 608 (1929).

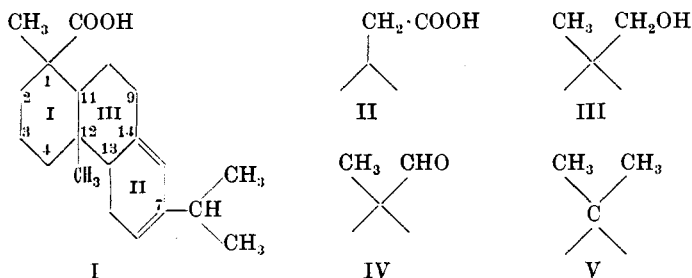
Polyterpene und Polyterpenoide LXXVIII¹⁾.

Beiträge zur Kenntnis der Lage der Carboxylgruppe und der Doppelbindungen bei der Abietinsäure

von L. Ruzicka, H. Waldmann, Paul J. Meier und H. Hösli.

(28. XII. 32.)

Vor kurzem²⁾ konnten wir die erste Stütze für die Lage der Carboxylgruppe am Kohlenstoffatom 1 der Abietinsäure (Formel I) mitteilen. Es wurde gezeigt, dass der durch Wasserabspaltung aus Abietinol, dem Produkt der *Bouveault*'schen Reduktion des Abietinsäure-esters, entstehende Kohlenwasserstoff bei der Dehydrierung nicht, wie wir früher annahmen, ein 1,x-Dimethyl-7-isopropyl-phenanthren liefert, sondern das 1-Äthyl-7-isopropyl-phenanthren, dessen Synthese inzwischen *R. D. Haworth*³⁾ gelungen ist.



Danach wäre allerdings in erster Linie die Bindung der Carboxylgruppe an der Methylgruppe gemäss dem Schema II in Betracht gekommen. Gegen eine solche Lage sprach aber sowohl das Prinzip der Aufteilbarkeit der Terpengerüste in Isoprenreste, dem Schema II nicht entspricht, wie auch die relativ schwierige Veresterung der Abietinsäure mit alkoholischer Salzsäure sowie die langsam verlaufende Verseifung der Abietinsäure-ester. Wenn es uns auch erlaubt zu sein scheint aus der Reaktionsfähigkeit zwischen primärer und tertiärer Bindung des Carboxyls eine vorläufige Entscheidung zu treffen, so war doch für eine endgültige Festlegung eine sicherere Stütze nötig, die unabhängig sein musste von Überlegungen, die mit dem Begriff der Reaktionsfähigkeit zusammenhängen. Dies war noch deshalb wünschenswert, da man für die Bildung der Äthylderivate aus Abietinol (III) eine Umlagerung annehmen musste, und es wäre danach prinzipiell vielleicht auch eine

¹⁾ LXXVII. Mitt. Helv. 15, 1496 (1932).

²⁾ Helv. 15, 1300 (1932).

³⁾ Soc. 1932, 2717. Mischschmelzpunkte sind allerdings keine angegeben.

Lage der Carboxylgruppe an den benachbarten Kohlenstoffatomen 2 oder 11 in Erwägung zu ziehen gewesen, obwohl diese Stellungen mit dem normalen Mechanismus der Pinakolinumlagerung (Umsetzung zwischen 1,3-ständigen Kohlenstoffatomen) nicht vereinbar sind. Die Stellung 11 kann ausserdem ausgeschlossen werden, da sonst die Tricarbonsäure $C_{11}H_{16}O_6$ (Formel XII), die aus der Abietinsäure bei Oxydation mit Permanganat oder Ozon gebildet wird, ein Malonsäurederivat sein müsste. Die Lagerung des Carboxyls an 2 war dagegen aus diesem Grunde nicht ausgeschlossen.

Um die letzten Zweifel in dieser Richtung zu beheben, waren wir bestrebt, das Carboxyl der Abietinsäure ohne Umlagerung in ein Methyl umzuwandeln. Wenn dann ein 2-Methylderivat entstanden wäre, so hätte bei der Dehydrierung desselben 1,2-Dimethyl-7-isopropyl-phenanthren entstehen sollen, im Falle der Bindung des Carboxyls an 1 dagegen Reten. Es wurde zur Entscheidung Abietinol mit Chromsäure zum Abietinal oxydiert und dessen Semicarbazon durch Erhitzen mit Natriumäthylat zum Kohlenwasserstoff reduziert. Bei der Dehydrierung des letzteren mit Selen nach *Diels* konnte in guter Ausbeute tatsächlich Reten erhalten werden, wodurch bewiesen ist, dass die beschriebene Umwandlung der Abietinsäure über die Formeln III bis V geht.

Um eine vollständige Strukturformel der Abietinsäure aufstellen zu können, wäre noch die Lage der beiden Doppelbindungen zu erörtern. Wir hatten vor einiger Zeit¹⁾ darauf hingewiesen, dass auf Grund der Bildung der Tricarbonsäure $C_{12}H_{18}O_6$ ²⁾ bei der Ozonisation und Permanganatoxydation der Abietinsäure, entweder beide Kohlenstoffdoppelbindungen im Ringe II sitzen müssen, oder dass sich eine davon vielleicht zwischen den Kohlenstoffatomen 14 und 9 befinden könnte. Die Addition von Maleinsäure-anhydrid an Abietinsäure zeigte uns kürzlich³⁾, dass aus sterischen Gründen die Lage 14—9 ausgeschlossen ist, also beide Doppelbindungen — wenigstens bei dem Hauptbestandteil der Abietinsäure, der mit Maleinsäure-anhydrid reagiert — im Ringe II liegen.

Wir hatten schon vor längerer Zeit⁴⁾ eine Beobachtung gemacht, deren weitere Verfolgung geeignet schien zur Aufklärung der Lage der Doppelbindungen. Bei der Ozonisation des Abietinsäure-methylesters und fraktionierten Destillation der vollständig veresterten sauren Spaltprodukte erhielten wir einen Dicarbonester vom Siedepunkt ca. 200° (1 mm), ca. 66% C, 8,7% H und 20% CH_3O . Dieser Ester wurde jetzt jetzt nochmals in grösserer Menge hergestellt, wobei wieder

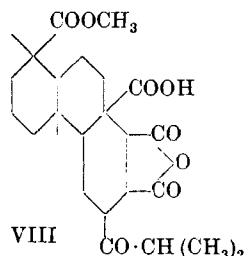
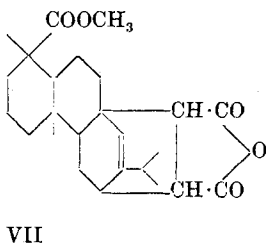
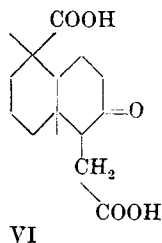
¹⁾ Helv. 14, 546 (1931).

²⁾ Vgl. deren Formel in Helv. 15, 1302 (1932) unter X.

³⁾ Helv. 15, 1289 (1932).

⁴⁾ Helv. 8, 649 (1925).

innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Analysenresultate erhalten wurden. Diese Werte wie auch das bei der Verseifung beobachtete Äquivalentgewicht deuten einwandfrei auf den Diester einer Keto-dicarbonsäure $C_{15}H_{22}O_5$. Dieser Ester reagiert auch mit Hydroxylamin und Semicarbazid, es gelang aber nicht, krystallisierte Produkte zu fassen. Eine solche Bruttoformel ist nur möglich, wenn die Doppelbindungen gemäss der Formel I liegen, wonach sich für die Keto-dicarbonsäure die Formel VI ableitet¹⁾ und für das Additionsprodukt von Maleinsäure-anhydrid an Abietinsäure-methylester Formel VII. Wenn letztere Formel richtig ist, so müsste bei der



Ozonisation die Ketosäure VIII gebildet werden, und eine Verbindung dieser Bruttoformel konnte tatsächlich in gut krystallisierter Form erhalten werden. Mit der weiteren Untersuchung derselben, besonders mit Versuchen zur Überführung in 1-Methyl-6-isobutyl-phenanthren, sind wir noch beschäftigt.

Im Anschluss an obige Ausführungen sei auf eine bemerkenswerte Lactonbildung der Dihydro-abietinsäure hingewiesen. Behandelt man dieselbe mit starken Säuren, so findet Lactonisierung statt durch Addition der Carboxylgruppe an die Doppelbindung. Dieses Lacton ist sehr schwer verseifbar, wobei die erwartete Oxyssäure $C_{20}H_{34}O_3$ gefasst werden konnte. Es ist möglich, dass die Oxygruppe die Stellung 13 einnimmt. Jedenfalls wird die genauere Untersuchung dieses Lactons einen Beitrag über den sterischen Bau der Ringe I und III geben können. Auf Einzelheiten wollen wir erst bei späterer Gelegenheit eingehen.

Da durch obige Ergebnisse die Lage des Carboxyls der Abietinsäure endgültig festgelegt ist, scheint es uns aus prinzipiellen Gründen nötig zu sein, auf gewisse in der Literatur ab und zu geäußerte Vermutungen und angebliche Stützen für die tertiäre Natur dieser Carboxylgruppe einzugehen, die, wie wir zeigen wollen, für eine Entscheidung nicht ausreichend sind, abgesehen davon, dass sie über den Bindungsort keinen Aufschluss geben konnten.

Es handelt sich da in erster Linie um eine Gruppe von Reaktionen der Abietinsäure, die entweder infolge ihres schwierigen Verlaufs

¹⁾ Um diese Schlussfolgerung besser zu stützen, wird die Keto-dicarbonsäure weiter abgebaut.

oder überhaupt auf Grund ihres Stattfindens oder Ausbleibens für die tertiäre Bindung des Carboxyls sprechen sollten. Da gerade in allerletzter Zeit wieder *F. Vocke*¹⁾ sowohl ältere wie von ihm neu vorgeschlagene Argumente dieser Art zusammengestellt hat, ist es angebracht, dieselben der Reihe nach zu durchgehen (1—3).

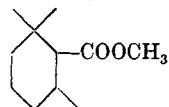
1. *Vocke* wiederholt die schon mehrfach geäußerte Vermutung, dass die Reaktionsträgheit der Carboxylgruppe der Abietinsäure für deren tertiäre Bindung (und nicht sekundäre) spräche. Es wurden aber noch nie ausreichende quantitative Vergleiche zwischen sekundären und tertiären Carbonsäuren in der Literatur als Grundlage solcher Überlegungen herangezogen. Wir haben daher bei einer Reihe von Estern mit tertiären und sekundären Carboxylgruppen die Leichtigkeit der Verseifung mit alkoholischer Lauge untersucht und stellen hier in einer Tabelle die erhaltenen Resultate zusammen.

Bezeichnung der Substanz ²⁾		Konzentration der Lauge in % bei °C	Vorhandene Estergruppen in % der Substanz	Estergruppen verseift, in % der Subst.	Anteil der verseiften Estergruppen in % der Gesamt-estergruppen
Abietinsäure-methylester	{ 1)	6 bei ca.80°	18,6	4,3	23
Abietinsäure-äthylester	{ 2)	1,8 „ „ „	22,1	0	0
	{ 3)	6,2 „ „ „	22,1	4	18
	{ 4)	7,6 „ „ „	22,1	8	36
Dihydro-dextropimarsäure-methyl-ester	{ 5)	1,8 „ „ „	18,6	1,7	9
	{ 6)	7,6 „ „ „	18,6	8	43
Monomethylester der C ₁₁ H ₁₆ O ₆	{ 7)	0,5 „ „ „	22,9	0	0
	{ 8)	6,2 „ „ „	22,9	3,5	15
Trimethylester der C ₁₂ H ₁₈ O ₆	{ 9)	0,5 „ „ „	59,0	54	92
Dihydro-cyclogeraniumsäure-methylester (IX)	{ 10)	18 „ „ „	32,4	0	0
	{ 11)	15 (bei 200°)	32,4	10	32
1, 1, 3, 5-Tetramethyl-cyclohexen-(5)-carbonsäure-methylester-(2)(X)	{ 12)	15 bei ca.80°	—	0	0
1, 1, 5-Trimethyl-cyclohexan-2,3-dicarbonensäure-dimethylester (XI)	{ 13)	0,5 „ „ „	48,7	24	49
	{ 14)	6,5 „ „ „	48,7	26	54
	{ 15)	8,6 (bei 200°)	48,7	48	100

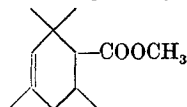
¹⁾ A. 497, 247 (1932).

²⁾ Wegen der Provenienz einzelner Präparate vgl. die Anmerkungen im exp. Teil. Die Numerierung der Versuche ist aus dem exp. Teil übernommen.

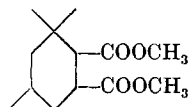
Gerade die letzten drei Beispiele (Formeln IX—XI) (Versuche 10—15) zeigen, dass es sekundär gebundene Estergruppen gibt, die wesentlich schwerer verseifbar sind als die tertiäre Carboxalkylgruppe des Abietinsäure- und Dihydro-dextro-pimarsäureesters, dass also die Reaktionsfähigkeit kein zuverlässiges Mass für die Ermittlung der Lage der Carboxylgruppe sein kann, solange man nicht Kontrollbestimmungen an sehr ähnlich gebauten Verbindungen durchgeführt hat, wobei sicherlich auch die stereochemischen Verhältnisse von ausschlaggebendem Einfluss auf die Reaktionsfähigkeit sein werden. Von besonderer Bedeutung ist das so merkwürdige Verhalten der Tricarbonester der Säuren $C_{11}H_{16}O_6$ (XII) und $C_{12}H_{18}O_6$ (XIV), wovon nur der erstere eine schwer verseifbare Estergruppe aufweist¹⁾. Ganz gleichgültig, ob dies die mittelständige sekundäre oder eine der tertiären Gruppen ist, mahnt dieses Beispiel eindringlich zur Vorsicht vor positiven Schlussfolgerungen aus der Reaktionsfähigkeit.



IX



X



XI

2. In der Tatsache, dass bei der Oxydation des aus Abietinsäure-ester hergestellten Diphenylcarbinols neben unverändertem Material Benzophenon und Benzoesäure gebildet wird, glaubt *Vocke* gleichfalls einen Hinweis auf die tertiäre Bindung der Carboxylgruppe zu sehen. Hier könnte auch wieder höchstens die relative Reaktionsträgheit als Argument in Frage kommen. Man hat aber nicht den geringsten Anhaltspunkt dafür, wie leicht eine solche Oxydation vor sich gehen müsste und ob dabei ein gut charakterisiertes Oxydationsprodukt zu fassen sein muss.

3. Eine weitere Stütze für die tertiäre Bindung des Carboxyls erblickt *Vocke* in der Abspaltung von 60—70% Kohlenoxyd beim Erwärmen der Tetrahydro-abietinsäure mit konz. Schwefelsäure. Dass diese Verallgemeinerung gewisser Beobachtungen von *Bistrzycki*, wovon dieser Autor selbst warnte, nicht zugänglich ist, zeigt unser Befund, wonach z. B. Dihydro-cyclogeraniumsäure als sekundäre Carbonsäure sogar 90% Kohlenoxyd liefert. Das Beispiel der 1 Mol CO abspaltenden Camphersäure, welches *Vocke* angibt, ist insofern für einen Vergleich unbrauchbar, da dabei mit Schwefelsäure zunächst ein Anhydrid gebildet werden kann²⁾.

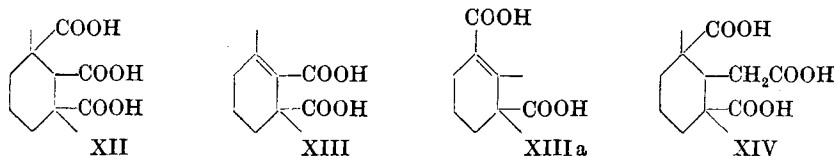
Man sieht also, dass es ausserordentlich gewagt ist, aus dem mehr oder weniger leichten Verlauf einer chemischen Reaktion bei so komplizierten Verbindungen wie der Abietinsäure und den

¹⁾ Vgl. auch *Helv.* 14, 566 (1931).

²⁾ Dies zeigt auch die Beobachtung von *Vocke*, dass die Hexahydro-phtalsäuren 1 Mol CO abspalten, und zwar der grösseren Beständigkeit von deren Anhydriden entsprechend bei höherer Temperatur.

Polyterpenen überhaupt Schlüsse zu ziehen auf die Konstitution, bevor man nicht durch Kontrollversuche an weitgehend ähnlich gebauten Verbindungen bekannten Baus einige Erfahrungen gesammelt hat. Aber auch dann dürften den auf diese Art gewonnenen Resultaten nur vorläufige Bedeutung zukommen.

Vocke hatte daher sicher recht, wenn er seine an sich richtige Vermutung, dass die Bindung des Carboxyls am Kohlenstoff 1 der Abietinsäure die wahrscheinlichste ist, mit „allem Vorbehalt“ ausgesprochen hat. Er suchte daher noch nach einer anderen Stütze und stellte dazu das Bromanhydrid der Säure $C_{11}H_{16}O_6$ (XII mit Br am sekundären Carboxyl) her, woraus durch Erwärmen mit Lauge Bromwasserstoff abgespalten wurde. *Vocke* versucht durch Oxydation der dabei entstandenen ungesättigten Dicarbonsäure, für die er Formel XIII annimmt, Aufschluss über die Konstitution von XII zu erhalten, möglichst unabhängig von unserem durch Dehydrierung mit Selen¹⁾ (Bildung von m-Xylol) erzielten Resultat. Abgesehen davon, dass die schliesslich nachgewiesene α -Methyl-glutarsäure, wie *Vocke* selbst hervorhebt, auch bei Stellung 4 des Carboxyls der Abietinsäure entstehen könnte, muss die Benützung der ungesättigten Säure für eine zuverlässige Konstitutionsaufklärung entschieden abgelehnt werden, da bei deren Entstehung eine Pinakolinumlagerung stattfinden kann, nachdem an den dem Brom direkt benachbarten Kohlenstoffatomen der bromierten Säure XII kein Wasserstoff vorhanden ist. Es kommt daher für die aus XII entstandene ungesättigte Säure auch Formel XIIIa in Betracht, und umgekehrt lässt sich XIII auch aus einer 1,2-Dimethyl-tricarbonsäure ableiten.



In diesem Zusammenhange mutet es doppelt merkwürdig an, wenn *Vocke* die Möglichkeit bespricht, dass bei der Dehydrierung von XII oder der Abietinsäure mit Schwefel bzw. Selen Methylgruppen wandern könnten, und als Beispiel die bei der erschöpfenden Bromierung des Jonens von *Baeyer* und *Villiger* beobachtete Wanderung eines tertiär gebundenen Methyls erwähnt, wo wir doch gerade bei der Dehydrierung des Jonens mit Schwefel Abspaltung des gleichen Methyls festgestellt hatten²⁾. Es sei betont, dass man bisher bei einer Dehydrierung mit Selen oder Schwefel noch nie die Wanderung einer Methylgruppe beobachtet hat. In allen Fällen wurden Methylgruppen, die den Übergang in den aromatischen Zustand hinderten, einfach abgespalten.

¹⁾ Helv. 14, 545 (1931).

²⁾ Helv. 10, 915 (1927).

Die Bromverbindung der Tricarbonsäure $C_{11}H_{16}O_6$ könnte nur dann ein Interesse für die Konstitutionsaufklärung der Abietinsäure finden, wenn es gelänge, das Brom durch Hydroxyl zu ersetzen und dann in nicht saurer Lösung zu oxydieren, wobei nach der Formel XII unter Abspaltung der beiden tertiären Carboxyle 1,3-Dimethylcyclohexanon-(2) zu erwarten wäre. Es ist uns nicht möglich gewesen, diesen Ersatz des Broms durchzuführen, da mit Alkali schon in der Kälte Bromwasserstoffabspaltung unter Bildung der Säure XIII bzw. XIIIa stattfindet.

Experimenteller Teil¹⁾.

Oxydation des Abietinols zum Abietinal (H. Waldmann).

10 g Abietinol²⁾ wurden mit einer Lösung von 8 g Kaliumbichromat und 7 g konz. Schwefelsäure in 40 cm³ Wasser bei etwa 34—40° versetzt, wobei das Abietinol sofort in eine dunkelbraune, dünnflüssige und klebrige Masse überging. Beim Erhitzen auf 65° trat heftige Reaktion ein, so dass gut gekühlt werden musste. Nachdem die Chromsäure verbraucht war, wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit Sodalösung gewaschen und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels nahm man den Rückstand in Methylalkohol auf und versetzte ihn mit methylalkoholischer Semicarbazidacetatlösung. Es scheidet sich bald reichlich Semicarbazon in fester Form ab, das nach zweitägigem Stehen abfiltriert und nacheinander aus Methyl-, Äthylalkohol und Benzol umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 215°. Die Ausbeute an rohem trockenem Semicarbazon betrug 50% und die an reinstem Produkt etwa 30%.

2,570 mg Subst. gaben 0,293 cm³ N₂ (20°, 725 mm)
C₂₁H₃₃ON₃ Ber. N 12,25 Gef. N 12,67%

Oxydationsversuche, die in Eisessiglösung ohne Schwefelsäure durchgeführt wurden, ergaben kein krystallisiertes Semicarbazon. Es wird dabei die Substanz wohl in anderer Richtung oxydiert, da auch Abietinsäure selbst in Eisessiglösung von Chromsäure rasch angegriffen wird.

Reduktion des Abietinal-semicarbazons zum Methyl-abieten. (H. Waldmann.)

2 g des Semicarbazons wurden mit einer Lösung von 2 g Natrium in 25 cm³ absolutem Alkohol im Bombenrohr 10 Stunden auf 210 bis 220° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser versetzt, den Alkohol dampfte man am Wasserbade ab und zog den Rückstand mit Äther aus. Nach der Destillation über Natrium erhielt man

¹⁾ Die Mitarbeiter sind bei den einzelnen Kapiteln angegeben.

²⁾ Helv. 5, 581 (1922).

so aus 11,8 g Semicarbazon 7,5 g Kohlenwasserstoff mit folgenden Daten:

Sdp. 135—138° (0,15 mm), $d_4^{24} = 0,9734$, $n_D^{24} = 1,5313$, M_D Ber. für $C_{20}H_{32}$ $\frac{1}{2}$
 $= 87,03$, Gef. $= 86,58$, $EM_D = -0,45$

2,500 mg Subst. gaben 8,06 mg CO_2 und 2,685 mg H_2O

$C_{20}H_{32}$ Ber. C 88,15 H 11,85%
 Gef. „ 87,93 „ 12,02%

Dehydrierung des Methyl-abietens zu Reten (H. Waldmann).

7,2 g Methyl-abieten wurden in zwei Portionen mit je 8 g Selen zwei Tage auf 300—330° erhitzt. Beim Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu einer hellbraunen Krystallmasse, die durch wiederholtes Auskochen mit Äther isoliert wurde. Nach zweimaligem Destillieren über Natrium erhielt man 5,0 g eines vollständig krystallisierten Produkts, das über das Pikrat gereinigt wurde. Der aus dem Pikrat regenerierte Kohlenwasserstoff wurde einigemal aus Alkohol umkrystallisiert, wonach er bei 98° schmolz und mit Reten keine Schmelzpunktsdepression zeigte.

$C_{18}H_{18}$ Ber. C 92,25 H 7,75 Gef. C 92,48 H 7,42%

Der Schmelzpunkt des Pikrats lag bei 124°, der des Chinons bei 197° und der des Chinoxalins bei 164°. Die Mischproben mit den bei der gleichen Temperatur schmelzenden Retenderivaten¹⁾ zeigten keine Depression.

Wir machten dabei die Beobachtung, dass sich das Reten-styphnat bei wiederholtem Umkrystallisieren unter Abscheidung des Kohlenwasserstoffs zersetzte.

Zur Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an Abietinsäure und deren Methylester (Paul J. Meyer).

Gemäss unserer früheren Mitteilung²⁾ erhält man sowohl aus Abietinsäure, die durch Erhitzen von Kolophonium mit Eisessig gewonnen war, wie auch aus dem Kolophonium selbst das gleiche Additionsprodukt mit Maleinsäure-anhydrid. Für die präparative Herstellung geht man zweckmässigerweise direkt von Kolophonium aus, da die Ausbeute (auf Kolophonium berechnet) die gleiche ist, wie wenn man die reine Abietinsäure verwendet. So erhielt man z. B. aus 27,5 g Maleinsäure-anhydrid und 79 g Methylester, der aus Kolophonium und Dimethylsulfat hergestellt war, 34 g fast reines, oberhalb 210° schmelzendes Anlagerungsprodukt, während aus 160 g Methylester, der ausgehend von aus Kolophonium durch Erhitzen mit Eisessig gewonnener Abietinsäure (Schmelzpunkt etwa 163°) hergestellt war, 74 g des oberhalb 210° schmelzenden Anlagerungsproduktes erhalten wurden. Neben diesem krystallisierten Anlagerungsprodukt sind in den Mutterlaugen noch flüssige Gemische

¹⁾ Vgl. die Tabelle Helv. 6, 691 (1923).

²⁾ Helv. 15, 1289 (1932).

enthalten, die beim Verseifen mit alkoholischer Lauge ein festes Produkt liefern, das sich durch Umkrystallisieren nicht gut reinigen liess.

Am besten ist die Ausbeute ausgehend von Abietinsäure. Beim Erhitzen von 80 g der Säure vom Smp. 163°, gewonnen aus Kolo-phonium mittels Eisessig, mit 30 g Maleinsäure-anhydrid erstarrt das ganze Gemisch nach einer halben Stunde. Nach 6-stündigem Erhitzen wurde durch Kochen in Eisessig gelöst. Beim Erkalten scheiden sich 75 g fast reinen Anlagerungsprodukts ab.

Ozonisation des Anlagerungsprodukts von Abietinsäure-methylester und Maleinsäure-anhydrid (Paul J. Meyer).

10 g der Verbindung wurden in 100 cm³ reinem Chloroform 14 Stunden ozonisiert. Nach dem Versetzen mit Wasser kochte man 2 Stunden am Rückfluss, destillierte dann das Chloroform ab und erhitzte weiter 4 Stunden am kochenden Wasserbade. Nach dem Erkalten wird das halbfeste Produkt abgenutscht und mit Benzol ausgekocht. Man erhielt so 4 g des schwer löslichen ziemlich reinen schon bei 265° schmelzenden Spaltprodukts als weisses Krystallpulver. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig steigt der Schmelzpunkt auf 277—278°.

3,155 mg Subst. gaben 7,465 mg CO₂ und 2,14 mg H₂O
 $C_{25}H_{34}O_8$ Ber. C 64,88 H 7,44%
 Gef. „ 64,53 „ 7,59%

Umsetzungen des Bromanhydrids der Säure $C_{11}H_{16}O_6$ (M. W. Goldberg).

Die Herstellung entsprach den Angaben von Vocke. Das mit Benzol gewaschene Rohprodukt schmolz bei 210°.

Umsetzung mit kalter Natronlauge. 0,10 g des Bromanhydrids wurden mit 4 cm³ 2-n. Natronlauge 96 Stunden stehen gelassen, dann mit Salzsäure angesäuert und das abgeschiedene Produkt nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vakuum zuerst aus einem Essigester-Benzingemisch und dann aus Essigester umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 176—177° (unter Gasentwicklung). Die Schmelze bleibt farblos. Die Substanz ist bromfrei und fluoresziert im ultravioletten Licht einheitlich stark violett.

$C_{10}H_{14}O_4$ Ber. C 60,6 H 7,1 Gef. C 60,3 H 7,3%

Beim Umsetzen des Bromanhydrids mit Silberacetat in Eisessiglösung bei Zimmertemperatur sowie beim Erwärmen am Wasserbad konnte nur in Spuren bromfreies Material in krystallisiertem Zustand erhalten werden.

Bromierung der Säure $C_{12}H_{18}O_6$ (C. F. Seidel).

Die Resultate waren die gleichen, wenn man wie Vocke bei der Bromierung der Säure $C_{11}H_{16}O_6$ verfuhr oder aber nach fol-

gender Vorschrift arbeitete. 1,2 g Säure wurden mit 3,5 g Phosphor-pentachlorid in einem offenen Einschmelzrohr am Wasserbade erhitzt. Nach Beendigung der Umsetzung setzte man in einem Kügelchen 0,9 g Brom zu. Nachdem das Rohr zugeschmolzen war, zertrümmerte man das Kügelchen und erhitzte das Gemisch auf 105° unter starker Belichtung. Nach der Entfärbung wurde der Rohrinhalt mit Wasser erwärmt und die abgeschiedene Substanz in Äther aufgenommen. Die Hauptmenge der Substanz ist bromhaltig und konnte nicht in gut krystallisierter Form erhalten werden. Nur eine geringe Menge krystallisiert aus einem Benzol-Acetongemisch und schmilzt bei 267—268°. Beim erschöpfenden Extrahieren der wässrigen Lösung konnte noch eine geringe Menge dieser Substanz gewonnen werden.

4,799 mg Subst. gaben 9,830 mg CO₂ und 2,82 mg H₂O
6,669 mg Subst. verbrauchten bei 0° 2,533 cm³ 0,02-n. Natronlauge

C₁₂H₁₆O₈ Ber. C 56,3 H 6,2% Äquiv.-Gew. (zweibasisch) 128
Gef. „ 55,98 „ 6,58% „ „ 131,6

Die Lactongruppe lässt sich mit 0,02-n. Natronlauge in der Hitze nicht aufspalten.

Über ein Lacton aus Dihydro-abietinsäure (H. W. Huyser).

Es wurde früher¹⁾ bei der Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig auf das Gemisch von Dihydro-abietinsäuren ein schwer-lösliches bei 130—131° schmelzendes Produkt erhalten, das auf Grund der Analyse als eine isomere „Dihydro-abietinsäure“ betrachtet wurde. Eine nähere Untersuchung ergab jetzt, dass da ein Lacton vorliegt. Man erhält dieses Produkt bei der energischen Behandlung eines beliebigen Gemisches von Dihydro-abietinsäuren mit einer starken Säure, wie Salzsäure oder Schwefelsäure. Die Verbindung reagiert nicht mit Diazomethan, gibt mit Tetranitromethan keine Färbung und wird beim Kochen mit alkoholischer Lauge nicht verändert. Erst bei 48-stündigem Erhitzen mit 10-proz. alkoholischer Natronlauge im geschlossenen Rohr auf 150° trat Aufspaltung ein. Die nach dem Verdampfen des Alkohols und Ansäuern erhaltene Säure schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 162—163°. Die erstarrte Schmelze zeigt den Smp. 130 bis 131°, es ist also anscheinend wieder Lactonbildung eingetreten. Der Analyse nach liegt eine Oxyssäure vor.

4,893 mg Subst. gaben 13,350 mg CO₂ und 4,74 mg H₂O
4,978 mg Subst. gaben 13,605 mg CO₂ und 4,86 mg H₂O

C₂₀H₃₄O₃ Ber. C 74,5 H 10,6%
Gef. „ 74,46; 74,57 „ 10,85; 10,93%

¹⁾ Helv. 5, 333 (1922). Eine krystallographische Untersuchung ist von E. Widmer in der Z. Kryst. 61, 553 (1925) beschrieben, unter der Bezeichnung „Dihydro-abietinsäure Smp. 130—131°“.

Ozonisation von Abietinsäure-methylester (H. Waldmann).

Das Ausgangsmaterial zu den Ozonisationsversuchen war Abietinsäure-methylester vom Sdp. 168—172° (0,5 mm), gewonnen aus mit Eisessig isomerisierter Abietinsäure.

170 g Ester wurden in Portionen von 50—60 g in je 300 cm³ Kohlenstofftetrachlorid unter Eiskühlung je 60 Stunden lang mit Ozon aus 4 *Berthelot*-Röhren behandelt. Die mit festem Ozonid durchsetzte Lösung wurde mit Wasser mehrere Stunden gekocht, worauf man das Kohlenstofftetrachlorid abdestillierte. In den wässrigen Anteilen entstand mit p-Nitro-phenylhydrazin eine rot-braune Fällung, die sich aber nicht krystallisieren liess.

Die in Äther aufgenommenen Ozonisationsprodukte wurden mit Lauge in saure (= 110 g) und neutrale Bestandteile (= 22 g) zerlegt.

Von den ersteren blieben nach mehrfach wiederholter Veresterung mit Dimethylsulfat 13 g unverestert. Von dem Estergemisch liessen sich 55 g destillieren und als Destillationsrückstand blieben ca. 40 g zurück. Die destillierbaren Anteile wurden in folgende Fraktionen zerlegt (0,4 mm):

1) 175—185°, 20 g; 2) 185—200°, 28 g; 3) 200—230°, 5 g

Die beiden Hauptfraktionen wurden weiter zur Analyse destilliert und dann drei Anteile (a—c) genauer untersucht:

a) Sdp. 180° (0,2 mm)

3,572 mg Subst. gaben 8,61 mg CO₂ und 2,66 mg H₂O

5,647 mg Subst. gaben 8,737 mg AgJ (Mikro-*Zeisel*)

13,194 mg Subst. verbrauchten bei 15-stündigem Kochen mit 0,3-n.

Natronlauge 0,868 cm³ 0,1-n. Lauge

C₁₇H₂₆O₅ Ber. C 65,8 H 8,4 CH₃O 20,0% Äquiv.-Gew. 155

Gef. „ 65,74 „ 8,33 „ 20,4% „ „ 152

Es konnte aus dieser Fraktion nur ein amorphes Oxim und Semicarbazon erhalten werden.

Bei zwei höher siedenden Fraktionen war der C-Gehalt zwar etwas zu tief, aber die anderen Analysendaten stimmten noch mit obiger Formel befriedigend überein:

b) Sdp. 196—198° (0,4 mm)

Gef. C 64,6 H 8,5 CH₃O 20,2% Äquiv.-Gew. 165

$d_4^{24} = 1,1313$, $n_D^{22} = 1,4944$, M_D Ber. für C₁₇H₂₆O₅ = 79,63, Gef. = 79,77

c) Sdp. 198—200° (0,4 mm)

Gef. C 64,1 H 8,3 CH₃O 21,0% Äquiv.-Gew. 157.

(Verseifungen H. Hösli).

Substanz		Alkohol. Lauge		Dauer Stund.	Ver- braucht cm ³ 0,1-n. Lauge
Bezeichnung	mg	Faktor	cm ³		
Abietinsäure- methylester { 1)	32,71	1,05-n.	1,63	15	0,237
Abietinsäure-äthyl- ester ³⁾ {	28,86	0,46-n.	1,50 ¹⁾	3	0
	26,22	1,05-n.	1,63	15	0,143
	27,47	1,30-n.	1,56	14	0,300
Dihydro-dextro- pimarsäure- methylester {	41,61	0,46-n.	1,58 ¹⁾	3	0,119
	40,38	1,30-n.	1,64	14	0,550
Monomethylester der C ₁₁ H ₁₈ O ₆ ⁴⁾ {	14,30	0,075-n.	1,63 ¹⁾	14	1,106
	35,27	1,05-n.	1,63	15	2,938
Trimethylester der C ₁₂ H ₁₈ O ₆ ⁵⁾ { 9)	13,11	0,075-n.	1,63 ¹⁾	14	1,007
Dihydro-cyclo- geraniumsäure- methylester (IX) ⁶⁾ {	194,7	3,37-n.	10,0	6	0
	40,64	2,50-n.	1,63	3 ²⁾	0,707
1,1,3,5-Tetramethyl- cyclohexen-(5)- carbonsäure-mc- thylester-(2) (X) ⁷⁾ { 12)	200,0	3,37-n.	10,0	6	0
1,1,5-Trimethyl- cyclohexan-2,3-di- carbonsäure-di- methylester (XI) ⁸⁾ {	22,75	0,075-n.	1,63	14	0,922
	35,99	1,10-n.	1,63	15	1,628
	21,48	1,45-n.	1,60	5 ²⁾	1,759

Anmerkungen zur Tabelle:

¹⁾ Bei diesen vier Versuchen wurde Äthylalkohol und bei den anderen Methylalkohol genommen.

²⁾ Bei diesen zwei Versuchen wurde im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt und bei allen anderen am Rückfluss gekocht.

³⁾ Benützt wurde das bei 66—67° schmelzende Präparat, Helv. 15, 1293 (1932), das beim Behandeln mit Maleinsäure-anhydrid unverändert blieb.

⁴⁾ Gewonnen durch partielle Verseifung des Trimethylesters, Helv. 14, 556 (1931).

⁵⁾ Helv. 14, 565 (1931).

⁶⁾ Durch katalytische Hydrierung von Cyclo-geraniumsäure gewonnene Dihydro-säure vom Smp. 73—75° wurde über das Silbersalz mit Methyljodid verestert. Siedepunkt des Methylesters 85° (12 mm).

⁷⁾ Hergestellt nach der Methode von Diels und Alder durch 36-stündiges Erhitzen von 2,4-Dimethyl-pentadien und Crotonsäure auf 160—180°, Abpressen der bei 140—150° (12 mm) siedenden Anteile des Reaktionsgemisches und Umkrystallisieren aus wässrigem Methylalkohol. Das bei 80—85° schmelzende Produkt wurde über das Silbersalz verestert. Sdp. 95° (12 mm).

⁸⁾ Hergestellt nach der Methode von Diels und Alder durch Erhitzen von 2,4-Dimethyl-pentadien und Maleinsäure-anhydrid. Veresterung des Umsetzungsproduktes und nachfolgende katalytische Hydrierung. Vgl. eine spätere Mitteilung.

Erhitzen von Dihydro-cyclo-geraniumsäure mit konz. Schwefelsäure (H. Hösli).

16,2 mg der bei 73—75° schmelzenden Säure wurden mit 1 cm³ konz. Schwefelsäure im Kohlendioxydstrome auf 70—90° erhitzt. Nach 3 Stunden war die Gasentwicklung beendet. Es wurden 2,02 cm³ Gas erhalten, die 0,9 Mol entsprechen und auf Grund des Verbrennens mit rein blauer Flamme sowie Reduktion von Jodpentoxyd als Kohlen-monoxyd erkannt wurden.

Die Mikroanalysen wurden in unserer mikrochemischen Abteilung (Leitung Dr. M. Furter) ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule Zürich.

Zur Kenntnis des antiskorbutischen Vitamins (Vitamin C).

Vorläufige Mitteilung

von P. Karrer, H. Salomon, K. Schöpp und R. Morf.

(4. XI. 32.)

Aus Nebennieren wurde vor einigen Jahren von *Szent-Györgyi*¹⁾ eine krystallisierte Substanz isoliert, welche auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung C₆H₈O₆ vorläufig als eine Hexuronsäure angesprochen worden ist. Später²⁾ hat *Szent-Györgyi* die wichtige Entdeckung gemacht, dass die Verbindung im Tierversuche Skorbut zu heilen vermag und in ihr daher sehr wahrscheinlich der antiskorbutische Faktor (Vitamin C) vorliegt.

E. L. Hirst und *R. J. W. Reynolds*³⁾ bestätigten kürzlich an mehrfach umkrystallisiertem Material die chemische Zusammensetzung der Verbindung. Sie fanden sie frei von Stickstoff und Methoxyl und optisch aktiv ($[\alpha]_D^{20} = +23^\circ \longrightarrow 31^\circ$ in Wasser). Ferner bestätigten sie, dass es sich um eine monobasische Verbindung handelt, da sie zur Neutralisation 1 Mol Natriumhydroxyd erfordert. Bei der Oxydation mit Luftsauerstoff in Gegenwart einer Spur von Kupfer schien eine zweite Carboxylgruppe eingeführt zu werden. Ferner stellten die Autoren fest, dass bei der Einwirkung von p-Bromphenylhydrazin auf das Bariumsalz der genannten Verbindung ein p-Bromphenylosazon in mikrokristallinem Zustand entsteht, welchem die Bruttoformel C₁₈H₁₈O₅N₄Br₂ zugeschrieben wird. Endlich haben *R. W. Herbert* und *E. L. Hirst*⁴⁾ das Absorptionsspektrum der sog. Hexuronsäure genau ausgemessen.

¹⁾ Nature, May 28 (1927); Biochem. J. 22, 1387 (1928).

²⁾ Nature, April 16, 576 (1932).

³⁾ Nature, April 16, 577 (1932).

⁴⁾ Nature, August 6, 205 (1932).

Erhitzen von Dihydro-cyclo-geraniumsäure mit konz. Schwefelsäure (H. Hösli).

16,2 mg der bei 73—75° schmelzenden Säure wurden mit 1 cm³ konz. Schwefelsäure im Kohlendioxydstrome auf 70—90° erhitzt. Nach 3 Stunden war die Gasentwicklung beendet. Es wurden 2,02 cm³ Gas erhalten, die 0,9 Mol entsprechen und auf Grund des Verbrennens mit rein blauer Flamme sowie Reduktion von Jodpentoxyd als Kohlen-monoxyd erkannt wurden.

Die Mikroanalysen wurden in unserer mikrochemischen Abteilung (Leitung Dr. M. Furter) ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule Zürich.

Zur Kenntnis des antiskorbutischen Vitamins (Vitamin C).

Vorläufige Mitteilung

von P. Karrer, H. Salomon, K. Schöpp und R. Morf.

(4. XI. 32.)

Aus Nebennieren wurde vor einigen Jahren von *Szent-Györgyi*¹⁾ eine krystallisierte Substanz isoliert, welche auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung C₆H₈O₆ vorläufig als eine Hexuronsäure angesprochen worden ist. Später²⁾ hat *Szent-Györgyi* die wichtige Entdeckung gemacht, dass die Verbindung im Tierversuche Skorbut zu heilen vermag und in ihr daher sehr wahrscheinlich der antiskorbutische Faktor (Vitamin C) vorliegt.

E. L. Hirst und *R. J. W. Reynolds*³⁾ bestätigten kürzlich an mehrfach umkrystallisiertem Material die chemische Zusammensetzung der Verbindung. Sie fanden sie frei von Stickstoff und Methoxyl und optisch aktiv ($[\alpha]_D^{20} = +23^\circ \longrightarrow 31^\circ$ in Wasser). Ferner bestätigten sie, dass es sich um eine monobasische Verbindung handelt, da sie zur Neutralisation 1 Mol Natriumhydroxyd erfordert. Bei der Oxydation mit Luftsauerstoff in Gegenwart einer Spur von Kupfer schien eine zweite Carboxylgruppe eingeführt zu werden. Ferner stellten die Autoren fest, dass bei der Einwirkung von p-Bromphenylhydrazin auf das Bariumsalz der genannten Verbindung ein p-Bromphenylosazon in mikrokristallinem Zustand entsteht, welchem die Bruttoformel C₁₈H₁₈O₅N₄Br₂ zugeschrieben wird. Endlich haben *R. W. Herbert* und *E. L. Hirst*⁴⁾ das Absorptionsspektrum der sog. Hexuronsäure genau ausgemessen.

¹⁾ Nature, May 28 (1927); Biochem. J. 22, 1387 (1928).

²⁾ Nature, April 16, 576 (1932).

³⁾ Nature, April 16, 577 (1932).

⁴⁾ Nature, August 6, 205 (1932).

Im Einverständnis mit Herrn Prof. *Szent-Györgyi* haben wir uns neuerdings mit der chemischen Konstitution dieses antiskorbischen Faktors befasst; der eine von uns (*P. K.*) möchte Herrn Kollegen *Szent-Györgyi* für die freundlichen Ratschläge und für die viele Hilfe bei der Darstellung der Substanz auch an dieser Stelle den herzlichsten Dank aussprechen.

Das sehr häufig aus Methanol umkrystallisierte Vitamin-C-Präparat besass in Übereinstimmung mit *Szent-Györgyi* und mit *Hirst* die Zusammensetzung $C_6H_8O_6$, und zwar sowohl nach dem Trocknen im Vakuum bei Zimmertemperatur wie nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 80° .

Die Substanz bildet ein Natriumsalz $NaC_6H_7O_6$. Dieses krystallisiert aus verdünntem Alkohol wasserfrei in prachtvollen Säulen. Es entsteht, wie aus der Formel hervorgeht, aus dem Vitamin C durch Austausch eines H-Atoms gegen das Metall, ohne dass Wasser angelagert wird. Daraus ergibt sich, dass Vitamin C, entgegen der bisherigen Annahme, kein Lacton, sondern eine freie Säure $C_5H_7O_4COOH$ ist, wofür übrigens auch die stark saure Reaktion der Verbindung in Wasser spricht. Eine direkte Folgerung dieser Tatsache ist die, dass im Vitamin C eines der restlichen 5 C-Atome keinen Sauerstoff tragen kann.

Ein weiterer für die Konstitutionsaufklärung der Verbindung wichtiger Punkt war die Beobachtung, dass Vitamin C eine Kohlenstoffdoppelbindung enthält, denn seine alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Tetranitromethan tief gelb. In Übereinstimmung damit lässt sich die Substanz katalytisch reduzieren. Ferner addiert sie bereits in saurer Lösung glatt 1 Mol Jod.

Bei der *Zerewitinoff*-Bestimmung wurden 4 aktive Wasserstoffatome gefunden; Vitamin C enthält daher ausser der Carboxylgruppe 3 alkoholische bzw. enolische Hydroxyle. Ferner können in der Substanz 2 Carbonylgruppen nachgewiesen werden; bei der Einwirkung von p-Nitrophenylhydrazin-chlorhydrat bildet sich nämlich bereits in der Kälte ein rotes Di-p-nitrophenylhydrazon. Um ein Osazon kann es sich hier nicht handeln, da die Substanz schon bei Zimmertemperatur in wenigen Stunden entsteht.

Diazomethan führt Vitamin C in ein Dimethylderivat über; die eine Methylgruppe lässt sich alkalisch wieder verseifen und ist daher esterartig gebunden ($\dots COOCH_3$), die andere ist gegen Alkali stabil, gehört also einer Enol-Äthergruppe an. Die Weitermethylierung von Dimethyl-Vitamin-C mit Dimethylsulfat und Alkali ergibt ein Tetramethylderivat.

Der Enolcharakter der Verbindung wird auch durch die intensiv rotviolette Eisen(III)chloridreaktion bewiesen, welche zu beobachten ist, wenn man Vitamin-C-Natrium in Wasser löst

und Eisen(III)chlorid hinzusetzt. Die Verbindung verhält sich also auch in dieser Beziehung wie Acetessigester oder Acetyl-acetaldehyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{OH}$. Mit Diazoniumsalzen in bicarbonatalkalischer Lösung kuppelt sie zu gelben bis gelbbraunen Azofarbstoffen.

Bei der Oxydation des Vitamins C mit Kupferacetat in der Kälte entsteht ein Dehydrovitamin-C, welches *Fehling'sche* Lösung noch reduziert und nach Ausfällung des Cu^{++} -Ions mit Salicylaldehydoxim in festem Zustand isoliert worden ist. Durch Schwefelwasserstoff kann es in Vitamin C zurückverwandelt werden; es stellt also ein reversibles Oxydationsprodukt dar.

In saurer Lösung verbraucht Vitamin C nach *Szent-Györgyi* 2 Atome Jod; in alkalischem Medium nimmt es dagegen 4 Atome auf. Dabei bildet sich ein *Fehling'sche* Lösung nicht mehr reduzierendes Oxydationsprodukt.

Eine von *Szent-Györgyi* (private Mitteilung) dargestellte Monoacetonverbindung des Vitamins C lässt sich als einbasische Säure scharf titrieren und gibt mit Diazomethan einen prachtvoll kristallisierten Methyl-Vitamin-methylester $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6(\text{CH}_3)_2$; somit liegen in der Acetonverbindung die Carboxyl- und die Enolgruppen noch frei vor und die Bindung des Acetonrestes muss durch 2 alkoholische OH-Gruppen erfolgen, die in 1,2- oder 1,3-Stellung stehen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Die Zusammensetzung des Chlorophylls.

3. Mitteilung über Chlorophyll ¹⁾

von Arthur Stoll und Erwin Wiedemann.

(30. XII. 32.)

R. Willstätter und Mitarbeiter²⁾ haben vor etwa 20 Jahren auf Grund sorgfältig durchgearbeiteter Elementaranalysen Bruttoformeln für die beiden Chlorophyll-Komponenten und ihre nächsten Abkömmlinge aufgestellt, nach denen die phasepositiven Derivate der a-Reihe fünf, die der b-Reihe sechs Sauerstoff-Atome besitzen.

Die schon damals als „leichtest zugängliche und schönste Ausgangsmaterialien für künftige Untersuchungen“³⁾ bezeichneten

¹⁾ 1. und 2. Mitteilung: *Helv.* **15**, 1128 und 1280 (1932).

²⁾ Vgl. besonders *A.* **382**, 129 (1911); **387**, 317 (1912).

³⁾ Chlorophyllbuch S. 282.

und Eisen(III)chlorid hinzusetzt. Die Verbindung verhält sich also auch in dieser Beziehung wie Acetessigester oder Acetyl-acetaldehyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{OH}$. Mit Diazoniumsalzen in bicarbonatalkalischer Lösung kuppelt sie zu gelben bis gelbbraunen Azofarbstoffen.

Bei der Oxydation des Vitamins C mit Kupferacetat in der Kälte entsteht ein Dehydrovitamin-C, welches *Fehling'sche* Lösung noch reduziert und nach Ausfällung des Cu^{++} -Ions mit Salicylaldehydoxim in festem Zustand isoliert worden ist. Durch Schwefelwasserstoff kann es in Vitamin C zurückverwandelt werden; es stellt also ein reversibles Oxydationsprodukt dar.

In saurer Lösung verbraucht Vitamin C nach *Szent-Györgyi* 2 Atome Jod; in alkalischem Medium nimmt es dagegen 4 Atome auf. Dabei bildet sich ein *Fehling'sche* Lösung nicht mehr reduzierendes Oxydationsprodukt.

Eine von *Szent-Györgyi* (private Mitteilung) dargestellte Monoacetonverbindung des Vitamins C lässt sich als einbasische Säure scharf titrieren und gibt mit Diazomethan einen prachtvoll kristallisierten Methyl-Vitamin-methylester $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6(\text{CH}_3)_2$; somit liegen in der Acetonverbindung die Carboxyl- und die Enolgruppen noch frei vor und die Bindung des Acetonrestes muss durch 2 alkoholische OH-Gruppen erfolgen, die in 1,2- oder 1,3-Stellung stehen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Die Zusammensetzung des Chlorophylls.

3. Mitteilung über Chlorophyll ¹⁾

von Arthur Stoll und Erwin Wiedemann.

(30. XII. 32.)

R. Willstätter und Mitarbeiter²⁾ haben vor etwa 20 Jahren auf Grund sorgfältig durchgearbeiteter Elementaranalysen Bruttoformeln für die beiden Chlorophyll-Komponenten und ihre nächsten Abkömmlinge aufgestellt, nach denen die phasepositiven Derivate der a-Reihe fünf, die der b-Reihe sechs Sauerstoff-Atome besitzen.

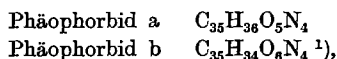
Die schon damals als „leichtest zugängliche und schönste Ausgangsmaterialien für künftige Untersuchungen“³⁾ bezeichneten

¹⁾ 1. und 2. Mitteilung: *Helv.* **15**, 1128 und 1280 (1932).

²⁾ Vgl. besonders *A.* **382**, 129 (1911); **387**, 317 (1912).

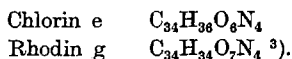
³⁾ Chlorophyllbuch S. 282.

und seither in der Tat wichtig gewordenen Phäophorbide zeigten die Zusammensetzung:



wobei um H_2 reichere Formulierungen nicht ausgeschlossen waren²⁾.

Für die durch intensive alkalische Verseifung aus den Phäophorbiden gewonnenen Tricarbonensäuren waren folgende Formeln gegeben worden:



H. Fischer und seine Mitarbeiter⁴⁾, sowie *J. B. Conant* und dessen Schüler⁵⁾ konnten, als sie vor mehreren Jahren ihre Untersuchungen über Chlorophyll begannen, die *Willstätter*'schen Bruttoformeln nicht bestätigen. Sie haben die Chlorophylle und ihre nächsten Abkömmlinge, wie auch Chlorin e und Rhodin g, um je ein Sauerstoffatom reicher geschrieben und waren daher bis in die allerletzte Zeit hinein genötigt, dieses Sauerstoffatom natürlich auch bei der Aufstellung von Konstitutionsformeln unterzubringen, was zu mannigfaltigen Formulierungen führte, die mit den experimentell ermittelten Eigenschaften der Substanzen nicht in genügende Übereinstimmung zu bringen waren.

Wir haben vor einiger Zeit, ursprünglich zu rein technischen Zwecken, unsere Untersuchungen über Chlorophyll wieder aufgenommen und sind alsbald auf Widersprüche mit den von *J. B. Conant*⁶⁾ und von *H. Fischer*⁷⁾ publizierten Formeln gestossen. Um präparativ weiter zu kommen, sahen wir uns genötigt, die Chlorophylle und ihre nächsten Abkömmlinge einer nochmaligen genauen analytischen Bearbeitung zu unterziehen.

Ein Mehr an Sauerstoff in den Formeln von *J. B. Conant* und *H. Fischer* konnte bedingt sein

1. durch die schon von *R. Willstätter* und *A. Stoll*⁸⁾ beobachtete Hygroskopizität mancher Chlorophyllderivate und

2. durch die von *C. Steele*⁹⁾ nachgewiesene Sauerstoffaufnahme bei Allomerisationsreaktionen.

Die sowohl von *J. B. Conant*¹⁰⁾ und *H. Fischer*¹¹⁾ als auch von uns¹²⁾ beobachtete Allomerisation durch einfache Dehydrierung ohne

¹⁾ Chlorophyllbuch S. 285. ²⁾ A. 387, 317 (1912).

³⁾ Chlorophyllbuch S. 297.

⁴⁾ Vgl. A. 474, 69 (1929) bis 498, 228 (1932).

⁵⁾ Am. Soc. 53, 2382 (1931) bis Am. Soc. 53, 4436 (1931).

⁶⁾ Am. Soc. 53, 2382, 4436 (1931).

⁷⁾ A. 490, 38 (1931); A. 498, 228 (1932).

⁸⁾ A. 387, 317 (1912). ⁹⁾ Am. Soc. 53, 3171 (1931).

¹⁰⁾ Am. Soc. 53, 1615 (1931). ¹¹⁾ A. 495, 1 (1932).

¹²⁾ Helv. 15, 1128 (1932).

Sauerstoffaufnahme verändert dagegen den Sauerstoffgehalt so wenig, dass dies elementaranalytisch nicht feststellbar ist; so allomerisierte Chlorophyll und Phäophorbide liefern bei intensiver alkalischer Verseifung noch die „normalen“ Abbauprodukte¹⁾, Chlorin e und Rhodin g.

Voraussetzung für die analytische Untersuchung war die Herstellung reiner und einheitlicher Präparate. An Hand des Chlorophyllbuches stellten wir neuerdings aus selbst gesammelten, sorgsam getrockneten und gemahlenen Brennesselblättern die Phäophytine, Phäophorbide und Methylphäophorbide dar, wobei wir die besondere Vorsicht walten liessen, jeden einzelnen Versuch innerhalb eines Arbeitstages zu Ende zu führen. Zur Kontrolle bereiteten wir einige Male auch aus alkoholischen und acetonischen Blattextrakten direkt die Phäophorbide und erhielten so Präparate, die mit den aus reinem Phäophytin gewonnenen in jeder Hinsicht übereinstimmten. Andererseits beobachteten wir, dass fast alle Chlorophyllpräparate bei längerem Behandeln mit Lösungsmitteln Veränderungen erleiden, die äusserlich nur durch eine Schwächung der braunen Phase zu erkennen sind. Wir müssen deshalb die „Verbesserungen“ der Darstellung der Phäophorbide, wie sie von *H. Fischer* und Mitarbeitern²⁾ gelegentlich angegeben wurden, gegenüber den älteren Methoden³⁾ eher für unerwünschte Rückschritte halten. Im experimentellen Teil sind einige Ergänzungen zu den Vorschriften des Chlorophyllbuches angegeben, die die Darstellung unserer reinsten Präparate beschreiben.

Unsere Präparate geben die gleiche, schöne braune Phase, wie frisch bereitete Blattextrakte; bei ihrer Darstellung war Allomerisation durch Dehydrierung oder gar unter Sauerstoffaufnahme ausgeschlossen. Zu hohe Sauerstoffwerte bei der Analyse konnten deshalb nur von gebundenem Wasser herrühren. Wir beobachteten, dass auch die von uns in höchster Reinheit dargestellten Derivate Chlorin e, Rhodin g, und besonders Phäophorbid a, hygroskopisch sind, während Phäophorbid b und die beiden Methylphäophorbide nach ihrer Trocknung im Vakuum, wieder an die Luft gebracht, kein Wasser anziehen.

Die Analysenmethode hatte der Hygroskopizität der Präparate Rechnung zu tragen und wurde daher so ausgeführt, dass die für eine Bestimmung abgewogene Menge vorgetrockneter Substanz unter Vermeidung späteren Zutritts von feuchter Luft nachgetrocknet wurde. Das Schiffchen, das die Substanz enthält, wird gemeinsam mit einem verschliessbaren Schweinchen getrocknet und gewogen.

¹⁾ *A. Stoll* und *E. Wiedemann*, *Naturwiss.* **20**, 628 (1932).

²⁾ *A.* **490**, 5 (1931), *A.* **498**, 228 (1932).

³⁾ Chlorophyllbuch S. 274.

Auf diese Weise ist die Zeit zwischen dem Öffnen des Exsikkators und dem Verschliessen des Schweinchens auf ein Minimum herabgesetzt und die Wiederaufnahme von Feuchtigkeit auch bei äusserst hygroskopischen Substanzen auf ein meistens nicht mehr störendes Mindestmass reduziert. Die Trocknung erfolgt sehr schonend; sie wurde bei 25° im Hochvakuum in dem im experimentellen Teil abgebildeten Exsikkator¹⁾ bis zur Gewichtskonstanz durchgeführt. Wir haben uns jeweils davon überzeugt, dass die zur Analyse gelangten Präparate in keiner Weise durch die Behandlung verändert worden waren. Unter diesen Umständen sind selbstverständlich die Analysen mit dem höchsten Kohlenstoffgehalt und daher der niedrigsten Sauerstoffzahl in der Bruttoformel die wahrscheinlichsten. Für die Beweiskraft der hier publizierten Analysen ist von Bedeutung, dass wir alle mit den hier beschriebenen Präparaten ausgeführten und ohne Störung verlaufenen Bestimmungen ohne Auswahl bekannt geben. Das Funktionieren der Apparatur wurde durch eine Anzahl von Testanalysen mit einfacheren Verbindungen fortlaufend kontrolliert, wobei nur drei infolge äusserer Umstände missratene Analysen ausgeschieden werden mussten. Die Einzelheiten unserer Arbeitsweise sind im experimentellen Teil beschrieben.

Die wichtigsten Ergebnisse der analytischen Untersuchung wurden bei Anlass des 60. Geburtstages von *R. Willstätter* im Jubiläumsheft der „Naturwissenschaften“²⁾ mitgeteilt. Es wurde einwandfrei festgestellt, dass die von *R. Willstätter* und seinen Schülern vor 20 Jahren gegebenen Bruttoformeln richtig waren.

H. Fischer und seine Mitarbeiter hatten auf Grund eingehender synthetischer Untersuchungen die Konstitution des Phylloerythrins bereits ermittelt und auch eine Konstitutionsformel für Phäoporphyrin a_5 mitgeteilt³⁾, die den bekannten Tatsachen gerecht wurde. Der Aufbau des Porphinkerns in den Porphyrinen und die Stellung der carboxyltragenden Seitenketten in Chlorophyll *a* und Chlorin *e* waren durch *H. Fischer's* Untersuchungen so gut wie sichergestellt. Eine grosse Unsicherheit herrschte hingegen bezüglich der für Chlorophyll und auch die Phäophorbide charakteristischen hochempfindlichen Atomgruppierungen, die die braune Phase bedingen und die bei der Allomerisation äusserst leicht verschiedenartigen Veränderungen anheim fallen. *C. Steele*⁴⁾ hatte gezeigt, dass bei diesen Vorgängen Sauerstoff aufgenommen werden kann, und *H. Fischer, Filser* und *Plötz*⁵⁾ waren im Zusammenhang damit zur Ansicht gelangt, „dass bereits Phäophytin und Phäophorbid und Methylphäophorbid keine völlig reinen chemischen Individuen sind.“

¹⁾ S. 201. ²⁾ Naturwiss. **20**, 628 (1932).

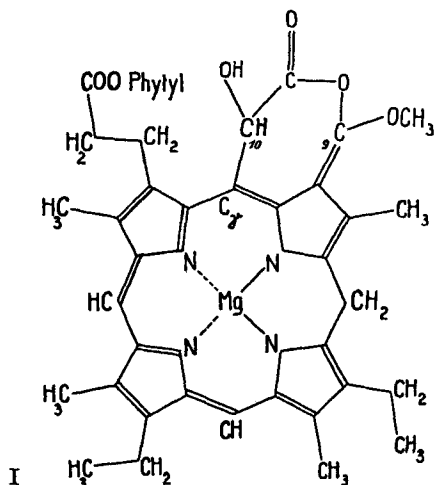
³⁾ A. **485**, 9 (1931).

⁴⁾ Am. Soc. **53**, 3171 (1931).

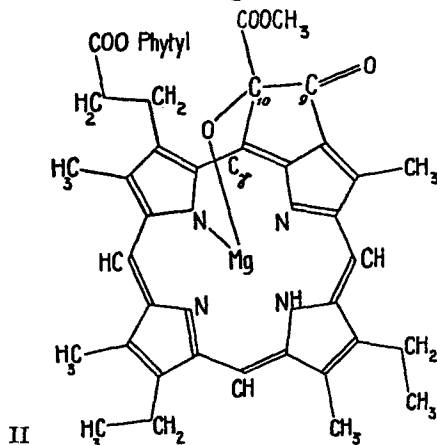
⁵⁾ A. **495**, 9 (1932).

Das Zuviel von einem Atom Sauerstoff in den Formeln von *J. B. Conant* und *H. Fischer* erschwerte die Aufstellung richtiger oder doch plausibler Konstitutionsformeln ausserordentlich. Dies kommt schon darin zum Ausdruck, dass die Formeln für Chlorophyll a und für Chlorophyll b dieser Autoren weitgehend differieren. Wir geben im folgenden die Chlorophyllformeln, wie sie seit 1931 von den verschiedenen Autoren aufgestellt wurden, chronologisch wieder.

Für *Chlorophyll a* gaben *J. B. Conant*, *Dietz*, *Bailey* und *Kamerling* folgende Formel¹⁾:



H. Fischer, *Süs* und *Klebs* stellten dieser eine Anzahl Formulierungen entgegen²⁾, die sich hauptsächlich durch die Art der Brückenbindungen zwischen den Pyrrolkernen voneinander unterscheiden, für die $-\text{CH}_2-$, $=\text{CH}-$ und $=\text{C}=-$ vorgeschlagen werden. Die letztere Schreibweise führte ferner zur Annahme einer β -ständigen Methylen-Gruppe. Eine dieser Formulierungen ist in Formel II wiedergegeben:

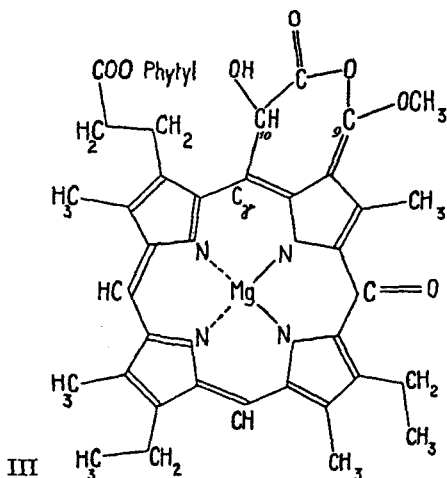


¹⁾ Am. Soc. 53, 2382 (1931).

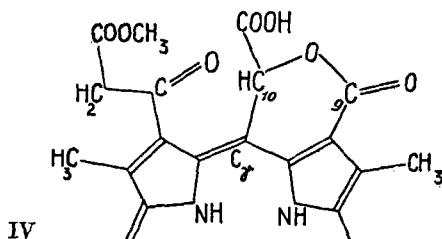
²⁾ A. 490, 39 (1931).

Die Konstitution der Seitenketten um C₇ wird in dieser Arbeit und auch bei der Besprechung von Chlorin e (Carboxyl-, Propion- säure- und Glykolsäurerest¹⁾) für bewiesen erachtet, während die Bindungsart des Magnesiums und der Oxydationsgrad des Porphin- systems²⁾ noch als hypothetisch bezeichnet werden.

Chlorophyll b wurde von *J. B. Conant, Dietz* und *Werner* wie nachstehend geschrieben³⁾,



während *H. Fischer, Broich, Breitner* und *Nüssler*⁴⁾ Phäophorbid b folgendermassen formulierten:



Allen diesen Formelbildern liegen Zusammensetzungen mit 6 Sauerstoffatomen für Chlorophyll a und 7 solchen für Chlorophyll b zugrunde. Sie zeigen die Auffassung von der Struktur der Chlorophylle im Zeitpunkt, als wir durch neue analytische Untersuchungen die alten *Willstätter*'schen Bruttoformeln mit O₅ für die a-Reihe und O₆ für die b-Reihe bestätigen konnten. Unsere analytischen Befunde gaben uns Veranlassung, die Strukturverhältnisse der Chlorophylle einer neuen Betrachtung zu unterziehen.

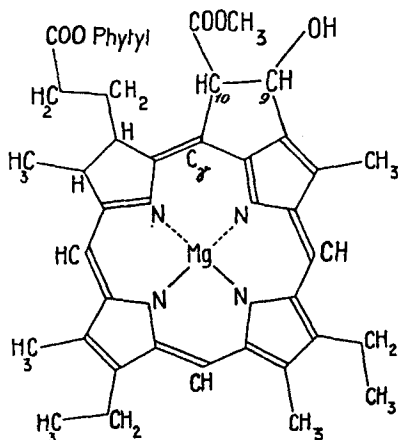
¹⁾ A. 494, 78 (1932).

²⁾ Vgl. auch A. 498, 194 (1932).

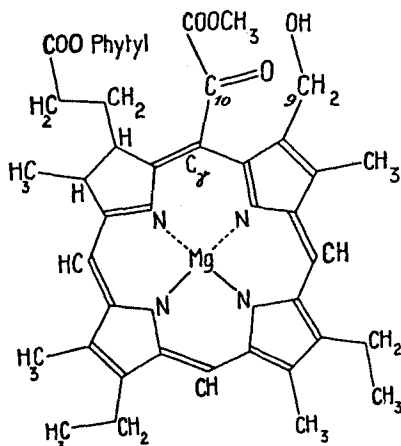
³⁾ Am. Soc. 53, 4436 (1931).

⁴⁾ A. 498, 237 (1932).

Unter Berücksichtigung der von *H. Fischer* und Mitarbeitern ermittelten¹⁾ Konstitution von Phylloerythrin und der damit wahrscheinlich gewordenen Formel des Phäoporphyrins a_5 ²⁾ und weiter aufbauend auf dem Studium über den Mechanismus der braunen Phase der Chlorophylle konnten wir für Chlorophyll a und Chlorophyll b Konstitutionsformeln aufstellen, die sowohl den leicht eintretenden Veränderungen an den hochempfindlichen Atomgruppierungen um C_9 und C_{10} , als auch der besonderen Struktur des Kerns voll Rechnung tragen³⁾:



V
Chlorophyll a



VI
Chlorophyll b

Diese Konstitutionsformeln sind seither durch zahlreiche Reaktionen gestützt worden, die grösstenteils in vorläufigen Mitteilungen bereits veröffentlicht⁴⁾ wurden. Wir greifen die wichtigeren neuen Beobachtungen und die daraus gezogenen Schlüsse kurz zusammenfassend heraus.

1) Beide Phäophorbide, a und b, geben in wenigen Sekunden in der Kälte quantitativ Benzoylverbindungen. Dieses Verhalten beweist die Gegenwart alkoholischer Hydroxyle (an C_9).

2) Phäophorbid b und die durch intensive alkalische Verseifung daraus gebildete Tricarbonsäure Rhodin g bilden leicht kristallisierte

¹⁾ A. 485, 6 (1931). ²⁾ A. 485, 9 (1931).

³⁾ Naturwiss. 20, 706, 791 (1932) und Helv. 15, 1128, 1280 (1932). In unseren beiden ersten Mitteilungen (Naturwiss. 20, 706 und Helv. 15, 1128) haben wir die Kernstruktur von Chlorophyll a, anders als bei Chlorophyll b, mit Unterbrechung der Konjugation der Doppelbindungen bei C_7 und dem gegenüberliegenden C-Atom geschrieben. Seit der folgenden Mitteilung (Naturwiss. 20, 791) schreiben wir auf Grund unserer Versuchsergebnisse bei der katalytischen Hydrierung und ihrem bei a und bei b gleichartigen Verlauf die beiden Porphinkerne gleich und mit steter Konjugation der Doppelbindungen.

⁴⁾ Naturw. 20, 706, 791 (1932) und Helv. 15, 1128, 1280 (1932); ferner Naturwiss. 20, 889 (1932).

Oxime; es ist damit ein für alle eigentlichen Glieder der b-Reihe charakteristisches primär vorhandenes Carbonyl bewiesen (C_{10}).

3) Durch die uns gelungenen Übergänge von der b- in die a-Reihe des Chlorophylls (Phäophorbid b \rightarrow Protophäoporphyrin b (I) \rightarrow Rhodinothylchlorophyll a_7 = Phäoporphyrin a_7 ; ferner Phäophorbid b \rightarrow Anhydrophäophorbid b \rightarrow Phäophorbid a) ist C_{10} als Ort dieses Carbonyls wahrscheinlich geworden.

4) Phäophorbid a und die daraus gewonnene Tricarbonsäure Chlorin e geben keine Oxime, ihnen fehlt das Carbonyl.

5) Die Protophäoporphyrine a und b, die wie die Phäophorbide phasenpositiv sind, geben ebenfalls Benzoylderivate; also enthalten sie ebenfalls die alkoholischen Hydroxyle.

6) Die Benzoylverbindungen, bei denen die Hydroxyle blockiert sind, geben, unter nur allmählicher Verseifung der Benzoyl-ester, eine länger dauernde Phase. Dies beweist, dass die Hydroxyle eine ausschlaggebende Rolle bei der Phase spielen; erst wenn sie frei sind, kann die Phase ablaufen.

7) Dehydrierung mit Jod (Allomerisation) bewirkt, dass die Phasenprobe negativ wird. Das hydroxyltragende Kohlenstoffatom (C_9) wird zu einem Carbonyl dehydriert; denn die allomerisierten Phäophorbide der a-Reihe und die allomerisierten Protophäoporphyrine, die Phäoporphyrine a_5 und b, bilden in der Kälte quantitativ Oxime. Damit ist auch in ihnen ein Carbonyl, das aber sekundär entstanden ist, bewiesen.

8) Diese durch Allomerisation entstandenen Carbonyle sind bei den einzelnen Verbindungen verschieden. Im allomerisierten Phäophorbid a und im Phäoporphyrin a_5 sind durch Dehydrierung sekundärer Alkohole Ringketone entstanden, die nicht ohne weiteres reduziert werden können.

9) Hingegen lässt sich das entsprechende Carbonyl des allomerisierten Phäophorbids b durch verschiedene Reduktionsmittel leicht reduzieren, wie durch die Wiedergewinnung der roten Phase gezeigt wird. Daraus folgt die Annahme einer Aldehydgruppe und des Fehlens des isocyclischen Fünfrings im allomerisierten Phäophorbid b.

10) Das Allomerisationsprodukt von Protophäoporphyrin b ist schwer reduzierbar. Auch der Spektralbefund und die durch Oximbildung gesicherte Ketogruppe (Ort C_9) lassen auf sekundär eingetretenen Ringschluss schließen.

11) Protophäoporphyrin a, aber auch Protophäoporphyrin b, enthalten kein Carbonyl, da bei ihrer Darstellung Allomerisation vermieden und die Ketogruppe der b-Reihe mit Eisessig-Jodwasserstoff reduziert wird. Die durch Allomerisation gebildete Ketogruppe der Phäoporphyrine am Ort C_9 bleibt unter gleichen Reduktionsbedingungen erhalten.

12) Chlorophylle und Phäophorbide addieren leicht katalytisch erregten Wasserstoff in erster Stufe unter Erhaltung und gleichartiger Verschiebung der Absorptionsbanden in beiden Reihen; die stete Konjugation der Doppelbindungen im Porphinkern bleibt also unberührt. Die Hydro-phäophorbide geben die Reaktionen ihrer Ausgangsstoffe unter Beibehaltung dieser spektroskopischen Verschiebung. Aus Hydro-phäophorbid a entsteht Hydro-chlorin e, genau wie aus Phäophorbid a Chlorin e gebildet wird. Da die Phäophorbide a und b sich bei der katalytischen Hydrierung gleich verhalten, ist in den Chlorophyllen a und b die Kernstruktur die gleiche.

13) Weitergehende Hydrierung von Phäophorbid a hebt die für Farbe und Spektrum erforderliche Konjugation der Doppelbindungen auf, und die Reoxydation des so gebildeten Perhydro-phäophorbids a an Luft führt unter Abstossung von Wasserstoff und Rückbildung von konjugierten Doppelbindungen zur Bildung von Protophäoporphyrin a.

14) Wird das Carbonyl der Komponente b verändert (Einwirkung von *Grignard's* Reagens, Ketonreagentien), so verschwindet mit ihm das charakteristische b-Spektrum; infolge der gleichen Kernstruktur von a und b treten bei dieser Umwandlung von $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{10} \end{array}$ Spektren der a-Reihe des Chlorophylls auf.

15) Der in 3) erwähnte glatte Übergang von Phäophorbid b in Phäophorbid a und damit indirekt von Chlorophyll b in Chlorophyll a ist ein weiterer Beweis für die gleiche Oxydationsstufe des Porphinkerns beider Reihen.

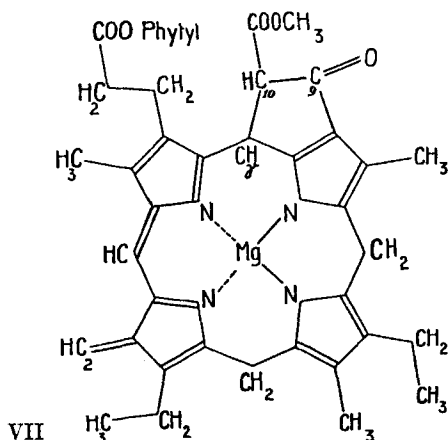
Alle diese Beobachtungen finden in unseren Formeln V und VI ihre restlose Deutung, und es sind uns bisher noch keine Reaktionen, auch keine exakten Beobachtungen der Literatur, begegnet, die sich mit diesen Konstitutionsformeln der Chlorophylle a und b nicht erklären liessen.

H. Fischer hat inzwischen die alten *Willstätter's*chen und von uns neu bewiesenen Bruttoformeln mit O_5 für die Komponente a und mit O_6 für die Komponente b des Chlorophylls und ihrer Derivate angenommen. Die von *H. Fischer* und *Siebel*¹⁾ infolgedessen aufgestellte Konstitutionsformel VII für Chlorophyll a, in welcher die Methylengruppen zwischen den Pyrrolkernen die Erklärung für das Chlorinspektrum geben sollen²⁾, trägt der Forderung nach steter Konjugation der Doppelbindungen, die zur Erklärung der Farbe wesentlich ist, nicht Rechnung und widerspricht dem Auftreten einer gleich intensiv gefärbten Hydrostufe bei der katalytischen Hydrierung der Phäophorbide³⁾.

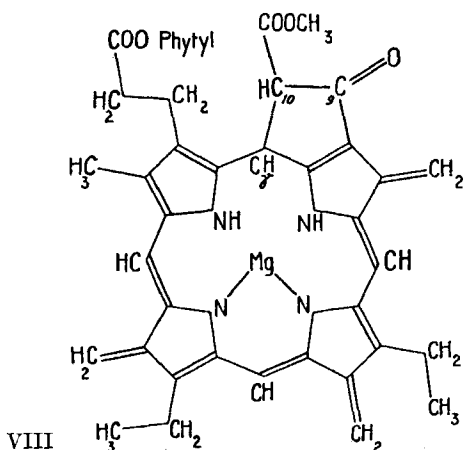
¹⁾ A. 499, 94 (1932).

²⁾ A. 498, 91 (1932).

³⁾ Naturwiss. 20, 791 (1932).



H. Fischer und Riedmair¹⁾ haben denn auch neuerdings diese Formulierung im Sinne einer, allerdings nicht durchgehenden Konjugation der Doppelbindungen in die folgende abgeändert:



Diese Formel VIII nimmt für das Chlorophyll a den Hydrierungsgrad der Porphyrine an. Dies steht im Gegensatz zu der früheren Beobachtung, dass zwischen den grünen Körpern und den Porphyrinen eine Differenz im Wasserstoffgehalt besteht, wie durch die Darstellung synthetischer Chlorine durch Reduktion von Porphyrinen²⁾ und Conant's Vergleich der Feinstruktur der Spektren³⁾ belegt wird. Die Fischer'sche Formel VIII zeigt ferner 3 β -ständige Methylengruppen. Für eine solche Annahme besteht keine Veranlassung durch entsprechende experimentelle Befunde. Die Farb-

¹⁾ A. 499, 291 (1932).

²⁾ H. Fischer und Helberger, A. 471, 285 (1929).

³⁾ J. B. Conant und Kumerling, Am. Soc. 53, 3522 (1931).

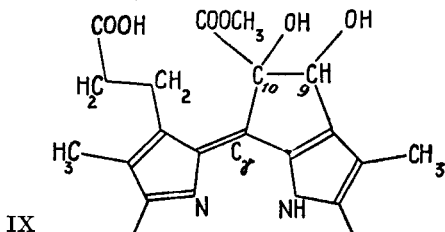
natur der Chlorophylle wird durch stete Konjugation der Doppelbindungen im Porphinkern gut und hinreichend erklärt.

H. Fischer deutet unsere Darstellung von Benzoylverbindungen der phasepositiven Chlorophyllderivate durch eine Keto-Enol-Tautomerie seiner Carbonylgruppe C_9 ; die Allomerisation sollte dann in der Bildung einer Äthylenlücke zwischen C_{10} und C_7 bestehen. Gegen diese Annahme spricht das Experiment, das keine Bildung von Ketonderivaten der primären Abkömmlinge von Chlorophyll a unter milden Bedingungen zeigt¹⁾ und die sehr geringe spektrale Veränderung bei der Allomerisation. Von dem Hinzukommen einer Doppelbindung am Porphinringkohlenstoffatom C_7 wäre eine wesentliche Änderung der Farbe, etwa im Ausmass der bei der Phasenprobe beobachteten²⁾, zu erwarten.

Ein weiteres Charakteristikum der *Fischer'schen* Formel VIII sind die NH-Gruppen der nicht durch Magnesium substituierten Pyrrolkerne, die zur Erklärung der zwei aktiven Wasserstoffe bei der Analyse nach *Zerewitinoff* herangezogen werden³⁾. Unsere Formel V für Chlorophyll a wird diesem analytischen Befund ebenfalls gerecht, da die Hydroxylgruppe an C_9 ein aktives Wasserstoffatom zeigt, und da das zweite von der halben Molekel Wasser stammen dürfte, die in dem zur Analyse verwendeten Methylchlorophyllid gebunden ist.

Auch bezüglich wesentlicher Einzelheiten der Struktur von Chlorophyll b haben sich *H. Fischer* und *Riedmair*⁴⁾ nun enger unserer Formel angeschlossen, indem sie 6 Sauerstoffatome für Chlorophyll b und den analogen Bau der beiden Reihen a und b anerkennen. Eine Meinungsdivergenz besteht bezüglich der Carbonylgruppe, die sich nach *H. Fischer* und *Riedmair* am wahrscheinlichsten in der Propionsäureseitenkette befindet. In unserer Formel VI ist das Carbonyl am Ort C_{10} . Diese Annahme wird ausser durch Punkte 2) und 3) S. 189 und 190 neuerdings gestützt durch die Auffindung eines zweiten Protophäoporphyrins b, dessen wesentliche Eigenschaften im folgenden noch kurz beschrieben werden.

Wir haben früher Protophäoporphyrin b (I) durch folgendes Formelbild interpretiert⁵⁾,



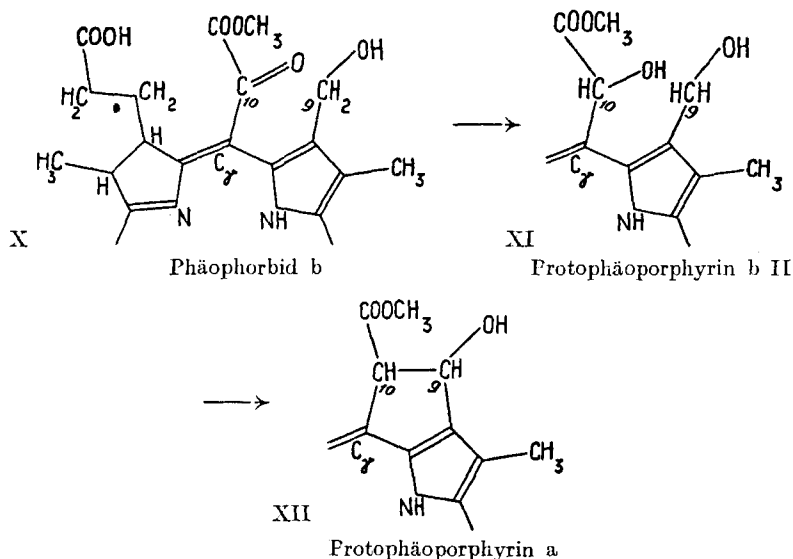
¹⁾ *H. Fischer, Süss und Klebs, A. 490, 42 (1931).*

²⁾ *R. Kuhn, Drumm, Hoffer und Möller, B. 65, 1785 (1932).*

³⁾ *H. Fischer und Rothemund, B. 64, 201 (1931).*

⁴⁾ *A. 499, 291 (1932).* ⁵⁾ *Helv. 15, 1282 (1932).*

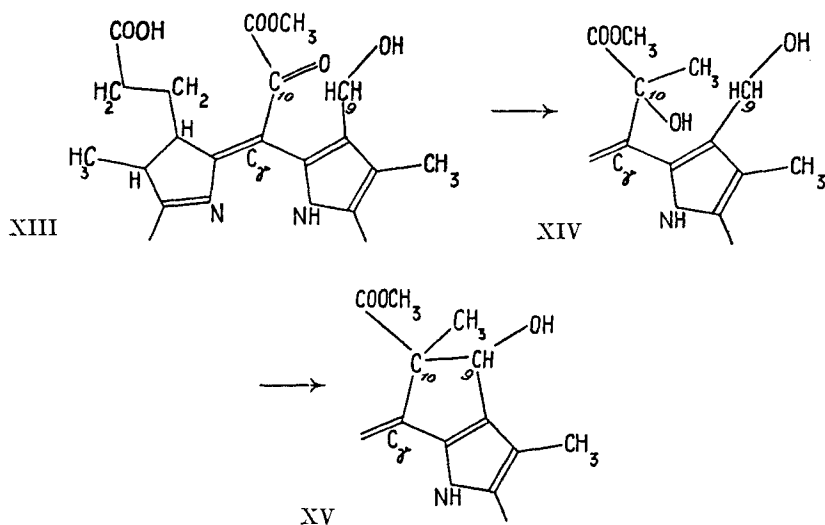
das den Eigenschaften dieses phasepositiven Porphyrins voll Rechnung zu tragen vermag. Neulich erhielten wir nun gemeinsam mit *C. J. E. Zumbach* durch geringfügige Modifikation des Darstellungsverfahrens schöne Krystallisationen eines zweiten Protophäoporphyrins b II, in einer Ausbeute von über 20%, bezogen auf das eingesetzte Phäophorbid b. Dieses neue Porphyrin lässt schon auf Grund seines Spektralbefundes das Fehlen eines isocyclischen Seitenringes erkennen und zeigt eine orangegelbe Phase, die nach grün übergeht. Die Oximierung in der Kälte gelingt nicht. Kocht man jedoch die Pyridinlösung des Porphyrins einige Zeit mit Hydroxylamin, so entsteht unter Ringschluss und Verlust der Phase, also unter Bildung der Ketogruppe, das Oxim des Phäoporphyrins a₅. Weiterhin entsteht aus Protophäoporphyrin b II mit *Grignard's* Reagens in geeigneter Konzentration glatt und ohne Nebenprodukte Protophäoporphyrin a, mit positiver, gelber Phase und allen von uns früher¹⁾ mitgeteilten Eigenschaften. Die Spektren und Salzsäurezahlen sind identisch und der Mischschmelzpunkt mit Protophäoporphyrin a aus Phäophorbid a ergibt keine Depression. Da *Grignard's* Reagens Carbinolgruppen nicht reduziert, kann nur Ringschluss unter Wasseraustritt erfolgt sein.



Dieser Übergang von Phäophorbid b in Protophäoporphyrin a bildet eine starke Stütze für den Ort des Carbonyls (C₁₀) im Chlorophyll b im Sinne unserer Formulierung und gleichzeitig eine neue Brücke von der b- in die a-Reihe des Chlorophylls unter Erhaltung der für die Phase charakteristischen Atomgruppierung.

¹⁾ Naturwiss. **20**, 106 (1932) und Helv. **15**, 1282 (1932).

Wir haben früher¹⁾ die Reaktion des für die b-Reihe charakteristischen Carbonyls an C₁₀ mit *Grignard's* Reagens als Umwandlung dieses Carbonyls in eine tertiäre Alkoholgruppe interpretiert. Dieses Schema bedarf einer Erweiterung für die Phäophorbide der b-Reihe:



Da sich unter dem Einfluss von *Grignard's* Reagens der Ringschluss zur a-Reihe offenbar sehr leicht vollzieht²⁾, muss z. B. aus Phäophorbid b (XIII) mit Methylmagnesiumbromid 10-Methyl-phäophorbid a (XV) gebildet werden. Dieses haben wir in krystallisiertem Zustand isolieren können und wir werden bei nächster Gelegenheit auch die analytischen Daten mitteilen. Jedenfalls schliesst auch diese Reaktionsfolge eine Doppelbindung von C₇ nach C₁₀ aus³⁾.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Abhandlung umfasst vorwiegend analytische Untersuchungen und wir werden die mehr präparativen Versuche über die Umwandlungen und Eigenschaften der Chlorophylle und Phäophorbide sowie der Protophäoporphyrine zusammen mit den analytischen Belegen in weiteren Abhandlungen nach und nach folgen lassen. Die Formeln mit O₅ für die Abkömmlinge der a-Reihe haben neuerdings eine Bestätigung gefunden durch die Analyse eines Zwischenprodukts beim Übergang von Phäophorbid b in Phäophorbid a⁴⁾, die wir im Anhang zum experimentellen Teil wiedergeben.

¹⁾ Naturwiss. **20**, 706 (1932).

²⁾ Vgl. A. **498**, 240 (1932).

³⁾ Vgl. hierzu H. Fischer und Siebel, A. **499**, 93 (1932).

⁴⁾ Naturwiss. **20**, 889 (1932).

Experimenteller Teil.

1. Darstellung der für die Untersuchung verwendeten Präparate.

Darstellung von Phäophytin a + b aus Blattmehl: Wir arbeiteten nach dem im Chlorophyllbuch¹⁾ beschriebenen Nutschenverfahren. Zuerst wurden 500 g Blattmehl auf einer 24 cm-Nutsche mit ca. 1 Liter 90-proz. Alkohol extrahiert und der Blattfarbstoff im Extrakt sofort mit 40 cm³ Alkohol, dem 10 cm³ konz. Salzsäure zugesetzt waren, zersetzt und gefällt. Nach einer Stunde konnte das Phäophytin auf ein Hartfilter abgesaugt werden. Es wurde mit 90-proz. Alkohol nachgewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 3 g. Das Präparat war aschefrei und gab die gleiche, schöne Phase wie frischer Blattextrakt.

Nach diesem Vorversuch wurden grössere Chargen Blattmehl auf einigen 50 cm-Nutschen verarbeitet. Je 5 kg Blattmehl ergaben rund 30 g Phäophytin. Ein Unterschied im Reinheitsgrad gegenüber dem Vorversuch war nicht feststellbar. Präparat I.

Mit einer späteren Lieferung von Brennesselblättern wurde genau gleich verfahren. Unterschiede in der Qualität des Phäophytins waren nicht feststellbar. Bei der Gewinnung dieses Präparates wurde in einigen Versuchen eine Spur Oxalsäure zu dem für die Extraktion bestimmten 90-proz. Alkohol zugesetzt. Präparat II.

Bei der Darstellung des Phäophytins wurden die einzelnen Chargen stets innerhalb weniger Stunden ganz aufgearbeitet.

Darstellung von Methylphäophorbid a + b aus Phäophytin a + b: Wir arbeiteten im Gegensatz zu den Angaben des Chlorophyllbuches ganz in der Kälte. Phäophytin a + b wurde in Portionen zu je 1 g mit 150 cm³ absolutem Methylalkohol übergossen. In die eisgekühlte Mischung wurde unter Feuchtigkeitsausschluss trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, wobei das Phäophytin langsam in Lösung ging. Nach etwa einstündigem Stehen in der Kälte war die Umesterung quantitativ geworden, kenntlich an der Basizitätsprobe mit 22-proz. Salzsäure, die alle Substanz aus Äther in die Säure gehen liess. Das Reaktionsgemisch wurde in viel Äther eingetragen und die Salzsäure mit Wasser herausgewaschen. Nach einmaliger Fraktionierung mit 22-proz. Salzsäure krystallisierte das Gemisch der beiden Methylphäophorbide beim Erkalten der ätherischen Lösung in schönen, prismatischen Blättchen erschöpfend aus. Das Präparat gab die gleiche, schöne Phase wie frischer Blattextrakt, die Ausbeute betrug etwa 90%. Die Umesterung des Phäophytins gelingt also auch in der Kälte.

Darstellung von Phäophytin a und Phäophytin b: Wir haben zu wiederholten Malen das Verfahren des Chlorophyllbuches²⁾

¹⁾ S. 258.

²⁾ S. 274.

nachgearbeitet, ohne irgendwelche Modifikationen des Verfahrens vorzunehmen. Es gelang die Trennung des Phäophytins in seine beiden Komponenten stets ohne Schwierigkeit. Die Ausbeute betrug stets mehr als 80%.

Darstellung von Methylphäophorbid a und Methylphäophorbid b aus den Phäophytinkomponenten a und b: Es wurde das Verfahren der Umesterung in der Kälte, wie wir es vorstehend beschrieben haben, auch auf die Komponenten des Phäophytins angewendet, und wir erhielten so die prächtig krystallisierten Methylphäophorbide a und b. Hierbei erforderte die Komponente b ungefähr die dreifache Menge salzsäuregesättigten Methylalkohols zur Lösung. Die Ausbeute war stets fast quantitativ.

Darstellung von Phäophorbid a und Phäophorbid b aus Phäophytin a + b: Wir haben das Verfahren des Chlorophyllbuches¹⁾ ohne Modifikationen benützt, nur achteten wir sorgsam auf quantitative Beseitigung des Phytols und führten daher das Phäophorbid b zuletzt nochmals in Salzsäure und dann in frischen Äther über. So erhielten wir bis auf hellgefärbte Mutterlaugen erschöpfende Krystallisationen der beiden freien Phäophorbide. Je 5 g Phäophytin wurden innerhalb 7—8 Stunden aufgearbeitet. Die schönen Krystallisationen zeigten eine tadellose Phasenprobe und stimmten auch in allen andern Eigenschaften mit den von *R. Willstätter* und *A. Stoll*²⁾ beschriebenen überein. Die aus Phäophytin I und Phäophytin II erhaltenen Phäophorbide a und b waren unter sich identisch.

Darstellung von Phäophorbid a und Phäophorbid b direkt aus Blattmehl: Diese gelingt unter Umgehung der Isolierung des Phäophytins und liefert in einfachen Arbeitsgängen innerhalb weniger Stunden die schön krystallisierten Phäophorbide a und b. Wir haben beispielsweise 500 g Blattmehl auf einer 24 cm-Nutsche mit insgesamt 1,5 Liter 80-proz. Aceton erschöpfend extrahiert. Der Extrakt wurde sofort auf zwei 4-l-Scheidetrichter verteilt und mit ein wenig wässriger Oxalsäurelösung versetzt. Der Farbumschlag, unter dem sich die Lösung des Magnesiums aus komplexer Bindung vollzieht, ist gut zu erkennen. Hierauf wird jedem Scheidetrichter sofort 0,75 Liter Äther zugesetzt. Bei gelindem Umschwenken bilden sich nun zwei Schichten. Das soeben gebildete Phäophytin geht in die ätherische Schicht, während ein grosser Teil der Ballaststoffe und ein Teil des Acetons in die wässrige Phase, die verworfen wird, übergehen. Die ätherische Lösung wird nun 3—4 mal mit Wasser unter Vermeidung von Emulsionen gelinde ausgeschüttelt, wobei noch mehr Begleitstoffe in die wässrige Schicht übergehen. Bis hierher wird sich das Äthervolumen im ganzen auf etwa $\frac{3}{4}$ bis 1 Liter vermindert haben. Inzwischen sind 2 Liter konz. Salzsäure

¹⁾ S. 282.

²⁾ A. 387, 317 (1912).

bereitgestellt und gekühlt worden, womit die ätherische Lösung langsam vermischt wird. Bereits nach $\frac{1}{2}$ Stunde zeigt eine entnommene Probe an, dass die Verseifung zu den Phäophorbiden vollständig geworden ist. Man versetzt mit 0,5 Liter Wasser und schüttelt die saure Lösung mehrfach mit kleinen Mengen Äther, der ausser dem Phytol auch den letzten Rest von aus dem Extrakt stammenden pflanzlichen Ballaststoffen aufnimmt. Die weitere Verarbeitung der sauren Lösung besteht in der bekannten Fraktionierung mit Salzsäure, die schliesslich zur Trennung der Komponenten und ihrer Isolierung in schönen Krystallen aus erkaltendem Äther führt.

Auf diese Weise gelangten wir, von Brennesselmehl ausgehend, innerhalb weniger Stunden zu prachtvollen Krystallisationen beider Phäophorbide, die sich in nichts von den aus Phäophytin dargestellten Präparaten unterschieden. Die Phase war tadellos und die Ausbeute entsprach der bei der Darstellung über Phäophytin erhaltenen. Präparate III.

Darstellung von Chlorin e und Rhodin g: Phäophorbid a und Phäophorbid b wurden in kleinen Ansätzen, je 0,5 bis 3 g, nach dem dritten Verfahren des Chlorophyllbuches¹⁾ rasch in der Hitze zu den Tricarbonsäuren verseift. Hierbei konnten wir bei Anwendung unseres selbst dargestellten Ausgangsmaterials niemals die Bildung schwach basischer Spaltprodukte beobachten. Vielmehr entstanden stets in fast quantitativer Ausbeute Chlorin e und Rhodin g, die wir nach einmaliger Fraktionierung mit Salzsäure in prachtvollen Krystallisationen aus Äther isoliert haben.

Andere als die erwähnten Methoden zur Darstellung der Phäophorbide und von Chlorin e und Rhodin g haben wir nicht angewendet. Bei Vorversuchen mit anderer Arbeitsweise haben wir nämlich durchwegs die Beobachtung gemacht, dass die Präparate nicht in gleicher Reinheit und gleich guter Ausbeute zu erhalten waren. Dies gilt insbesondere für die Phäophorbide, deren Phasen bei längerdauernder Behandlung mit Lösungsmitteln geschwächt wurden, während Chlorin e und Rhodin g bei ihrer Darstellung durch länger dauernde Verseifungsprozesse mit schwer entfernbaren Beimengungen erhalten werden, die sich durch mehrfache Umkrystallisation kaum mehr beseitigen lassen.

Unsere Präparate waren bereits ohne weitere Umkrystallisation aschefrei und die Schmelzpunkte der Phäophorbide lagen bei Temperaturen, wie sie von *R. Willstätter* und *A. Stoll*²⁾ angegeben worden waren. Trotzdem haben wir unsere Präparate vor der Analyse noch mehrfach umkrystallisiert. Da dadurch Substanzen von bisher unerreichter Reinheit gewonnen wurden, so seien sie im folgenden in teil-

¹⁾ S. 292.

²⁾ A. 367, 317 (1912).

weiser Ergänzung zu den Angaben des Chlorophyllbuchs noch kurz charakterisiert:

Methylphäophorbid a: Rhombisch begrenzte Blättchen aus Chloroform-Methylalkohol von dunkelblauvioletttem Glanz. In der Durchsicht grün bis olivgrün. Nach zweimaliger Umkrystallisation ist kein Schmelzpunkt mehr festzustellen. Die Krystalle beginnen sich oberhalb von etwa 280° (korr.) zu zersetzen, ohne zu schmelzen. Sie sind nicht hygroskopisch und nehmen im Hochvakuum bei 25° schnell konstantes Gewicht an. Sie zeigen eine rein gelbe Phase.

Methylphäophorbid b: Kleine, sehr gleichmässig ausgebildete rhombische Täfelchen aus Aceton-Methylalkohol. Die Krystalle sind in Alkoholen sehr schwer löslich, so dass sie zweckmässig aus Aceton allein umkrystallisiert werden. Sie schillern lebhaft dunkelgrün und sind fast stets undurchsichtig. Wie die der Komponente a zeigen sie keinen Schmelzpunkt, sondern beginnen sich oberhalb etwa 280° (korr.) zu zersetzen. Umkrystallisation aus Chloroform-Gemischen ist unzweckmässig, die Phase leidet darunter. Methylphäophorbid b ist nicht hygroskopisch, die Krystalle nehmen im Hochvakuum bei 25° rasch konstantes Gewicht an. Die Phase ist rein rot und von ziemlich langer Dauer.

Phäophorbid a: Die Umkrystallisation aus Chloroform-Methylalkohol führt schnell zu prachtvollen Krystallisationen rhombischer Blättchen, die denen der Methylverbindung gleichen. Sie sind in der Durchsicht grün, olivgrün bis braun, und zeigen prachtvollen blauvioletten Oberflächenglanz. Bereits nach zweimaliger Umkrystallisation ist kein Schmelzpunkt mehr festzustellen, die Proben beginnen oberhalb 250° (korr.) sich langsam zu zersetzen. Phäophorbid a zeigt eine rein gelbe Phase. Es zieht nach dem Trocknen im Hochvakuum begierig Wasser an, so dass das lufttrockene Präparat im allgemeinen bis zu ein Mol Wasser zu enthalten scheint, das beim Trocknen im Hochvakuum bei 25° nur langsam abgegeben wird. Die Wiederaufnahme von Feuchtigkeit erfolgt jedoch so schnell, dass es besonderer Vorkehrungen bedarf, um diese überhaupt beobachten zu können. $\frac{1}{2}$ Mol Wasser wird bei kleinen Substanzproben, wie sie für die Mikroanalyse verwendet werden, bereits innerhalb weniger Sekunden aufgenommen.

Phäophorbid b: Kleine, sehr gleichmässig ausgebildete Rhomben aus Aceton-Methylalkohol, sehr ähnlich denen der Methylverbindung, ebenfalls lebhaft dunkelgrün schillernd und fast undurchsichtig. Die Krystalle zeigen keinen Schmelzpunkt, sondern beginnen sich oberhalb 275° (korr.) allmählich zu zersetzen. Eine Umkrystallisation aus Chloroform-Gemischen ist unzweckmässig; aus noch nicht näher bekannten Ursachen leidet die Phase darunter. Phäophorbid b ist nicht hygroskopisch; die Krystalle nehmen im Hochvakuum bei

25° rasch konstantes Gewicht an. Die Phase ist rein rot und von ziemlich langer Dauer.

Chlorin e: Es wurde aus erkaltendem Äther in den in der Literatur beschriebenen, rechtwinklig begrenzten olivgrünen Blättchen erhalten. Auch die übrigen Angaben von A. Treibs und Wiedemann¹⁾ konnten wir bestätigen. Zur Analyse wurde eine Probe des krystallisierten Chlorin e nochmals der Fraktionierung unterworfen und aus Äther krystallisiert. Die Krystalle erwiesen sich als hygroskopisch, man kann an ihnen nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 25° auf der Waage eine Gewichtszunahme beobachten, die genau einem Mol H₂O entspricht.

Rhodin g: Aus erkaltendem Äther wurden die charakteristischen Prismen erhalten, wie sie von A. Treibs und Wiedemann²⁾ genau beschrieben sind. Rhodin g ist sehr schwer löslich; bei einer zweiten Fraktionierung zur Erlangung äusserster Reinheit für die Analyse hat man grosse Mengen Äther nötig, um Rhodin g in Lösung zu halten. Die hieraus erhaltenen Krystalle erwiesen sich ebenfalls als hygroskopisch, nach Trocknung im Hochvakuum bei 25° ist auf der Waage Gewichtszunahme zu beobachten, die ebenfalls der Aufnahme von 1 Mol H₂O entspricht.

2. Zur Mikroanalyse hygroskopischer Verbindungen.

Die Analyse hygroskopischer Verbindungen auf dem Wege der Mikrobestimmung, besonders die Ermittlung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs, stösst auf etwas grössere Schwierigkeiten als dies bei der Makroanalyse der Fall ist, da es bei der Mikrobestimmung nicht angeht, die zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz einfach aus einem Trockenkölbchen in das Verbrennungsrohr zuzuführen und das Kölbchen zurückzuwägen. Auch das von Pregl³⁾ angegebene Verfahren erlaubt nicht in allen Fällen, Substanzen völlig frei von Lösungsmitteln bzw. Feuchtigkeit zur Analyse zu bringen.

Wir haben deshalb für die Elementaranalyse hygroskopischer Substanzen nachstehendes Verfahren ausgearbeitet, das sich bei der Analyse von Stoffen wie Ergotamin, den Digitalis- und Scillagluco-siden⁴⁾, sowie bei einer Anzahl von Abkömmlingen des Chlorophylls bewährt hat.

Die zumeist empfindlichen und daher im Hochvakuum bei niederen Temperaturen vorgetrockneten Substanzen werden für die C-H-Bestimmung in ein Platinschiffchen eingewogen, worauf man dieses in ein Mikro-Schweinchen³⁾ einführt und abermals wiegt.

¹⁾ A. 466, 273 (1928). ²⁾ Loc. cit. S. 274.

³⁾ Fritz Pregl, Quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl. 1930, Springer, Berlin, S. 73 und 74.

⁴⁾ Unveröffentlicht.

Man erhält so das Gewicht der vorgetrockneten Substanz (+ Schiffchen + Schweinchen). Hierauf stellt man das Schweinchen mit Inhalt geöffnet in eine Blechwanne und diese in einen entsprechend grossen Exsikkator von besonderer Form (Siehe Figur 1), in dem nun je nach den Erfordernissen die Substanz bei höherer oder tieferer Temperatur zur Gewichtskonstanz getrocknet wird. Das Ende des röhrenförmigen Exsikkators, das die Substanz enthält, befindet sich in einem Luftbad von regulierbarer Temperatur.

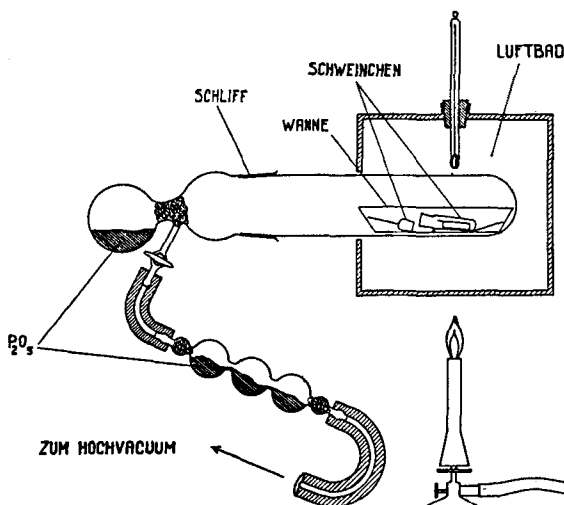


Fig. 1.

Einen neuen Zutritt von Feuchtigkeit zu der getrockneten Substanz vermeidet man durch Einschalten eines mit Phosphor-pentoxyd gefüllten Kugelrohres zwischen Exsikkator und Pumpe, so dass beim Aufheben des Vakuums nur trockene Luft durch den Hahn in den Exsikkator strömen kann.

Der entlastete Exsikkator wird nun behutsam geöffnet und das Schweinchen schnellstens geschlossen. Die Wägung geschieht in bekannter Weise nach erfolgtem Temperatúrausgleich.

Äusserst hygroskopische Substanzen, wie z. B. Phäophorbid a, nehmen nach erfolgter Trocknung im ersten Augenblick mit besonderer Schnelligkeit wieder Wasser auf. Misslingt es bei solchen Substanzen, nach Öffnung des Exsikkators, das Schweinchen sofort zu verschliessen, so muss nochmals getrocknet werden, da sonst die Kohlenstoffwerte bei der Verbrennung zu tief ausfallen.

Das geschlossene und gewogene Schweinchen mit der gewichtskonstanten Substanz wird nun neben das vorbereitete und geöffnete Verbrennungsrohr gebracht, geöffnet und das Schiffchen sofort in das Rohr übergeführt. Rückstände von der Verbrennung werden wie

üblich durch Zurückwägen des Schiffchens (allein oder in Verbindung mit dem Schweinchen) bestimmt.

Für Stickstoff-Analysen finden in analoger Weise Wägegläschen mit aufgeschliffener Kappe Verwendung.

Bei längeren Vorbereitungen zur Analyse mit einer Reihe von Wägungen in grösseren zeitlichen Abständen darf die Nullpunktskorrektur der Waage nicht ausser acht gelassen werden. Während die *Kuhlmann*-Mikrowaage, mit der wir arbeiteten, gegenüber Erschütterungen relativ unempfindlich ist, wird die Lage des Nullpunkts schon durch kleine Temperaturunterschiede stark beeinflusst. Es empfiehlt sich daher, für diese Fälle im Waagegehäuse ein Thermometer unterzubringen und die Nullpunktsabweichungen der Waage in eine Tabelle einzutragen, auf der die jeweilige Korrektur für die herrschende Temperatur abgelesen werden kann. Eine solche Tabelle ist unter normalen Umständen nur in monatlichen Abständen zu kontrollieren und behält ihre Richtigkeit für sehr lange Zeit.

3. Analysen der nächsten Abkömmlinge des Chlorophylls.

Der Zweck unserer analytischen Arbeit war zunächst nicht, die sämtlichen bekannten Chlorophylle und ihre nächsten Abkömmlinge erneut durchzuanalysieren; es handelte sich vielmehr darum, an einigen wichtigen Substanzen, deren Ableitung von den natürlichen Chlorophyllen sicher ist, die Frage zu prüfen, ob die Komponente a fünf oder sechs, die Komponente b sechs oder sieben Sauerstoffatome enthält. Die Frage, ob es gelingt, auch die natürlichen Chlorophylle und ihre nächsten Abkömmlinge, die *R. Willstätter* und seine Schüler als Halbhydrate ($+ \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) schrieben, so zu trocknen und zur Analyse zu bringen, dass bei allen Chlorophyllen der a-Reihe Bruttozusammensetzungen mit O_5 , der b-Reihe mit O_6 erhalten werden, soll Gegenstand einer späteren Arbeit bilden.

a) *Die Methylphäophorbide*. Wie die entsprechenden Methylchlorophyllide, so haben auch deren magnesiumfreien Derivate, die Methylphäophorbide, bei der analytischen Ermittlung der Bruttoformeln der Chlorophylle eine bedeutsame Rolle gespielt. Sie krystallisieren ausgezeichnet, sind leicht zugänglich und viel leichter wasserfrei zu erhalten, als z. B. die Phytyl- oder Methylchlorophyllide¹⁾ oder Phäophytin a²⁾ und das freie Phäophorbid a (siehe unten), die $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ hartnäckig festhalten und daher leicht zu niedere Kohlenstoffwerte liefern. Der Gehalt von 5 Sauerstoffatomen bei der Komponente a und von 6 Sauerstoffatomen bei der Komponente b bestätigt sich bei der Mikro-Elementaranalyse der Methylphäophorbide aufs schönste.

¹⁾ Chlorophyllbuch S. 169 und 227.

²⁾ Chlorophyllbuch S. 283.

Methylphäophorbid a: im Hochvakuum bei 25° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Krystalle sind nicht hygroskopisch und nehmen rasch konstantes Gewicht an.

Analyse ohne Ausschluss von Feuchtigkeit:

3,490 mg Subst. gaben 9,105 mg CO₂ und 2,102 mg H₂O

2,635 mg Subst. gaben 0,211 cm³ N₂ (21°, 738 mm)

C₃₆H₄₀O₅N₄ Ber. C 71,02 H 6,63 N 9,21%

Gef. „ 71,17 „ 6,74 „ 9,40%

Analyse unter Ausschluss von Feuchtigkeit (die Substanz hatte keinen weiteren Gewichtsverlust gezeigt):

3,900 mg Subst. gaben 10,165 mg CO₂ und 2,310 mg H₂O

Gef. C 71,11 H 6,63%

Methyl-phäophorbid b: im Hochvakuum bei 25° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die nicht hygroskopischen Krystalle nahmen rasch konstantes Gewicht an.

Analysen ohne Ausschluss von Feuchtigkeit:

4,090; 3,598 mg Subst. gaben 10,410; 9,150 mg CO₂ und 2,340; 1,955 mg H₂O

4,490 mg Subst. gaben 0,377 cm³ N₂ (25°, 743 mm)

C₃₆H₄₀O₆N₄ Ber. C 69,20 H 6,46 N 8,97%

Gef. „ 69,44; 69,38 „ 6,40; 6,08 „ 9,03%

b) *Die freien Phäophorbide.* Unsere Phäophorbid a-Präparate wiesen äusserste Hygroskopizität auf, so dass wir an dieser Substanz zeigen können, wie es nur nach und nach, durch strenge Anpassung an diese Eigenschaft, möglich war, Analysenwerte zu erreichen, die für die Formel mit O₅ stimmten. Die Phäophorbid b-Präparate sind dagegen nicht hygroskopisch.

Phäophorbid a. Erste Darstellung aus Phäophytin II, mehrere Tage im Hochvakuum bei 25° getrocknet. Scheinbar gewichtskonstant.

Analysen ohne Ausschluss von Feuchtigkeit:

3,400; 2,875; 3,000 mg Subst. gaben 8,715; 7,335; 7,680 mg CO₂ und 2,010; 1,570; 1,630 mg H₂O.

4,188 mg Subst. gaben 0,336 cm³ N₂ (19°, 740 mm)

C₃₅H₃₈O₅N₄ + ½ H₂O Ber. C 69,62 H 6,51 N 9,29%

Gef. „ 69,93; 69,60; 69,84 „ 6,62; 6,11; 6,08 „ 9,13%

Bei diesem Präparat gelang es, bei schnellmöglichster Beobachtung die Gewichtszunahme auf der Waage zu bestimmen. Sie betrug bei 3,000 mg Endgewicht innerhalb weniger Sekunden 0,030 mg = 1,1%, entsprechend ½ H₂O. Das Endgewicht veränderte sich dann in der folgenden halben Stunde nicht mehr. Die obigen Analysen ergeben, darnach umgerechnet:

C₃₅H₃₈O₅N₄ Ber. C 70,68 H 6,44 N 9,43%

Gef. „ 70,64; 70,31; 70,54 „ 6,68; 6,17; 6,14 „ 9,23%

Analyse des gleichen Präparates unter Ausschluss von Feuchtigkeit:

4,220 mg Subst. gaben 10,900 mg CO₂ und 2,470 mg H₂O

C₃₅H₃₈O₅N₄ Ber. C 70,68 H 6,44 N 9,43%

Gef. „ 70,47 „ 6,55%

Zweite Darstellung aus Phäophytin II. Mehrere Tage im Hochvakuum bei 25° getrocknet. Scheinbar gewichtskonstant. Analysen ohne Ausschluss von Feuchtigkeit:

2,000; 3,135 mg Subst. gaben 5,080; 7,965 mg CO₂ und 1,115; 1,650 mg H₂O
2,992 mg Subst. gaben 0,251 cm³ N₂ (22°, 738 mm)

C ₃₅ H ₃₈ O ₅ N ₄ + ½ H ₂ O	Ber. C 69,62	H 6,51	N 9,29%
	Gef. „ 69,29; 69,31	„ 6,24; 5,89	„ 9,43%
C ₃₅ H ₃₈ O ₅ N ₄ + 1 H ₂ O	Ber. „ 68,60	„ 6,58	„ 9,15%

Analysen des gleichen Präparates unter Ausschluss von Feuchtigkeit:

2,630; 3,975; 3,465 mg Subst. gaben 6,710; 10,175; 8,880 mg CO₂ und 1,510; 2,255; 2,000 mg H₂O

C ₃₅ H ₃₈ O ₅ N ₄	Ber. C 70,68	H 6,44	N 9,43%
	Gef. „ 69,60; 69,83; 69,88	„ 6,43; 6,35; 6,46	
C ₃₅ H ₃₈ O ₅ N ₄ + ½ H ₂ O	Ber. „ 69,62	„ 6,51	„ 9,29%

In diesem Falle war also die Trocknung bzw. Fernhaltung von Feuchtigkeit nicht ausreichend gelungen.

Präparat III. Mehrere Tage im Hochvakuum bei 25° getrocknet. Scheinbar gewichtskonstant; äusserst hygroskopisches Präparat.

Analyse ohne Ausschluss von Feuchtigkeit:

3,830 mg Subst. gaben 9,645 mg CO₂ und 2,195 mg H₂O

2,755 mg Subst. gaben 0,220 cm³ N₂ (25°, 747 mm)

C ₃₅ H ₃₈ O ₅ N ₄ + H ₂ O	Ber. C 68,60	H 6,58	N 9,15%
	Gef. „ 68,70	„ 6,41	„ 8,99%

Das Präparat hatte auf der Waage bei 3,830 mg Endgewicht innerhalb einiger Sekunden um 0,020 mg zugenommen. Dann blieb das Gewicht in der folgenden halben Stunde konstant. Rechnet man die Analyse auf das Anfangsgewicht um, so erhält man

C ₃₅ H ₃₈ O ₅ N ₄ + ½ H ₂ O	Ber. C 69,62	H 6,51	N 9,29%
	Gef. „ 69,06	„ 6,45	„ 9,12%

Das Präparat hatte also bereits vor der ersten Wägung mehr als ½ Mol H₂O aufgenommen.

Analyse des gleichen Präparates unter Ausschluss von Feuchtigkeit:

4,465; 3,540 mg Subst. gaben 11,470; 9,085 mg CO₂ und 2,685; 2,095 mg H₂O

C ₃₅ H ₃₈ O ₅ N ₄	Ber. C 70,68	H 6,44%
	Gef. „ 70,08; 70,01	„ 6,73; 6,62%

Das Präparat war also nicht völlig wasserfrei, sondern hatte etwa ¼ Mol Wasser wieder aufgenommen.

Darstellung aus Phäophytin I. Im Hochvakuum bei 25° vorgetrocknet. Unter Ausschluss von Feuchtigkeit analysiert.

3,395 mg Subst. gaben 8,743 mg CO₂ und 1,949 mg H₂O

2,800 mg Subst. gaben 0,240 cm³ N₂ (22°, 738 mm)

C ₃₅ H ₃₈ O ₅ N ₄	Ber. C 70,68	H 6,44	N 9,43%
	Gef. „ 70,26	„ 6,42	„ 9,63%

Phäophorbid b. Darstellung aus Phäophytin II. Im Hochvakuum bei 25° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analysen ohne Ausschluss von Feuchtigkeit:

2,594; 2,550; 3,169 mg Subst. gaben 6,595; 6,465; 7,995 mg CO₂ und 1,430; 1,405; 1,680 mg H₂O

3,353 mg Subst. gaben 0,265 cm³ N₂ (21°, 740 mm)

C ₃₅ H ₃₈ O ₆ N ₄	Ber. C 68,82	H 6,27	N 9,18%
C ₃₅ H ₃₆ O ₆ N ₄	Ber. „ 69,08	„ 5,92	„ 9,21%
	Gef. „ 69,33; 69,17; 68,85	„ 6,17; 6,17; 5,93	„ 8,94%

Analysen des gleichen Präparates unter Ausschluss von Feuchtigkeit.

(Es konnte keine Gewichtsabnahme bei der Weitertrocknung im Schweinchen beobachtet werden).

4,477; 3,915 mg Subst. gaben 11,355; 9,935 mg CO₂ und 2,365; 2,145 mg H₂O
Gef. C 69,20; 69,23 H 5,91; 6,13%

Darstellung aus Phäophytin I. Im Hochvakuum bei 25° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Analysen unter Ausschluss von Feuchtigkeit (keine Gewichtsabnahme im Schweinchen).

3,635 mg Subst. gaben 9,145 mg CO₂ und 1,960 mg H₂O

2,360 mg Subst. gaben 0,191 cm³ N₂ (24°, 750 mm)

C ₃₅ H ₃₈ O ₆ N ₄	Ber. C 68,82	H 6,27	N 9,18%
	Gef. „ 68,63	„ 6,03	„ 9,18%

c) *Die Tricarbonsäuren.* Zu den Substanzen, deren Willstätter'sche Bruttoformeln in den letzten Jahren am meisten angezweifelt wurden, gehören ohne Zweifel die beiden Tricarbonsäuren Chlorin e und Rhodin g. Diesen wurden bis in die letzten Monate hinein sieben bzw. acht Sauerstoffatome zugeschrieben, während die alten Formeln mit O₆ und O₇ richtig sind, wie die folgenden Analysen beweisen:

Chlorin e. Darstellung aus Phäophytin II. Im Hochvakuum bei 25° zur Gewichtskonstanz getrocknet, analysiert nach Wiederaufnahme von Feuchtigkeit bei etwa halbstündigem Stehen an der Luft.

4,377 mg Subst. gaben 10,635 mg CO₂ und 2,570 mg H₂O

2,915 mg Subst. gaben 0,233 cm³ N₂ (26°, 739 mm)

C ₃₄ H ₃₆ O ₆ N ₄ + H ₂ O	Ber. C 66,41	H 6,23	N 9,12%
	Gef. „ 66,29	„ 6,57	„ 8,97%

Analyse des gleichen Präparates unter Ausschluss von Feuchtigkeit:

3,930 mg Subst. gaben 9,825 mg CO₂ und 2,330 mg H₂O

C₃₄H₃₆O₆N₄ Ber. C 68,43 H 6,08 N 9,40%

C₃₄H₃₈O₆N₄ Ber. „ 68,20 „ 6,40 „ 9,36%

Gef. „ 68,20 „ 6,63 „ 9,24% (umgerechnet)

Analyse eines Präparates aus Phäophytin I unter Ausschluss von Feuchtigkeit. (Gewichtsverlust = 1 Mol H₂O):

4,145 mg Subst. gaben 10,400 mg CO₂ und 2,355 mg H₂O

Gef. C 68,45 H 6,36%

Rhodin g. Darstellung aus Phäophytin II. Im Hochvakuum bei 25° zur Gewichtskonstanz getrocknet, analysiert nach Wiederaufnahme von Feuchtigkeit bei etwa halbstündigem Stehen an der Luft.

3,505 mg Subst. gaben 8,315 mg CO ₂ und 1,990 mg H ₂ O			
2,680 mg Subst. gaben 0,209 cm ³ N ₂ (25°, 748 mm)			
C ₃₄ H ₃₆ O ₇ N ₄ + H ₂ O	Ber. C 64,74	H 6,07	N 8,89%
	Gef. „ 64,72	„ 6,35	„ 8,79%

Analyse des gleichen Präparates unter Ausschluss von Feuchtigkeit:

5,010 mg Subst. gaben 12,215 mg CO ₂ und 2,735 mg H ₂ O			
C ₃₄ H ₃₆ O ₇ N ₄	Ber. C 66,64	H 5,93	N 9,15%
	Gef. „ 66,52	„ 6,11	„ 9,05% (umgerechnet)

Analyse eines Präparates aus Phäophytin I unter Ausschluss von Feuchtigkeit. (Gewichtsverlust = 1 Mol H₂O):

3,550 mg Subst. gaben 8,700 mg CO ₂ und 1,900 mg H ₂ O			
	Gef. C 66,86	H 5,99%	

Anhang.

Chlor-Anhydrophäophorbid b. In einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ haben wir den Übergang von Phäophorbid b in Phäophorbid a angegeben und ein in Krystallen isoliertes Zwischenprodukt als Anhydro-phäophorbid b mit 5 Sauerstoffatomen aufgefasst, womit der erste Schritt von der b- in die a-Reihe vollzogen sein musste. Das Präparat enthielt tatsächlich 5 Sauerstoffatome, indessen war auch ein Atom Chlor eingetreten, das nachher bei der Behandlung mit Titan(III)chlorid wieder entfernt wurde, so dass Phäophorbid a als Endprodukt des Überganges sich bildete. Die C-H-Bestimmung des chlorhaltigen „Anhydro-phäophorbid b“ erfolgte wegen der Hygroskopizität der Substanz nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 25° zur Gewichtskonstanz unter Ausschluss von Feuchtigkeit.

4,455 mg Subst. gaben 10,935 mg CO ₂ und 2,420 mg H ₂ O				
2,816 mg Subst. gaben 0,218 cm ³ N ₂ (25°, 750 mm)				
5,195 mg Subst. gaben 1,255 mg AgCl				
C ₃₅ H ₃₇ O ₅ N ₄ Cl	Ber. C 66,80	H 5,93	N 8,91	Cl 5,64%
	Gef. „ 66,96	„ 6,08	„ 8,75	„ 5,98%

Basel, Wissenschaftliches Laboratorium der Chemischen Fabrik vormals Sandoz.

¹⁾ Naturwiss. 20, 889 (1932).

Sur l'identité des propriétés de l'ozone produit par divers modes d'effluation de l'oxygène; point d'ébullition de l'ozone pur

par E. Briner et H. Biedermann.

(31. XII. 32.)

La formule moléculaire de l'ozone gazeux, O_3 , a été établie d'abord par *Louis Soret*¹⁾ sur de l'ozone dilué, plus récemment, par *Karrer et Wulf*²⁾, en Amérique, et par *Riesenfeld et Schwab*³⁾, en Allemagne, sur de l'ozone pur obtenu par distillation et fractionnement de l'ozone liquide. Les derniers auteurs cités font remarquer que si l'ozone avait été accompagné de proportions même faibles du corps oxozone, de formule O_4 , dont l'existence avait été envisagée par *Harries*, le point d'ébullition du système eût été notablement supérieur à $-112,3^0$, température d'ébullition trouvée pour l'ozone liquide pur.

L'ozone est préparé habituellement au moyen de la décharge sous forme d'effluve produite par un courant alternatif de tension élevée (8 à 15000 volts) et de fréquence ordinaire. Récemment, pour des buts thérapeutiques, certains constructeurs ont établi des appareils à effluve fonctionnant sous des fréquences élevées⁴⁾ et produisant, selon eux, des gaz autres que l'ozone de formule O_3 et possédant des activités plus grandes. Les noms d'octozone et de novozone ont été créés pour désigner ces gaz. Dans les brochures, de caractère publicitaire, consacrées à l'octozone et au novozone, il est dit que l'octozone répond à la formule O_8 et le novozone à la formule O_4 ; cette dernière est celle qui fut proposée pour le présumé oxozone.

Il nous a paru utile de tirer au clair la question de la formation ou non de ces corps. A priori, et bien que cela nous semblât peu probable, il n'était pas impossible qu'un changement très marqué dans le mode d'effluation (fréquence très élevée au lieu des fréquences ordinaires) produisît, tout au moins en proportions très faibles, des polymères de l'oxygène autres que l'ozone. En effet, *Wulf*⁵⁾, examinant certaines bandes d'absorption de l'oxygène, a envisagé l'existence d'une molécule O_4 . D'autre part, *Deslandres*⁶⁾ indique que, selon certaines prévisions théoriques, les formes moléculaires O_6 et O_8 seraient possibles.

¹⁾ C. r., **61**, 941 (1865).

²⁾ Am. Soc., **44**, 2391 (1922).

³⁾ B. **55**, 2088 (1922).

⁴⁾ Un avantage pratique de ce genre d'appareil est d'exclure tout danger lors d'un contact avec la haute tension, car elle-ci, comme on sait, n'est plus dangereuse quand elle est associée à des fréquences suffisamment élevées.

⁵⁾ Am. Soc., **50**, 2596 (1928).

⁶⁾ C. r., **194**, 1035 (1932).

La méthode la plus rationnelle à employer pour cette étude nous a paru être la détermination du point d'ébullition du ou des corps obtenus; c'est celle que *Riesenfeld* et *Schwab* ont utilisée pour démontrer l'absence de la formation d'oxozone. Il est clair en effet que la présence de polymères supérieurs dans l'ozone doit entraîner une notable élévation du point d'ébullition; on s'en rend compte en observant que l'addition d'un seul atome à la molécule d'oxygène fait passer le point d'ébullition de -184° , température d'ébullition de l'oxygène, à -112° , température d'ébullition de l'ozone.

Nous avons étudié trois produits: Le premier, préparé au moyen d'effluveurs fonctionnant avec du courant alternatif ordinaire (fréquence 50 périodes), le second préparé avec un appareil „octozone“¹⁾, le troisième préparé avec un appareil fonctionnant à des fréquences très élevées (200 000 à un million d'alternances par seconde) destiné à des traitements médicaux par courant à haute fréquence²⁾.

Mode opératoire. Les produits de l'effluation ont été condensés dans une première ampoule refroidie par l'air liquide. Malgré la grande différence des points d'ébullition de l'oxygène (-184°) et de l'ozone (-112° environ), il se condense un mélange d'oxygène et d'ozone renfermant de très fortes proportions d'oxygène, et cela même si l'on prend la précaution de maintenir l'ampoule à une certaine distance de l'air liquide de façon à déterminer déjà un fractionnement par condensation des parties les moins volatiles.

En vue d'éliminer plus efficacement l'oxygène, nous avons procédé à une série de distillations fractionnées entre la première ampoule et une seconde ampoule, le liquide étant évaporé dans de l'azote, d'abord à la pression atmosphérique, ensuite à faible pression (environ 40 mm. de Hg); durant ces fractionnements les ampoules sont toujours placées un peu au-dessus de la surface de l'air liquide.

Finalement l'ozone est distillé dans un courant d'azote qui l'entraîne dans le tube, servant à la mesure des points d'ébullition, où il est condensé à la température de l'air liquide.

Ce tube est formé par un capillaire de 1 mm. de diamètre environ, recourbé en U, la partie coudée étant élargie, par soufflage, en une petite boule de contenance 0,6 cm³ à peu près. Le tube est en relation par une canalisation, également capillaire, avec un manomètre à Hg dont le ménisque est recouvert d'acide sulfurique pour le protéger de l'attaque par l'ozone.

Le dispositif thermométrique est constitué par deux couples thermo-électriques fer-constantan³⁾, diamètre des fils 0,2 mm.; une des soudures est placée dans le fond de la petite boule du tube en U et l'autre dans un mélange acétone-neige carbonique contenu dans une éprouvette *Dewar*. On admet généralement que la température de ce mélange est de $-78,3^{\circ}$, mais, comme le point d'ébullition cherché est déduit d'une comparaison avec un point fixe thermométrique de température très voisine, la température du mélange, on le verra plus loin, n'a pas besoin d'être fixée avec exactitude; il suffit

¹⁾ Nous remercions M. *Bohy*, de la Société de Thérapie par l'Ozone, à Genève, d'avoir bien voulu nous autoriser à prélever, pour notre étude, le produit préparé avec cet appareil.

²⁾ Cet appareil, construit par la maison *Felma* à Munich, se trouve à l'Institut de Physiothérapie de l'Hôpital de Genève; il a été mis obligeamment à notre disposition par M. le Professeur *P. Besse*, Directeur de cet Institut.

³⁾ Le coefficient de température de ce couple est élevé, ce qui augmente la sensibilité de la mesure.

seulement qu'elle reste constante pendant toute la mesure, résultat qui est obtenu si la masse du mélange est assez grande.

Comme galvanomètre, nous avons fait emploi du modèle « Cambridge Pot »; l'échelle graduée étant à une distance de 90 cm., nous avons un déplacement du spot de près de 7 mm. par degré; il a été ainsi possible d'apprécier des variations de température de moins d'un dixième de degré. Grâce à cette sensibilité nous avons pu, par une surveillance facile, assurer une élévation bien graduelle de la température et éviter les explosions d'ozone liquide¹⁾.

Point d'ébullition de l'ozone produit par les effluveurs fonctionnant à basse fréquence.

La mesure du point d'ébullition de l'ozone a été faite de la manière suivante: Après avoir placé le tube en U dans l'air liquide, on y condense une quantité d'ozone suffisante pour recouvrir la soudure fer-constantan; on enlève ensuite l'azote qui a servi à l'entraînement de l'ozone, en faisant le vide sur le tube au moyen d'une pompe à vapeur de mercure. On ferme alors les robinets mettant en communication le tube avec les canalisations autres que celle aboutissant au manomètre et l'on abaisse le Dewar contenant l'air liquide de manière que la surface de ce dernier soit à 3 à 4 cm. de la boule du tube en U. La température s'élève; on la note minute par minute, en empêchant, (pour les raisons données plus haut) par le réglage de la hauteur du Dewar, une montée trop rapide. Dès que la pression dans le tube atteint la pression atmosphérique, on le met, en ouvrant le robinet approprié, en relation avec l'atmosphère.

Par suite de la présence dans l'ozone d'un peu d'oxygène, la température à ce moment, est la température d'ébullition non de l'ozone pur, mais d'un mélange ozone-oxygène; mais l'évaporation enlève cet oxygène et la température continue à s'élever jusqu'au point d'ébullition de l'ozone pur; elle reste alors constante pendant quelques instants, ce qui est indiqué par l'immobilité du spot. Puis l'ozone liquide, continuant à s'évaporer, ne recouvre plus la soudure et la montée de température reprend et se poursuit selon un rythme plus rapide qu'auparavant. Transcrivant les notations sur un graphique, les positions du spot en ordonnées et les temps en abscisses, la division correspondant à la température d'ébullition cherchée sera donnée par l'ordonnée du pâlir horizontal. On a trouvé ainsi, pour l'ozone préparé de la manière ordinaire, la division 554.

L'ozone liquide étant complètement évaporé, on plonge le tube en U dans un autre Dewar contenant le mélange acétone-neige carbonique. Les deux soudures sont alors à la même température ce qui correspond à la division galvanométrique 320 qui servira de point zéro pour l'évaluation des différences de température.

Pour étalonner en degrés les divisions galvanométriques, nous avons procédé à une détermination en nous servant d'un point fixe thermométrique. En vue d'atteindre une bonne précision, il y avait lieu de choisir ce point fixe aussi près que possible de la température d'ébullition de l'ozone. Nous avons retenu, pour cette raison, le point de fusion du sulfure de carbone, $-111,6^{\circ}2$), qui est un des points fixes thermométriques pour basses températures. Le sulfure de carbone que nous avons utilisé provient du Bureau international des étalons physico-chimiques de Bruxelles.

¹⁾ Comme nous avons pu nous en rendre compte, ces explosions résultent le plus souvent de variations trop brusques de la température. Par mesure de précautions nous avons néanmoins, dans la suite, continué à protéger les ampoules par un grillage.

²⁾ *Riesenfeld et Schwab* (loc. cit.) ont utilisé aussi ce point de fusion dans leur mesure du point d'ébullition de l'ozone.

Voici comment nous avons opéré: Le couple thermo-électrique qui est placé dans l'ozone pour la mesure du point d'ébullition de ce corps, est immergé dans le sulfure de carbone (30 cm³ environ) contenu dans une ampoule. Un fil métallique, enroulé en spirale, sert à agiter le sulfure de carbone pour assurer l'homogénéité thermique du système. Comme dans les essais portant sur l'ozone, l'autre couple est maintenu dans le mélange acétone-neige carbonique. On commence par solidifier le sulfure de carbone, en plongeant l'ampoule dans l'air liquide; pour permettre l'agitation, il faut ensuite sortir l'ampoule de l'air liquide et en réchauffer les parois, ce qui dégèle le sulfure de carbone adhérent à celles-ci. On remet alors l'ampoule dans le Dewar à air liquide, de façon que la surface de ce dernier soit à quelques centimètres en dessous. La masse de sulfure de carbone se réchauffe peu à peu et l'on suit, tout en manœuvrant l'agitateur, les déplacements du spot du galvanomètre. Au moment de la fusion et jusqu'à la disparition des derniers cristaux de sulfure de carbone, la température reste constante, ce qui correspond à la période d'immobilité du spot; ensuite la montée de température reprend. Sur le graphique construit en portant en ordonnées les positions occupées par le spot, en abscisses les temps (lectures toutes les minutes), le point de fusion du sulfure de carbone sera donné par la division de l'échelle correspondant au pâlir de la courbe. Trois mesures ont donné pour ce point la division 548 mm. de l'échelle.

Récapitulant les résultats des mesures faites pour déterminer le point d'ébullition de l'ozone préparé de la manière habituelle, on a:

Division correspondant au point d'ébullition de l'ozone .	554
„ „ „ point de fusion de CS ₂ . . .	548
„ notée, les deux soudures étant dans le mélange acétone-neige carbonique	320
Valeur du degré en division du galvanomètre	6,85
Point d'ébullition de l'ozone à 730 mm.	— 112,5°

On voit ici l'avantage du choix d'un point fixe thermométrique voisin de la température à mesurer. La mesure galvanométrique a indiqué que le point d'ébullition de l'ozone est de 6 mm. seulement, soit 0,9° inférieur au point de fusion du sulfure de carbone. Cette température ne sera donc que très peu influencée par la température admise pour le mélange acétone-neige carbonique. En supposant que celle-ci n'est exacte qu'à un degré près, la valeur du degré en divisions galvanométriques sera comprise entre 6,7 et 6,9. Autrement dit la température trouvée sera juste à 0,1° près.

Admettant en outre une incertitude de 0,1° sur la température de fusion attribuée au sulfure de carbone, nous pouvons donner, pour la température d'ébullition de l'ozone préparé par le procédé ordinaire d'effluation de l'oxygène, la valeur:

— 112,5° ± 0,2°, mesurée pour la pression 730 mm. de Hg.

Ramené à la pression de 760, sur la base des valeurs de tensions de vapeur de l'ozone liquide, telles qu'elles ont été établies par

Riesenfeld et *Béja*¹⁾, ce point d'ébullition est $-111,5^{\circ} \pm 0,2^{\circ}$ 2).

Points d'ébullition de l'ozone produits par l'effluation à haute fréquence. Nous avons appliqué à l'étude de ces produits le même mode opératoire. Nous avons porté notre attention principalement sur les fractions de queue provenant de la distillation des produits condensés, car c'est dans ces fractions, dont les points d'ébullition doivent être, comme il l'a été dit, bien supérieurs, qu'auraient dû s'accumuler les polymères supérieurs, à supposer qu'ils se fussent formés, même en petites quantités. Dans cette dernière éventualité une certaine partie de ces fractions seraient restées liquides bien au-dessus du point d'ébullition de l'ozone préparé par le mode ordinaire d'effluation. Or, aussi bien pour les produits préparés par l'appareil „octozone“ que pour ceux préparés par l'appareil à très haute fréquence *Felma*, les fractions de queue se sont vaporisées, comme d'ailleurs l'ozone ordinaire, dans un intervalle de 1° , les pâliers correspondant aux points d'ébullition se trouvant à la même température pour tous les produits étudiés. Il faut en conclure que des polymères supérieurs ne peuvent se trouver qu'en proportions très faibles dans l'ozone. Le dosage à l'iodure de potassium ayant montré que l'ozone était contenu dans les gaz à raison de 1%, il faut donc tenir pour pratiquement négligeables les proportions de polymères supérieurs (novozone ou octozone) existant à côté de l'ozone dans l'oxygène efflué à n'importe quel régime de fréquence.

Activité chimique des produits résultant des divers modes d'effluation. En disant que dans l'oxygène efflué, il n'y a pas, en proportions appréciables, d'autres espèces moléculaires que l'ozone, nous entendons qu'il s'agit d'espèces relativement stables comme l'ozone lui-même. Car, dans l'oxygène traversé par l'effluve³⁾, il y a bien d'autres particules que des molécules d'oxygène et des molécules d'ozone. Comme particules neutres, il s'y trouve, en outre, des atomes d'oxygène à l'état normal et activé, des molécules d'oxygène et d'ozone à l'état activé et comme particules chargées des ions tels que: O_2^+ , O^- , O^+ , O_6^+ , O_3^+ , O^{++} .

Certaines de ces particules doivent d'ailleurs jouer un rôle prépondérant dans la formation même de l'ozone⁴⁾.

¹⁾ Z. anorg. Ch., t. 132, p. 187 (1924).

²⁾ A remarquer que *Riesenfeld* et ses collaborateurs ont obtenu par détermination directe $-112,3^{\circ}$ et par les tensions de vapeur $-110,7^{\circ}$, ils admettent comme valeur la plus probable le chiffre intermédiaire $-111,5^{\circ}$; c'est la même valeur que celle mesurée par nous, mais avec une approximation moindre: $\pm 0,5$ au lieu de $\pm 0,2$.

³⁾ Les recherches modernes ont mis en évidence l'extrême complexité, au point de vue de la variété des particules qui s'y trouvent, des systèmes gazeux parcourus par les décharges électriques.

⁴⁾ C'est le cas notamment de O^+ qui formerait l'ozone par réaction avec une molécule O_2 (*Henry*, Bl. Soc. Chim. Belg. 40, 339 (1931)).

Mais, en dehors de l'oxygène et de l'ozone, toutes ces particules ont une durée d'existence très brève. Les résultats d'essais décrits relatés ci-dessus prouvent qu'il doit en être de même des groupements polymères de l'ozone (O_4 , O_6 , O_8) pour autant que ces groupements aient pris réellement naissance.

On pouvait se demander cependant si certaines de ces formes, douées d'une persistance un peu plus grande, ne seraient pas capables de procurer à l'oxygène, efflué par du courant à fréquence élevée, une activité spéciale, supérieure à celle de l'ozone et se manifestant quelque temps encore après l'effluation. Il faut rappeler à ce sujet les propriétés chimiques particulières à l'azote dit „actif“¹⁾, qui est engendré par les décharges électriques jaillissant dans des conditions données. Une telle activité, si elle était constatée, rendrait compte dans une certaine mesure des propriétés particulières attribuées aux produits résultant de l'effluation de l'oxygène efflué dans les appareils „novozone“ et „octozone“, qui fonctionnent à des fréquences relativement élevées.

Pour élucider ce point nous avons comparé l'activité chimique de l'ozone produit à haute fréquence dans un appareil *Felma*, immédiatement à la sortie de l'effluveur, à celle de l'ozone produit par la méthode ordinaire (effluation à basse fréquence). L'activité chimique que nous avons prise en considération est le pouvoir oxydant de l'ozone sur l'aldéhyde benzoïque. Comme cela a été établi dans des mémoires précédents, ce pouvoir oxydant se manifeste alors par une action directe, qui est: la fixation de l'atome d'oxygène actif de l'ozone sur l'aldéhyde, et par une action indirecte: l'activation de l'oxygène, c'est-à-dire la mobilisation pour l'oxydation de molécules d'oxygène qui en l'absence d'ozone seraient restées inactives. Cette dernière action, qui est une véritable catalyse, nous semble devoir être particulièrement sensible à une activation particulière que pourrait présenter l'ozone ou les produits d'effluation de l'oxygène. Voici les résultats de cette comparaison exprimés en rendement d'oxydation; nous rappelons ici que le rendement d'oxydation mesure la somme de l'action directe de l'ozone et de son action indirecte (action catalytique); cette dernière s'est produite dès que l'on trouve pour le rendement d'oxydation une valeur supérieure à 33%:

Les deux gaz, oxygène efflué à haute fréquence et oxygène efflué à basse fréquence de manière à contenir l'un et l'autre la même proportion d'ozone 0,67% (dosé par la méthode à l'iodure de potassium) ont été dirigés, dans les mêmes conditions de débit (8 litres/heure)

¹⁾ Cette forme active de l'azote découverte par *Strutt* (Proc. Royal Soc. **85**, 219 (1911)) possède une activité chimique spéciale qui persiste pendant quelques instants après la sortie de l'azote du tube à décharges.

dans une solution d'aldéhyde benzoïque dans le chlorure d'éthyle, à la température de -50° . La durée du parcours entre les effluveurs et le ballon laboratoire renfermant l'aldéhyde benzoïque en solution a été estimée pour l'ozone ordinaire („basse fréquence“) à 91 secondes et à 22 secondes pour l'ozone „haute fréquence“.

Dans le cas de l'ozone „basse fréquence“ le rendement d'oxydation a été de 210%; dans le cas de l'ozone haute fréquence, il a été de 200%.

Ainsi, à s'en tenir à leur activité chimique et à la persistance de celle-ci (la faible différence constatée, qui est d'ailleurs en faveur de l'ozone produit par la méthode ordinaire d'effluation, et de l'ordre des erreurs d'expérience), les produits de l'effluation à haute et à basse fréquence de l'oxygène ne se distinguent pas les uns des autres.

La conclusion générale de ces essais est que l'ozone est la seule modification allotropique persistante de l'oxygène, engendrée par l'effluation de l'oxygène par les divers modes d'effluation de l'oxygène. C'est donc avant tout la teneur en ozone qui déterminera l'activité chimique de l'oxygène efflué.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université
de Genève, décembre 1932.

Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation.

IV. Ozonation de l'aldéhyde benzoïque à basse température

par E. Briner et H. Biedermann.

(31. XII. 32.)

Pour mettre en évidence l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone dans l'autoxydation, notamment dans l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, nous avons dû, dans nos recherches précédentes, tenir compte des corrections résultant de l'attaque du dissolvant par l'ozone et de l'autoxydation par l'oxygène seul. Ces corrections ont été déterminées dans des opérations préliminaires. L'autoxydation provenant de l'oxygène seul constitue une correction qui, dans certaines conditions, est importante. Quant à l'attaque du dissolvant par l'ozone, elle peut être aussi particulièrement gênante parce qu'elle produit des corps susceptibles d'exercer une influence par eux-mêmes sur la marche de l'oxydation. Pour atténuer cette dernière cause d'erreur, il importait de rechercher comme dissolvant un liquide résistant à l'ozone. Mais de tous les liquides examinés à ce point de vue: tétrachlorure de carbone, chloroforme,

dans une solution d'aldéhyde benzoïque dans le chlorure d'éthyle, à la température de -50° . La durée du parcours entre les effluveurs et le ballon laboratoire renfermant l'aldéhyde benzoïque en solution a été estimée pour l'ozone ordinaire („basse fréquence“) à 91 secondes et à 22 secondes pour l'ozone „haute fréquence“.

Dans le cas de l'ozone „basse fréquence“ le rendement d'oxydation a été de 210%; dans le cas de l'ozone haute fréquence, il a été de 200%.

Ainsi, à s'en tenir à leur activité chimique et à la persistance de celle-ci (la faible différence constatée, qui est d'ailleurs en faveur de l'ozone produit par la méthode ordinaire d'effluation, et de l'ordre des erreurs d'expérience), les produits de l'effluation à haute et à basse fréquence de l'oxygène ne se distinguent pas les uns des autres.

La conclusion générale de ces essais est que l'ozone est la seule modification allotropique persistante de l'oxygène, engendrée par l'effluation de l'oxygène par les divers modes d'effluation de l'oxygène. C'est donc avant tout la teneur en ozone qui déterminera l'activité chimique de l'oxygène efflué.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université
de Genève, décembre 1932.

Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation.

IV. Ozonation de l'aldéhyde benzoïque à basse température

par E. Briner et H. Biedermann.

(31. XII. 32.)

Pour mettre en évidence l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone dans l'autoxydation, notamment dans l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, nous avons dû, dans nos recherches précédentes, tenir compte des corrections résultant de l'attaque du dissolvant par l'ozone et de l'autoxydation par l'oxygène seul. Ces corrections ont été déterminées dans des opérations préliminaires. L'autoxydation provenant de l'oxygène seul constitue une correction qui, dans certaines conditions, est importante. Quant à l'attaque du dissolvant par l'ozone, elle peut être aussi particulièrement gênante parce qu'elle produit des corps susceptibles d'exercer une influence par eux-mêmes sur la marche de l'oxydation. Pour atténuer cette dernière cause d'erreur, il importait de rechercher comme dissolvant un liquide résistant à l'ozone. Mais de tous les liquides examinés à ce point de vue: tétrachlorure de carbone, chloroforme,

chlorure de propyle, acétone, acétate d'éthyle, pétrole débarrassé d'hydrocarbures non saturés, hexane, acide acétique, seul ce dernier n'a pas subi de transformation marquée. Nous n'avons pu cependant l'utiliser car, en opérant en solution acétique, nous perdions le bénéfice d'un titrage commode et exact, selon la méthode décrite dans les mémoires précédents, des acides benzoïque et perbenzoïque formés.

Nous avons donc été amenés à réduire ces corrections et si possible à les supprimer. Ce dernier résultat a été atteint en expérimentant à température suffisamment basse. L'abaissement de la température détermine en effet un ralentissement aussi bien de l'autoxydation — ce qui est bien connu — que de l'attaque du dissolvant par l'ozone. Dès lors, le problème revenait à choisir un dissolvant de l'aldéhyde benzoïque se prêtant à des opérations à basse température. Le chlorure d'éthyle a été reconnu comme tout particulièrement indiqué. En nous servant de ce liquide, nous avons constaté que déjà à la température de -30° il n'y avait plus à tenir compte ni de l'autoxydation par l'oxygène seul, ni de l'attaque du dissolvant par l'ozone.

Les essais ont été faits selon le mode opératoire exposé sommairement dans le mémoire précédent¹). Il consiste à séparer en deux courants partiels le courant de gaz chargé d'ozone. Un des circuits partiels passe dans le ballon-laboratoire contenant la solution d'aldéhyde benzoïque, et l'autre dans un circuit de dosage comprenant un absorbeur renfermant une solution d'iodure de potassium. La connaissance du rapport des deux débits partiels, établie par des essais préalables, et le dosage de l'iode libéré dans l'iodure permet de déterminer avec exactitude, malgré les fluctuations de la concentration en ozone, les quantités d'ozone mises en présence de l'aldéhyde benzoïque dans le ballon-laboratoire.

Dans le tableau suivant, nous donnons les résultats des essais faits sur l'ozonation, à basse température, de l'aldéhyde benzoïque dans le chlorure d'éthyle.

Nous croyons devoir rappeler la signification des désignations figurant en tête des colonnes renfermant les résultats enregistrés. Le terme „Supplément d'acide benzoïque ou d'acide perbenzoïque“ se rapporte aux quantités de ces deux corps dont la formation est due à la présence de l'ozone. Dans les conditions de nos essais, ces suppléments représentent en fait les quantités absolues d'acides benzoïque et perbenzoïque formées, puisque, par suite de l'abaissement de température, l'autoxydation par l'oxygène seul et l'attaque du dissolvant par l'ozone sont devenues négligeables. Le „rendement d'oxydation“ est établi en faisant le rapport de l'oxygène fixé dans les suppléments d'acides benzoïque et perbenzoïque à l'oxygène contenu dans l'ozone consommé; une molécule d'acide benzoïque et une molécule d'acide perbenzoïque, formées en supplément, comportent respec-

¹) E. Briner et H. Biedermann, *Helv.* **15**, 1227 (1932). Cette méthode sera décrite plus en détail dans un mémoire destiné à paraître dans le *Journal de Chimie physique*.

tivement une fixation de un et de deux atomes d'oxygène. Ainsi qu'on l'a vu, le rendement d'oxydation est une mesure de l'action catalytique de l'ozone. De plus, comme il a été montré¹⁾, une action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone s'est produite dès que le rendement d'oxydation mesuré a dépassé 33 %.

Tableau I.

Système soumis à l'ozonation dans le ballon-laboratoire: solution de 4 cm³ d'aldéhyde benzoïque dans 20 cm³ de chlorure d'éthyle. Débit de l'oxygène ozoné: 8 litres/heure.

Température	Proportions de O ₃ en %	Suppléments (en milli- grammes) d'acides		Rendement d'oxydation
		benzoïque	perbenzoïque	
— 50°	0,3	149	455	428%
— 50°	0,62	266	455	236%
— 50°	0,7	198	704	236%
— 50°	1,1	278	483	125%
— 50°	1,76	454	507	108%
— 50°	2,29	457	582	75%
— 30°	0,56	268	1050	423%
— 30°	1,0	942	1110	318%

Une mesure a été faite avec de l'oxygène ozoné dilué dans l'azote. Le gaz contenait 0,4 % d'ozone, 5 % d'oxygène, le reste étant de l'azote. Au débit de 8 litres/heure et à la température de — 50°, il a été trouvé, pour les suppléments d'acide benzoïque et perbenzoïque, respectivement 85 et 72 mgr., et pour le rendement d'oxydation, 68 %.

Ces résultats, qui ne comportent plus de corrections dues à l'autoxydation par l'oxygène et à l'attaque du dissolvant par l'ozone, confirment pleinement les conclusions déjà énoncées dans les mémoires précédents. L'action catalytique de l'ozone, qui est mesurée par le rendement d'oxydation, augmente notablement avec l'abaissement de la concentration de l'ozone; plus de 400 % pour la concentration 0,3 % de O₃ et 75 % pour la concentration 2,3 % de O₃. A concentrations égales d'ozone, l'abaissement de la concentration de l'oxygène détermine, ce qui est compréhensible, une diminution très forte de l'action catalytique de l'ozone. Pour une concentration 0,6 % de l'ozone dans l'oxygène pur, le rendement d'oxydation est de 236 %, alors que, pour la concentration 0,4 % de l'ozone dans le gaz mélange azote-oxygène renfermant 5 % d'oxygène seulement, le rendement d'oxydation tombe à 68 %. Mais l'abaissement de la concentration en oxygène provoque aussi une diminution très marquée de la proportion d'acide perbenzoïque.

¹⁾ Voir le mémoire précédent, III., loc. cit.

Avec l'ozone dilué dans l'oxygène pur, l'acide perbenzoïque est toujours en très grand excès sur l'acide benzoïque, ce qui n'est pas le cas avec l'ozone dilué dans un mélange oxygène-azote riche en azote. Ce résultat confirme que l'oxygène, et non l'ozone, est responsable de la formation de l'acide perbenzoïque. On trouve une autre preuve de cette relation de cause à effet entre l'oxygène et la formation de l'acide perbenzoïque dans le fait que les quantités d'acide perbenzoïque varient relativement peu avec la concentration de l'ozone lorsque ce dernier gaz est dilué dans l'oxygène pur, tandis que les quantités d'acide benzoïque varient beaucoup d'une concentration d'ozone à l'autre.

Nous devons souligner tout spécialement aussi l'action de l'abaissement de température. Aux températures de -30 à -50° , l'autoxydation par l'oxygène seul devient complètement négligeable. Mais l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone n'en subsiste pas moins, quoique ralentie. Le terme de catalyseur d'oxydation appliqué à l'ozone se révèle une fois de plus parfaitement justifié: comme les catalyseurs d'oxydation, l'ozone contribue à abaisser très fortement les températures à partir desquelles une oxydation, ici celle de l'aldéhyde benzoïque, devient appréciable.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université
de Genève, décembre 1932.

Polyterpene und Polyterpenoide LXXIX¹⁾.

Zur Konstitution des Cholesterins und der Gallensäuren

von L. Ruzicka und G. Thomann.

(2. I. 33.)

Auf Grund zahlreicher Arbeiten über den Abbau des Cholesterins und der Gallensäuren, die insbesondere von *Wieland* und *Windaus* stammen, wurde von *Wieland*²⁾ 1928 die Formel I für das Cholesterin aufgestellt, wobei noch der Bindungsort zweier Kohlenstoffatome offen blieb. Wenn diese Formel richtig gewesen wäre, so hätten diese beiden Kohlenstoffatome irgendwo am Ringe III sitzen müssen. *Wieland* hat besonders Formeln in Erwägung gezogen, wo entweder nur Ring III oder sowohl die Ringe I und III siebengliedrig waren.

¹⁾ LXXVIII. Mitt. Helv. **16**, 169 (1933).

²⁾ Z. angew. Ch. **42**, 421 (1929).

Avec l'ozone dilué dans l'oxygène pur, l'acide perbenzoïque est toujours en très grand excès sur l'acide benzoïque, ce qui n'est pas le cas avec l'ozone dilué dans un mélange oxygène-azote riche en azote. Ce résultat confirme que l'oxygène, et non l'ozone, est responsable de la formation de l'acide perbenzoïque. On trouve une autre preuve de cette relation de cause à effet entre l'oxygène et la formation de l'acide perbenzoïque dans le fait que les quantités d'acide perbenzoïque varient relativement peu avec la concentration de l'ozone lorsque ce dernier gaz est dilué dans l'oxygène pur, tandis que les quantités d'acide benzoïque varient beaucoup d'une concentration d'ozone à l'autre.

Nous devons souligner tout spécialement aussi l'action de l'abaissement de température. Aux températures de -30 à -50° , l'autoxydation par l'oxygène seul devient complètement négligeable. Mais l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone n'en subsiste pas moins, quoique ralentie. Le terme de catalyseur d'oxydation appliqué à l'ozone se révèle une fois de plus parfaitement justifié: comme les catalyseurs d'oxydation, l'ozone contribue à abaisser très fortement les températures à partir desquelles une oxydation, ici celle de l'aldéhyde benzoïque, devient appréciable.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université
de Genève, décembre 1932.

Polyterpene und Polyterpenoide LXXIX¹⁾.

Zur Konstitution des Cholesterins und der Gallensäuren

von L. Ruzicka und G. Thomann.

(2. I. 33.)

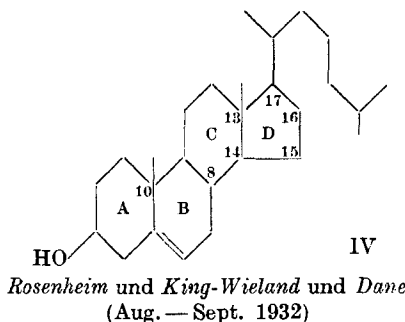
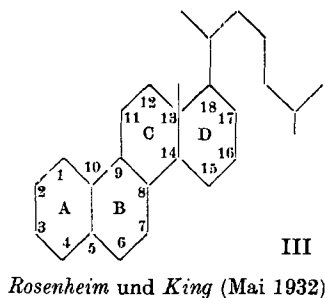
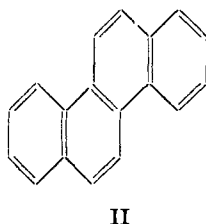
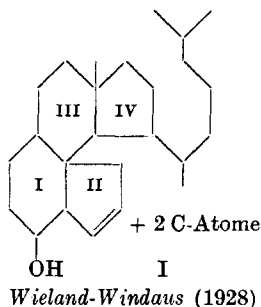
Auf Grund zahlreicher Arbeiten über den Abbau des Cholesterins und der Gallensäuren, die insbesondere von *Wieland* und *Windaus* stammen, wurde von *Wieland*²⁾ 1928 die Formel I für das Cholesterin aufgestellt, wobei noch der Bindungsort zweier Kohlenstoffatome offen blieb. Wenn diese Formel richtig gewesen wäre, so hätten diese beiden Kohlenstoffatome irgendwo am Ringe III sitzen müssen. *Wieland* hat besonders Formeln in Erwägung gezogen, wo entweder nur Ring III oder sowohl die Ringe I und III siebengliedrig waren.

¹⁾ LXXVIII. Mitt. Helv. **16**, 169 (1933).

²⁾ Z. angew. Ch. **42**, 421 (1929).

Im Februar vorigen Jahres erschien eine Mitteilung von *J. D. Bernal*¹⁾, der durch Ausmessung mit Röntgenstrahlen die Dimensionen bestimmte, welche die Einheitszelle einer Sterinmolekel einnimmt. Dabei war von besonderem Interesse, dass die Dimension senkrecht zur Ebene des Ringsystems gemessen nur etwa 4,5—5 Å betrug, also ziemlich genau der für einen Paraffinkohlenwasserstoff mit Methylseitenketten gefundene Wert, während die entsprechende Zahl nach den Formeln I und ähnlichen, wo drei Ringe an einem Kohlenstoffatom zusammenkommen, 7—7,5 Å sein müsste. Ausgehend von diesem Befunde und fussend auf den Resultaten der von *Diels*²⁾ ausgeführten Dehydrierung von Cholesterin mit Palladiumkohle und Cholsäure mit Selen, wobei Chrysen (II) beobachtet wurde, schlugen *Rosenheim* und *King*³⁾ das Kohlenstoffgerüst III, dem ein hydriertes Chrysen zugrunde liegt, für Cholesterin und die Gallensäuren vor.

Dieses Kohlenstoffgerüst wurde von *Rosenheim* und *King*⁴⁾ sowie von *Wiand* und *Dane*⁵⁾ in einigen Einzelheiten abgeändert, wobei sich die Formel IV für das Cholesterin ergab, der auch



¹⁾ Nature, **129**, 277 (1932), J. Soc. Chem. Ind. **51**, „Chem. and Industry“ 466 (1932), **52**, 11 (1933).

²⁾ *Diels* und Mitarbeiter, B. **58**, 1231 (1925); **60**, 140 (1927); A. **459**, 1 (1927); **478**, 129 (1930).

³⁾ J. Soc. Chem. Ind. **51**, „Chem. and Ind.“ 464 (1932).

⁴⁾ J. Soc. Chem. Ind. **51**, „Chem. and Ind.“ 954 (1932); Nature **129**, vom 27. Aug. (1932).

⁵⁾ Z. physiol. Ch. **210**, 274 (1932).

*Tschesche*¹⁾ und *Windaus*²⁾ beistimmten. Unterdessen hat *Robinson*³⁾ eine neuartige Formel mit je zwei Sieben- und Fünfringen vorgeschlagen, die nach seinen Angaben gleichfalls eine befriedigende Erklärung der Umsetzungen des Cholesterins geben soll. Auch *Criegee*⁴⁾ hat eine Umsetzung mitgeteilt, die nach seiner Meinung für Ring II bzw. B Fünfgliedrigkeit ergibt.

Alle bisher vorgeschlagenen Formeln, mit Ausnahme von III, gehen von der Voraussetzung aus, dass bei der Dehydrierung zu Chrysen eine vorhergehende Umlagerung des Ringsystems stattfindet. Da aber Chrysen nach drei verschiedenen Methoden⁵⁾ aus Cholesterin oder Gallensäuren erhalten wurde, schien es mir angebracht zu sein, die Tatsachen, die zu der Aufstellung der bisherigen Cholesterinformeln geführt hatten, einer kritischen Prüfung zu unterziehen unter Berücksichtigung unseres Arbeitsprinzips, das sich bei der Aufklärung der höheren Terpenverbindungen aufs beste bewährt hat, nämlich von den Resultaten der Dehydrierung mit Selen oder Schwefel nur dann abzugehen, wenn dazu ein wirklich zwingender Grund vorliegt, wozu aber bisher bei den Terpenen noch kein Anlass gefunden wurde. Die *Robinson'sche* Formel⁶⁾ werden wir dabei unberücksichtigt lassen, da man zuerst zeigen müsste, dass Körper von analogem Bau beim Dehydrieren mit Selen tatsächlich aromatische Verbindungen geben.

Da wir hier nur die wichtigsten uns strittig scheinenden Punkte der Formel IV berühren können, so haben wir in der Hauptsache zwei Fragen zu erörtern: welche Gründe führten zur Annahme eines Fünfringes in D sowie der Methylgruppe am Ringkohlenstoffatom 13?

Wir wollen mit der Methylgruppe in 13 beginnen, die bei allen bisherigen⁷⁾ Formeln vorhanden ist, also als relativ gut begründet angesehen wird. Die einzige Stütze für diesen Bindungsort einer Methylgruppe liegt in der Beobachtung von *Wieland* und *Vocke*⁸⁾, dass ein Abbauprodukt der Desoxycholsäure, die unter Zwischen-

¹⁾ A. **498**, 185 (1932); B. **65**, 1842 (1932).

²⁾ Z. physiol. Ch. **213**, 147 (1932).

³⁾ Nature **130**, 541 (1932). Wegen Einzelheiten verweist *Robinson* auf eine spätere Mitteilung.

⁴⁾ B. **65**, 1770 (1932).

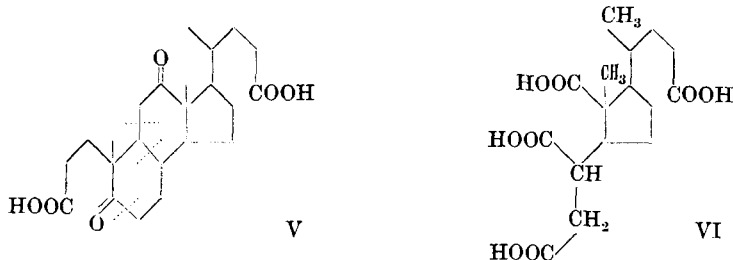
⁵⁾ Ausser den beiden erwähnten Methoden sei auf die Zinkstaubdestillation des Cholesterins von *Raudnitz*, *Petru* und *Haurowitz*, Z. physiol. Ch. **209**, 103 (1932), hingewiesen.

⁶⁾ Anm. bei der Korrektur: *Robinson*, Nature **130**, 665 (1932), hat diese Formel, die gleich wie die früheren *Wieland'schen* einer vollständigen Missachtung der Dehydrierung entsprungen war, inzwischen selbst zurückgezogen.

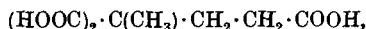
⁷⁾ In der *Robinson'schen* Formel würde ihm die am oberen Fünfringe gebundene Methylgruppe entsprechen.

⁸⁾ Z. physiol. Ch. **177**, 79 (1928).

bildung der Diketo-dicarbonsäure V gewonnene Tetracarbonsäure (VI) $C_{16}H_{24}O_8$ eine mit methylalkoholischer Salzsäure schwer zu veresternde Carboxylgruppe enthält, während deren Tetramethylester bei 1-stündigem Kochen mit 20-proz. methylalkoholischer Kalilauge einen Monoester liefert. Diese Eigenschaften sind nach unserer Erfahrung unzureichend, um daraus in bündiger Weise die



Anwesenheit eines tertiären Carboxyls zu folgern. So bleibt z. B. Dihydro-cyclo-geraniumsäure-methylester¹⁾, der nur eine sekundär gebundene Carboxylgruppe enthält, bei 6-stündigem Kochen mit 20-proz. methylalkoholischer Kalilauge vollständig unangegriffen. Dieser Ester konnte erst bei 3-stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr mit 15-proz. alkoholischer Lauge auf 190—200° zu einem Drittel verseift werden¹⁾. Der einzige Grund für die Annahme eines tertiären Carboxyls bei VI und somit auch der Methylgruppe in Stellung 13 ist demnach nicht genügend stichhaltig. Es kämen so für die Tetracarbonsäure $C_{16}H_{24}O_8$ auch Formeln in Betracht, die ein von beiden Seiten sterisch gehindertes sekundäres Carboxyl in ähnlicher Bindung wie die Dihydro-cyclo-geraniumsäure enthält, wodurch die schwere Verseifbarkeit der einen Estergruppe eine genügende Erklärung finden würde. Bei Annahme des Ringsystems von Formel IV des Cholesterins und unter Berücksichtigung der bekannten Reaktionen desselben und der Gallensäuren könnte die Methylgruppe somit auch in den Stellungen 14 und 15 sitzen. Eine andere Möglichkeit wäre Rückkehr zum Ringsystem der Formel III, was aber zu einer Formel mit dem Methyl in 10 führen würde, da diese Stellung einer Methylgruppe verhältnismässig gut begründet ist. Das Auftreten von α -Methyl-glutar- α -carbonsäure²⁾



deren Entstehung aus V durch punktierte Striche angedeutet ist, könnte zwar auch durch eine Bindung der Methylgruppe in den Stellungen 8 oder 14 erklärt werden, die aber bei Voraussetzung

¹⁾ *Helv.* **16**, 169 (1933), vgl. daselbst die Formel IX dieses Esters sowie weitere Beispiele schwer verseifbarer sekundärer Estergruppen.

²⁾ *Wieland und Vocke, Z. physiol. Ch.* **177**, 74 (1928).

eines Sechsringes oder methylierten Fünfringes in D schon auf Grund der Bruttoformel von VI (worin *Wieland* und *Vocke*¹⁾ die unverkürzte Seitenkette der Gallensäuren einwandfrei nachgewiesen hatten) ausgeschlossen sind²⁾).

In diesem Falle käme also auch die Formel mit einem Sechsring in D für das Cholesterin in Betracht, wenn nicht andere Gründe für die Fünfgliedrigkeit dieses Ringes vorhanden wären. *Wieland*, *Schlichting* und *Jacobi*³⁾ haben einen solchen Grund im Verhalten der Ätiobiliansäure $C_{19}H_{30}O_4$ angegeben. Dieses Abbauprodukt der Cholsäure enthält dasjenige Kohlenstoffatom des Ringes D, welches die lange Seitenkette trägt, und eine dazu benachbarte Methylengruppe als Carboxyle. Da die Ätiobiliansäure beim Erhitzen auf 230° kein Keton, sondern nur ein Anhydrid bildet, schliesst *Wieland* auf 1,5-Stellung der Carboxyle und somit auf Fünfgliedrigkeit von D. Da aber *Tschesche*⁴⁾ kürzlich bei einer Dicarbonsäure, die durch Aufspaltung des Ringes A entstanden ist, ein Anhydrid erhalten konnte, das erst oberhalb 300° ein Keton gab, so wäre zur Vervollständigung der *Wieland*'schen Abbaureihe das Ätiobiliansäureanhydrid noch auf 300° zu erhitzen, wobei in Übereinstimmung mit dem Resultat unserer unten beschriebenen Dehydrierung der Cholsäure wohl keine Ketonbildung stattfinden dürfte. Die *Wieland*-sche Beweisführung für die Fünfgliedrigkeit des Ringes D scheint uns aber doch nicht ganz befriedigend zu sein, da sie sich auf eine Regel stützt, die in wesentlichen Punkten nur auf dem Verhalten von Abbausäuren des Cholesterins und der Gallensäuren beruht. Es ist dies die neuerdings von *Wieland* und *Dane*⁵⁾ modifizierte *Blanc*'sche Regel, die aussagt, dass 1,5-ständige Carboxyle nur dann unbedingt zum Keton cyclisierbar sind, wenn sie an einem Ring sitzen (a); sind die Carboxyle dagegen an zwei miteinander nicht kondensierten Ringen gebunden, so findet keine Ketonbildung statt (b). Die allgemeine Berechtigung der Forderung b ist nun nicht ohne weiteres ersichtlich. Zur Prüfung derselben müssen wir die sterischen Verhältnisse mitberücksichtigen.

Es ist bekannt, dass man an den Cyclohexanring einen Fünfring sowohl in cis- wie in trans-Stellung anschliessen kann⁶⁾. Am Modell, das aus den *Hückel*'schen beweglichen Kohlenstofftetraedern⁷⁾ aufgebaut ist, kann man sich leicht überzeugen, dass z. B.

¹⁾ Z. physiol. Ch. **191**, 69 (1930).

²⁾ Weniger bindend ist dagegen ein kürzlich von *Tschesche*, A. **498**, 185 (1932), gegebener Hinweis für die Bindung der Methylgruppe in 10, da er nur auf der Bestimmung einer Veresterungsgeschwindigkeit beruht.

³⁾ Z. physiol. Ch. **161**, 105 (1926).

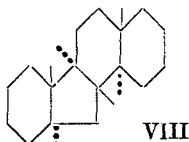
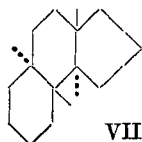
⁴⁾ B. **65**, 1842 (1932).

⁵⁾ Z. physiol. Ch. **210**, 272 (1932).

⁶⁾ *Hückel*, A. **451**, 132 (1926).

⁷⁾ Theorien der organischen Chemie, Leipzig 1931, 64, Anm. 1.

die Angliederung eines Fünfringes an den trans-Dekalinring in trans-Stellung (Formel VII) eine starke Spannung zur Folge hat. Das gleiche ist natürlich der Fall, wenn man zwischen einem trans-Dekalin- und einem Cyclohexanring einen trans-ständigen Fünfring zu schliessen versucht (Formel VIII).



Anmerkung zu diesen Formeln: Die Striche an den Kondensationsstellen der Ringe deuten die H-Atome an, die nach oben (—) oder unten (...) gehen.

Man kann sich an Hand solcher Modelle leicht davon überzeugen, dass ein so flaches Ringsystem des Cholesterins und der Gallensäuren, wie es sich aus den *Bernal'schen* Messungen ergibt, nur möglich ist, wenn mindestens die Ringe B und C in trans-Stellung verbunden sind¹⁾. Es ist weiter bekannt, dass sich das Cholestan- und das Pseudo-cholestangerüst durch Stereoisomerie am Kohlenstoffatom 5 unterscheiden²⁾, dass also der eine dieser Kohlenwasserstoffe die Ringe A und B in cis-Stellung, der andere in trans-Stellung enthalten muss. Und trans-Verknüpfung von B und C führt, besonders wenn auch vielleicht C und D transständig wären, zu einer starken Erschwerung der Bildung von Fünfringen.

Man sieht daraus ohne weiteres, dass Schlussfolgerungen nach der „*Blanc'schen* Regel“ ausserordentlich unsicher sind und davon abhängen, ob sich Fünfringe, wie sie in den Formeln VII und VIII vorkommen, dennoch bilden können oder ob vor dem Ringschluss Übergang des direkt am Ringe sitzenden Carboxyls in cis-Stellung nötig ist. In diesem Falle wäre die Ringbildung wieder davon abhängig, ob cis- oder trans-Stellung dieses Carboxyls bei der Isomerisierung die bevorzugte ist. Und darüber besitzt man keine Anhaltspunkte. Es könnte schon der kleinste Unterschied im Bau solcher Ringe für ein verschiedenes Verhalten bei der Cyclisierung von Seitenketten³⁾ ausschlaggebend sein.

In diesem Zusammenhange ist auch darauf hinzuweisen, dass der von *Criegee*⁴⁾ beobachtete grosse Unterschied in der Oxydationsgeschwindigkeit zwischen dem cis- und dem trans-5,6-Diol des Cholesterins im Sinne der relativen Starrheit des Ringsystems gedeutet werden kann und daher über die Gliederzahl des Ringes B keine Entscheidung erlaubt.

¹⁾ Während nämlich die lineare Anordnung dreier cis-ständiger Cyclohexanringe zu einem flachen Ringsystem führt, ist dies bei angularer Anellierung nur möglich, wenn mindestens eine trans-Verknüpfung vorhanden ist.

²⁾ *Windaus*, B. 49; 1724 (1916); *Windaus* und *Neukirchen*, B. 52, 1915 (1919).

³⁾ So z. B. der durch Aufspaltung einerseits der Ringe A oder D und andererseits B oder C stammenden Carboxylgruppen.

⁴⁾ l. c.

Wir kommen somit zum Schluss, dass die bisherigen Untersuchungsergebnisse keine klare Entscheidung zugunsten des Fünfringes D im Gerüst des Cholesterins gestatten und dass daher die Formel mit einem Sechsring in D sehr in Betracht zu ziehen wäre, wenn bei den Dehydrierungen zu Chrysen keine Umlagerung vor sich gehen würde. Zur Prüfung dieser Frage haben wir u. a. die Dehydrierung der Cholatriensäure mit Selen nochmals untersucht, da wir diese Dehydrierungsmethode als die zuverlässigste, d. h. Umlagerungen am sichersten ausschliessende, betrachten. *Diels* und *Karstens*¹⁾ beschrieben bei dieser Umsetzung als einziges Produkt Chrysen. Trotzdem wir uns bemüht hatten, möglichst nach der Vorschrift von *Diels* und *Karstens* zu arbeiten, konnten wir weder so noch nach kleinen Modifizierungen aus dem Dehydrierungsgemische Chrysen isolieren. Dagegen wurden durch mehr als 300-maliges fraktioniertes Krystallisieren nach dem Dreieckschema 4 andere voneinander deutlich verschiedene aromatische Kohlenwasserstoffe²⁾ erhalten, über deren Einheitlichkeit noch nicht volle Sicherheit herrscht:

1) $C_{18}H_{16}$ oder $C_{17}H_{14}$ (?)	Smp. 124—125°	Gef. C 92,9	H 6,9%
2) $C_{18}H_{14}$ oder $C_{17}H_{12}$ (?)	„ 239—240°	„ „ 94,0	„ 6,0%
3) $C_{22}H_{18}$, $C_{22}H_{16}$ oder $C_{21}H_{16}$ (?)	„ 274—275°	„ „ 93,9	„ 6,0%
4) $C_{22}H_{16}$ oder $C_{21}H_{14}$ (?)	„ ca. 315—324°	„ „ 94,6	„ 5,5%
Chrysen ($C_{18}H_{12}$)	„ ca. 250°	Ber. „ 94,73	„ 5,27%

Der Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$ ($C_{17}H_{14}$) ist wohl identisch mit dem durch Dehydrierung mit Selen von *Diels*, *Gädke* und *Körding*³⁾ aus Cholesterin sowie von *Diels* und *Karstens*⁴⁾ aus Ergosterin erhaltenen Kohlenwasserstoff vom Smp. 125°, für den diese Autoren die Zusammensetzung $C_{18}H_{16}$ angeben. *Rosenheim* und *King* betrachten denselben als Tetrahydro-chrysen, das ausgehend von Formel IV durch Abspaltung der langen Seitenkette und Erweiterung des Fünfringes zum hydroaromatischen Sechsring entstanden sein sollte. Diese Annahme ist ausserordentlich unwahrscheinlich, denn wir konnten aus $C_{18}H_{16}$ (?) weder mit Schwefel bei 250° noch mit Selen bei 360° und auch nicht mit Palladiumkohle oberhalb 300° Chrysen erhalten. Dagegen bildet sich Chrysen nach *v. Braun* und *Irmisch* aus seinen Hydroderivaten mit Selen schon bei 320°⁵⁾.

¹⁾ A. 478, 135 (1930).

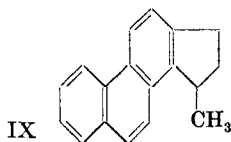
²⁾ Die zwei tiefer schmelzenden sind aus der bei 150—180° (0,1 mm) siedenden und die zwei vom höheren Schmelzpunkt aus der von 180—220° siedenden Fraktion des Dehydrierungsgemisches erhalten worden.

³⁾ A. 459, 1 (1927).

⁴⁾ A. 478, 129 (1930).

⁵⁾ *Rosenheim* und *King* glaubten in der Dehydrierung des Dodekahydro-chrysens mit Selen bei 320° zu Octahydro-chrysen (nach *v. Braun* und *Irmisch*, B. 65, 885 (1932)) einen Hinweis auf die schwierige Dehydrierbarkeit des vermeintlichen Tetrahydro-chrysens $C_{18}H_{16}$ sehen zu können. Sie übersehen aber dabei, dass *v. Braun* und *Irmisch* nur mit 2 Atomen (also der berechneten Menge!) Selen gearbeitet hatten und dabei dennoch schon kleine Mengen Chrysen erhielten.

Ebenso kann man aus Tetralin und Selen Naphtalin erhalten. Es scheint uns danach ausgeschlossen zu sein, dass im $C_{18}H_{16}$ (?) ein Tetrahydro-chrysen vorliegen könnte, sondern es muss darin an einen Phenanthrenring ein Fünfring angegliedert sein, der vielleicht methyliert ist. Im letzteren Falle gäbe es zwei¹⁾ Möglichkeiten für die Stellung und die Herkunft der Methylgruppe: entweder Wanderung von 13 nach 17 bzw. von 14 nach 15 unter Abspaltung der langen Seitenkette (beim Cholesterin als Iso-octen) oder aber die Methylgruppe war schon ursprünglich in Position 15 gebunden, wonach sich Formel IX für das $C_{18}H_{16}$ ergeben würde.



Eine Wanderung der Methylgruppe in den gesättigten alicyclischen Ring D ist unwahrscheinlich, sodass (im Falle die Zusammensetzung $C_{18}H_{16}$ richtig wäre) Formel IV mit einem Methyl in 15 statt 13 für Cholesterin in Frage käme. Die Bruttoformel $C_{17}H_{14}$ würde dagegen zu den Stellungen 13 oder 14 der Methylgruppe führen.

Aus den besprochenen Alternativen folgt die unbedingte Notwendigkeit, den Bau des Ringes D durch einen weitergehenden Abbau, als es bisher geschah, aufzuklären. Auch die Bestimmung der Konstitution des $C_{18}H_{16}$ ($C_{17}H_{14}$) (z. B. durch Synthese) wird zur Entscheidung beitragen.

Der Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{14}$ ($C_{17}H_{12}$) könnte das ungesättigte Analogon des $C_{18}H_{16}$ ($C_{17}H_{14}$) sein, gebildet durch Abspaltung der langen Seitenkette unter Entstehung einer Doppelbindung. Die anderen zwei Kohlenwasserstoffe müssen durch Entstehung eines neuen Ringes aus der Seitenkette und Abspaltung von Kohlendioxyd abgeleitet werden. Auf Einzelheiten kommen wir bei späterer Gelegenheit zurück.

Wir müssen nun der Frage näher treten, warum *Diels* und *Karstens* bei der gleichen Reaktion, wo wir 4 andere Kohlenwasserstoffe isoliert haben, die Entstehung von Chrysen beschreiben. Diese Autoren erhielten schon nach 2—3-maliger Krystallisation der rohen krystallisierten Anteile des Dehydrierungsgemisches das angeblich reine bei 250° schmelzende Chrysen. Die Analysenwerte desselben (im Mittel C 94,15 und H 5,80) stimmen aber nicht gut für $C_{18}H_{12}$ (Gef. C — 0,6 und H + 0,5%) sondern stehen eher im Einklang mit einem Gemisch unserer oben mit 2 und 3 bezeichneten Kohlenwasserstoffe, die übrigens mit Chrysen gemischt keine Schmelzpunktsdepression erleiden. Da wir bei unserer Arbeit auch ziemlich leicht bei ungefähr 250° schmelzende Präparate erhalten konnten, die sich aber durch weiteres Fraktionieren immer wieder zerlegen liessen, halten wir es für wahrscheinlich, dass der von *Diels* und *Karstens* als Chrysen bezeichnete Kohlenwasserstoff ein solches Gemisch war. Zu klären bliebe dann nur noch die von *Diels* und

¹⁾ Abspaltung der langen Seitenkette unter Zurücklassung eines C-Atoms kommt kaum in Betracht.

Karstens beschriebene Überführung desselben in Chrysenchino-, Nitro- und Dibromchrysen, die vielleicht dennoch auf Chrysen zurückzuführen wären, das sich in den von uns noch nicht getrennten Zwischenfraktionen befinden könnte. Darüber kann aber erst eine noch eingehendere Untersuchung Aufschluss geben.

Zum Schlusse wollen wir noch auf das Aufbauprinzip der Cholesterinmolekel hinweisen. Es sind wiederholt Hypothesen diskutiert worden, wonach sich die Sterine von Triterpenen¹⁾ ableiten sollten durch Abspaltung der fehlenden Anzahl Kohlenstoffatome, also bei Cholesterin deren drei. In letzter Zeit wurde besonders Squalen²⁾ als Muttersubstanz des Cholesterins in Erwägung gezogen. Wenn man aber bedenkt, dass sich z. B. Ergosterin infolge des Mehrgehalts einer Methylgruppe in der Seitenkette auf keinen Fall aus einem in Isoprenreste zerlegbaren Triterpen ableiten lässt, so scheint uns die Zurückführung der Sterine auf Triterpene nicht notwendig zu sein und kann bei der Aufstellung von hypothetischen Formeln nicht die gleiche Rolle spielen wie bei den Polyterpenen.

Experimenteller Teil.

Dehydrierung der Cholatriensäure mit Selen.

100 g Cholsäure werden in einem geräumigen langhalsigen Kolben aus schwer schmelzbarem Glas bei 12 mm über freier Flamme vorsichtig zum Schmelzen erhitzt. Unter starkem Schäumen wird Wasser abgespalten, es bildet sich dabei Cholatriensäure³⁾. Die Reaktion ist nach etwa 2 Stunden beendet, wenn die wasserklare Schmelze nur noch ruhig siedet. Nach dem Abkühlen füllt man in den Kolben 200 g trockenes Selen, schmilzt ein ca. 1 m hohes Steigrohr an und verbindet dasselbe über eine Sicherheitsflasche mit einem Chlorkalk-Turm.

Zur Dehydrierung erhitzt man den Kolben im Metallbad auf 280° (Badtemp.). Um ein lästiges Schäumen zu verhindern, wird die Apparatur von Zeit zu Zeit evakuiert zur vollständigen Entfernung des sich bildenden Wassers. Nach 3—4 Stunden steigt man mit der Badtemperatur auf 360° und erhitzt so während 90 Stunden.

Nach dem Abkühlen ist die Schmelze vollständig erstarrt. Der Kolben wird zertrümmert, der kompakte Selenregulus vorsichtig abgelöst, der Schmelzkuchen fein zerrieben und im *Soxhlet* während 3—4 Tagen mit Äther extrahiert, bis die Lösung klar abläuft.

Der Selenregulus enthält gewöhnlich keine Reaktionsprodukte eingeschlossen. Er wird fein zerschlagen und für eine neue Dehydrierung verwendet.

¹⁾ Zum ersten Male auf Veranlassung von Ruzicka in der Diss. Rudolph, Zürich, E. T. H. 98 (1925).

²⁾ Karrer und Helfenstein, Helv. 14, 78 (1931), sowie Robinson, l. c.

³⁾ Wieland und Weil, Z. physiol. Ch. 80, 287 (1912).

Die Ätherlösung wird filtriert und nach dem Verdampfen fraktioniert man den festen roten Rückstand im Hochvakuum (0,1 mm):

- A) 120—150°, helles Öl, wird an der Luft rasch dunkel; nach 2 bis 3 Tagen scheiden sich bei 0° wenige Krystalle ab.
- B) 150—180°, gelbes dickes Öl, erstarrt nach wenigen Stunden teilweise.
- C) 180—220°, rotes Öl, erstarrt teilweise.
- D) 230—300°, glasiges dunkles Harz.

Es wurden auf diese Art 600 g Cholsäure dehydriert und aufgearbeitet. Die flüssigen Bestandteile der Fraktion A wurden abgetrennt, erneut dehydriert und dann mit dem Rest vereinigt.

Untersuchung der Fraktionen A und B (Sdp. bis 180°, 0,1 mm).

Die festen Anteile aus Fraktion A wurden zusammen mit Fraktion B durch zweimaliges Destillieren im Hochvakuum gereinigt, wobei ein schon während der Destillation krystallisierender Anteil vom Sdp. 155—168° (0,1 mm) erhalten wurde, der noch beträchtliche Mengen eines Öls enthielt.

Der krystallisierte Teil wurde nun in einer Mischung von 9 Teilen Alkohol und 1 Teil Essigester gelöst, wobei eine kalt gesättigte Lösung erhalten wurde, die man über Nacht bei —15° stehen liess. Es scheiden sich grosse Mengen farbloser Krystalle aus. Nach dem Abfiltrieren und Einengen kann aus der Mutterlauge beim Kühlen noch wenig desselben Produktes erhalten werden.

Dieses erste rohe Krystallisat (6 g) wurde nun aus Alkohol nach dem Dreieckschema fraktioniert umkrystallisiert. Nach ca. 50 Krystallisationen erhielt man vier deutlich verschiedene Anteile:

1. in Alkohol sehr schwer löslich, gelbliche feine Nadeln, Smp. 270—280°
2. in Alkohol schwer löslich, glänzende Blätter, Smp. 200—220°
3. in Alkohol leicht löslich, stark glänzende Blättchen, stark blau fluoreszierend, Smp. 115—122°
4. in Alkohol sehr leicht löslich, rötliche weiche Krystalle, Smp. 100—111°

Isolierung des Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{16}$ ($C_{17}H_{14}$?) vom Smp. 124—125°.

Mit Fraktion 3 wird nun ein neues Krystallisationsdreieck begonnen, und die Zwischenfraktionen zwischen den Fraktionen 2 und 4 jeweils mitverarbeitet. Nach weiterem oftmaligem Umkrystallisieren gelingt es, einen blau fluoreszierenden, in schönen Blättern krystallisierenden Kohlenwasserstoff vom Smp. 124—125° zu erhalten, der im ultravioletten Licht unter dem Mikroskop einheitlich stark blau-violett fluoresziert.

2,957 mg Subst.	gaben 10,07 mg CO_2	und 1,82 mg H_2O		
2,801 mg Subst.	gaben 9,54 mg CO_2	und 1,77 mg H_2O		
2,925 mg Subst.	gaben 9,94 mg CO_2	und 1,88 mg H_2O		
0,742 mg Subst.	gaben in 4,698 mg Campher	eine Depression von 25,8°		
$C_{18}H_{16}$	Ber. C 93,05	H 6,95%	Mol.-Gew. 232,1	
$C_{17}H_{14}$	„ „ 93,53	„ 6,47%	„ „ 218,1	
Gef. C 92,88, 92,90, 92,68	H 6,89, 7,07, 7,19%		Mol.-Gew. 234	

Da das Pikrat beim Umkrystallisieren aus Alkohol teilweise wieder zerlegt wird, wurde zur weiteren Charakterisierung des Kohlenwasserstoffs das Trinitrobenzolat hergestellt, das aus Alkohol unzersetzt in rotorange Nadeln vom Smp. 147—148° krystallisiert, bei mehrtägigem Stehen aber teilweise zerfällt, weshalb die Analysenwerte für die genaue Zusammensetzung vorläufig nicht ausschlaggebend sein können. Zur Analyse wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 20° getrocknet.

$C_{24}H_{19}O_6N_3$	Ber. C 64,69	H 4,30%
$C_{23}H_{17}O_6N_3$	„ „ 64,00	„ 3,97%
	Gef. „ 64,21	„ 3,93%

Dehydrierungsversuche. a) Mit Schwefel. 100 mg des Kohlenwasserstoffs erhitzte man mit 28 mg Schwefel (2 Atome) im Ölbad bis zum Beginn der Schwefelwasserstoffentwicklung (etwa bei 230°) und steigerte die Badtemperatur im Laufe von 40 Minuten bis auf 250°. Es fand dabei starke Verkohlung statt und ein krystallisiertes Produkt war aus dem Essigesterextrakt nicht zu erhalten.

b) Mit Selen. 400 mg des Kohlenwasserstoffs wurden 24 Stunden mit 3 g Selen im geschlossenen Rohr auf 360° erhitzt. Auch hierbei trat beträchtliche Verkohlung ein. Aus dem Benzolauszug konnten etwa 50 mg des nach Schmelzpunkt unveränderten Ausgangskörpers als einziges krystallisiertes Reaktionsprodukt zurückerhalten werden.

c) Mit Palladiumkohle. 120 mg des Kohlenwasserstoffs erhitzte man 2 Stunden mit 70 mg Palladiumkohle¹⁾ auf 300—310°. Auch hier konnte durch Sublimation aus dem Reaktionsgemisch nur bei etwa 130° schmelzende Krystalle erhalten werden.

Isolierung des Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{14}$ ($C_{17}H_{12}$?) vom Smp. 239—240°.

Aus der in Alkohol am leichtesten löslichen Fraktion 4 (Smp. 100—110°) konnte bis jetzt kein einheitliches scharf schmelzendes Produkt erhalten werden.

Sämtliche zwischen etwa 180° und 220° schmelzenden Anteile aus Fraktion 2 wurden vereinigt und damit ein neues Krystallisationsdreieck begonnen. Als Lösungsmittel wurden abwechselnd Essigester, Hexan und Cyclohexan verwendet. Man erhielt so bald einen in schwach gelblichen Blättchen krystallisierenden Körper vom Smp. ca. 225°, der sich nur mühsam weiter reinigen liess. Durch Sublimation und mehrmaliges Umkrystallisieren konnte schliesslich ein scharf und konstant bei 239—240° schmelzender Kohlenwasserstoff erhalten werden, der sich allerdings unter dem Fluoreszenzmikroskop (hellblaue Fluoreszenz) nicht vollständig einheitlich erwies. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

3,160 mg Subst. gaben 10,90 mg CO_2 und 1,70 mg H_2O

0,640 mg Subst. in 6,697 mg Campher gaben eine Depression von 15,2°

$C_{18}H_{14}$	Ber. C 93,87	H 6,13%	Mol.-Gew. 230,1
$C_{17}H_{12}$	„ „ 94,40	„ 5,60%	„ 216,1
	Gef. „ 94,07	„ 6,02%	„ 239

Untersuchung der Fraktion C (Sdp. 180—220°, 0,1 mm). Kohlenwasserstoffe Smp. 274—275° und 315—324°.

Die krystalline tief rot-schwarze Masse wurde in Essigester gelöst und in der Kälte Alkohol zugegeben bis zur Sättigung. Beim Stehen über Nacht bei —15° scheiden sich gelbe körnige Krystalle

¹⁾ Hergestellt nach Diels und Gädke, B. 58, 1231 (1925).

aus; aus der fast schwarzen Mutterlauge ist nur sehr schwer noch etwas Krystallisierendes zu erhalten.

Es wurden so ca. 3 g Krystalle erhalten und einer Dreieckkrystallisation unterzogen. Als Lösungsmittel wurde vorerst Pyridin¹⁾, später Xylol verwendet. Das rohe erste Krystallisat schmolz zwischen 240—260°. Nach ca. 30 Krystallisationen wurde die schwerst lösliche Fraktion (Smp. 290—300°) abgetrennt. Die Hauptanteile vom Smp. 260—270° wurden zusammen mit den bei 260—280° schmelzenden Anteilen der Fraktionen A und B (oben unter 1 als in Alkohol schwerst löslich bezeichnet) noch sehr oft aus Xylol und Essigester krystallisiert. Schliesslich wurde ein scharf bei 274—275° schmelzender Körper erhalten, der in sehr schönen, stark glänzenden Blättern krystallisierte. Zur Analyse wurde bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

3,205 mg Subst. gaben 11,035 mg CO₂ und 1,72 mg H₂O

2,953 mg Subst. gaben 10,17 mg CO₂ und 1,60 mg H₂O

C₂₂H₁₈ Ber. C 93,58 H 6,42%

C₂₁H₁₆ „ „ 93,99 „ 6,01%

Gef. „ 93,90, 93,93 H 6,01, 6,06%

Im Fluoreszenz-Mikroskop ist die Substanz nicht völlig einheitlich und leuchtet violett-blau. Infolge Schwerlöslichkeit in Campher konnte kein Molekulargewicht bestimmt werden.

Aus den tiefer schmelzenden Anteilen (255—270°) konnte kein einheitlicher Körper mehr erhalten werden. Chrysen wurde in dieser ganzen Fraktion nicht gefunden.

Die höchst schmelzenden Anteile wurden noch mehrmals abwechselnd aus Pyridin und Xylol umkrystallisiert und schliesslich gewann man einen immer noch nicht völlig einheitlichen Kohlenwasserstoff, der aus stark glänzenden, leicht gelb gefärbten Nadeln vom Smp. 315—324° (Sinterung bei 305°, ab 310° starke Zersetzung unter Rotfärbung) bestand, die im Fluoreszenzmikroskop stark blau (nicht einheitlich) leuchten.

2,962 mg Subst. gaben 10,28 mg CO₂ und 1,45 mg H₂O

2,910 mg Subst. gaben 10,12 mg CO₂ und 1,45 mg H₂O

C₂₂H₁₆ Ber. C 94,25 H 5,74%

C₂₁H₁₄ „ „ 94,70 „ 5,30%

Gef. „ 94,65, 94,55 H 5,48, 5,56%

Eine Molekulargewichtsbestimmung war infolge Schwerlöslichkeit in Campher nicht ausführbar.

Die Fraktion D der Destillate (Sdp. 230—300°, 0,1 mm) wurde noch nicht fertig aufgearbeitet. Durch Lösen in Pyridin können in der Kälte gelbe Krystallblätter erhalten werden.

Die Mikrobestimmungen wurden in unserer mikrochemischen Abteilung (Leitung Dr. M. Furter) ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg.
Technischen Hochschule.

¹⁾ Gereinigt durch Destillation über Kaliumpermanganat.

Beobachtungen über die Lichtabsorption aliphatischer Carbonsäuren und Aminosäuren bei Gegenwart von Neutralsalzen

von Franz Leuthardt

(mitbearbeitet von Marianne Pfister).

(7. I. 33.)

In einer früheren Arbeit wurde gezeigt, dass die Lichtabsorption von Glykokoll durch Magnesiumchlorid verändert wird¹⁾. In der vorliegenden Mitteilung soll über unsere diesbezüglichen Beobachtungen bei aliphatischen Carbonsäuren berichtet werden (Essigsäure, Monochloressigsäure, Trichloressigsäure, Buttersäure). Als Neutralsalz verwendeten wir in den meisten Versuchen wieder Magnesiumchlorid, in einigen wenigen auch Calciumchlorid und Kochsalz. Die beiden Erdalkalisalze verhalten sich gleich, Natriumchlorid hat bei der Essigsäure keinen messbaren Einfluss. Wir führen die beobachtete Veränderung der Absorption auf die Anlagerung der zweiwertigen Ionen an die Carboxylgruppe zurück (Näheres unten).

Die aliphatischen Carbonsäuren besitzen im Ultraviolett eine Grenzabsorption, die sich neuerdings als aufsteigender Ast einer im kurzwelligen Ultraviolett liegenden Absorptionsbande erwiesen hat²⁾. Die Absorptionskurve der freien (undissoziierten) Carbonsäure bleibt auch bei Gegenwart eines hohen Neutralsalzüberschusses unverändert (siehe Fig. 1 und 2). Es scheint also, dass sich an die undissoziierte Carboxylgruppe kein Neutralsalz anlagert. (Die substituierten Essigsäuren und die Buttersäure werden bei der verwendeten Salzkonzentration ausgesalzen. Die ausgeschiedene Phase enthält kein Neutralsalz.) Die Absorptionskurve der ionisierten Säure dagegen wird bei Gegenwart des Neutralsalzes gegen kürzere Wellen verschoben (vgl. Fig. 1 und 2). Es ist bemerkenswert, dass bei der Trichloressigsäure, bei welcher der Unterschied zwischen der Absorption des Salzes und der freien Säure sehr gering ist, auch die Neutralsalzverschiebung viel kleiner ist als bei den übrigen Säuren (Fig. 1).

Das Verhalten des Glykokolls steht mit diesen Beobachtungen im Einklang: Auf die Aminosäure in saurer Lösung hat das Magnesiumchlorid keinen Einfluss. Dagegen wird die Absorption des Natriumsalzes und der freien Aminosäure, die als Zwitterion die

¹⁾ Leuthardt, *Helv.* **15**, 540 (1932).

²⁾ Ley und Arends, *Z. physik. Ch. [B]* **4**, 234 (1929).

Carboxylgruppe ebenfalls in ionisierter Form enthält, wie bei den Carbonsäuren gegen kürzere Wellen verschoben¹). (Vgl. Fig. 3.)

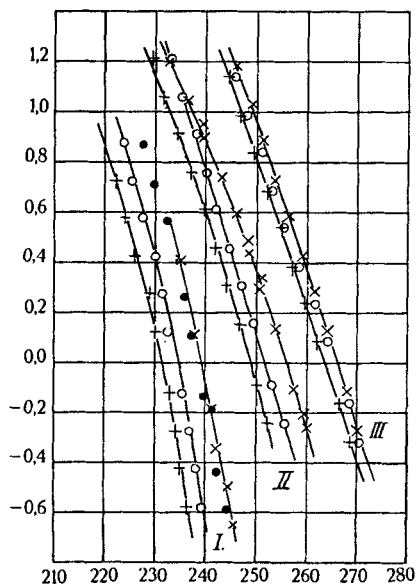


Fig. 1.

Kurven I: Essigsäure, II Monochloressigsäure, III Trichloressigsäure.

* freie Säure, o Natriumsalz bei I, Kaliumsalz bei II und III.

+ Salz mit Magnesiumchlorid (0,265 Mol Acetat und 3,30 Mol Magnesiumchlorid; 0,245 Mol Monochloracetat und 2,76 Mol Magnesiumchlorid; 0,290 Mol Trichloracetat und 3,21 Mol Magnesiumchlorid). • freie Essigsäure (0,274 Mol) mit Magnesiumchlorid (3,67 Mol).

Abszisse: Wellenlänge in $m\mu$, Ordinate: logarithmischer Extinktionskoeffizient, bezogen auf 1 cm Schichtdicke und die Konzentration von 1 Mol/L.

Wir nehmen zur Deutung unserer Beobachtungen eine durch die Anlagerung der zweiwertigen Kationen bewirkte Deformation der Carboxylgruppe an, ähnlich wie sie *Fajans* in seinen klassischen refraktometrischen Untersuchungen für die anorganischen Ionen nachgewiesen hat. Die undissoziierte COOH-Gruppe wird einfach deshalb nicht beeinflusst, weil sie kein Ion ist²).

Es entsteht nun die Frage, ob die Anlagerung des Neutralsalzes einfach in der Bildung von Ionenaggregaten besteht oder ob gleichzeitig das Metall auch koordinativ gebunden werden kann wie

¹) In der vorhergehenden Arbeit wurde mitgeteilt (*Leuthardt*, l. c.), dass das Neutralsalz auf die freie Aminosäure keinen Einfluss hat. Dies gilt aber nur für Salzkonzentrationen bis zu etwa 1 Mol $MgCl_2$ im Liter. Durch diese Konzentration wird auch die Absorption der carbonsauren Salze nicht verändert, wohl aber hat sie Einfluss auf das Natriumsalz der Aminosäure (Anlagerung an die NH_2 -Gruppe).

²) Vgl. dazu auch *v. Halban*, Z. El. Ch. **34**, 489 (1928).

in den kristallisierten Verbindungen¹⁾. Bei allen derartigen Verbindungen erfolgt die Anlagerung des Metalls am Carbonylsauerstoff.

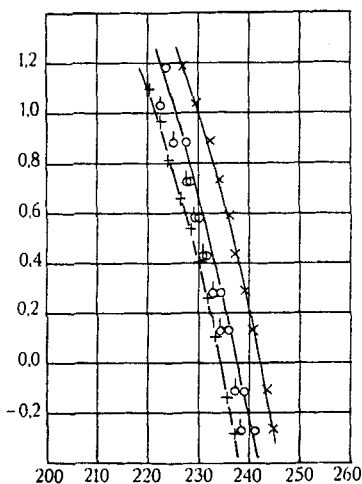


Fig. 2.

Buttersäure. \times freie Säure, \circ Kaliumsalz, \dagger Natriumsalz, $+$ Kaliumsalz mit Magnesiumchlorid (0,277 Mol Butyrat, 2,81 Mol Magnesiumchlorid im Liter).

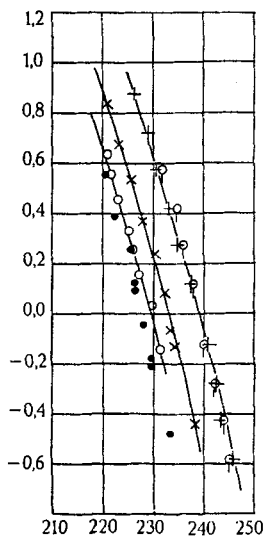


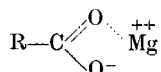
Fig. 3.

Glykokoll. + Glykokoll-Hydrochlorid ($-\text{COOH}$), \dagger Glykokoll-Hydrochlorid (0,266 Mol) mit Magnesiumchlorid (3,31 Mol), \times freies Glykokoll ($-\text{COO}'$), \circ freies Glykokoll (0,279 Mol) mit Magnesiumchlorid (3,31 Mol), \bullet Natriumsalz des Glykokolls mit freiem Glykokoll (0,533 Mol Glykokoll zu 57,3% mit Natriumhydroxyd neutralisiert) und Magnesiumchlorid (3,33 Mol).

Es ist aber sehr unwahrscheinlich, dass sie ohne optischen Effekt, d. h. ohne Deformation, vor sich geht. (Die Anlagerung des Magnesiumchlorids an die freie NH_2 -Gruppe, die sich potentiometrisch direkt nachweisen lässt, ist tatsächlich von einem optischen Effekt begleitet.) Wir nehmen daher an, dass ein solcher Carbonylsauerstoff-Metall-Komplex in unsern Lösungen nicht in beträchtlicher Menge vorgebildet ist. Dies schliesst aber nicht aus, dass im ionisierten Zustand, in dem das Metall durch elektrostatische Kräfte an der Carboxylgruppe festgehalten werden kann, nicht trotzdem eine koordinative Bindung stattfindet, denn die ionisierte Gruppe befindet sich in einem ganz andern Zustand als die nicht ionisierte. Die Tatsache, dass in Essigsäure-Acetatgemischen die Wasserstoffionenaktivität viel stärker erhöht wird als in verdünnten Salzsäurelösungen (Leuthardt, l. c.) kann im Sinne einer solchen Anlagerung

¹⁾ Vgl. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen (2. Aufl.), S. 116 ff.

gedeutet werden. Wir müssten dann in der Lösung Komplexe (im einfachsten Fall) folgender Art annehmen:



Da der optische Effekt aber erst bei viel höherer Konzentration eintritt als der letztgenannte, kann es sich auch um ganz verschiedene Erscheinungen handeln.

Jedenfalls sind bei den carbonsauren Salzen die Ionenaggregate als Vorstufen der Koordinationsverbindungen aufzufassen, die sich bei höherer Konzentration und geeignetem Verhältnis der Komponenten in kristallisierter Form ausscheiden.

Die hier vertretene Auffassung ist vorläufig eine Arbeitshypothese. Unter der Voraussetzung, dass die beobachtete Verschiebung tatsächlich der Veränderung von Eigenfrequenzen in der Molekel entspricht, stimmen unsere Beobachtungen mit den *Fajans*'schen Vorstellungen durchaus überein: Die Verminderung der Eigenfrequenz der die Absorption bedingenden Resonatoren entspricht einer Zunahme der *Lorenz-Lorentz*'schen Refraktion, die bei Deformation des Anions eintritt¹⁾. Die Veränderung beim Übergang von nicht-ionisierten in den ionisierten Zustand ist, nach der starken Veränderung des Absorptionsspektrums zu urteilen (*Ley* und *Arends*, l. c.), ein viel tiefer greifender Vorgang.

Wir stellen in der folgenden Tabelle unsere Resultate bei Carbonsäuren und Aminosäuren übersichtlich zusammen. + bedeutet Verschiebung nach kürzeren Wellen, — keine Verschiebung.

	Verschiebung bei	
	kleinem ²⁾	grossen ³⁾
	Überschuss von MgCl ₂	
R·COOH	—	—
R·COO'	—	+
COO'	—	÷
H ₂ C·NH ₃		
COO'	+	+
H ₂ C·NH ₂		
COOH	—	—
H ₂ C·NH ₃		

¹⁾ Vgl. *Fajans*, Z. El. Ch. **34**, 1, 502 (1928).

²⁾ Ca. 2—4-facher Überschuss.

³⁾ Ca. 10—12-facher Überschuss.

Versuche.

Die Absorptionsspektren wurden in gewohnter Weise mit den *Zeiss'schen* Spektrographen für Chemiker aufgenommen (Lichtschwächung durch rotierenden Sektor). Als Neutralsalz verwandten wir meist Magnesiumchlorid, in einigen wenigen Versuchen auch Calcium- und Natriumchlorid. Die Salze wurden durch Umkrystallisieren reiner Handelspräparate gewonnen. Wir haben folgende Säuren untersucht: Essigsäure, Monochloressigsäure, Trichloressigsäure, normale Buttersäure, ferner Glykokoll. Essigsäure wurde durch Ausfrieren aus Eisessig und nachfolgende Destillation über Kaliumpermanganat gereinigt, Mono- und Trichloressigsäure durch Vakuumdestillation. Wir erhielten auf diese Weise Präparate der Monochloressigsäure und Trichloressigsäure, die schwächer absorbieren als *Ley* und *Hünecke*¹⁾ angeben. Dagegen absorbiert unsere Buttersäure stärker als *Hantzsch* und *Scharf*²⁾ angeben. Wir haben die Säure durch zweimalige Vakuumdestillation eines synthetischen Präparats von *Kahlbaum* gewonnen. Seine Absorption war mit derjenigen des Ausgangsmaterials identisch. Als Acetat verwendeten wir krystallisiertes Natriumacetat. Die übrigen Salze wurden durch Neutralisation der Säuren in Lösung mit Kali- oder Natronlauge erhalten. Die Eigenabsorption der Laugen war gering und wurde nur bei der magnesiumchloridhaltigen Lösung der buttersauren Salze berücksichtigt. In Fig. 2 sind die korrigierten Werte eingetragen. Um eine Ausfällung von Magnesiumhydroxyd zu vermeiden, wurde in den Lösungen, die Magnesiumchlorid enthielten, zu den Säuren etwas weniger als die äquivalente Laugenmenge zugesetzt. Glykokoll kann bei Gegenwart von Magnesiumsalz nur etwas mehr als zur Hälfte neutralisiert werden. Die wirkliche Absorption des Natriumsalzes bei Gegenwart von Magnesiumchlorid muss also in Wirklichkeit noch bei kürzeren Wellen liegen als die in Fig. 3 eingezeichnete, die einem Gemisch des Natriumsalzes mit der freien Aminosäure entspricht.

Basel, Physiol.-chem. Anstalt der Universität.

¹⁾ B. 59, 510 (1926).

²⁾ B. 46, 3570 (1913).

Errata.

Helv. 15, 1326, Zeile 23 von oben, Abhandlung *H. Rupe, Felice Pedrini* und *August Collin*, lies „C₁₇H₁₈O₈NCl“ statt „C₁₇H₁₈O₈N₃Cl“.

Helv. 15, 1327, Zeile 9 von unten, füge bei „Smp. 100°“.

Helv. 15, 1327, Zeile 3 von unten, füge bei „Smp. 169°“.

Versuche.

Die Absorptionsspektren wurden in gewohnter Weise mit den *Zeiss'schen* Spektrographen für Chemiker aufgenommen (Lichtschwächung durch rotierenden Sektor). Als Neutralsalz verwandten wir meist Magnesiumchlorid, in einigen wenigen Versuchen auch Calcium- und Natriumchlorid. Die Salze wurden durch Umkrystallisieren reiner Handelspräparate gewonnen. Wir haben folgende Säuren untersucht: Essigsäure, Monochloressigsäure, Trichloressigsäure, normale Buttersäure, ferner Glykokoll. Essigsäure wurde durch Ausfrieren aus Eisessig und nachfolgende Destillation über Kaliumpermanganat gereinigt, Mono- und Trichloressigsäure durch Vakuumdestillation. Wir erhielten auf diese Weise Präparate der Monochloressigsäure und Trichloressigsäure, die schwächer absorbieren als *Ley* und *Hünecke*¹⁾ angeben. Dagegen absorbiert unsere Buttersäure stärker als *Hantzsch* und *Scharf*²⁾ angeben. Wir haben die Säure durch zweimalige Vakuumdestillation eines synthetischen Präparats von *Kahlbaum* gewonnen. Seine Absorption war mit derjenigen des Ausgangsmaterials identisch. Als Acetat verwendeten wir krystallisiertes Natriumacetat. Die übrigen Salze wurden durch Neutralisation der Säuren in Lösung mit Kali- oder Natronlauge erhalten. Die Eigenabsorption der Laugen war gering und wurde nur bei der magnesiumchloridhaltigen Lösung der buttersauren Salze berücksichtigt. In Fig. 2 sind die korrigierten Werte eingetragen. Um eine Ausfällung von Magnesiumhydroxyd zu vermeiden, wurde in den Lösungen, die Magnesiumchlorid enthielten, zu den Säuren etwas weniger als die äquivalente Laugenmenge zugesetzt. Glykokoll kann bei Gegenwart von Magnesiumsalz nur etwas mehr als zur Hälfte neutralisiert werden. Die wirkliche Absorption des Natriumsalzes bei Gegenwart von Magnesiumchlorid muss also in Wirklichkeit noch bei kürzeren Wellen liegen als die in Fig. 3 eingezeichnete, die einem Gemisch des Natriumsalzes mit der freien Aminosäure entspricht.

Basel, Physiol.-chem. Anstalt der Universität.

¹⁾ B. 59, 510 (1926).

²⁾ B. 46, 3570 (1913).

Errata.

Helv. 15, 1326, Zeile 23 von oben, Abhandlung *H. Rupe, Felice Pedrini* und *August Collin*, lies „C₁₇H₁₈O₈NCl“ statt „C₁₇H₁₈O₈N₃Cl“.

Helv. 15, 1327, Zeile 9 von unten, füge bei „Smp. 100°“.

Helv. 15, 1327, Zeile 3 von unten, füge bei „Smp. 169°“.

Sur l'utilisation de quelques dérivés azoïques de l'oxyquinoléine dans l'analyse chimique minérale

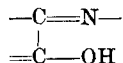
(Première Communication)

par Grégoire Gutzeit et Robert Monnier.

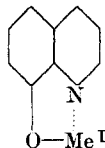
10. I. 33.

INTRODUCTION.

Parmi les réactifs organiques de précipitation, l'ortho-(8)oxyquinoléine ou oxine, grâce à la position de son groupe hydroxyle par rapport à l'azote



présente la faculté de former avec presque tous les métaux lourds des combinaisons difficilement solubles (complexes internes) de formule générale



tandis que l'action de la plupart des autres réactifs organiques peut être considérée comme plus ou moins spécifique¹⁾. L'o-(8)oxyquinoléine est donc en quelque sorte un réactif général. Or, en introduisant dans la molécule de l'oxine différents groupements, *R. Berg* a montré qu'on pouvait agir sur la solubilité et la stabilité de certains complexes, et obtenir une série de réactifs plus spécifiques, tels par exemple que l'acide 7-carbonique-8-oxyquinoléine, qui, en solution ammoniacale tartrique, ne précipite plus que le cadmium, et incomplètement le plomb et l'urane²⁾.

En cherchant à préparer des réactifs colorés, utilisables dans l'analyse à la touche³⁾, les auteurs ont été amenés à introduire des groupements chromophores (et particulièrement azoïques) dans la molécule de l'oxine.

Nous avons examiné les réactions des ions ci-dessous énumérés: Ag⁺, Hg₂²⁺ et Hg²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, As³⁺, Sb³⁺, Sn²⁺, Au³⁺, Pt, Pd²⁺, Rh³⁺, Ru³⁺, Os³⁺, Ir³⁺, Tl, V³⁺, [MoVOCl₃]⁺, MoO₄²⁻, WO₄²⁻, Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, UO₂²⁺, Ti³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Be²⁺, Zr⁴⁺, Th⁴⁺, Y³⁺, Ce³⁺, TaO₃⁺, NbO₃⁺, Mg²⁺. — Nous avons négligé les métaux alcalins et alcalino-terreux, qui ne forment pas de complexes avec l'oxine.

D'autre part, nous nous proposons d'étudier l'influence sur la spécificité de divers substituants et de leur position. (Notons en effet que l'effet stérique des groupements fonctionnels joue un rôle considérable.)

Dans une communication préliminaire⁴⁾, nous avons donné les premiers résultats obtenus. Nous renvoyons à cette publication pour les renseignements d'ordre général.

Nous remercions MM. les Professeurs *Briner* et *Wenger*, et le regretté Prof. *L. Duparc* d'avoir permis que ces recherches se poursuivent dans leurs laboratoires.

¹⁾ *R. Berg*, Pharm. Ztg. **74**, 1364 (1929); et J. pr. [2] **115**, 178 (1927).

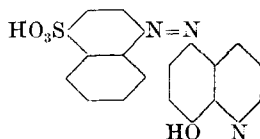
²⁾ *R. Berg*, Z. anorg. Ch. **204**, 208 (1932).

³⁾ *G. Gutzeit*, Helv. **12**, 713, 829 (1929); *F. Feigl*, Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1931.

⁴⁾ C. r. Soc. Phys. et Hist. Natur. Genève, séance du 5 nov. 1932, *G. Gutzeit* et *R. Monnier*.

I. SUR UN RÉACTIF SPÉCIAL DU PALLADIUM BIVALENT.

La 4'-sulfo-naphtalène-1'-azo-5-o-(8)oxyquinoléine (Naphtazox-



ine S₄) préparée par copulation de l'acide naphthionique sur l'o-oxyquinoléine, est un colorant brun, qui se dissout en jaune dans les acides dilués, vire au violet noir en solution acide concentré, et devient rouge en solution alcaline. Il donne une solution orange dans l'alcool éthylique.

On utilise une solution alcoolique saturée à froid. Avec ce réactif, le nitrate de palladium donne, en milieu acide (nitrique), un virage au brun orangé, puis un précipité rouge. En présence d'anions chlore (Cl'), on obtient un virage au rouge rubis, mais la réaction est moins sensible. A la touche, le réactif forme un anneau orangé, passant au rouge vif si, après dessiccation, on humecte la tache d'une goutte d'eau.

Le réactif donne également une faible coloration rose avec les sels de mercure, et un virage net au vert avec les chromates assez concentrés. La présence d'un excès de cations mercure et (ou) d'anions chlore, rehausse la limite de perceptibilité.

*Limite de perceptibilité*¹⁾ — (1 γ = 0,000001 gr.) pour le nitrate de palladium:
en godets: 30 γ

à la touche: 2 γ (En présence de 50 Hg: 1 Pd, la limite de perceptibilité est à 20 γ .)

Limite de dilution:

en godets: 1/10 000
à la touche: 1/10 000

Technique. La substance à examiner est évaporée à sec avec de l'acide nitrique concentré, puis reprise par une solution à environ 20% de cet acide. Pour l'essai à la touche, on humecte un papier-filtre avec une goutte de solution alcoolique du réactif, on laisse sécher un instant et l'on touche avec une goutte de la solution à analyser. Une tache ou un anneau orangé indique la présence du cation Pd⁺⁺. L'essai peut être rendu plus perceptible, en humectant la tache sèche par une goutte d'eau (virage au rouge).

En godets (Tüpfelplatte), on mélange quelques gouttes (environ 0,3 cm³) avec 0,5 cm³ du réactif. Un virage à l'orangé, suivi d'une précipitation rouge (au cas où la concentration en palladium est assez forte) indique la présence du cation Pd⁺⁺.

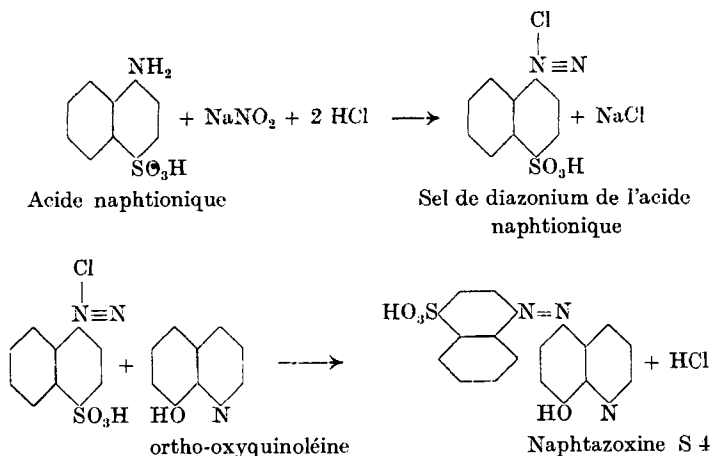
¹⁾ F. Feigl, loc. cit. chap. 1.

Le cation mercure Hg^{++} ne donne, à la touche, qu'un faible anneau rose en solution très concentrée (plus de 10%). En godets, sa limite de perceptibilité est de 0,003 gr. En présence d'une faible quantité d'un chlorure, ce cation ne réagit plus.

Le chromate, à la touche, donne une tache verte, dont la limite de perceptibilité est de 0,002 gr. (limite de dilution 1/100). En godets, la limite de perceptibilité est de 0,003 gr. (limite de dilution 1/000). L'action du chromate peut être supprimée par simple réduction de la liqueur au moyen de grenaille de zinc.

Préparation du réactif. 6 gr. de naphthionate de sodium sont dissous dans une solution de 3,50 gr. de carbonate de sodium dans 35 cm³ d'eau. On refroidit dans la glace, et on acidule par 9 cm³ d'acide chlorhydrique à 20%. On diazote alors rapidement (3—5 minutes) par 12 cm³ d'une solution à 20% de nitrite de sodium.

D'autre part, on prépare une solution de 5 gr. d'oxine dans la soude caustique. On ajoute cette liqueur au sel de diazonium. La copulation est immédiate, et le colorant précipite. (Si la masse n'est pas alcaline, ajouter un peu de carbonate de sodium.) On termine la réaction en agitant pendant quelques heures. On filtre, lave à l'eau glacée, et on sèche sur assiette poreuse.

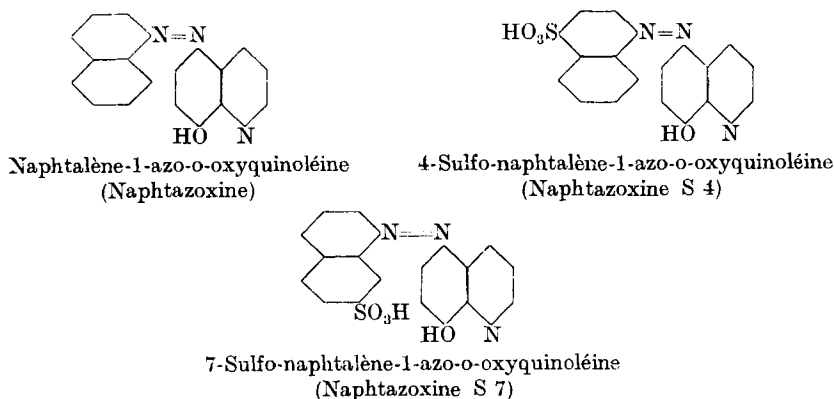


On prépare une solution alcoolique saturée du colorant.

Note. — La naphtylène-azo-5-(8)oxyquinoléine; en solution acide, donne une vague réaction avec les ions palladeux, et réagit, en outre, nettement avec les chromates, les ions vanadiques et les ions cuivriques.

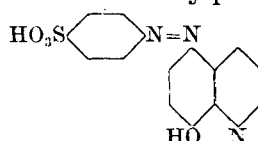
La 7-sulfo-naphtalène-1-azo-5-o-(8)oxyquinoléine (préparée à partir de l'acide de Clève 1,7) réagit en solution acide avec toute une série d'ions dont Hg^{++} , Cu^{++} , Ni^{++} , CrO_4^{--} , V^{+++} , Cd^{++} et très faiblement avec les cations Pd^{++} .

On voit ici un des nombreux exemples démontrant l'influence de la position d'un groupe substitué (sulfo) sur la spécificité.



II. SUR UN RÉACTIF SPÉCIFIQUE DU MERCURE ¹⁾.

La 4'-sulfo-phényl-1'-azo-5-o-8-oxyquinoléine (sulphenazoxine)



préparée par copulation de l'acide sulfanilique sur l'o-oxyquinoléine, est un colorant brun, donnant dans l'alcool éthylique une solution jaune.

En milieu acide, les ions mercuriques forment un précipité rouge vif, détruit par la présence d'anions chlore; les ions cuivriques une coloration rouge, les ions palladeux, un virage au rubis, lent à apparaître.

Le molybdène pentavalent donne un précipité brun peu caractéristique, ainsi que le cation vanadique et les chromates (complexes de superposition).

A la touche, les cations Hg^{++} , Cu^{++} , et Pd^{++} forment des taches rouges, tandis que les ions Ni^{++} provoquent l'apparition d'un anneau de même couleur.

Voici la sensibilité, assez faible d'ailleurs, des diverses réactions en solution acide (à 20 % d'acide nitrique):

Hg⁺⁺

Limite de perceptibilité à la touche: 50 γ

Limite de perceptibilité en godets : 75 γ

Limite de dilution à la touche : 1/4000

Limite de dilution en godets : 1/5000

Pd⁺⁺

Limite de perceptibilité à la touche: 200 γ

Limite de perceptibilité en godets : 30 γ

Limite de dilution à la touche : 1/100

Limite de dilution en godets : 1/10000

¹⁾ G. Gutzeit et R. Monnier, C. r. Soc. Phys. et Hist. Natur. Genève, loc. cit.

Cu·

Limite de perceptibilité à la touche: 200 γ
 Limite de perceptibilité en godets : 300 γ
 Limite de dilution à la touche : 1/1000
 Limite de dilution en godets : 1/1000

Ni·

Limite de perceptibilité à la touche: 20 γ
 Limite de perceptibilité en godets ; 0,03 gr. (30000 γ)
 Limite de dilution à la touche : 1/10000
 Limite de dilution en godets : 1/10

Mo···· ou [*Mo*^V*OCl*₃]" (peu caractéristique)

Limite de perceptibilité à la touche: inutilisable
 Limite de perceptibilité en godets : 300 γ
 Limite de dilution en godets : 1/1000

V·· (peu caractéristique)

Limite de perceptibilité à la touche: inutilisable
 Limite de perceptibilité en godets : 300 γ
 Limite de dilution en godets : 1/1000

*CrO*₄" (peu caractéristique)

Limite de perceptibilité à la touche: Inutilisable
 Limite de perceptibilité en godets : 300 γ
 Limite de dilution en godets : 1/1000

Technique.

a) Identification des cations *Hg*·, *Cu*·, *Pd*·, *Ni*·.

La substance à examiner est évaporée à sec avec de l'acide nitrique concentré, puis reprise par une solution à environ 20% de cet acide. Pour l'essai à la touche, on humecte un papier-filtre avec une goutte de solution alcoolique du réactif, on laisse sécher un instant et on touche avec une goutte de la solution à analyser. On fait une tache de référence avec de l'acide nitrique à 20% (qui sera rougeâtre).

Hg· — Tache rouge violacé.

Cu· — id.

Pd· — Tache rouge vif, devenant plus nette après quelques minutes.

Ni· — Anneau rouge.

En godets, on mélange quelques gouttes (environ 0,3 cm³) avec 0,5 cm³ du réactif. On observe le virage ou la précipitation.

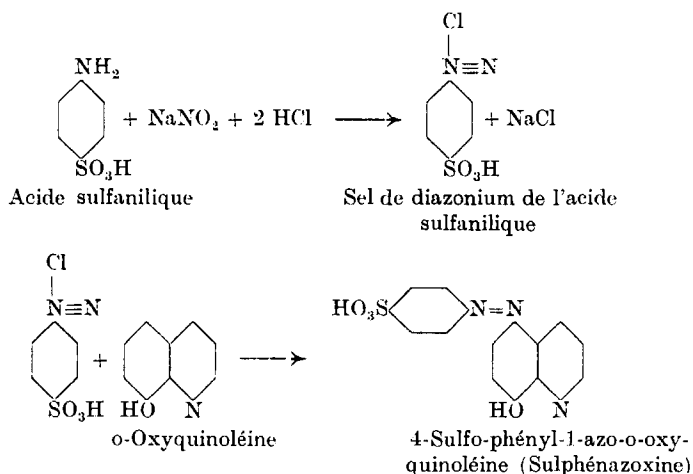
b) Séparation¹⁾.

Ce réactif peut être rendu spécifique des ions mercuriques, par séparation de ceux-ci au moyen du sulfure de sodium. Pour cela, on porte une solution concentrée de sulfure de sodium, nettement alcalinisée par la soude caustique, à la température de 50° environ. On y laisse tomber quelques gouttes de liqueur à examiner, on agite et on filtre (ou centrifuge). Le filtrat est acidulé par l'acide nitrique, évaporé à sec, repris par l'acide à 20%, et soumis à l'essai. On peut également masquer les ions gênants par l'acide tartrique.

¹⁾ Pour d'autres méthodes de séparation, voir *G. Gutzeit* et *R. Monnier* C. r. Soc. Phys. et Hist. Natur. Genève, loc. cit.

Préparation du réactif. On dissout 12 gr. d'acide sulfanilique dans 70 cm³ d'eau avec 4 gr. de carbonate de sodium. On ajoute alors 20 cm³ d'acide chlorhydrique de densité 1,19. L'acide sulfanilique précipite. On refroidit par la glace pilée, et on y verse lentement (environ 10 minutes) et en agitant, 25 cm³ d'une solution à 20% de nitrite de sodium. La liqueur devient limpide.

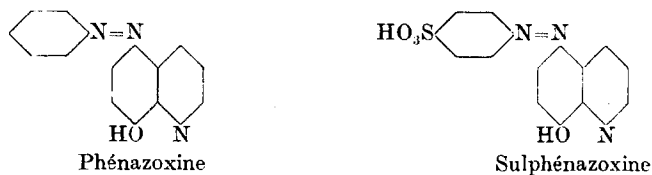
D'autre part, on dissout 10 gr. d'oxyquinoléine dans de l'acide chlorhydrique dilué. On neutralise par du carbonate de sodium, et on redissout le précipité ainsi formé en ajoutant un peu d'acide acétique. On verse alors cette solution sur le sel de diazonium placé dans la glace. On observe un virage au brun-rouge. On agite, et après d'une heure environ, le colorant commence à précipiter. On neutralise par le carbonate de sodium pour parfaire la précipitation. On laisse reposer une nuit, on filtre, on lave avec peu d'eau froide et on sèche sur assiette poreuse.



On prépare une solution alcoolique saturée à froid du colorant.

Note. La phényl-azo-o-oxyquinoléine (phénazoxine), préparée par copulation en milieu alcalin (NaOH) de l'oxine sur le sel de diazonium de l'aniline, réagit, en milieu acide, avec toute une série d'ions, dont Hg⁺⁺, Ag⁺, Cu⁺⁺, Au⁺⁺⁺, Pd⁺⁺, Rh⁺⁺⁺, [MoOCl₅]⁺, Ni⁺⁺, Bi⁺⁺⁺, Zn⁺⁺, Zr⁺⁺⁺⁺, Ce⁺⁺⁺, Mn⁺⁺⁺.

On voit que l'introduction d'un groupe „sulfo“ accroît nettement la spécificité.



Laboratoires de Chimie technique et théorique et Laboratoires de Chimie analytique de l'Université de Genève, décembre 1932.

Sur l'utilisation de la 5,7-dibromo-o-(8)oxyquinoléine comme réactif spécifique du vanadium

par G. Gutzeit et R. Monnier.

(10. I. 33.)

La 5,7-dibromo-o-oxyquinoléine a été recommandée par *Berg*¹⁾, et étudiée pour le dosage du cuivre par *L. W. Haase*²⁾. Plus tard, *R. Berg* et *Küstenmacher*³⁾ ont mis au point une série de méthodes gravimétriques et de microdosages pour la détermination des cations fer, cuivre et titane.

Ce réactif donne, en outre, des combinaisons difficilement solubles (complexes de superposition) avec les molybdates, les tungstates et les sels du vanadium trivalent³⁾.

Toutefois, en solution nettement acide (acide nitrique à 20%) la dibromo-o-oxyquinoléine en solution alcoolique saturée ne réagit qu'avec les sels ferriques et le cation V^{+++} seulement. Le premier de ces ions précipite en vert foncé (complexe interne), tandis que le second provoque la formation d'un précipité brun foncé. La réaction avec les ions ferriques étant facile à éliminer, il est possible de rendre ce dérivé dibromé de l'oxine strictement spécifique du cation vanadique.

En relation avec un travail sur l'utilisation des dérivés azoïques de l'o-oxyquinoléine dans l'analyse chimique, les auteurs ont étudié l'application possible de cette réaction dans l'analyse qualitative⁴⁾.

La sensibilité de la réaction avec le cation V^{+++} est la suivante:

Limite de perceptibilité à la touche (peu caractéristique): 200 γ

Limite de perceptibilité en godets: 30 γ

Limite de dilution à la touche: 1/100

Limite de dilution en godets : 1/10000.

Technique.

a) En l'absence de fer: 0,3 cm³ de la solution acide à examiner sont placés dans un godet. On ajoute 0,5 cm³ du réactif. Un précipité brun ou un virage (pour les solutions peu concentrées) indique le vanadium trivalent.

¹⁾ *R. Berg*, Z. analyt. Ch. **70**, 347 (1927).

²⁾ *L. W. Haase*, Z. analyt. Ch. **78**, 113 (1929).

³⁾ *Berg* et *Küstenmacher*, Mikrochemie, *Emich-Festschrift* p. 26 (1930); Z. anorg. Ch. **204**, 215 (1932).

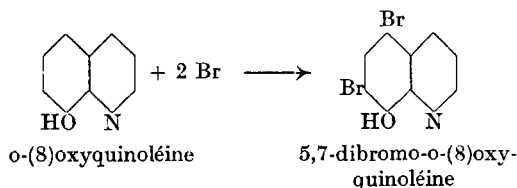
⁴⁾ *G. Gutzeit* et *R. Monnier*, C. r. Soc. Phys. et Hist. Natur, Genève, Séance du 5 novembre 1932; *G. Gutzeit* et *R. Monnier*, Helv. **16**, 233 (1933).

b) En présence de fer: à quelques gouttes de la solution à analyser, on ajoute un excès de soude caustique concentrée (3-n. environ). On porte à l'ébullition et on filtre de l'hydrate formé (qui retient généralement un peu de vanadium). On acidule par l'acide nitrique et on fait l'essai comme en (a).

Remarque: Les molybdates, dans ces conditions, ne provoquent qu'un virage au jaune canari.

Préparation du réactif. — Nous avons préparé ce réactif en bromant l'o-oxyquinoléine (fournie par la maison *Siegfried*, à Zofingue), en solution chlorhydrique, au moyen d'eau de brome, et en purifiant le produit par recristallisation dans le benzène.

Le rendement, contrairement aux assertions de *Haase*, est bon, si l'on travaille avec une quantité suffisante d'eau de brome saturée.



20 gr. d'oxine (o-(8)oxyquinoléine) sont dissous dans de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique. On laisse couler lentement dans la solution agitée mécaniquement 500 à 1000 cm³ d'eau de brome saturée (contenant environ 22 gr. de brome). Il se forme un précipité jaunâtre, qui devient rapidement floconneux. Après une heure environ, on filtre le précipité. Une liqueur encore colorée en jaune indique un excès d'oxine (dans ce cas, reprendre l'opération). On dissout le précipité dans la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique concentré et on reprécipite en versant dans un grand excès d'eau (2 à 4 litres). On répète cette opération. Le précipité filtré et séché est dissous, à chaud, dans du benzène. On distille une partie du dissolvant, et on laisse cristalliser. On obtient des petites aiguilles jaunes. Une seconde cristallisation donne un produit blanc et parfaitement pur¹⁾.

Laboratoires de Chimie technique et théorique et Laboratoires
de Chimie analytique de l'Université de Genève.

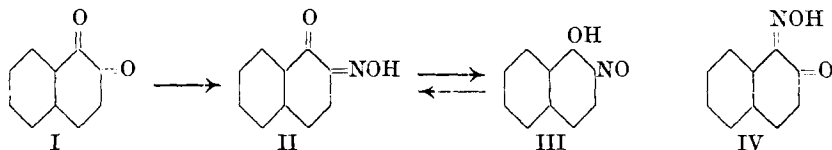
¹⁾ K. Bedall et O. Fischer, B. 14, 1367 (1881).

Action de l'hydroxylamine sur quelques dérivés de la β -naphtoquinone

par Henri Goldstein, Pierre Koetschet et Oscar Duboux.

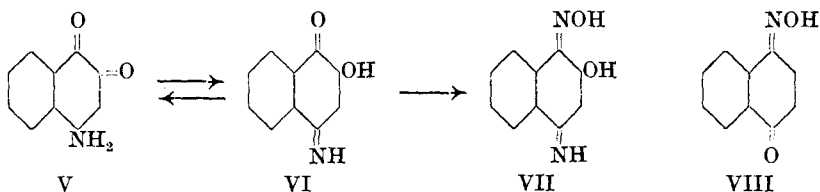
(10. I. 33.)

On sait, depuis les travaux de *Goldschmidt*¹⁾, que la β -naphtoquinone (I) réagit avec l'hydroxylamine, en milieu faiblement acide, en donnant l'oxime-2 (II), identique au 2-nitroso-1-naphtol (III):



L'oxime-1 (IV), identique au 1-nitroso-2-naphtol, ne se forme pas. Dans la β -naphtoquinone, c'est donc le groupe carbonyle situé en position 2 qui réagit de préférence²⁾.

Par contre, en traitant la 4-amino-1,2-naphtoquinone (V), en solution alcaline, par l'hydroxylamine, *Kehrmann* et *Hertz*³⁾ ont obtenu l'oxime-1 (VII); par conséquent, en milieu alcalin, la substance ne se comporte pas comme un véritable dérivé de la β -naphtoquinone, mais réagit sous la forme tautomère de 2-oxy-1,4-naphtoquinone-imine (VI):



Or, en effectuant l'oximation en milieu acide, nous avons obtenu la même oxime; ainsi, aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin, la substance réagit sous la forme p-quinonique VI et se comporte comme un dérivé de l' α -naphtoquinone. Rappelons, à titre de comparaison, que l' α -naphtoquinone réagit avec l'hydroxylamine en donnant l'oxime VIII, identique au 4-nitroso-1-naphtol⁴⁾.

La 4-anilino-1,2-naphtoquinone (IX) se comporte de la même façon; en milieu alcalin, elle réagit sous la forme tautomère X et donne l'oxime XI⁵⁾:

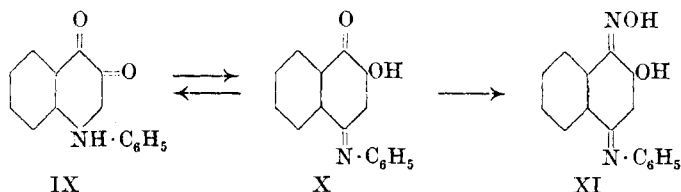
¹⁾ B. 17, 215 et 801 (1884).

²⁾ B. 17, 2068 (1884).

³⁾ B. 29, 1416 (1896).

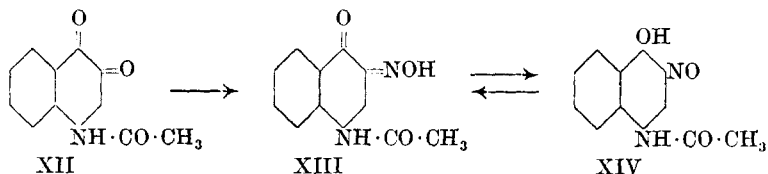
⁴⁾ *Goldschmidt* et *Schmid*, B. 17, 2064 (1884).

⁵⁾ *Goldstein* et *Radovanovitch*, Helv. 9, 783 (1926).



En opérant en milieu acide, nous avons obtenu la même oxime.

En traitant la 4-acétamino-1,2-naphtoquinone (XII) par le chlorhydrate d'hydroxylamine, *Kehrmann*¹⁾ avait obtenu une oxime dont la constitution était restée incertaine; or, nous avons pu prouver qu'il s'agit de l'oxime-2 (XIII); en effet, la substance est identique au 2-nitroso-4-acétamino-1-naphtol (XIV) obtenu par *Witt* et *De-dichen*²⁾ et par *Kehrmann* et *Kissine*³⁾ en nitrosant le 4-acétamino-1-naphtol:



Par conséquent, en milieu acide, la 4-acétamino-1,2-naphtoquinone se comporte comme un véritable dérivé de la β -naphtoquinone et donne l'oxime. En milieu alcalin, la réaction est beaucoup moins nette et nous n'avons pas réussi à purifier le produit obtenu⁴⁾; il paraît certain que l'oxime XIII ne se forme pas.

En résumé, la 4-amino- et la 4-anilino- β -naphtoquinone réagissent avec l'hydroxylamine en position 1 et se comportent comme des composés p-quinoniques; la 4-acétamino- β -naphtoquinone, au contraire, réagit en position 2 et se comporte comme un véritable dérivé de la β -naphtoquinone. Ces constatations correspondent à celles qui ont été effectuées depuis longtemps dans les condensations conduisant à la formation de colorants aziniques⁵⁾ et oxaziniques⁶⁾.

¹⁾ B. **27**, 3343 (1894).

²⁾ B. **29**, 2953 (1896).

³⁾ B. **47**, 3098 (1914).

⁴⁾ Remarquons que la benzoquinone traitée par l'hydroxylamine en milieu alcalin ne donne pas d'oxime, mais est réduite en hydroquinone; *Goldschmidt*, B. **17**, 213 (1884). Au sujet de l'action réductrice de l'hydroxylamine sur les quinones, voir aussi B. **17**, 2068 (1884).

⁵⁾ Condensation de l'o-amino-diphénylamine avec la β -naphtoquinone: B. **29**, 2318 (1896); avec la 4-amino- β -naphtoquinone; B. **24**, 587 (1891); avec la 4-anilino- β -naphtoquinone: D. R. P. 79 564 (1892; 1894), *Fr. d. l.* **4**, 437; avec la 4-acétamino- β -naphtoquinone: A. **290**, 262 (1896).

⁶⁾ Condensation de l'o-amino-phénol avec la 4-amino- β -naphtoquinone: B. **40**, 2080 (1907); avec la 4-anilino- β -naphtoquinone: *Helv.* **2**, 658 (1919); avec la 4-acétamino- β -naphtoquinone: B. **40**, 2084 (1907).

En traitant les oximes, en solution alcoolique très diluée, par divers sels métalliques, on obtient des colorations caractéristiques (laques), qui ont été utilisées pour leur identification. La comparaison de ces laques a conduit à la constatation suivante:

D'une façon générale, les oximes o-quinoniques II, IV et XIII ont une plus grande tendance à donner des laques intensément colorées que les oximes p-quinoniques VII, VIII et XI; en particulier, les oximes o-quinoniques donnent une intense coloration rouge avec les sels cuivriques et orange avec les sels de nickel, tandis que les oximes p-quinoniques ne donnent aucune coloration dans les mêmes conditions.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Oximation de la 4-amino-1,2-naphtoquinone (V).

En milieu alcalin. Nous avons opéré d'après les indications de *Kehrmann et Hertz*¹⁾.

En milieu acide. La quinone doit être finement pulvérisée. On chauffe à 40° 1 gr. de quinone avec 1 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 25 cm³ d'alcool; la substance entre peu à peu en solution, puis l'oxime commence à se déposer; la réaction dure une à deux heures. Après refroidissement, on essore et lave à l'eau. En ajoutant de l'eau aux eaux-mères alcooliques, on obtient encore une certaine quantité d'oxime.

Nous avons obtenu le même résultat en opérant en présence de quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué, c'est-à-dire en milieu nettement acide au papier congo.

Identification. Nous avons comparé les divers échantillons obtenus en milieu acide au produit obtenu en milieu alcalin:

1° Une petite quantité de substance est dissoute dans un grand volume d'alcool et additionnée, à froid, d'une goutte d'une solution aqueuse d'un sel métallique; on observe les colorations suivantes:

Solution primitive: jaune citron; CoCl₂: orange; FeSO₄: verdâtre;
FeCl₃: brun-orange; NiCl₂ et CuCl₂: pas de changement.

2° Par réduction au moyen de chlorure stanneux, on obtient le chlorhydrate de 1,4-diamino-2-naphtol²⁾, qui a été caractérisé par sa transformation en colorant oxazinique³⁾.

L'oxime obtenue en milieu acide s'est révélée identique au produit obtenu en milieu alcalin et correspond, par conséquent, à la formule VII.

Oximation de la 4-anilino-1,2-naphtoquinone (IX).

En milieu alcalin. Nous avons appliqué la méthode précédemment décrite⁴⁾.

¹⁾ B. 29, 1416 (1896).

²⁾ *Kehrmann et Hertz*, B. 29, 1417 (1896).

³⁾ *Nietzki et Becker*, B. 40, 3397 (1907).

⁴⁾ *Helv.* 9, 783 (1926).

En milieu acide. On procède de la même manière que pour la 4-amino-1,2-naphtoquinone, en prolongeant le chauffage jusqu'à dissolution complète de la quinone.

Ici également, nous avons répété l'opération en présence de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Identification. Les diverses préparations d'oxime possèdent des propriétés identiques:

1^o Nuance des laques métalliques, en opérant comme il a été indiqué plus haut:

Solution primitive: jaune citron; Co⁺⁺: orange; Fe^{III}: brun orange; Fe^{II}, Ni⁺⁺ et Cu⁺⁺: pas de changement.

2^o Par réduction on obtient le 4-anilino-1-amino-2-naphtol¹⁾, qui a été transformé en colorant oxazinique correspondant²⁾.

Il s'agit donc, dans tous les cas, de l'oxime XI.

Oximation de la 4-acétamino-1,2-naphtoquinone (XII).

*En milieu acide*³⁾. On procède de la même manière que pour la 4-amino-1,2-naphtoquinone; les grains orangés de quinone entrent peu à peu en solution, tandis que l'oxime jaune précipite; l'opération dure environ quatre heures.

Identification. La comparaison de l'oxime, obtenue en milieu acide, avec le 2-nitroso-4-acétamino-1-naphtol (XIV), préparé d'après *Kehrmann* et *Kissine*⁴⁾, a montré l'identité complète des deux composés; en effet:

1^o Les deux composés fondent, en se décomposant, vers 190^o; le point de fusion varie d'ailleurs sensiblement avec la vitesse du chauffage (comme c'est fréquemment le cas pour les substances fondant avec décomposition), mais, lorsque les conditions sont identiques, les deux composés se comportent exactement de la même façon; il en est de même de leur mélange.

2^o En traitant une solution alcoolique des composés par une goutte d'une solution aqueuse d'un sel métallique, on observe les mêmes colorations:

Solution primitive: jaune citron; CoCl₂: rouge; FeSO₄: vert; FeCl₃: rouge; NiCl₂: orange; CuCl₂: rouge intense. La réaction avec les sels cuivriques est particulièrement intense et caractéristique.

Il en résulte que l'oxime obtenue en milieu acide correspond à la formule XIII.

Oximation en milieu alcalin. On traite 1 gr. de 4-acétamino-1,2-naphtoquinone par 25 cm³ de soude caustique normale et ajoute, en deux ou trois portions, 1 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine. La substance se dissout complètement; on laisse reposer un quart

¹⁾ Helv. 9, 784 (1926). ²⁾ Helv. 9, 960 (1926).

³⁾ *Kehrmann*, B. 27, 3343 (1894).

⁴⁾ B. 47, 3098 (1914). Voir aussi: *Witt* et *Dedichen*, B. 29, 2953 (1896).

d'heure à la température ordinaire, puis on acidifie par l'acide chlorhydrique dilué; un produit brun se dépose; on essore et lave à l'eau.

Le produit ainsi obtenu est très soluble dans l'alcool; nous avons essayé de le purifier par cristallisation dans le benzène ou dans un mélange de benzène et de ligroïne. Toutefois l'analyse n'a pas donné de résultat décisif. Il est probable que la réaction est complexe, par suite de l'action réductrice de l'hydroxylamine¹⁾. En examinant l'action des sels métalliques sur une solution alcoolique du produit, nous n'avons pas constaté la présence de l'oxime XIII, qui aurait été facile à déceler.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

Rectification

par A. F. Holleman.

(13. I. 33.)

Dans le mémoire de W. Huber²⁾ se trouve le passage suivant: „Zwecks Untersuchung der beim Backen erhaltenen Rohsäuren auf Isomere wurden auch die entsprechenden isomeren Aminosulfosäuren hergestellt, was durch Sulfuration und Reduktion von Nitrotoluol geschieht, und dabei festgestellt, dass, entgegen den Literaturangaben (van Dorssen³⁾) die Sulfuration von m-Nitrotoluol nicht einheitlich, sondern zu 75% in m- und 25% in p-Stellung (par rapport à NO₂) verläuft.“

Ceci repose sur une erreur; car voici ce que mon élève van Dorssen a écrit l. c. „La sulfonation du nitrobenzène donne un dérivé méta. Quant à celle du toluène, on trouve dans la littérature des indices qu'il se forme aussi une petite quantité de méta. Il ne me semblait donc pas exclu que la sulfonation du méta-nitrotoluène livrerait aussi quelques pourcents de l'acide nitrotoluène-sulfonique symétrique. C'est en effet ce que l'expérience a confirmé.“ Il n'est donc pas question d'une réaction qui s'accomplit „einheitlich“.

Je veux encore remarquer — en accord avec les résultats de van Dorssen — qu'il paraît théoriquement invraisemblable que la sulfonation du m-nitrotoluène donne comme produit principal l'acide nitrotoluène-sulfonique symétrique, vu le pouvoir dirigeant des groupes méthyle et nitro. Comme M. Huber n'en donne pas la preuve dans son mémoire il faut attendre sa publication ultérieure afin de pouvoir vérifier son énoncé.

Bloemendaal, janvier 1933.

¹⁾ Voir la partie théorique.

²⁾ Helv. **15**, 1376 (1932).

³⁾ R. **29**, 379 (1910).

d'heure à la température ordinaire, puis on acidifie par l'acide chlorhydrique dilué; un produit brun se dépose; on essore et lave à l'eau.

Le produit ainsi obtenu est très soluble dans l'alcool; nous avons essayé de le purifier par cristallisation dans le benzène ou dans un mélange de benzène et de ligroïne. Toutefois l'analyse n'a pas donné de résultat décisif. Il est probable que la réaction est complexe, par suite de l'action réductrice de l'hydroxylamine¹⁾. En examinant l'action des sels métalliques sur une solution alcoolique du produit, nous n'avons pas constaté la présence de l'oxime XIII, qui aurait été facile à déceler.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

Rectification

par A. F. Holleman.

(13. I. 33.)

Dans le mémoire de W. Huber²⁾ se trouve le passage suivant: „Zwecks Untersuchung der beim Backen erhaltenen Rohsäuren auf Isomere wurden auch die entsprechenden isomeren Aminosulfosäuren hergestellt, was durch Sulfuration und Reduktion von Nitrotoluol geschieht, und dabei festgestellt, dass, entgegen den Literaturangaben (van Dorssen³⁾) die Sulfuration von m-Nitrotoluol nicht einheitlich, sondern zu 75% in m- und 25% in p-Stellung (par rapport à NO₂) verläuft.“

Ceci repose sur une erreur; car voici ce que mon élève van Dorssen a écrit l. c. „La sulfonation du nitrobenzène donne un dérivé méta. Quant à celle du toluène, on trouve dans la littérature des indices qu'il se forme aussi une petite quantité de méta. Il ne me semblait donc pas exclu que la sulfonation du méta-nitrotoluène livrerait aussi quelques pourcents de l'acide nitrotoluène-sulfonique symétrique. C'est en effet ce que l'expérience a confirmé.“ Il n'est donc pas question d'une réaction qui s'accomplit „einheitlich“.

Je veux encore remarquer — en accord avec les résultats de van Dorssen — qu'il paraît théoriquement invraisemblable que la sulfonation du m-nitrotoluène donne comme produit principal l'acide nitrotoluène-sulfonique symétrique, vu le pouvoir dirigeant des groupes méthyle et nitro. Comme M. Huber n'en donne pas la preuve dans son mémoire il faut attendre sa publication ultérieure afin de pouvoir vérifier son énoncé.

Bloemendaal, janvier 1933.

¹⁾ Voir la partie théorique.

²⁾ Helv. **15**, 1376 (1932).

³⁾ R. **29**, 379 (1910).

Isomerie-Effekte im Schmelzdiagramm aromatischer Zweistoffsysteme

von August L. Bernoulli und Paul Lotter.

(2. II. 33.)

Einleitung.

In ihrer Arbeit „Experimentelle Studien über den Einfluss der Konstitution auf die Schmelzdiagramme von Zweistoffsystemen aromatischer Verbindungen“¹⁾ haben A. L. Bernoulli und Alexander Sarasin die Feststellung gemacht, dass sich bei den Systemen Phenanthren-m-Dioxybenzol (Resorcin) und Phenanthren-p-Dioxybenzol (Hydrochinon) Molekelverbindungen in der Schmelze bilden, und zwar im Verhältnis von einer Molekel Phenanthren zu sechs Molekeln m- oder p-Dioxybenzol. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war nun zu prüfen, ob dieser Befund nur für diese beiden Systeme gültig ist oder ob nicht auch andere zweifach substituierte aromatische Verbindungen mit chemisch indifferenten „Lösungsmitteln“ entsprechende Molekelverbindungen und Verbindungsverhältnisse aufzuweisen haben.

Zur Ausführung der obengenannten Aufgaben wählten wir als indifferente Lösungsmittel die drei aromatischen Kohlenwasserstoffe Naphtalin, Phenanthren und Anthracen, und zwar aus folgenden Überlegungen heraus. In der obenangeführten Arbeit haben die Verfasser das Auftreten einer Verbindung von Phenanthren mit Resorcin oder Hydrochinon-Molekeln im Verhältnis von 1 : 6 damit erklärt, dass sich auf und unter jedem der drei Benzolkerne des Phenanthrens je eine Dioxybenzole-Molekel durch Nebenvalenzbindung festheftet, woraus sich ohne jede weitere spezielle Hypothese die Formel der Verbindung zu sechs Dioxybenzole-Molekeln auf je eine Phenanthren-Molekel ergibt²⁾. Treten nun bei Kombinationen des Phenanthrens mit einem anderen Partner ebenfalls Molekelverbindungen auf, so müssen sie ebenfalls ein Verbindungsverhältnis von 1 : 6 aufweisen, wenn die vorhin angeführte Überlegung zutreffend ist. Die stöchiometrische Formel ist für Phenanthren und Anthracen $C_{14}H_{10}$, also identisch, dagegen sind die Strukturformeln verschieden. Es ergab sich somit hier eine Gelegenheit, zu untersuchen, ob sich die Verschiedenheit der Struktur auch auf die Fähigkeit zur Bildung von Verbindungen in der Schmelze, wie sie das Phenanthren aufweist, auswirkt. Aus diesem Grunde wählten wir als zweites Lösungsmittel das Anthracen. Das dritte der Lösungsmittel, Naphtalin

¹⁾ Helv. 13, 522—524 (1930).

²⁾ Helv. 13, 524—525 (1930).

$C_{10}H_8$, hat nur zwei Benzolkerne. Besitzt es ebenfalls die Fähigkeit zur Bildung von Molekelverbindungen, was *Kremann* und *Janitzky*¹⁾ aus den Schmelzdiagrammen des Naphtalins mit den drei Dioxybenzolen schliessen, so müsste das Verbindungsverhältnis 1 Naphtalinmolekel zu 4 Dioxybenzole sein, gemäss der oben schon angeführten Überlegung²⁾. Denn eine Molekel Naphtalin hat nur vier freie Benzolringflächen, gegen sechs beim Phenanthren und Anthracen.

Als Partner wählten wir die drei Isomeren von Aminophenol und von Phenylendiamin, die jeweils mit Naphtalin, Phenanthren und Anthracen kombiniert wurden. Es ergaben sich so zwei Gruppen von je neun Versuchsreihen, nämlich:

I. Gruppe: Naphtalin mit	a) o-Aminophenol	= Tabelle 1.
	b) m-Aminophenol	= Tabelle 2.
	c) p-Aminophenol	= Tabelle 3.
Phenanthren mit	a) o-Aminophenol	= Tabelle 4.
	b) m-Aminophenol	= Tabelle 5.
	c) p-Aminophenol	= Tabelle 6.
Anthracen mit	a) o-Aminophenol	= Tabelle 7.
	b) m-Aminophenol	= Tabelle 8.
	c) p-Aminophenol	= Tabelle 9.
II. Gruppe: Naphtalin mit	a) o-Phenylendiamin	= Tabelle 10.
	b) m-Phenylendiamin	= Tabelle 11.
	c) p-Phenylendiamin	= Tabelle 12.
Phenanthren mit	a) o-Phenylendiamin	= Tabelle 13.
	b) m-Phenylendiamin	= Tabelle 14.
	c) p-Phenylendiamin	= Tabelle 15.
Anthracen mit	a) o-Phenylendiamin	= Tabelle 16.
	b) m-Phenylendiamin	= Tabelle 17.
	c) p-Phenylendiamin	= Tabelle 18.

Experimenteller Teil.

Die Substanzen stammen fast alle von der Firma *Schering-Kahlbaum*, nur das o- und m-Aminophenol von der Firma *Riedel-de Haën*. Sie wurden in der reinsten Form, die bei den genannten Bezugsquellen erhältlich war, verwendet. Die Schmelzpunkte differierten allerdings meistens etwas von den in den Tabellen von *Landolt-Börnstein* angegebenen Werten, so z. B. das Phenanthren, das schon bei 97,2° schmolz, während der entsprechende Tabellenwert 99° ist. In den nachfolgenden Tabellen sind immer die gefundenen Schmelzpunkte der reinen Substanzen angegeben, nicht die Tabellenwerte.

¹⁾ *Kremann* und *Janitzky*, M. 33, 1055 (1912).

²⁾ *Kremann* und *Janitzky* machen keine Angaben über die Molverhältnisse der von ihnen für die Systeme Naphtalin-Resorcin und Naphtalin-Brenzcatechin festgestellten Molekelverbindungen.

Die Apparatur.

Zur Bestimmung der Zeit-Temperaturdiagramme wurde die von *A. L. Bernoulli* und *Alex. Sarasin*¹⁾ angegebene Apparatur verwendet; nur wurden zwei grössere Modelle benützt. Diese boten folgende Vorteile:

1) Man kann in ihnen mit ein und demselben, in ganze Grade eingeteilten Thermometer grössere Temperaturintervalle messen, ohne dass man mitten im Versuche das Thermometer wechseln muss. Ferner bleibt in der längeren Röhre der Quecksilberfaden des Thermometers immer ganz eingetaucht, wodurch auch hier die ganze Quecksilbersäule dauernd im Innern des Apparates sich befindet, also die Fadenkorrektur wegfällt.

2) Ferner wird vermieden, dass bei hohen Temperaturen beim Abkühlen die Temperatur zu rasch abfällt, so dass eventuell auftretende Knicke übersehen werden könnten. Auch die Erwärmungskurve wird, infolge der langsameren Erwärmung, genauer. Bei grossen Temperaturintervallen dehnt sich ferner die Heizflüssigkeit erheblich aus. Die Durchflussöffnungen des Führungsrohres dürfen daher nicht zu hoch oben angebracht sein, da sich sonst zu Anfang des Erwärmens und am Ende des Abkühlens die gewünschte regelmässige Konvektionsströmung nicht mehr einstellen kann.

Die verwendeten Thermometer wurden nach bekannten Methoden geeicht und von Zeit zu Zeit nachgeprüft. Für Versuche bis zu 100° wurde ein in $\frac{1}{3}^{\circ}$ eingeteiltes Normalthermometer verwendet, dessen Korrektur nur $0,03^{\circ}$ betrug und deshalb weglassen wurde. Für höhere Temperaturen wurde ein in ganze Grade eingeteiltes Thermometer verwendet, dessen Korrektur $-0,09^{\circ}$ betrug und die mit $-0,1^{\circ}$ eingesetzt wurde.

Die Durchführung der Versuche erfolgte nach den von *Kremann* in seiner Abhandlung „Über die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen“²⁾ zusammengestellten Methoden, die auch in der schon mehrfach erwähnten Arbeit von *A. L. Bernoulli* und *Alex. Sarasin* eingehend beschrieben sind.

Die Substanzen wurden auf der Analysenwaage auf ein mg genau abgewogen und mit einer Federfahne gemischt. Größere Krystalle wurden vorher zerkleinert. Auf feineres Pulverisieren haben wir verzichtet, um die gegen Oxydation empfindlichen Aminophenole und Phenylendiamine möglichst vor Sauerstoff zu schützen. Das Gemisch wurde hierauf in das Schmelzrohr des Apparates von *Bernoulli* und *Sarasin* gebracht und nun ziemlich rasch zum Schmelzen erhitzt. Hierauf erfolgte das erste langsame Abkühlen mit genauen Ablesungen von Zeit und Temperatur. Das zweite Erwärmen geschah dann möglichst langsam mit genauen Ablesungen, um eventuelle Knickepunkte der Zeit-Temperaturdiagramme festzustellen.

Verschiedene der verwendeten Substanzen sind, wie schon erwähnt, gegen Sauerstoff empfindlich. Wir haben darum versucht, in einer reinen Stickstoff-Atmosphäre zu arbeiten, indem gereinigter Stickstoff aus einer Stahlflasche ganz langsam in das Schmelzrohr geleitet wurde. Diese Schutzmassregel erwies sich aber als überflüssig, da die Umwandlungspunkte mit oder ohne Stickstoff-Atmosphäre dieselben Werte ergaben. Wir müssen daraus schliessen, dass die Schmelze durch den immer über ihr lagernden Dampf der geschmolzenen Kohlenwasserstoffe sich selbst hinreichend vor Oxydation schützt.

Schwieriger ist es dagegen, die Sublimation von Phenanthren und Anthracen zu vermeiden, besonders wenn ihr Systempartner ebenfalls einen hohen Schmelzpunkt besitzt. Am einfachsten ist diese Schwierigkeit zu umgehen, wenn man das Schmelzrohr 3—5 cm über das Heizgefäss herausragen lässt. Kontrollversuche ergaben, dass die derart während einer Versuchsreihe für die Schmelze verlorengehenden Substanzmengen maximal 12 mg betragen, was praktisch nicht mehr ins Gewicht fällt bei einem Gesamtgewicht der Schmelze von ca. 5 g.

Die Tabellen und Schmelzdiagramme enthalten nur von uns beobachtete, und zwar schon auf die Fixpunkte der Thermometer korrigierte Werte. Die angegebenen

¹⁾ Helv. 13, 514 (1930).

²⁾ Stuttgart 1909.

Zahlen sind die Mittel aus mindestens zwei Abkühlungskurven und der zweiten Erwärmungskurve. Die Genauigkeitsgrenzen sind bei jeder Tabelle bzw. jeder Kurve besonders angegeben.

Versuche mit Naphtalin und den drei Aminophenolen.

In allen den nachfolgenden Tabellen und Kurven beziehen sich die Mol-Prozentzahlen auf den Anteil des Lösungsmittels (Naphtalin, Phenanthren, Anthracen) an der Schmelze. Mit t_1 ist der Temperaturpunkt bezeichnet, bei dem die erste Ausscheidung von Kristallen eines Partners beginnt, während t_2 die eutektische Temperatur darstellt. Die Nummern der Tabellen entsprechen denjenigen der Kurven.

Das System Naphtalin-o-Aminophenol weist den normalen Verlauf des Schmelzdiagrammes eines Zweistoffsystemes auf. Das Eutektikum fällt beinahe mit dem Schmelzpunkt des Naphtalins zusammen. Das Auftreten der beobachteten eutektischen Geraden beweist aber, dass doch ein Eutektikum auftritt, das bei fast 100% Naphtalin liegt, und dass die beiden Partner in festem Zustande ineinander unlöslich sind. Da keinerlei Maxima und keinerlei Knicke auftreten, müssen wir schliessen, dass sich in der Schmelze keine Verbindungen gebildet haben. Längs der ganzen Schmelzlinie von A bis C erfolgt also die Abscheidung der reinen Komponente o-Aminophenol. Mit A ist der Schmelzpunkt des einen Systempartners, hier der des Aminophenols, bezeichnet, mit D der des Lösungsmittels, hier also der von Naphtalin. Das Eutektikum C fällt in Kurve 1 mit D beinahe zusammen.

Tabelle 1.

Naphtalin mit o-Aminophenol.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol.-%
100,	79,9	—	100
97,5	107,5	79,9	97,1
95	121,5	79,9	94,18
90	132,7	79,9	88,46
80	145,0	79,9	77,31
60	156,5	79,7	56,10
40	162,5	79,3	37,06
20	167,5	79,5	17,56
0	173,8	—	0

Tabelle 2.

Naphtalin mit m-Aminophenol.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol.-%
100	79,9	—	100
97,5	79,2	79,0	97,1
95	83,0	79,1	94,18
90	92,0	79,2	88,46
80	105,0	79,0	77,31
60	107,0	78,8	56,10
40	108,2	78,8	37,06
28,13	109,2	78,8	25
24,65	110,2	78,8	20
20	111,1	78,8	17,56
10	113,8	78,2	8,64
0	117,8	—	0

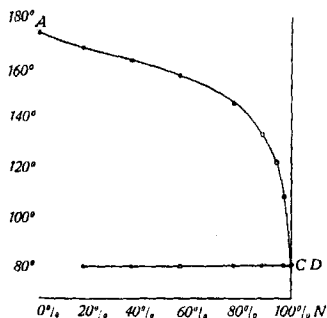


Fig. 1.

Naphtalin mit o-Aminophenol.

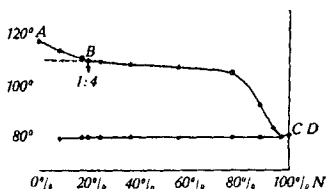


Fig. 2.

Naphtalin mit m-Aminophenol.

Das System Naphtalin-m-Aminophenol (Kurve 2) hat ebenfalls eine durchgehende eutektische Linie (Horizontale); die beiden Partner sind demnach in festem Zustande ineinander unlöslich und es tritt in festem Zustande keine Verbindung auf. Die Schmelzlinie aber zeigt drei Kurvenäste. Längs des Teilstückes A—B scheidet sich das im Überschuss vorhandene m-Aminophenol rein ab. Bei B erleidet die Kurve einen Knick und verläuft ein Stück weit ziemlich gerade, um dann bis zu C rasch abzufallen. Aus diesem Verhalten der Kurve lässt sich ersehen, dass bei B eine Verbindung auftritt, die sich längs des Teilstückes B—C abscheidet. Da nun der Knick gerade bei 20 Mol-% Naphtalin erscheint, muss das Verhältniss von Naphtalin zu m-Aminophenol 1:4 sein. Der zuerst fast gerade Verlauf dieses Teilstückes lässt auf eine sehr geringe Löslichkeit der Verbindung in der Schmelze schliessen, und erst wenn der prozentuale Anteil des Aminophenols klein geworden ist, fällt die Kurve rasch gegen die eutektische Konzentration zu ab, die bei 97 Mol-% Naphtalin liegt. Von C bis D, also längs des dritten Kurvenastes, erfolgt Abscheidung von reinem Naphtalin.

Das System Naphtalin-p-Aminophenol zeigt einen dem vorhergehenden Systeme analogen Verlauf. Der Schmelzpunkt der Verbindung, die ebenfalls ein Verhältniss von 1:4 aufweist, liegt bei 180°. Der eutektische Punkt ist nicht erkennbar, weil er, wie bei dem System Naphtalin-o-Aminophenol, fast mit dem Schmelzpunkt des reinen Naphtalins zusammenfällt. Die eutektische Gerade aber beweist, dass ein Eutektikum dennoch auch hier vorhanden ist.

Aus den drei obigen Systemen können wir feststellen, dass die Regel von *Kremann* und *Rodinis* bestätigt wird, wonach die ortho-Verbindung keine Molekelverbindungen liefert, wohl aber die meta- und die para-Verbindung. Wesentlicher jedoch ist die Bestätigung der Regel von *Bernoulli* und *Sarasin*, nach der das Verhältniss der

Partner in den Molekelverbindungen von der Zahl der „freien Benzolringflächen“ bestimmt wird. Die bis jetzt gemachten Überlegungen gelten sinngemäss auch für die folgenden Systeme, die deshalb etwas kürzer interpretiert werden können.

Tabelle 3.

Naphtalin mit p-Aminophenol.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol.-%
100	79,9	—	100
97,5	122,3	80,0	97,10
95	141	80,0	94,18
90	156,0	80,0	88,46
80	167,2	80,0	77,31
60	174,5	80,0	56,10
43,91	177,5	79,8	40
28,13	180,0	80,0	25
24,65	180,1	79,7	20
20	181,0	79,9	17,56
11,54	183,8	79,8	10
0	187,0	—	0

Tabelle 4.

Phenanthren mit o-Aminophenol.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol.-%
100	97,2	—	100
97,5	108,0	96,7	96
95	123,0	96,5	92,08
90	139,1	96,5	84,64
80	152,0	96,8	71,02
60	160,5	96,3	47,88
40	165,3	96,3	28,99
20	170,0	95	13,28
0	173,8	—	0

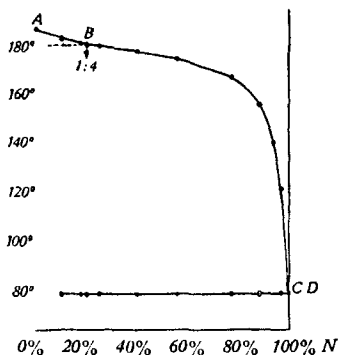


Fig. 3.

Naphtalin mit p-Aminophenol.

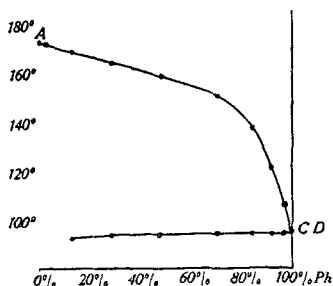


Fig. 4.

Phenanthren mit o-Aminophenol.

Versuche mit Phenanthren und den drei Aminophenolen.

Aus dem Verlauf der Kurve 4 geht hervor, dass in dem System Phenanthren-o-Aminophenol keine Verbindung in der Schmelze auftritt, die eutektische Konzentration bei fast 100 Mol.-% Phenanthren liegt, ein Eutektikum aber vorhanden ist, wie das Auftreten der eutektischen Kurve beweist.

Die Systeme Phenanthren-m-Aminophenol und Phenanthren-p-Aminophenol zeigen einen analogen Verlauf. Wie erwartet, tritt

hier ein Knick auf, der eine Molekelverbindung anzeigt. Dieser Knick liegt aber bei 14 Mol-% Phenanthren. Somit muss die entstandene Verbindung ein Verhältnis von 14 Mol-% Phenanthren zu 86 Mol-% Aminophenol aufweisen: das ist aber gerade das Mol-Verhältnis von 1:6, wie es nach der Regel von *Bernoulli* und *Sarasin* zu erwarten war. Analog den Systemen von Naphtalin mit Aminophenol liegt der eutektische Punkt der ortho- und der para-Verbindung bei fast 100% Kohlenwasserstoff, und die Systeme mit der meta-Verbindung haben einen flacher verlaufenden mittleren Teil als diejenigen mit der para-Verbindung. Ferner finden wir hier wieder die Regeln von *Kremann* und *Rodinis* und von *Bernoulli* und *Sarasin* bestätigt.

Tabelle 5.

Phenanthren mit m-Aminophenol.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol.-%
100	97,2	—	100
95	94,3	94,3	92,08
90	98,9	94,3	84,64
86,72	100,8	94,3	80
80	107,3	94,1	71,02
71,0	108,8	94,4	60
60	111,2	94,3	47,88
43,25	111,6	94,2	35
40	112,1	94,3	28,99
21,27	113,1	94,2	14,2
20	113,3	94,2	13,28
15,36	114,5	94,0	10
10	116,0	92,2	6,37
5	117,3	—	3,12
0	117,8	—	0

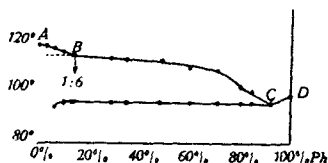


Fig. 5.

Phenanthren mit m-Aminophenol.

Tabelle 6.

Phenanthren mit p-Aminophenol.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol.-%
100	97,2	—	100
97,5	131,7	96,6	95,98
95	150,0	96,7	92,08
90	163,0	96,7	84,64
80	172,2	96,3	71,02
60	178,2	97,0	47,88
43,25	180,5	97,0	35
21,27	183,0	97	14,2
11,54	186,2	94	10
0	187,0	—	0

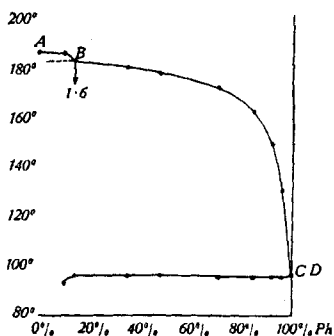


Fig. 6.

Phenanthren mit p-Aminophenol.

Versuche mit Anthracen und den drei Aminophenolen.

Bei den Systemen Anthracen-Aminophenol liegt im Gegensatz zu den Systemen mit Phenanthren-Aminophenol wegen des relativ

hohen Schmelzpunktes von Anthracen die eutektische Konzentration bei allen drei Systemen niedriger als 14 Mol-% Anthracen. Das System Anthracen-o-Aminophenol weist nach dem Verlauf der Kurve keine Verbindung auf, dagegen tritt bei dem System Anthracen-m-Aminophenol ein deutlicher Knick in der Kurve auf, genau der Konzentration 14 Mol-% Anthracen entsprechend; wir haben hier also wieder eine Verbindung im Verhältnis von 1 : 6. Auch bei dem System Anthracen-p-Aminophenol erscheint der Knick bei 14 Mol-% Anthracen, und zwar sehr nahe beim Eutektikum, das bei ca. 8 Mol-% Anthracen liegt. Somit ist auch hier das Auftreten einer Verbindung festgestellt, und die beiden Regeln gelten auch für die Systeme Anthracen-Aminophenol, wie für die bisher besprochenen Zweistoffsysteme.

Die Systeme o-Aminophenol und m-Aminophenol mit Naphtalin und mit Phenanthren ergaben braune, klare Schmelzen, die ein einwandfreies Arbeiten ermöglichten. Die Werte der Tabellen 1—6 sind auf mindestens 0,5° genau. Bei den Systemen mit Anthracen traten bei höheren Temperaturen und längerem Erhitzen Zersetzungsprodukte auf, die sich in Form von Niederschlägen auf Schmelzrohr und Thermometer niederschlugen. Die Ablesungen wurden dadurch besonders für die Ablesung von t_1 erschwert, so dass bei den Tabellen 7—9 Differenzen von 1—2° bei den Temperaturwerten vorkommen können. Jedoch haben sie auf den allgemeinen Verlauf der Kurve keinen Einfluss.

Tabelle 7.

Anthracen mit o-Aminophenol.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol.-%
100	211,2	—	100
90	205,2	168	84,64
80	199,0	167,8	71,02
60	189,0	167,9	47,88
40	178,0	167,8	28,99
22,27	171,5	168,3	15
20	170,0	168,0	13,28
10	171,9	169,0	6,37
5	173,5	169,3	3,12
2,5	173,6	169,3	1,58
0	173,8	—	0

Tabelle 8.

Anthracen mit m-Aminophenol.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol.-%
100	211,2	—	100
90	205,7	—	84,64
80	200,3	—	71,02
71	198,0	118	60
60	194,3	118,5	47,88
40	189,0	118,2	28,99
29,0	184,0	118,5	20
21,27	175,5	118,5	14,2
20	175,0	118,3	13,28
10	159,0	118,9	6,37
5	137,3	118,7	3,12
2,5	118,8	118,6	1,58
0	117,8	—	0

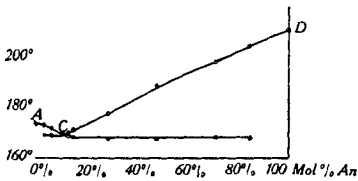


Fig. 7.

Anthracen mit o-Aminophenol.

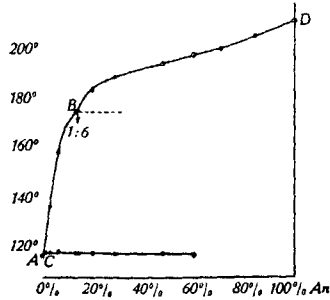


Fig. 8.

Anthracen mit m-Aminophenol.

Tabelle 9.

Anthracen mit p-Aminophenol.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol.-%
100	211,2	—	100
80	203,4	—	71,02
60	197,5	181,0	47,88
40	192,3	181,6	28,99
35,24	191,7	181,6	25
29,0	190,3	181,7	20
21,27	185,2	181,5	14,2
20	184,8	181,7	13,28
15,36	184,3	182,0	10
10	183,3	181,3	6,37
9,44	184,3	182	6
5	186,2	181,3	3,12
0	187,0	—	0

Tabelle 10.

Naphtalin mit o-Phenylendiamin.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol.-%
100	79,9	—	100
90	75,0	73,0	88,37
85	72,7	72,0	82,71
81	71,9	71,9	78,26
80	72,0	72,0	77,15
60	81,3	72,0	55,87
40	87,8	72,0	36,01
20	93,3	71,2	17,42
0	101,5	—	0

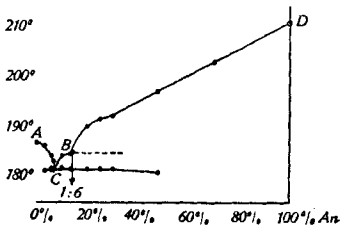


Fig. 9.

Anthracen mit p-Aminophenol.

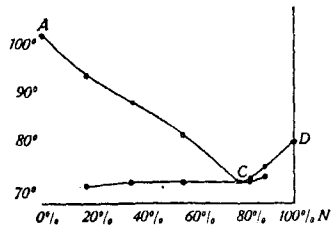


Fig. 10.

Naphtalin mit o-Phenylendiamin.

Versuche mit Naphtalin und den drei Phenylendiaminen.

Mit diesen Systemen beginnt die zweite Gruppe der 18 untersuchten Zweistoffsysteme. Auch sie zeigen im allgemeinen das Verhalten der Systeme der ersten Gruppe, wenn auch etwas weniger scharf ausgeprägt.

Bei den Systemen Naphtalin mit Phenylendiamin wies die ortho-Verbindung eine Schmelzkurve ohne Knicke auf, eine Verbindung trat somit nicht auf. Die meta-Verbindung und die para-Verbindung zeigten dagegen in ihrer Schmelzlinie jeweils bei 20 Mol-% Naphtalin einen Knick, der auf eine Verbindung hinweist, und zwar im Verhältnis von 1 Naphtalin zu 4 Phenylendiaminmolekeln. Alle drei Schmelzlinien weisen einen eutektischen Punkt auf, und zwar die o-Verbindung bei 78 Mol-% Naphtalin, die m-Verbindung bei 10 Mol-%, also links vom Knick bei 20 Mol-%, und die p-Verbindung bei 96½ Mol-%. Ebenso besitzen alle drei Systeme eine eutektische Gerade, bilden also im festen Zustande keine Verbindungen. Die Regeln von *Kremann* und *Rodinis* und von *Bernoulli* und *Sarasin* sind hier abermals bestätigt. Die Werte der Tabellen 10—11 sind auf 0,2° genau, die der Tabelle 12 auf mindestens 1°.

Tabelle 11.

Naphtalin mit m-Phenylendiamin.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol.-%
100	79,9	—	100
95	77,4	—	94,13
90	75,3	—	88,37
82,38	74,0	56,7	80
80	73,6	57,5	77,15
60	72,0	57,8	55,87
40	70,2	57,8	36,01
30	68,2	57,9	26,56
22,85	65,2	58,0	20
15	59,3	57,8	12,96
12	57,8	57,8	10,32
10	58,2	57,9	8,58
5	59,9	—	4,25
0	62,8	—	0

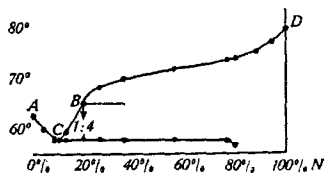


Fig. 11.

Naphtalin mit m-Phenylendiamin.

Tabelle 12.

Naphtalin mit p-Phenylendiamin.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol.-%
100	79,9	—	100
97	78,6	78,2	96,47
95	82,0	78,2	94,13
90	101,0	78,3	88,37
80	114,2	78,2	77,15
70	120,2	78,2	66,32
60	124,3	78,2	55,87
40	128,8	78	36,01
22,85	132,0	79	20
20	132,8	78,7	17,42
10	136,3	79,8	8,58
0	139,9	—	0

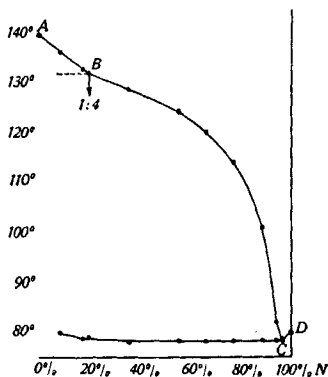


Fig. 12.

Naphtalin mit p-Phenylendiamin.

Versuche mit Phenanthren und den drei Phenylendiaminen.

Bei den drei Schmelzlinien der Systeme Phenanthren mit Phenylendiamin dürfen wir bei der meta-Verbindung und der para-Verbindung wieder einen Knick erwarten, doch muss dieser bei ca. 14 Mol-% Phenanthren liegen, da ja das Phenanthren drei Benzolringe hat. Dies trifft auch zu. Die ortho-Verbindung zeigt keinen Knick, also auch keine Molekelverbindung, in ihrer Schmelzlinie. Der eutektische Punkt liegt bei ihr bei 64½ Mol-% Phenanthren. Die m-Verbindung ergibt eine eutektische Konzentration bei 6,3 Mol-% Phenanthren und einen Knick in der Schmelzlinie bei 14 Mol-% Phenanthren, somit hat die auftretende Molekelverbindung das erwartete Verhältnis 1 : 6. Ebenso weist die Schmelzlinie des Systems mit der para-Verbindung bei 14 Mol-% einen Knick auf, also auch eine Molekelverbindung im Verhältnis 1 : 6, während der eutektische Punkt bei 92 Mol-% Phenanthren liegt. Alle drei Systeme haben eine durchgehende eutektische Gerade ohne Knicke; Molekelverbindungen treten im festen Zustande demnach nicht auf. Die Werte der Tabellen sind auf mindestens 1° genau. Auch hier finden wir die beiden Regeln wieder bestätigt.

Tabelle 13.

Phenanthren mit o-Phenylendiamin.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol.-%
100	97,2	—	100
90	87,8	—	84,52
80	82,3	81,0	70,83
75	81,2	81,2	64,55
70	82,8	81,2	58,61
62,23	85,2	81,4	50
60	86,5	81,2	47,65
52,34	88,8	81,3	40
40	91,2	81,3	28,81
22,53	94,8	81,0	15
20	95,0	79,8	13,18
10	98,0	—	6,32
0	101,5	—	0

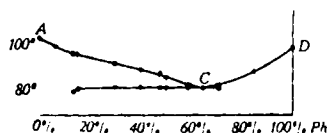


Fig. 13.

Phenanthren mit o-Phenylendiamin.

Tabelle 14.

Phenanthren mit m-Phenylendiamin.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol.-%
100	97,2	—	100
96,9	94,5	59,3	95
90,33	89,9	60,1	85
90	89,1	59	84,52
80	85,3	59	70,83
79,36	86,0	59	70,0
62,23	83,8	59,7	50
60	82,9	59,2	47,65
40	80,1	59,8	28,81
30	77,3	60,0	20,64
22,53	74,7	60,0	15
20	72,0	60,0	13,18
15	66,2	60,0	9,67
10	60,2	60,0	6,30
5	61,0	60,0	3,12
0	62,8	—	0

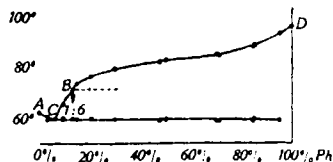


Fig. 14.

Phenanthren mit m-Phenylendiamin.

Tabelle 15.

Phenanthren mit p-Phenylendiamin.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol.-%
100	97,2	—	100
95	93,3	92,4	92,02
90	106,8	92,6	84,52
80	120,1	92,7	70,83
60	127,8	92,7	47,65
40	132,0	92,7	28,81
29,17	132,6	92,4	20
20	134,2	92	13,18
15,48	134,8	—	10
10	136	—	6,32
0	139,9	—	0

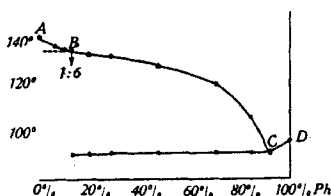


Fig. 15.

Phenanthren mit p-Phenylendiamin.

Tabelle 16.

Anthracen mit o-Phenylendiamin.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol.-%
100	211,2	—	100
80	195,5	—	70,83
60	182,0	97,7	47,65
41,38	169,2	99,2	30
40	167,8	99,2	28,81
22,53	150,2	99,6	15
20	146,2	99,8	13,18
10	124,0	99,7	6,32
5	102,8	99,7	3,10
0	101,5	—	0

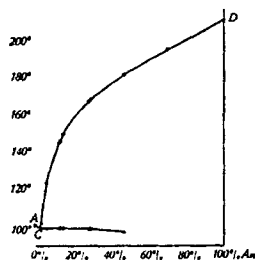


Fig. 16.

Anthracen mit o-Phenylendiamin.

Versuche mit Anthracen und den drei Phenylendiaminen.

Die eutektischen Konzentrationen dieser drei Schmelzdiagramme liegen zwischen 0 und 3 Mol-% Anthracen. Die ortho-Verbindung zeigt den normalen Verlauf ohne Knick, sie bildet also keine Molekelverbindung. Die meta- und die para-Verbindung weisen bei 14 Mol-% Anthracen einen Knick auf, der das Auftreten einer Molekelverbindung erkennen lässt, und zwar im Verhältnis 1 : 6. Die beiden Regeln werden durch diese Befunde abermals bestätigt. Die Werte der Tabellen 16—17 sind mit Ausnahme der Werte an den Enden der eutektischen Geraden auf 0,5° genau, die der Tabelle 18 dagegen differieren bis zu max. 2°, was auf die Zersetzungserscheinungen zurückzuführen ist, die die Ablesungen durch Bildung schwarzer Beschläge an Schmelzrohr und Thermometer erschweren.

Im allgemeinen sind auch bei der zweiten Gruppe die mittleren Kurventeile bei den Systemen mit m-Phenylendiamin flacher als die entsprechenden Kurventeile bei den Systemen mit p-Phenylendiamin.

Tabelle 17.

Anthracen mit m-Phenylendiamin.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol.-%
100	211,2	—	100
86,82	202,5	—	80
80	197,2	54,5	70,83
71,19	192,3	—	60
60	187,3	58,2	47,65
40	179,2	61,8	28,81
22,53	166,5	62,2	15
20	160,3	62,2	13,18
10	141,2	62,3	6,32
5	115,0	62,4	3,10
2,5	101,0	62,4	1,53
0	62,8	—	0

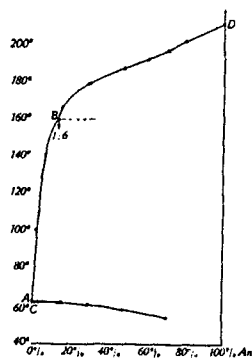


Fig. 17.

Anthracen mit m-Phenylendiamin.

Tabelle 18.

Anthracen mit p-Phenylendiamin.

Gew.-%	t_1^0	t_2^0	Mol.-%
100	211,2	—	100
93,68	208,3	127	90
86,82	203,5	127,5	80
71,19	192	135	60
60	187	135	47,65
40	178	136,7	28,81
29,17	172	134,2	20
22,53	163,5	135,2	15
20	160	135	13,18
15,48	156,5	135	10
10	140	135	6,32
5	135	135	3,10
0	139,9	—	0

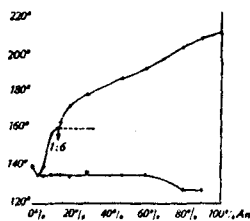


Fig. 18.

Anthracen mit p-Phenylendiamin.

Zusammenfassung:

1) Es wurden die 18 Zweistoffschmelzdiagramme der drei Isomeren von Aminophenol und von Phenylendiamin, jeweils kombiniert mit den Kohlenwasserstoffen Naphtalin, Phenanthren und Anthracen als chemisch indifferentem „Lösungsmittel“, durchgemessen.

2) Bei allen Versuchsreihen wurde die Regel von *Kremann* und *Rodinis* bestätigt gefunden, wonach die meta- und die para-Verbindung Molekelverbindungen mit dem Lösungsmittel bilden, die ortho-Verbindungen aber nicht.

3) Bei allen 12 Systemen mit meta- oder para-Verbindungen lässt sich die entstehende Molekelverbindung durch die Formel $1:2n$ wiedergeben, wobei n die Zahl der Benzolringe des Kohlen-

wasserstoffes ist und also $2n$ die darausfolgende Zahl der „freien Flächen“ auf den Benzolringen des Kohlenwasserstoffes bedeutet, wo Platz zum Anlagern für je einen Benzolkern der zweiten Komponente des betreffenden binären Systemes ist. Die Regel von *Bernoulli* und *Sarasin* finden wir somit ebenfalls bestätigt.

4) Ein prinzipieller Unterschied in bezug auf die Fähigkeit zur Bildung von Molekelverbindungen scheint zwischen Phenanthren und Anthracen trotz ihrer verschiedenen Struktur nicht zu bestehen.

Basel, den 2. Februar 1933.

Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

Scheidung von Kalium- und Natriumchlorid mittels Anilinbitartrat

von Johannes Kunz.

(2. II. 33.)

Die beiden kürzlich¹⁾ mitgeteilten Wege sind noch nicht von der für analytische Arbeiten erwünschten Kürze, da das Fortschaffen des Magnesiumchlorids durch Überführen in Chlorwasserstoff und Magnesiumoxyd gelegentlich Umstände macht.

Man bereite sich 48-proz. Alkohol (1 Vol. Spirit à 95 oder 96% + 1 Vol. dest. Wasser = $\frac{1}{2}$ -Spirit).

Das Reagens (0,1-n. AbiT $\frac{1}{2}$ -spritig) wird hergestellt durch Auflösen von 9,3 g Anilin pur. und 15 g Weinsäure in 1000 cm³ 48-proz. Alkohol (500 cm³ Spirit + 500 cm³ Wasser).

Das Salzgemenge der V. Gruppe von Kaliumchlorid und Natriumchlorid löse man durch Zugabe von destilliertem Wasser aus einem kleinen Messzylinder oder einer Messpipette zu einer konz. Lösung auf. Zu dieser gebe man das 9-fache Volumen an $\frac{1}{2}$ -Spirit, wodurch eine maximal 0,4-normale Salzlösung entsteht, die, wenn Kaliumchlorid allein vertreten sein sollte, das 4-fache Volumen an 0,1-n. Anilinbitartrat (0,1-n. AbiT $\frac{1}{2}$ -spritig) zur vollständigen Ausfällung als Weinstein erfordert. Der Weinsteinniederschlag wird nach $\frac{1}{4}$ Stunde abfiltriert und mit $\frac{1}{2}$ -Spirit ausgewaschen..... K⁺.

Das Filtrat dampfe man zur Trockne ein und glühe den Rückstand in einem Porzellantiegel bis zur Verkohlung. Aus der Kohle ziehe man das Natriumchlorid durch destilliertes Wasser aus und dunste die filtrierte Lösung zum Schlusse auf einem Uhrglase ein.. Na⁺.

Zur Ermittlung der Schärfe der Weinsteinausfällung wurden 0,75 g reines Kaliumchlorid auf 10 cm³ Wasser gelöst, dann ein

¹⁾ Helv. 16, 3 (1933).

wasserstoffes ist und also $2n$ die daraussfolgende Zahl der „freien Flächen“ auf den Benzolringen des Kohlenwasserstoffes bedeutet, wo Platz zum Anlagern für je einen Benzolkern der zweiten Komponente des betreffenden binären Systemes ist. Die Regel von *Bernoulli* und *Sarasin* finden wir somit ebenfalls bestätigt.

4) Ein prinzipieller Unterschied in bezug auf die Fähigkeit zur Bildung von Molekelverbindungen scheint zwischen Phenanthren und Anthracen trotz ihrer verschiedenen Struktur nicht zu bestehen.

Basel, den 2. Februar 1933.

Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

Scheidung von Kalium- und Natriumchlorid mittels Anilinbitartrat

von Johannes Kunz.

(2. II. 33.)

Die beiden kürzlich¹⁾ mitgeteilten Wege sind noch nicht von der für analytische Arbeiten erwünschten Kürze, da das Fortschaffen des Magnesiumchlorids durch Überführen in Chlorwasserstoff und Magnesiumoxyd gelegentlich Umstände macht.

Man bereite sich 48-proz. Alkohol (1 Vol. Spirit à 95 oder 96% + 1 Vol. dest. Wasser = $\frac{1}{2}$ -Spirit).

Das Reagens (0,1-n. AbiT $\frac{1}{2}$ -spritig) wird hergestellt durch Auflösen von 9,3 g Anilin pur. und 15 g Weinsäure in 1000 cm³ 48-proz. Alkohol (500 cm³ Spirit + 500 cm³ Wasser).

Das Salzgemenge der V. Gruppe von Kaliumchlorid und Natriumchlorid löse man durch Zugabe von destilliertem Wasser aus einem kleinen Messzylinder oder einer Messpipette zu einer konz. Lösung auf. Zu dieser gebe man das 9-fache Volumen an $\frac{1}{2}$ -Spirit, wodurch eine maximal 0,4-normale Salzlösung entsteht, die, wenn Kaliumchlorid allein vertreten sein sollte, das 4-fache Volumen an 0,1-n. Anilinbitartrat (0,1-n. AbiT $\frac{1}{2}$ -spritig) zur vollständigen Ausfällung als Weinstein erfordert. Der Weinsteinniederschlag wird nach $\frac{1}{4}$ Stunde abfiltriert und mit $\frac{1}{2}$ -Spirit ausgewaschen..... K⁺.

Das Filtrat dampfe man zur Trockne ein und glühe den Rückstand in einem Porzellantiegel bis zur Verkohlung. Aus der Kohle ziehe man das Natriumchlorid durch destilliertes Wasser aus und dunste die filtrierte Lösung zum Schlusse auf einem Uhrglase ein.. Na⁺.

Zur Ermittlung der Schärfe der Weinsteinausfällung wurden 0,75 g reines Kaliumchlorid auf 10 cm³ Wasser gelöst, dann ein

¹⁾ Helv. 16, 3 (1933).

Teil dieser normalen Lösung mit Sprit auf 0,001-n. KCl-Lösung verdünnt. 10 cm³ dieser gaben mit 1 cm³ 0,1-n. AbiT $\frac{1}{2}$ -spritig in 3 Minuten eine reichliche Ausscheidung von flockigem Weinstein. Selbst eine 0,0004-n. KCl-Lösung liess ebenso behandelt nach einem Tag Stehen noch einen leichten Bodensatz von Weinstein erkennen. Die Flocken aus der 0,001-n. KCl-Lösung lösten sich nicht beim Erwärmen der Probe bis zum Sieden, noch verändert sich nachher ihre Struktur. Auf einem Filter gesammelt zeigten sie die Kaliumflammenfärbung sehr schön.

Eine gesättigte wässrige Auflösung von gebräuchlichem Kochsalz, 1 cm³ vermengt mit 10 cm³ Sprit und den nächsten Tag abfiltriert, liess auf Zusatz von 1 Tropfen 0,1-n. AbiT-Reagens bereits Spuren von Weinsteinflockchen als Bodensatz nach einem Tag Stehen entdecken, während Sole von Schweizerhalle ebenso behandelt einen erheblichen Niederschlag von Weinstein lieferte.

Quantitative Kaliumbestimmung mittels Anilin-bitartrat-Reagens.

Man bereite sich zu diesem Zwecke eine 0,1-n. AbiT $\frac{4}{5}$ -spritige Lösung und daneben $\frac{4}{5}$ -Sprit (= 77-proz. alkoholische Lösungen).

Es wurden jeweilen 0,15 bis 0,40 g Kalium- und Natriumchlorid, in weit auseinanderliegenden Mischungsverhältnissen, je in der 12 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge Wasser und der 50-fachen Menge (cm³ für g) Sprit (von 95—96 %) aufgelöst und mit 120 bis 200 % der theoretischen Menge von 0,1-n. AbiT $\frac{4}{5}$ -spritig die Kaliumionen daraus als Weinstein ausgefällt. Nach dem Stehenlassen über Mittag oder über Nacht wurde der jeweilen sauber abgesetzte Weinstein auf einem doppelten Filter gesammelt, mit $\frac{4}{5}$ -Sprit ausgewaschen, getrocknet, in einen Platintiegel übergefüllt, dann das innere Filter verascht hinzugegeben, die Masse mit etwa 10 Tropfen konz. Salzsäure benetzt und auf dem Wasserbad wieder getrocknet. Der durch leichtes Glühen, bei anfangs bedecktem Tiegel, erhaltene, noch etwas kohlige Tiegelinhalt lieferte, nach dem Abkühlen mit einer leichten Prise von Ammoniumnitrat und einigen Tropfen Wasser versetzt, durch nochmaliges Glühen schön weisses Kaliumchlorid. Das Natriumchlorid in der Mutterlauge kann durch Eindampfen und Glühen in derselben Weise ebenfalls bestimmt werden.

Drei direkt aufeinanderfolgende Analysen ergaben:

Eingesetzt	Gefunden
0,0190 g KCl mit 0,4120 g NaCl	0,0191 g KCl
0,1546 g KCl mit 0,1530 g NaCl	0,1560 g KCl und 0,1600 g NaCl
0,1381 g KCl mit 0,0098 g NaCl	0,1375 g KCl und 0,0090 g NaCl

Wo Anhaltspunkte über den ungefähren Kaliumgehalt eines Salzgemenges fehlen, setze man das Reagens in Portionen, unter Wahrung längerer Zwischenpausen, zu, bis keine Weinstein-Ausscheidung mehr erfolgt, oder gar Nadelchen des Reagenses als schwe-

bende Sterne mitten in der Flüssigkeit sich bilden und langsam zu Boden sinken. Solches tritt ein bei Anwesenheit von viel Natriumchlorid und beim Arbeiten in $\frac{4}{5}$ -spritiger Lösung.

Vereinzelte, erst nach Stunden sich bildende und wie Borsten auf dem Weinstein aufsitzende Nadelchen stören die Genauigkeit der Kaliumbestimmung nicht. Erfolgt aber die Reagensausscheidung sofort, so schliesst sie leicht Natriumchlorid ein und führt dann zu falschen Kaliumzahlen.

Ungeübte tun darum gut, eine Orientierungsbestimmung des K voranzuschicken und dazu

1 Teil des Salzgemenges in
15 Teilen dest. Wasser und
30 Vol.-Teilen $\frac{1}{2}$ -Sprit

zu lösen und zur so erhaltenen 0,3-normalen Lösung das 3-fache Vol. (135 Vol.-Teile) 0,1-n. Abt $\frac{1}{2}$ -spritig zuzugeben.

In so stark verdünntem Alkohol findet eine Reagens-Ausscheidung nicht mehr statt, es sei denn nach längerem Stehen.

Basel, Klingelbergstrasse 31, den 10. Januar und 1. Februar 1933.

Über das Reflexionsspektrum einiger Halogenide seltener Erdmetalle, insbesonders des Erbiums

von F. Ephraim, G. Jantsch und Cl. Zapata.

(7. II. 33.)

Nachdem es G. Jantsch und seinen Mitarbeitern¹⁾ gelungen war, die wasserfreien Halogenide des Erbiums in grösster Reinheit darzustellen, konnten daran die Veränderungen geprüft werden, die, wie nach Arbeiten von F. Ephraim²⁾ vorauszusehen war, das Erbiumspektrum bei Wechsel des Anions erfährt.

Diese Veränderung besteht bei den Halogeniden gefärbter seltener Erden in einer Verschiebung nach dem violetten Ende mit Verkleinerung des Halogens und war auf den polarisierenden Einfluss des negativen Restes zurückgeführt worden. Sie wurde bei den Erbiumsalzen in der Tat in erwarteter Weise beobachtet.

Erwartet war auch, dass der Effekt beim Erbium geringer ist, als bei den früher untersuchten Verbindungen von Praseodym, Neodym und Samarium. Denn die beim Erbium schon weit fortgeschrittene Lanthanidenkontraktion hat die Polarisierbarkeit

¹⁾ Z. anorg. Ch. **207**, 353 (1932).

²⁾ B. **62**, 1509 (1929).

bende Sterne mitten in der Flüssigkeit sich bilden und langsam zu Boden sinken. Solches tritt ein bei Anwesenheit von viel Natriumchlorid und beim Arbeiten in $\frac{4}{5}$ -spritiger Lösung.

Vereinzelte, erst nach Stunden sich bildende und wie Borsten auf dem Weinstein aufsitzende Nadelchen stören die Genauigkeit der Kaliumbestimmung nicht. Erfolgt aber die Reagensausscheidung sofort, so schliesst sie leicht Natriumchlorid ein und führt dann zu falschen Kaliumzahlen.

Ungeübte tun darum gut, eine Orientierungsbestimmung des K voranzuschicken und dazu

1 Teil des Salzgemenges in
15 Teilen dest. Wasser und
30 Vol.-Teilen $\frac{1}{2}$ -Sprit

zu lösen und zur so erhaltenen 0,3-normalen Lösung das 3-fache Vol. (135 Vol.-Teile) 0,1-n. Abt $\frac{1}{2}$ -spritig zuzugeben.

In so stark verdünntem Alkohol findet eine Reagens-Ausscheidung nicht mehr statt, es sei denn nach längerem Stehen.

Basel, Klingelbergstrasse 31, den 10. Januar und 1. Februar 1933.

Über das Reflexionsspektrum einiger Halogenide seltener Erdmetalle, insbesonders des Erbiums

von F. Ephraim, G. Jantsch und Cl. Zapata.

(7. II. 33.)

Nachdem es G. Jantsch und seinen Mitarbeitern¹⁾ gelungen war, die wasserfreien Halogenide des Erbiums in grösster Reinheit darzustellen, konnten daran die Veränderungen geprüft werden, die, wie nach Arbeiten von F. Ephraim²⁾ vorauszusehen war, das Erbiumspektrum bei Wechsel des Anions erfährt.

Diese Veränderung besteht bei den Halogeniden gefärbter seltener Erden in einer Verschiebung nach dem violetten Ende mit Verkleinerung des Halogens und war auf den polarisierenden Einfluss des negativen Restes zurückgeführt worden. Sie wurde bei den Erbiumsalzen in der Tat in erwarteter Weise beobachtet.

Erwartet war auch, dass der Effekt beim Erbium geringer ist, als bei den früher untersuchten Verbindungen von Praseodym, Neodym und Samarium. Denn die beim Erbium schon weit fortgeschrittene Lanthanidenkontraktion hat die Polarisierbarkeit

¹⁾ Z. anorg. Ch. **207**, 353 (1932).

²⁾ B. **62**, 1509 (1929).

dieses Elementes herabgesetzt¹⁾. Die folgende Tabelle enthält die Wellenlängen entsprechender Chlorid- und Jodidlinien vom Praseodym, Neodym und Erbium (wasserfreie Salze). Die Differenz zwischen Jodid und Chlorid ist beim Erbium fast auf die Hälfte des Praseodymwertes herabgesunken. Es ist offenbar schwieriger, das schon komprimierte Erbiumatom weiter zu deformieren als das unter geringerem inneren Zwange stehende Praseodymatom:

	Pr	Nd	Er
Cl. . . .	475,5	579,7	521,5 m μ
J	482,1	585,0	525,0 m μ
Diff. . .	6,6	5,3	3,5 m μ

Die Aufnahme der Spektren geschah in der früher beschriebenen Weise. Die wasserfreien Halogenide waren in Röhrchen eingeschmolzen, die in wagerechter Lage belichtet wurden, weil die durch ihren geringen Durchmesser bewirkte Spiegelung sich so weniger schädlich auswirkte. Für die Aufnahmen im Ultraviolett kamen Röhrchen aus Uviolglas zur Verwendung. Bei den beiden kurzwelligsten Linien im Ultraviolett zeigt sich zwischen Bromid und Jodid eine grössere Wellenlängen-Differenz wie bei den Linien mittlerer Wellenlänge. Bei der geringen Stärke dieser beiden Linien möchten wir auf ihre Messung keinen grossen Wert legen. Ebenso möchten wir dies bei den sehr lichtschwachen Linien grösster Wellenlängen, vor allem bei denjenigen mit Wellenlängen von mehr als 600 m μ , weil die Dispersion unseres Spektrographen hier bereits so gering ist, dass die Genauigkeit der Ablesung darunter leidet. Bedauerlicherweise reichte er überhaupt nicht mehr aus, um die stärksten Erbiumlinien, die um 660 m μ liegen, auf die Platte zu bringen.

In dem ausgedehnten Gebiet zwischen 380 und 530 m μ aber entsprechen die Verschiebungen durchaus den Erwartungen, wie bereits ein oberflächlicher Blick auf die Figuren 1 und 2 zeigt, deren erste die Spektren der drei Erbiumhalogenide im sichtbaren Teil, deren zweite diejenige des Bromids und Jodids im Ultraviolett darstellt. Dagegen ist bei den Linien oberhalb 530 m μ eine geringe Inversion eingetreten, wie *F. Ephraim* sie bereits früher in Einzelfällen bei untergeordneten Linien beobachtet hat. Über solche Inversion wird bei einer demnächst erfolgenden Mitteilung über das Uranspektrum näher berichtet werden. In der Gruppe zwischen 547 und 556 m μ ist zwar die Zuordnung der Linien zueinander nicht zweifelsfrei, daher die Inversion fraglich, aber in der Gruppe zwischen 532 und 534 m μ dürfte ein Zweifel nicht gestattet sein. Es macht den Eindruck, als ob in der Hauptgruppe, die zwischen 520 und 535 m μ liegt, eine Zusammendrängung der Linien vom Chlorid- zum Jodidspektrum hin stattfindet. Im Durchschnittseffekt bleibt jedoch trotzdem die Verschiebung nach dem langwelligen Ende von Chlorid zum Jodid hin bestehen.

¹⁾ *F. Ephraim* und *P. Ráy*, B. 62, 1644 (1929).

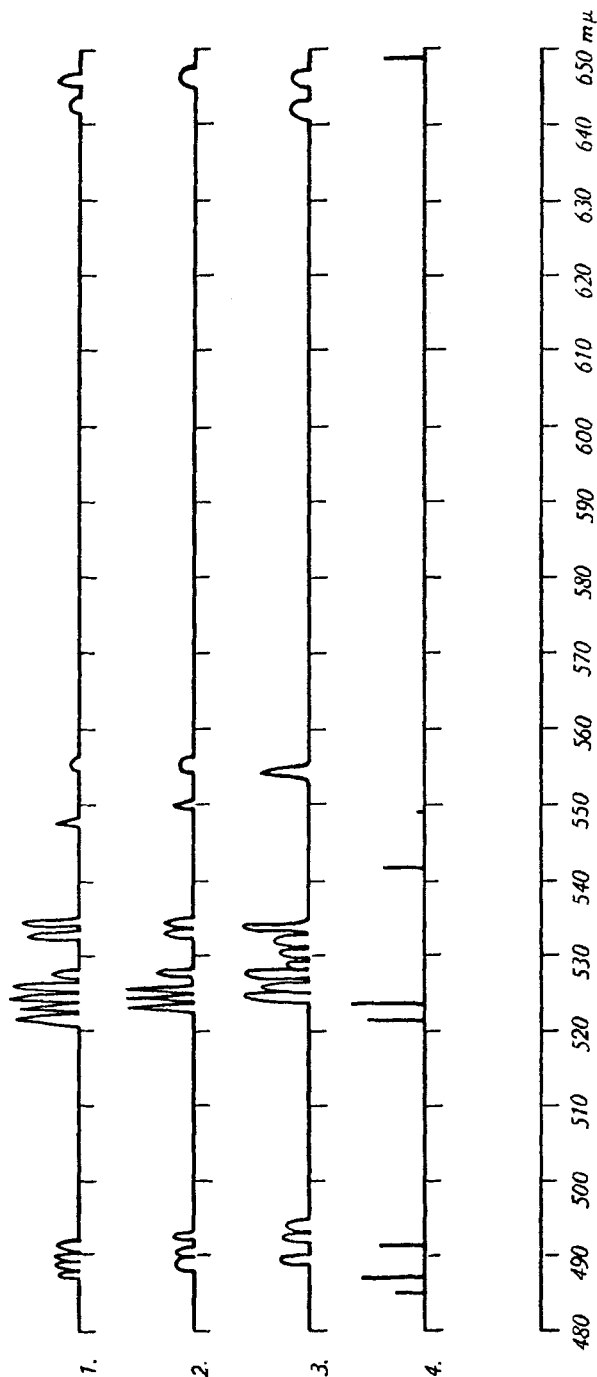


Fig. 1.

1. ErCl_3 2. ErBr_3 3. ErJ_3 4. Er-Lösung nach Yttrium.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Messungen wiedergegeben. Die Helligkeit der lichtstärksten Linie wurde jeweils mit 10 bezeichnet. Die unter „Diff.“ aufgeführten Wellenlängendifferenzen beziehen sich auf die Abstände der Mitteln der Linien voneinander. Die einzelnen Gruppen sind durch wagerechte Striche abgeteilt.

Sichtbarer Teil (Fig. 1).

ErCl ₃	ErBr ₃	ErJ ₃	Diff. Cl-Br	Diff. Br-J	Diff. Cl-J
645-646,7 mμ (3) 642-644,2 „ (1)	645-648 mμ (2) —	645-648 mμ (3) 642-644 „ (1)	+0,8	—	+0,8 mμ -0,1 „
554,8-556,5 mμ (1) 547,0-547,7 „ (3)	554,5-555,5 mμ (2) 549,7-550,3 „ (2)	554-554,8 mμ (6) —	-0,4 +2,7	-0,8	-1,2 mμ
533,6-534,4 mμ (8) 532,5-533,2 „ (8) 527,3-527,7 „ (4)	533,5-534,4 mμ (4) 532,3-533,2 „ (4) —	533,5-534,2 mμ (9) 532,0-532,8 „ (6) 529,8-530,4 „ (5)	-0,1 -0,1	-0,1 -0,3	-0,2 mμ -0,4 „ +2,6 „
525,8-526,7 „ (10) 523,6-524,5 „ (10) 522,4-523,0 „ (9) 521,0-522,0 „ (10)	527,3-527,9 „ (4) 525,3-526,2 „ (10) 524,2-525,0 „ (9) 523,2-523,8 „ (10)	529,0-529,6 „ (3) 526,7-527,5 „ (10) 525,8-526,3 „ (7) 524,8-525,3 „ (10)	+1,4 +1,9 +1,9 +2,0	+1,7 +1,2 +1,4 +1,5	+3,1 „ +3,1 „ +3,3 „ +3,5 „
491,0-491,5 mμ (3) 489,6-490,3 „ (3) 488,8-489,4 „ (3) 487,7-488,5 „ (3)	491,9-493,0 mμ (2) 491,0-491,6 „ (2) 488,5-490,5 „ (2) —	493,9-494,3 mμ (4) 492,8-493,8 „ (4) 491,0-492,3 „ (4) 489,5-490,6 „ (4)	+1,2 +1,4 +0,4	+1,7 +2,0 +2,1	+2,9 mμ +3,4 „ +2,5 „ +1,9 „

Langwelliges Ultraviolett (Fig. 2).

ErBr ₃	ErJ ₃	Diff.
387-389 mμ (2)	391,2-392,4 mμ (2)	+3,8 mμ
383-385 „ (2)	387,0-389,8 „ (2)	+4,4 „
381-381,8 „ (4)	383,4-384,4 „ (4)	+2,5 „
379,8-380,8 „ (4)	382,3-383,0 „ (4)	+2,3 „
368,0-369,8 „ (1)	373,8-374,8 „ (2)	+5,4 „ (?)
364,2-365,3 „ (1)	372,3-372,9 „ (1)	+7,9 „ (?)

Von früheren Untersuchungen über das Erbiumspektrum, die teilweise in ihren Resultaten von den unsrigen sehr bedeutend abweichen, sind es diejenigen von *K. A. Hofmann* und seinen Schülern¹⁾, die die beste Übereinstimmung mit unserm Material zeigen. Wählt man den auch von *Hofmann* besonders besprochenen mittleren Teil des Chloridspektrums aus, so zeigt eine Gegenüberstellung seiner

¹⁾ Z. physikal. Ch. **71**, 315 (1910); B. **41**, 311, 3783 (1911); **47**, 241 (1914).

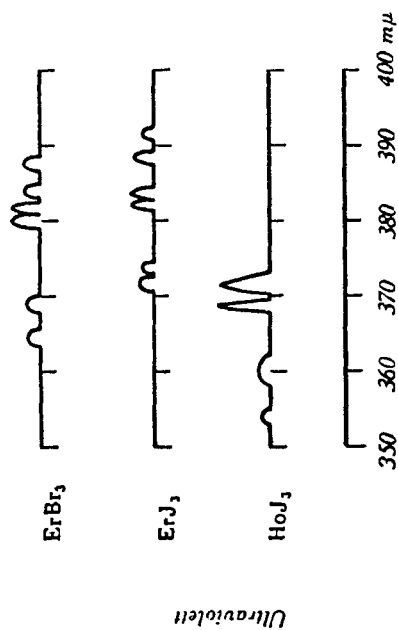


Fig. 2.

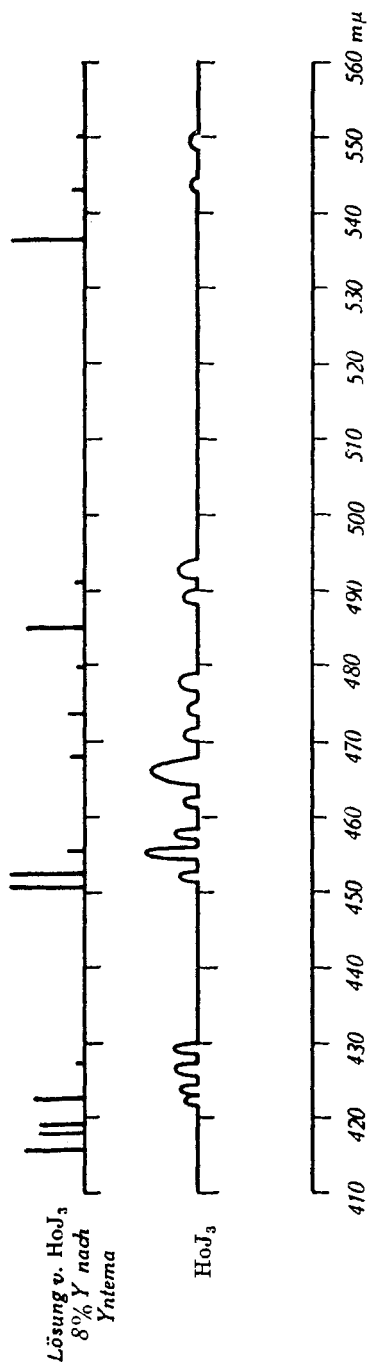


Fig. 3.

und unserer Resultate den Grad dieser Übereinstimmung. Genau ist sie nicht, auch ist die Vergleichung dadurch erschwert, dass *Hofmann* keine genauen Angaben über die Intensität der Linien macht. Sein von ihm hergestelltes, sehr reines Material zeigt aber jedenfalls keinen prinzipiellen Unterschied mit dem unsrigen, das von *Auer v. Welsbach* stammte:

<i>Hofmann</i> :	549	539,5	534,5	531,5	527,5	525,5	—	522,5	520 m μ
<i>E., J. u. Z.</i> :	547,3	—	534,0	532,8	527,5	526,3	524,1	522,7	521,5 m μ
<i>Hofmann</i> :	490,5	487,5	485,5	484,5 m μ					
<i>E., J. u. Z.</i> :	491,3	490,0	489,1	488,1 m μ					

Sehr abweichend ist dagegen die neuere Aufnahme von *Yntema*¹⁾, die für den Bezirk von 480 bis 650 m μ zum Vergleich auf Tafel 1 wiedergegeben ist.

Bemerkenswert ist, dass schon *Hofmann* und *Bugge*²⁾ beim Vergleich verschiedener Spektren von Erbiumsalzen eine Verschiebung beobachteten. Nach ihren Kombinationen sind die Maxima beim festen Oxyd gegen diejenigen beim gelösten Nitrat stark nach dem roten Ende verschoben. Das sollte auch nach unserer Theorie so sein. Aber bei den *Hofmann*'schen Messungen ergeben sich die Differenzen nicht, wie bei den unsrigen als nahezu gleich, sondern als sehr ungleichmässig:

Festes Oxyd	563,8	540,4	462,5	446,5 m μ
Nitratlösung	541	523	450	442 „
Differenz	22,8	17,4	12,5	4,5 m μ

Wenn es sich also dabei um wirklich entsprechende und vergleichbare Linien handelt, so ist es ein andersartiger Vergleich als der von uns vorgenommene. *Ephraim*³⁾ hat früher darauf hingewiesen, dass das Oxydspektrum, z. B. beim Praseodym, mit dem Salzspektrum nicht ohne weiteres verglichen werden darf.

Holmiumtrijodid, HoJ₃.

Das Holmiumjodid wurde nach den Angaben von *Jantsch* und seinen Mitarbeitern⁴⁾ erhalten und bildete ein lichtgelbes Pulver. Der sichtbare Teil des Spektrums ist in Fig. 3, der langwellig-ultraviolette in Fig. 2 wiedergegeben. Die Übereinstimmung mit den Resultaten früherer Forscher, die allerdings nur Lösungen aufnahmen, ist sehr mangelhaft, zum Vergleich ist die Aufnahme von *Yntema*⁵⁾ in Fig. 3 mit angeführt, der ein Material benutzte, das seinen Angaben nach noch 8% Yttrium enthielt. Das unsrige wurde, wie erwähnt, dem Schatze *Auer von Welsbach*'s entlehnt; es enthielt nur ganz geringe Mengen von Dysprosiumsalsz.

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. **45**, 913 (1923).

²⁾ B. **41**, 3783 (1908).

⁴⁾ Z. anorg. Ch. **207**, 365 (1933).

³⁾ B. **61**, 88 (1928).

⁵⁾ loc. cit.

Messungen im sichtbaren Spektrum: 548,3—550,4 $m\mu$ (1). 543—545 $m\mu$ (1). 91—493,8 $m\mu$ (3). 487,8—490 $m\mu$ (2). 476,5—479 $m\mu$ (3). 473—475 $m\mu$ (2). 470—471,6 $m\mu$ (2). 463,8—468,2 $m\mu$ (zwei Linien) (7). 461,2—462,2 $m\mu$ (2). 457,2—458,2 $m\mu$ (3). 54,2—456 $m\mu$ (7). 451,8—452,5 $m\mu$ (2). 428—429,5 $m\mu$ (3). 425,3—426,4 $m\mu$ (3). 23—423,5 $m\mu$ (2). 421,8—422,2 $m\mu$ (2).

Messungen im Ultraviolett: 370,2—373 $m\mu$ (7). 368,5—370 $m\mu$ (7). 358—362,5 $m\mu$ (1). 353—355 $m\mu$ (1).

Ytterbiumdijodid, YbJ_2 .

Beim Ytterbium, dem vorletzten Element der seltenen Erden, ist die Auffüllung der inneren, defekten Elektronenschale bereits soweit vorgeschritten, dass seine gewöhnlichen Verbindungen kein linienartiges Spektrum mehr zeigen. Sie sind weiss, soweit nicht durch das Anion eine Färbung bedingt wird. Dagegen sind die Halogen-salze des zweiwertigen Ytterbiums gelb bis grün¹⁾. Es war wahrscheinlich, dass dieselben trotz ihrer Färbung kein Linienspektrum besitzen, da in ihnen das Ytterbiumatom ja noch um ein Elektron reicher ist, als in den Verbindungen des dreiwertigen Metallatoms. Zur Prüfung wurden zahlreiche Aufnahmen des Reflexionsspektrums von Ytterbiumdijodid unter sehr verschiedenen Bedingungen gemacht und in der Tat die Abwesenheit jeder schmalbandigen Absorption festgestellt. Die Farbe dieser Verbindungen hat ihren Sitz also in der äusseren Elektronenschale, so etwa wie die der Eisen- oder Cuprisalze.

Es steht noch aus, zu prüfen, wie das Spektrum derjenigen Verbindungen zweiwertiger Erdmetalle beschaffen ist, deren dreiwertige Analoga linienhafte Absorption zeigen. Es wird sich dies vielleicht beim Europium ermitteln lassen; beim Samarium ist es nicht möglich, weil die Verbindungen des zweiwertigen Elementes unter Mitwirkung der äusseren Elektronen so stark gefärbt sind, dass linienhafte Absorption nicht erkannt werden kann.

Bern, Chemisches Institut der Universität.

Graz, Institut für anorg.-chem. Technologie der
Techn. Hochschule.

¹⁾ Jantsch, Skalla und Jawurek, Z. anorg. Ch. **201**, 207 (1932).

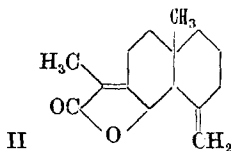
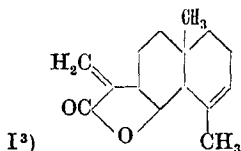
Polyterpene und Polyterpenoide LXXX¹⁾.

Zur Kenntnis der Alantolactone. Synthese des 1,4-Dimethyl-6-isopropyl- und des 1,5-Dimethyl-7-isopropyl-naphtalins

von L. Ruzicka, P. Pieth, Th. Relehsstein und L. Ehmann.

(10. II. 33.)

Auf Grund der bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse konnte man mit grosser Wahrscheinlichkeit für das Alantolacton Formel I und für das Iso-alantolacton Formel II ableiten²⁾:



Voraussetzung für die Zuordnung dieser Formeln ist neben den erhaltenen Abbauresultaten noch die Annahme, dass die beiden Lactone vom Schmelzpunkt etwas oberhalb 70° und 110° tatsächlich einheitliche Verbindungen seien, wogegen wir schon in unserer ersten Abhandlung⁴⁾ über diese Verbindungen gewisse Zweifel äusserten. Wir hatten daher begonnen, das aus dem Alantöl gewonnene Lactongemisch einer systematischen fraktionierten Krystallisation nach dem Dreieckverfahren zu unterziehen und hatten vor einiger Zeit⁵⁾ als Resultat von etwa 300 Krystallisationen erwähnt, dass man tatsächlich zu Fraktionen kommen kann, die bei etwa 71° bzw. 110° schmelzen. Wiederholtes weiteres Krystallisieren⁶⁾ (im ganzen noch etwa 700 mal) lehrte uns aber, dass diese Präparate nicht einheitlich sind, sondern sich immer wieder weiter zerlegen lassen. Von den schliesslich aus 1500 g des Lactongemisches erzielten Präparaten vom Smp. 168°, 130°, 116° und 85° war nur das erstere ein einheitlicher, gut charakterisierter Körper (das Dihydro-iso-alantolacton⁷⁾), während die anderen keine auf die Formeln C₁₅H₂₀O₂ oder C₁₅H₂₂O₂ gut stimmende Analysenwerte gaben und vielleicht teilweise durch Autoxydation infolge des oftmaligen Umlösens verändert sind. Wir müssen also unsere Zweifel in die Einheitlich-

¹⁾ LXXIX. Mitt. Helv. 16, 219 (1933).

²⁾ Helv. 14, 1095/6 (1931).

³⁾ In der l. c. 1096 gegebenen Formel XV war eine Doppelbindung infolge Übersehens eines Druckfehlers unrichtig angegeben.

⁴⁾ Helv. 14, 401 (1931).

⁵⁾ Helv. 14, 1098 (1931).

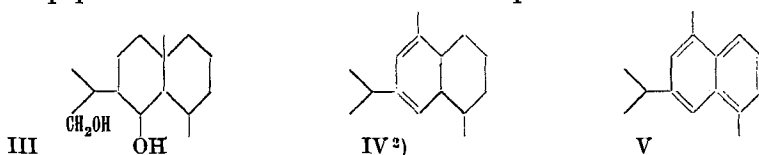
⁶⁾ Vgl. darüber sowie über andere experimentelle Ergebnisse, die in dieser Abhandlung nur kurz erwähnt werden, die Diss. von P. Pieth, Zürich E.T.H. 1932.

⁷⁾ Vgl. dessen Formel unter XI, Helv. 14, 401, und unter III, Helv. 14, 1093 (1931).

zeit der Alantolactone vorläufig aufrecht halten und die Formeln I und II können somit nur Bestandteilen der als „Alantolacton“ und „Iso-alantolacton“ bezeichneten Gemische zukommen. Die Verhältnisse dürften hier wohl ähnlich liegen wie beim Eudesmol, wo es gelang, durch Abbauprodukte die Anwesenheit zweier bisher noch nicht voneinander getrennter Sesquiterpenalkohole nachzuweisen, die sich nur durch die etwas verschiedene Lage der einen Doppelbindung unterscheiden, welche von einem Kohlenstoff ausgehend nach zwei Richtungen hin verläuft.

Als Stütze der eben geäußerten Vermutung können wir vorläufig nur eine Beobachtung mitteilen. Wenn in der Formel II die Lage der dem Carbonyl benachbarten Doppelbindung der Seitenkette richtig ist, so sollte daraus beim Ozonisieren Brenztraubensäure entstehen, die wir allerdings nicht fassen konnten, oder aber als deren weiteres Abbauprodukt Essigsäure. *Hansen*¹⁾ hatte bei der Oxydation der wasserlöslichen Spaltprodukte des Iso-alantolactons mit Chromsäure die Entstehung von Essigsäure durch „Geruchs- und Farbenreaktionen“ wahrscheinlich gemacht. Diesem „Nachweis“ ist schon deswegen nur geringe Bedeutung beizumessen, da die Essigsäure auch durch Oxydation eines wasserlöslichen Spaltstückes aus dem Ringe selbst hätte gebildet sein können. Wir haben daher nur die wasserdampfllüchtigen Ozonisationsprodukte auf die Anwesenheit von Essigsäure quantitativ geprüft und dabei 15—20% der molekularen Menge nachgewiesen, die ferner durch Überführung ins Anilid charakterisiert wurde. Es scheint uns danach unsicher zu sein, ob das Iso-alantolacton wirklich eine reine Verbindung der Formel II ist. Die Anwesenheit anderer Isomerer, die beim Ozonisieren keine Essigsäure liefern, ist durchaus möglich. Ebenso unsicher ist die Einheitlichkeit des Alantolactons, da wir daraus in der gleichen Weise 4—7% der molekularen Menge Essigsäure erhalten konnten.

Im Anschluss daran teilen wir hier noch die Aufklärung einer bemerkenswerten Umlagerung bei einer Abbaureihe der Alantolactone mit. Bei der Reduktion von Tetrahydro-alantolacton mit Natrium und Alkohol erhielten wir ein Glykol (III), das mit Bromwasserstoff erhitzt ein bromhaltiges Gemisch gibt, welches durch Behandeln mit Dimethylanilin schliesslich zu einem Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ führte. Bei der Dehydrierung des letzteren mit Selen isolierten wir als Hauptprodukt einen unbekannten Naphtalinkohlenwasserstoff



¹⁾ B. 64, 1904 (1931), vgl. dazu auch *Helv.* 14, 1095 (1931).

der Formel $C_{15}H_{18}$. Da man bei der gleichen Dehydrierung der Alantolactone selbst das 1-Methyl-7-äthyl-naphtalin $C_{13}H_{14}$ erhielt, so kann die Entstehung des zwei Kohlenstoffatome mehr enthaltenen Naphtalinkohlenwasserstoffs nur erklärt werden, wenn man bei dem Erhitzen des Glykols mit Bromwasserstoffsäure eine Wanderung der am quaternären Brückenkohlenstoff sitzenden Methylgruppe an eine benachbarte Stelle voraussetzt, und zwar höchstwahrscheinlich in den zuerst die Hydroxylgruppen und dann die zwei Doppelbindungen enthaltenden Ring, wonach für den Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ Formel IV¹⁾ und für den daraus gebildeten Naphtalinkohlenwasserstoff $C_{15}H_{18}$ Formel V des 1,5-Dimethyl-7-isopropyl-naphtalins folgt. Der letztere Kohlenwasserstoff wurde nun synthetisch hergestellt und sowohl Pikrat wie Trinitrobenzolat erwiesen sich nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit den ausgehend vom Alantolacton erhaltenen Präparaten.

Bei der Bildung des Kohlenwasserstoffs IV handelt es sich also um eine Pinakolinumlagerung, die an den ganz analogen Übergang von Santonin in Desmotropo-santonin²⁾ erinnert, wobei vielleicht der Unterschied besteht, dass in letzterem Falle nach der Wanderung der Doppelbindung ein aromatischer Ring vorliegt und beim Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ lediglich ein zweifach ungesättigter. Es ist aber immerhin möglich, dass in unserem Kohlenwasserstoff „ $C_{15}H_{24}$ “ teilweise schon Dehydrierung des einen Ringes stattgefunden hat beim Erhitzen mit Bromwasserstoff und somit in Wirklichkeit der Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$, also ein Tetrahydro-naphtalinderivat, den Ausgangskörper zur Bildung des $C_{15}H_{18}$ darstellt, wodurch diese Umlagerung in Analogie mit der „erschöpfenden Bromierung“ von *v. Baeyer* und *Villiger* treten würde.

Neben dem Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{18}$ konnte beim fraktionierten Krystallisieren der Mutterlaugen von dessen Pikrat noch in kleiner Menge ein bei etwa 85° schmelzendes Pikrat erhalten werden, das nach der Mischprobe identisch war mit dem früher von *Ruzicka* und *van Melsen*³⁾ als einziges Produkt bei der gleichen Dehydrierung beobachteten, bei 87° schmelzenden Pikrat. Die erhaltene Menge war für eine zuverlässige Entscheidung der Zusammensetzung ungenügend und somit muss auch unsere damals geäußerte Vermutung, dass es sich vielleicht um das 1-Methyl-7-isopropenyl-naphtalin handle, offen gelassen werden.

Zum weiteren Vergleich wurde auch das 1,4-Dimethyl-6-isopropylnaphtalin (XI) synthetisch hergestellt, welches das gleiche

¹⁾ Die Lage der beiden Doppelbindungen ist unbekannt und in der obigen Formel nur schematisch angegeben. Sie liegen natürlich im linken Ring.

²⁾ *Clemons, Haworth und Walton, Soc. 1929, 2368; 1930, 1110, vgl. auch Helv. 13, 1117 (1930).*

³⁾ *Helv. 14, 409 (1931).*

Kohlenstoffgerüst wie Desmotropo-santonin aufweist. Seine kristallisierten Derivate erwiesen sich als deutlich verschieden von denen des erstgenannten Isomeren.

Experimenteller Teil.

Ozonisation des Iso-alantolactons.

(bearbeitet von P. Pieth).

Nachweis der Essigsäure. 2 g Iso-alantolacton vom Smp. 114—116° wurden in reinstem Kohlenstofftetrachlorid, das durch Destillieren über Phosphorpentoxyd gereinigt war, bis zur Sättigung gegen Brom ozonisiert. Das Lösungsmittel entfernte man möglichst weitgehend durch Evakuieren und erhitzte den Rückstand mit 100 cm³ Wasser 3 Stunden am kochenden Wasserbade. Hierauf wurde das Wasser im Vakuum bei etwa 80° abdestilliert und der trockene Rückstand noch zweimal nach Zusatz von je 30 cm³ Wasser eingedampft, wobei für die quantitative Gewinnung der übergehenden flüchtigen Produkte durch Kühlen der Vorlagen mit Eis-Kochsalz und Kohlendioxyd-Äther Sorge getragen wurde. Das Destillat wurde zur Oxydation etwa vorhandener Brenztraubensäure mit 11 g Chromtrioxyd und 30 cm³ konz. Schwefelsäure 10 Minuten zum Sieden erhitzt und dann unter Anwendung eines Schaumfängers wie anfangs eingedampft; letztere Operation wurde noch zweimal nach Zusatz von je 100 cm³ Wasser wiederholt. Nachdem man sich durch die Bariumchloridprobe überzeugt hatte, dass im Destillat keine Schwefelsäure anwesend war, wurde mit Natronlauge und Phenolphthalein titriert. Verbraucht wurden 11,8 cm³ einer 0,1-n. Lösung. Nach dem Verdampfen zur Trockne und Erhitzen des Rückstands bis zur Gewichtskonstanz auf 200° erhielt man 0,102 g, entsprechend einem Äquiv.-Gew. von 86 (berechnet für Natriumacetat = 82) bzw. 14,7% von 1 Mol. Das erhaltene Natriumacetat wurde mit 0,5 g Thionylchlorid gekocht und dann das Anilid bereitet. Nach wiederholtem gründlichen Waschen mit verdünnter Salzsäure wurde das Produkt umkristallisiert. Nach Smp. 114° und Mischprobe lag Acetanilid vor.

Ein mit 1,5 g Iso-alantolacton vom Smp. 109—110° wiederholter Versuch ergab 18,4% von 1 Mol Natriumacetat (Äquiv.-Gewicht gef. = 80,0).

Zum Vergleich wurden zwei Proben Alantolacton vom Smp. 73° ganz gleich behandelt und dabei 7,0 bzw. 3,9% von 1 Mol Natriumacetat erhalten.

Versuch zur Isolierung höherer Spaltprodukte. Durch fraktionierte Destillation der mit Wasserdampf nicht flüchtigen Spaltprodukte konnte man kein gut charakterisiertes Produkt gewinnen. Es entstand zwar aus einem bei 173—176° (0,25 mm) siedenden

Anteil ein bei 224° schmelzendes Semicarbazon, dessen Analysenwerte uns jedoch nicht die Ableitung einer plausiblen Formel erlaubten. Es wurden daher die von einer anderen Ozonisation des Isoalantolactons vom Smp. 107—109° herrührenden Spaltprodukte in verdünnter Natronlauge gelöst und bei 0° mit 5-proz. Kaliumpermanganatlösung nachoxydiert, bis ein kleiner Überschuss der letzteren etwa 15 Minuten lang bestehen blieb. Die sauren Oxydationsprodukte wurden nach dem Extrahieren mit Äther durch 24-stündiges Kochen mit 20-proz. methylalkoholischer Schwefelsäure verestert. Die bei 90—105° (12 mm) siedenden Anteile des Estergemisches lieferten in geringer Menge ein Semicarbazon, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 125° schmolz.

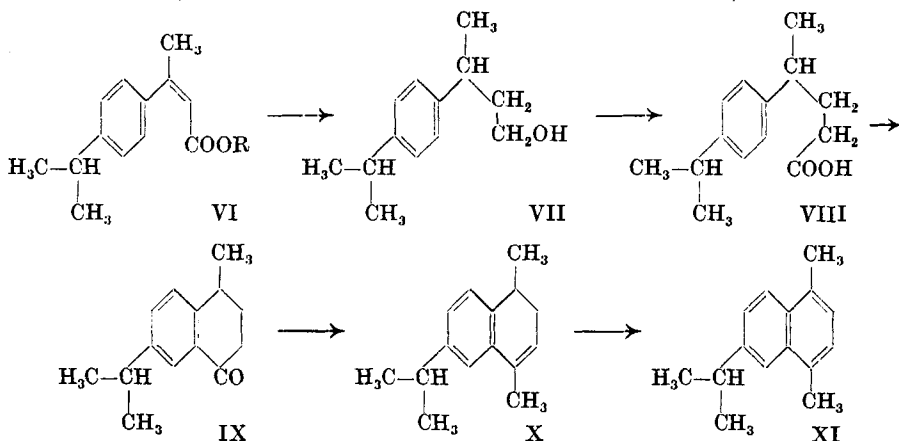
$C_{10}H_{17}O_3N_3$ Ber. C 52,86 H 7,50 N 18,50%
Gef. „ 52,5 „ 8,2 „ 18,5%

Es liegt hier vielleicht das Semicarbazon des Methylesters einer Ketosäure $C_8H_{12}O_3$ vor (1-Methyl-cyclohexan-3-on-1-carbonsäure?).

Von den höhersiedenden Fraktionen des Estergemisches gab die vom Sdp. 120—130° (0,1 mm) ein nach mehrmaligem Umlösen aus Methylalkohol bei 198° schmelzendes Semicarbazon, das sich nach der Mischprobe als identisch erwies mit dem schon früher¹⁾ in analoger Weise aus rohem Alantolacton gewonnenen Semicarbazon, für das damals bei verhältnismässig raschem Erhitzen der Smp. 207—208° beobachtet wurde und das bei langsamem Erhitzen bei etwa 198° schmilzt.

Synthese des 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-naphtalins

(bearbeitet von L. Ehmann, P. Maderni und F. Vass).



Die Arbeitsweise lehnt sich eng an die bei anderen Synthesen methylierter Naphtaline gegebenen genauen Vorschriften an. Das

¹⁾ Helv. 14, 407 (1931).

benötigte p-Isopropyl-acetophenon wurde nach der von *Widman*¹⁾ gegebenen Vorschrift aus synthetischem Cumol dargestellt. Dieses Keton lieferte beim Erhitzen mit Bromessigester und Zink in benzolischer Lösung in 60-proz. Ausbeute ein zwischen 135—170° (13 mm) siedendes Gemisch von Estern. Nach Bromierung des vielleicht beigemengten Oxyesters mit Phosphortribromid und darauffolgender Bromwasserstoff-Abspaltung mit Dimethylanilin erhielt man den p-Isopropyl- β -methyl-zimtsäure-ester VI, der scharf bei 172° (13 mm) siedete.

$C_{15}H_{20}O_2$ Ber. C 77,5 H 8,7%
Gef. „ 77,4 „ 9,0%

Der aus diesem Ester durch Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol gewonnene γ -(p-Cumyl)-butylalkohol (VII) destillierte zwischen 148—149° (12 mm) als farbloses, dickes Öl. Aus der alkalischen Mutterlauge gelang es, die p-Isopropyl- β -methylhydrozimtsäure zu isolieren, die bei 176—177° (12 mm) siedete. Das aus dem Alkohol VII hergestellte Bromid, Sdp. 147—148° (12 mm), lieferte über das entsprechende Nitril die γ -(p-Cumyl)-valeriansäure (VIII), Sdp. 190—191° (10 mm).

$C_{14}H_{20}O_2$ Ber. C 76,3 H 9,1%
Gef. „ 76,0 „ 8,9%

Das Säurechlorid besitzt den Sdp. 160—161° (12 mm) und lieferte mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff mit 80-proz. Ausbeute das 1-Methyl-6-isopropyl-4-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphtalin (IX), ein dickliches, schwach gelbliches Öl, das bei 164—165° (10 mm) destillierte. Das daraus hergestellte Semicarbazon schmolz bei 175—176° (unter Zersetzung).

Die Umsetzung des Ketons mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid gab direkt unter Wasserabspaltung das bei 154—155° (12 mm) siedende 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-1,2-dihydro-naphtalin (X), welches beim Erhitzen mit Selen auf 320° in das gesuchte 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-naphtalin (XI), Sdp. 155—157° (12 mm) übergeführt wurde.

Das Pikrat krystallisiert aus Methylalkohol in orange-roten Nadeln, die bei 102,5—103° schmelzen.

Die goldgelbe Additionsverbindung mit Trinitrobenzol schmilzt bei 144,5—145,5°.

$C_{21}H_{21}O_6N_3$ Ber. C 61,3 H 5,1%
Gef. „ 61,5 „ 5,0%

Synthese des 1,5-Dimethyl-7-isopropyl-naphtalins

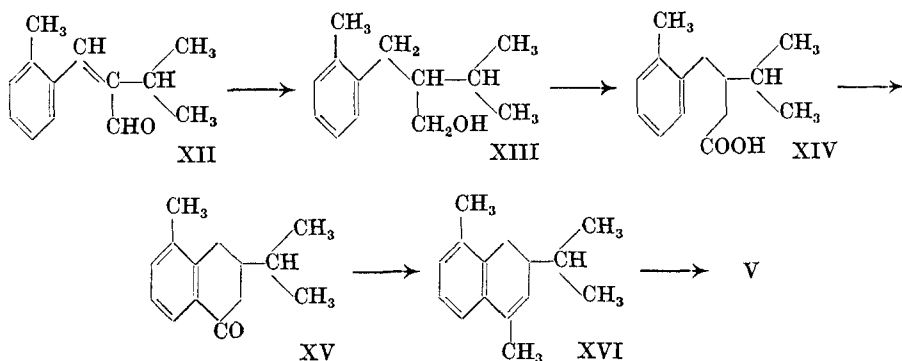
(bearbeitet von T. Reichstein und K. Pfähler).

Der benötigte Iso-valeraldehyd wurde nach *Bodroux*²⁾ und *Tschitschibabin* durch Einwirkung von Isobutyl-magnesiumbromid

¹⁾ B. 21, 2225 (1888).

²⁾ Bl. [3] 31, 587 (1904).

auf Orthoameisensäure-ester und nachfolgende Spaltung des entstandenen Acetals dargestellt.



α -Isopropyl- β -(o-tolyl)-acrolein (XII). Ein Gemisch von 6,6 g Iso-valeraldehyd und 11,5 g o-Tolylaldehyd wurden in verdünntem Äthylalkohol (400 g Alkohol und 200 g Wasser) mit 40 g 10-proz. Natronlauge 8 Tage geschüttelt, dann mit Äther ausgezogen, mit Wasser und konz. Calciumchloridlösung gewaschen und im Vakuum fraktioniert. Man erhielt neben viel unverändertem o-Tolylaldehyd ein gelbes, dickflüssiges Produkt, das bei 82° (0,1 mm) destillierte. Die Ausbeute an ungesättigtem Aldehyd betrug durchschnittlich ca. 25% der nach der Theorie zu erwartenden Menge. Ein krystallisierendes Semicarbazon konnte nicht erhalten werden.

8 g des Aldehyds wurden in Gegenwart von 1 g Platinoxid in 50 g frisch destilliertem Äthylalkohol mit Wasserstoff geschüttelt. Nach ungefähr 5 Stunden war die Wasserstoffaufnahme beendet. Der bei der Hydrierung entstandene β -Isopropyl- γ -(o-tolyl)-propylalkohol (XIII) destillierte zwischen 86—89° (0,07 mm), und lieferte beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 140° das entsprechende Bromid, welches bei ungefähr 84—89° (0,1 mm) siedete. Das daraus durch Umsetzung mit Kaliumcyanid gewonnene Nitril, Sdp. 90—100° (0,1 mm), wurde mit alkoholischem Kali zur β -Isopropyl- γ -(o-tolyl)-buttersäure (XIV) verseift. Die Säure destillierte bei 125—130° (0,06 mm) als dicke, klare Flüssigkeit.

Das mittels Thionylchlorid dargestellte Säurechlorid lieferte bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff das 1-Methyl-5-keto-7-isopropyl-5,6,7,8-tetrahydro-naphthalin (XV), welches bei 120° (0,3 mm) siedete und in der Vorlage erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzin schmolz das Produkt bei 60—61°.

$C_{14}H_{18}O$	Ber. C 83,2	H 8,9%
	Gef. „ 83,3	„ 9,2%

Die Kondensation des Ketons mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid gab das bei 108° (0,8 mm) siedende 1,5-Dimethyl-7-isopropyl-7,8-dihydro-naphtalin (XVI), das beim Erhitzen mit 1 Atom Schwefel auf 180—240° in das 1,5-Dimethyl-7-isopropyl-naphtalin (V), Sdp. 110—112° (0,8 mm) überging.

Das Pikrat bildete orangegelbe Nadelchen vom Smp. 115,5—116,5°.

$C_{21}H_{21}O_7N_3$	Ber. C 58,99	H 4,95%
	Gef. „ 58,90	„ 4,79%

Die Trinitrobenzol-Verbindung krystallisierte aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 145—147° schmolzen.

Anhang.

Bemerkungen zur Anwendung von Aluminiumchlorid oder Selen bei der Synthese von methylierten Naphtalin-kohlenwasserstoffen.

E. de Barry-Barnett und J. W. Cook¹⁾ beschrieben kürzlich eine neue Cadalin-synthese und leisten sich dabei die merkwürdige Bemerkung, dass unsere Synthese des Cadalins²⁾ eine gewisse Unsicherheit in sich berge, da dabei Aluminiumchlorid für die Durchführung eines Ringschlusses Verwendung fand. Nach diesen Autoren sollte nämlich Aluminiumchlorid dabei Wanderung von Methylgruppen bewirken können. Zur Vermeidung von Verwirrungen müssen wir aber hervorheben, dass man unter den Bedingungen der normalen *Friedel-Crafts*'schen Reaktion, also beim Arbeiten in Petroläther- oder Schwefelkohlenstofflösung noch nie eine Wanderung einer Methylgruppe beobachten konnte. Wenn also die genannten Autoren kein Beispiel einer solchen Wanderung unter diesen Bedingungen angeben können, muss deren Behauptung als vollständig irreführend abgelehnt werden.

Ebenso kritiklos und den Erfahrungen widersprechend ist eine zweite Bemerkung der gleichen Autoren in derselben Abhandlung, dass nämlich die Bildung eines Naphtalinkohlenwasserstoffs beim Kochen eines Alkohols mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure „zuverlässiger“ sei für die Erkenntnis der Konstitution als die Bildung beim Erhitzen mit Selen. Es sei auch hier betont, dass bisher bei der Selendehydrierung, speziell in der Naphtalinreihe, noch nie Wanderung einer Alkylgruppe beobachtet wurde²⁾, dass dagegen Umlagerungen beim Erhitzen von Alkoholen mit Jodwasserstoffsäure sehr häufig in Erscheinung treten, also die Zuverlässigkeit dieser beiden Reaktionen umgekehrt liegt, als es die genannten Autoren meinen.

Ganz ähnlich steht es auch mit der Zuverlässigkeit der zwei Cadalin-synthesen. Die Gewinnung von Cadalin nach *de Barry-Barnett* und *Cook* aus dem Brom-1,6-dimethyl-naphtalin ist weniger ein Beweis für die Konstitution des ersteren, als vielmehr ein solcher für die 4-Stellung des Broms im letzteren, da sich unter Berücksichtigung der komplizierten Substitutionsverhältnisse im Naphtalinring der Verlauf der Bromierung aus dem anderer Substitutionen nicht mit voller Sicherheit voraussagen lässt.

Zürich, Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ Soc. 1933, 22.

²⁾ Vgl. auch Helv. 16, 174 (1933).

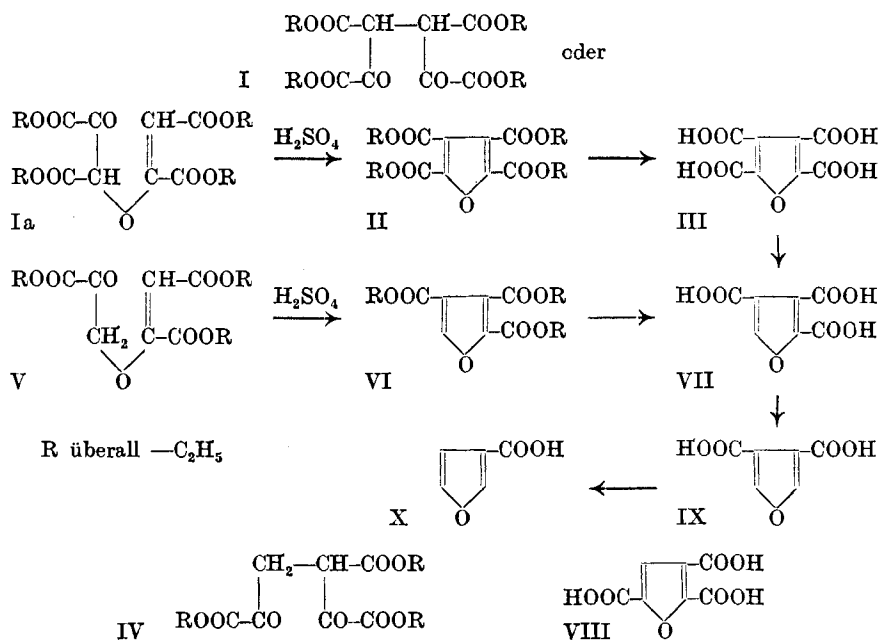
Furan-polycarbonsäuren

von T. Reichstein, A. Grüssner, K. Schindler und E. Hardmeier.

(13. II. 33.)

Von Furan-polycarbonsäuren waren bis jetzt 3 Dicarbonsäuren¹⁾ sowie eine jüngst von *H. Sutter*²⁾ erhaltene Tricarbonsäure, der er die Formel (VIII) zuschrieb, bekannt. Unbekannt waren noch je eine Di-, eine Tri-, sowie die Tetra-carbonsäure (III). Vorliegende Arbeit beschreibt zunächst die Synthese der letzteren.

Als Ausgangsmaterial diente ein krystallisierter Tetracarbonester (I oder Ia), für dessen Herstellung *H. Sutter* in der genannten Arbeit eine elegante Methode angegeben hat, und der von ihm als krystallisierte Form von Dioxal-bernsteinsäure-ester (I) aufgefasst wird. Aus später erwähnten Gründen möchten wir vorschlagen, für diesen Körper jedoch Formel Ia in Erwägung zu ziehen. Bei Behandlung dieses Esters mit konzentrierter Schwefelsäure wird fast quantitativ der Tetra-carbonester (II) gebildet (was natürlich mit beiden Formulierungen verträglich ist), aus dem durch Verseifung die freie Tetra-carbonsäure (III) zu gewinnen ist.



¹⁾ Nämlich die 2,3-, 2,4- und 2,5-Säuren.

²⁾ A. 499, 47 (1932).

Die Tetra-carbonsäure (III) wurde dann der partiellen Decarboxylierung unterworfen. Es zeigte sich, dass die Carboxyle stufenweise entfernt werden können und dass, entsprechend einer früher gefundenen Regel¹⁾, die α -ständigen vor den β -ständigen abgespalten werden. Aus (III) entsteht zunächst (VII), daraus (IX), dann die bekannte Furan- β -carbonsäure (X). Alle wurden sofort einheitlich, frei von Isomeren erhalten. Die angegebenen Konstitutionen folgen aus der Tatsache, dass die erhaltene Dicarbonsäure mit keiner der drei bekannten Furan-dicarbonsäuren identisch war, mithin das vierte und letzte Isomere (IX) darstellen muss. Für die Tricarbon-säure folgt daraus Formel (VII), da die isomere (VIII) bei der Decarboxylierung natürlich niemals (IX) liefern könnte.

Etwas überraschend war hingegen für uns zunächst die Tatsache, dass sich die Tricarbonsäure von *H. Sutter*, dem dieser die Formel (VIII) zuerteilte, als identisch mit unserer erwies, dass ihr somit ebenfalls Formel (VII) zukommt. Dies bleibt u. E. nicht ohne Konsequenzen auf die Formeln der zu ihrer Herstellung benutzten Ausgangsmaterialien. Die Säure wurde von *Sutter* auf den zwei folgenden Wegen bereitet.

1. Aus einem krystallisierten Tricarbonester, dem *Sutter* Formel (IV) zuerteilte, mit kochender wässriger Salzsäure. — Dem Tricarbonester, der aus Natrium-oxal-essigester mit Brom-brenztraubensäure-ester gewonnen wurde, muss daher wohl die Konstitution (V) zuerteilt werden, da es sonst schwer ersichtlich wäre, wie daraus so glatt (VII) entstehen sollte. (Dass bei der Cyclisierung die Carboxylgruppen nicht beteiligt sind, konnten wir in der Weise feststellen, dass es gelingt, mit konzentrierter Schwefelsäure daraus fast quantitativ den Ester (VI) zu erhalten.)

2. Aus dem krystallisierten „Dioxal-bernsteinsäure-ester“ (I), resp. wie wir vermuten (Ia), wie oben durch kochende Salzsäure, allerdings in ziemlich geringer Ausbeute, was auf der weiter unten genannten Nebenreaktion beruht. Hier liegen die Verhältnisse nicht ganz so eindeutig. Immerhin wäre zu erwarten, dass bei partieller Hydrolyse durch die Salzsäure unter Ketonspaltung aus (I) zunächst etwas (IV) gebildet wird, das beim Ringschluss (VIII) liefern sollte. Da die Tetra-carbonsäure (III) gegen kochende Salzsäure vollständig beständig ist, so ist nicht einzusehen, wie aus (I) sich in einfacher Weise (VII) bilden sollte. — Ganz normal zu formulieren wäre jedoch der Vorgang, wenn wir dem Ausgangsester Formel (Ia) erteilen, da er dann mit Salzsäure unter Ketonspaltung leicht über (V) schliesslich (VII) geben müsste. (Auch die schlechte Ausbeute bei dieser Reaktion liess sich leicht aufklären, es wird nämlich auch hier neben (VII) eine beträchtliche Menge (III) gebildet,

¹⁾ Helv. 14, 275 (1931); 15, 268 (1932); 16, 32 (1933).

die, leichter löslich als (VII), aus deren Mutterlaugen gewonnen werden kann. Es konkurrieren somit zwei Reaktionen, Ringbildung und Ketonspaltung, während mit konzentrierter Schwefelsäure praktisch nur die erstere eintritt.)

Wir wollen versuchen, diese Schlussfolgerungen noch durch eine einwandfreie Synthese der Säure (VIII) zu stützen, welche jetzt als die letzte noch unbekannte Furan-polycarbonsäure anzusehen ist.

Experimenteller Teil.

Furan-tetracarbonsäure-tetraäthylester (II).

4 g des nach *H. Sutter*¹⁾ bereiteten Tetracarbonesters I resp. Ia wurden fein verrieben und in 15 cm³ reine konz. Schwefelsäure eingetragen. Es trat Erwärmung ein, die durch Kühlung gemässigt wurde. Nachdem sich alle Krystalle gelöst hatten, wurde auf 50° erwärmt und 5 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Dann wurde abgekühlt und unter starkem Rühren auf Eis gegossen, wodurch ein zähes Öl ausfiel. Dieses wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser, dann mit eisgekühlter Natronlauge gut gewaschen und mit Sulfat getrocknet. Die Hochvakuumdestillation gab 3,5 g farbloses, glycerinartiges Destillat, Sdp._{0,2 mm} ca. 175° (Ausbeute = 92,6%). Nach längerem Durchkratzen und Kühlen erstarrte es. Smp. roh 32—33°. Aus Alkohol unter starker Kühlung wurden schöne Krystalle erhalten, Smp. 34,5°. Zur Analyse wurde nochmals im Hochvakuum destilliert.

3,540 mg Subst.	gaben 7,003 mg CO ₂	und 1,728 mg H ₂ O
4,875 mg Subst.	gaben 12,815 mg AgJ	(Zeisel)
C ₁₆ H ₂₀ O ₉	Ber. C 53,93	H 5,62 —OC ₂ H ₅ 50,56%
	Gef. „ 53,96	„ 5,46 „ 50,61%

Furan-tetra-carbonsäure (III).

3 g des obigen Esters (II) wurden in einem Schliffkolben mit einer Mischung von 12 cm³ Wasser und 12 cm³ konz. Salzsäure 6 Stunden unter Rückfluss gekocht, worauf die Öltropfen verschwunden waren. Es wurde auf die Hälfte eingeeengt, nochmals 6 cm³ Salzsäure und 6 cm³ Eisessig zugefügt und erneut 6 Stunden unter Rückfluss gekocht und dasselbe (Eindampfen usw.) noch zweimal wiederholt. Hierauf wurde im Vakuum vollständig zur Trockne gedampft und im Hochvakuum gut nachgetrocknet. Der krystallisierte Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, mit etwas Tierkohle entfärbt, filtriert, im Vakuum eingedampft und bei 0,2 mm und 100° getrocknet. Zum Umkrystallisieren wurde in möglichst wenig Aceton heiss gelöst, mit Benzol versetzt und unter Durchkratzen so viel abgekocht, bis eine reichliche Krystallisation entstand. Diese wurde abgesaugt, mit etwas Aceton-Benzol (1:4), dann mit Benzol und wenig Äther gewaschen und noch zweimal

¹⁾ A. 499, 47 (1932).

analog umkrystallisiert. Smp. ca. 247° unter Zersetzung. Krystallisiert in reinem Zustand auch aus wenig Eisessig langsam, aber sehr rein aus. Zur Analyse wurde bei 0,2 mm und 150° getrocknet.

3,439 mg Subst. gaben 4,982 mg CO_2 und 0,519 mg H_2O
 1,364 mg Subst. verbr. 0,2275 cm^3 0,1-n. NaOH

$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_9$ Ber. C 39,35 H 1,64% Äquiv.-Gew. 61
 Gef. „ 39,50 „ 1,69% „ „ 59,8

Der Körper ist sehr leicht löslich in Wasser, Salzsäure, Dioxan, Aceton, Alkohol, ziemlich in Eisessig, schwerer in Äther, sehr schwer in Benzol usw., fast unlöslich in Benzin usw. Die wässrige Lösung bläut Kongo sofort und zeigt mit Eisen(III)-chlorid keine Reaktion.

Saures Kaliumsalz. Versetzt man die Lösung der Säure in wenig Wasser oder Salzsäure mit einer konz. Lösung von Kaliumchlorid, so krystallisieren bald schöne Nadeln aus. Eine grössere Menge des Körpers wurde beim Versuch erhalten, die Säure (III) durch Verseifung des Esters (II) mit Kalilauge zu gewinnen. Die beim Ansäuern mit Salzsäure erhaltenen Krystalle wurden noch 3 mal aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, die ersten beiden Male unter Zusatz von Eisessig und unter Nachwaschen mit Eisessig. Nach der Analyse handelt es sich um ein Monokaliumsalz. Bei 0,2 mm und 130° getrocknet.

3,800 mg Subst. gaben 4,748 mg CO_2 und 0,400 mg H_2O (mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ verbr.)

$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_9\text{K}$ Ber. C 33,98 H 1,06%
 Gef. „ 34,08 „ 1,18%

Der Körper ist in den meisten organischen Lösungsmitteln fast unlöslich, in Wasser ziemlich leicht löslich.

Tetramethylester. Zur Identifizierung der Säure sehr geeignet. Aus der freien Säure oder aus dem sauren Kaliumsalz mit 10 Teilen Methylalkohol und $\frac{1}{2}$ Teil Schwefelsäure durch 6- resp. ca. 10-stündiges Kochen. Zur Aufarbeitung wird mit viel Äther und Eiswasser getrennt, gut mit verdünnter Natronlauge und Eis ausgewaschen, mit Sulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Aus wenig Methanol schöne Nadeln, Smp. korr. 107 — 108° . Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert, wobei der Körper bei einer Blocktemperatur von ca. 175° bei 0,2 mm leicht übergeht. Die Mischprobe mit dem gleich hoch schmelzenden Trimethylester der 2,3,4-Tricarbonsäure (VII) gab eine starke Depression.

2,459 mg Subst. gaben 7,528 mg AgJ (Zeisel)

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_9$ Ber. $-\text{OCH}_3$ 40,4%
 Gef. „ 39,53%

Nachweis von (III) in den Mutterlaugen von (VII), die nach Sutter aus (I) resp. (Ia) mit kochender Salzsäure gewonnen wurde. Es wurde (I) resp. (Ia) nach Sutter mit kochender Salzsäure behandelt. Die nach 2-tägigem Stehen in der Kälte ausgefallene Tricarbonsäure (VII) wurde abgesaugt, die Mutterlauge im Vakuum vollständig zur Trockne gedampft und der hinterbleibende, langsam krystallisierende Honig mit Methylalkohol und Schwefelsäure durch 8-stündiges Kochen verestert. Der erhaltene Methylester wurde fraktioniert sublimiert. Bis 160° Blocktemperatur ging unter 0,3 mm Druck ein sehr geringer Vorlauf (Tricarbonester) über, die Hauptmenge destillierte bei 170 — 180° Blocktemperatur. Aus wenig Methylalkohol farblose Nadeln, Smp. korr. 106 — 107° . Mischprobe mit Tetramethylester ebenso, mit Trimethylester starke Depression.

Furan-2,3,4-tricarbonsäure (VII) aus (III).

Die Tetracarbonsäure wurde in kleinen Portionen im Hochvakuum bei einer Heiztemperatur von ca. 270° zur Zersetzung gebracht, wobei die Tricarbonsäure mit etwas Dicarbonsäure (IX) gemischt absublimierte. Das Sublimat wurde mit Methylalkohol und Schwefelsäure verestert und die wie oben aufgearbeiteten Ester im Hochvakuum sublimiert. Ein kleiner Vorlauf ging bei ca. 80° Blocktemperatur über und erwies sich nach Reinigung durch nochmalige langsame Sublimation als der Dimethylester von (IX), Smp. 46° und Mischprobe (siehe weiter unten). Die Hauptmenge ging unter 0,3 mm bei ca. 140° Blocktemperatur über und zeigte roh einen Smp. von ca. 105°; nach Umkrystallisieren aus wenig Methanol wurden schöne Nadeln erhalten. Smp. korr. 107,5—108,5°. Zur Analyse wurde nochmals im Hochvakuum sublimiert.

3,394 mg Subst. gaben 6,16 mg CO₂ und 1,32 mg H₂O

5,403 mg Subst. gaben 15,288 mg AgJ (*Zeisel*)

C₁₀H₁₀O₇ Ber. C 49,59 H 4,13 —OCH₃ 37,4%

Gef. „ 49,50 „ 4,35 „ 37,36%

Nachweis der Identität dieser Tricarbonsäure mit der Tricarbonsäure von Sutter. Es wurde je eine Probe der Tricarbonsäure nach den zwei von *Sutter* angegebenen Wegen aus (I) resp. (Ia) und aus reinem (V) bereitet. Beide gaben nach Methylierung mit Diazomethan oder Methylalkohol und Schwefelsäure identische Methylester von gleichem Siedepunkt und Schmelzpunkt wie unserer Ester, die Mischprobe war ebenfalls gleich.

Triäthylester der Furan-2,3,4-tricarbonsäure. Der Körper lässt sich aus dem nach *Sutter* bereiteten Ester (V), von ihm als (IV) bezeichnet, leicht durch konz. Schwefelsäure bereiten. Ganz genau wie bei der Umsetzung von (Ia) zu (II) beschrieben. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Sdp. 0,3 mm ca. 140°, Smp. 37°. Aus sehr wenig Alkohol unter starker Kühlung schöne Krystalle.

3,285 mg Subst. gaben 6,626 mg CO₂ und 1,652 mg H₂O

C₁₃H₁₆O₇ Ber. C 54,93 H 5,63%

Gef. „ 55,01 „ 5,63%

Furan-3,4-dicarbonsäure (IX) aus (VII).

1 g Furan-tricarbonsäure (VII) wurde in einer Jenaerglasröhre im Metallbad auf 280° erhitzt, bis ca. 1 Mol Gas abgespalten waren (100 cm³ über Wasser aufgefangen, berechnet 112 cm³), dann wurde bei einer Blocktemperatur bis 270° im Hochvakuum alles aussublimiert, bis nur noch ein kohligter Rest übrigblieb. Aus dem Sublimat wurde durch erneute fraktionierte Hochvakuumsublimation ein geringer leichtflüchtiger Teil bis ca. 130° Blocktemperatur abgetrennt, der sich nach Reinigung durch nochmalige vorsichtige Sublimation und Umkrystallisieren aus Benzin als Furan-β-carbonsäure erwies. Smp. 121°, Mischprobe ebenso. Die Hauptmenge ging bei einer Blocktemperatur von ca. 180° über und zeigte einen Smp. roh ca. 209°. Zur Charakterisierung und vollständigen Reinigung wurde

der Dimethylester mit Methylalkohol und Schwefelsäure daraus hergestellt. Dieser ging im Hochvakuum bei einer Blocktemperatur von ca. 80° über und erstarrte rasch. Smp. roh 43—45°. Aus wenig Methylalkohol unter Eiskühlung schöne Krystalle, Smp. 46°. Zur Analyse wurde nochmals im Hochvakuum sublimiert.

3,404 mg Subst. gaben 6,529 mg CO₂ und 1,280 mg H₂O

2,763 mg Subst. gaben 6,958 mg AgJ (Zeisel)

C₈H₈O₅ Ber. C 52,16 H 4,38 —OCH₃ 33,7%

Gef. „ 52,31 „ 4,21 „ 33,3%

Der einzige Dimethylester einer Furan-dicarbonsäure, dessen Schmelzpunkt in der Nähe liegt, ist der von *Asahina* und *Kuwada* beschriebene¹⁾ Furan-2,3-dicarbonsäure-dimethylester, für den die Autoren 34° angeben. Durch Reinigung (Hochvakuumsublimation und Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol bei —20°) konnte der Schmelzpunkt auf 37° erhöht werden, die Mischprobe mit unserem obigen 3,4-Ester zeigte aber eine starke Depression (Smp. 18—23°). Es handelt sich somit sicher um eine unbekannte Säure, der somit die Struktur (IX) zukommen muss.

Freie Dicarbonsäure (IX). Zur Herstellung ganz reiner Dicarbonsäure wurde reiner Dimethylester (Smp. 46°) durch kurzes Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge verseift. Nach Zusatz von Wasser und vollständiger Entfernung des Alkohols wurde mit Salzsäure stark angesäuert, die ausfallende Dicarbonsäure mit Äther gesammelt, mit Sulfat getrocknet und nach Abdestillieren des Äthers aus Anisol umkrystallisiert. Smp. korr. 217—218°. Die Mischprobe mit Furan-2,3-dicarbonsäure zeigt eine deutliche Depression. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert.

3,851 mg Subst. gaben 6,610 mg CO₂ und 0,885 mg H₂O

C₆H₄O₃ Ber. C 46,15 H 2,58%

Gef. „ 46,81 „ 2,57%

Furan-β-carbonsäure (X) aus (IX).

0,2 g reine Dicarbonsäure (IX) wurden mit 1 cm³ Chinolin und einer Spur Kupferpulver gekocht, bis ca. 1 Mol Gas abgespalten war. Der Rückstand wurde in Äther gelöst, filtriert, mit etwas Natronlauge ausgeschüttelt und dieser Auszug mit viel Salzsäure versetzt und mit Äther ausgezogen. Die mit Sulfat getrocknete Ätherlösung hinterliess beim Abdampfen einen krystallisierten Rückstand, der im Hochvakuum sublimiert wurde. Die bei ca. 80° Blocktemperatur und 0,3 mm Druck übergelassenen Anteile wurden nach nochmaliger Sublimation aus wenig Wasser umkrystallisiert. Smp. korr. 122—123°, Mischprobe mit Furan-β-carbonsäure ebenso.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn H. Hösli ausgeführt.

Zürich, Institut für allgemeine und analytische Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ C. 1922, III, 913.

Zur Kenntnis der Flechtenbestandteile III ¹⁾.

Synthese der Hämatommsäure

von Alexander St. Pfau.

(14. II. 33.)

In zwei sorgfältigen Experimentalarbeiten hat sich *O. Simon*²⁾ mit der Cetrarsäure (aus der Flechte *Cetraria islandica* (*L.*) *Ach.*) befasst. Einen Einblick in die Konstitution gab ihm allein die reduktive Spaltung mit Zink und Alkali, wobei er neben Orcin und Methylorcin zwei nicht näher aufgeklärte Spaltprodukte erhielt; letztere zeigten Carbonylreaktionen, und *Simon* schrieb ihnen die Formeln von Ketonen zu.

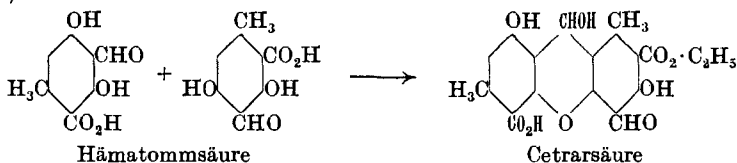
Aus dem experimentellen Teil liess sich ersehen, dass das eine Spaltprodukt vom Smp. 119—121° mit dem von mir in seiner Konstitution aufgeklärten Atranol IV³⁾ (Smp. 124°) in den Eigenschaften nahezu übereinstimmte.

	$C_6H_6O_3$	Ber. C 63,13	H 5,30%	Mol.-Gew. 152
Von <i>Simon</i> im Mittel	gef. „ 63,43	„ 5,79%	„ 164	

Wie dieses bildete es gelbe Nadeln, und seine Aldehydnatur ergab sich aus der unter Wasseraustritt erfolgenden Bildung eines Anils.

Um diese Vermutung nachzuprüfen, wurde Cetrarsäure nach den Angaben *Simon*'s einer reduzierenden Alkalischemelze unterworfen, und es konnte in der Tat eine Substanz vom Smp. 119—120° isoliert werden, deren Gemisch mit Atranol aus Atranorin vom Smp. 124° bei 120—121° schmolz.

Längere Zeit nach Feststellung dieses Resultats⁴⁾ erschienen zwei Abhandlungen von *G. Koller* und Mitarbeitern⁵⁾ über die Konstitution der Cetrarsäure, der sie unterstehende Formel eines Äthyl-esters erteilen. Die anderen inzwischen von mir aufgefundenen Tatsachen decken sich grösstenteils mit den Befunden von *Koller*, weshalb keine experimentellen Angaben zur Konstitution der Cetrarsäure mehr gemacht werden. Es wäre jedoch hervorzuheben, dass man sich die Entstehung der Cetrarsäure durch Kondensation zweier Molekeln Hämatommsäure (Atranol-carbonsäure) denken kann; der Zusammenschluss erfolgt in diesem Falle nicht durch die gewöhnliche Depsid-Verknüpfung, sondern durch eine aldolartige Kondensation unter gleichzeitiger Anhydrierung⁶⁾.



¹⁾ II. Mitteilung, *Helv.* **11**, 864 (1928).

²⁾ *Arch. Pharm.* **240**, 521 (1902); **244**, 459 (1906).

³⁾ *Helv.* **9**, 656 (1926).

⁵⁾ *M.* **53/54**, 931 (1929); **56**, 234 (1930).

⁴⁾ Vgl. *Helv.* **9**, 659 (1926).

⁶⁾ Vgl. *Schöpf, Heuck und Duntze, A.* **491**, 230 (1931).

⁷⁾ Es ist dies somit eine weitere Ausnahme gegenüber der *Gattermann'schen Regel*; vgl. *Helv.* **11**, 866—869 (1928). Spätere Beobachtungen gleicher Art: *Soc.* **1931**, 84, 2543; **1932**, 1691.

Iso-hämatommsäure-äthylesters V als eines p-Oxy-aldehyds. Der Hämatomm-ester schmolz bei 113—113,5°, und eine Mischprobe mit Hämatomm-ester aus Atranorin vom Smp. 111—112° ergab Identität. Der Schmelzpunkt des neuen Iso-hämatomm-esters lag bei 94—94,5°.

Seit dem Erscheinen der ersten Arbeit über Atranorin war die früher unzugängliche freie β -Orcincarbonensäure von *A. Sonn*¹⁾ durch Verseifung ihres Esters mittels konz. Schwefelsäure, von *A. Robertson* und *R. J. Stephenson*²⁾ mittels Alkali erhalten worden. Auch die „hypothetische“ Hämatommsäure III liess sich nach ersterem Verfahren leicht gewinnen: sie bildete Nadeln vom Smp. 172—173° u. Z. und war gar nicht so unbeständig; erst längeres Erhitzen auf 100° führte teilweise Kohlendioxyd-abspaltung unter Bildung von Atranol IV herbei. Letzteres wurde in Form von gelben Nadeln mit dem Smp. 120—121° erhalten.

Auf analogem Wege aus Atranorin hergestellte Hämatommsäure schmolz bei 179—180° u. Z.³⁾ Diese Unterschiede veranlassten eine nähere Untersuchung des Atranols aus Atranorin, die fortgesetzt wird; es hat sich herausgestellt, dass dem Atranol ein Aldehyd von äusserst ähnlichen Eigenschaften (Smp. 141°) beigemengt ist.

Auch der Iso-hämatomm-ester liess sich auf gleiche Weise zur Iso-hämatommsäure VI vom Smp. 224—225° u. Z. verseifen. Bei der Kohlendioxyd-abspaltung entstand daraus der bekannte Orsellinaldehyd VII vom Smp. 179—180°.

Experimenteller Teil.

Orsellinsäure-äthylester (I).

Die Überführung des Methyl-dihydroresorcylsäure-äthylesters in den Orsellin-ester kann nach den Angaben von *Sonn* durch Bromierung und katalytische Hydrierung des Dibrom-orsellin-esters erfolgen, noch bequemer ist die direkte Dehydrierung mittels Ferri-chlorid.

10 g Dihydro-ester, 20 g sublimiertes Ferrichlorid, 100 g 20-proz. Essigsäure wurden eine Stunde zum Sieden erhitzt, mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, mit Soda gewaschen. Es wurden so 5 g soda-unlöslicher Orsellin-ester gewonnen, der nach Umkrystallisieren aus viel Wasser oder aus verdünnter Essigsäure den Smp. 131—132° aufwies.

Hämatommsäure-äthylester (II) und Iso-hämatommsäure-äthylester (V).

10 g Orsellinsäure-äthylester wurden in 100 cm³ abs. Äther gelöst, 20 g Zinkcyanid zugefügt und die Lösung unter Rühren und Kühlung innerhalb 1½ Stunden mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Am

¹⁾ B. 62, 3015 (1929).

²⁾ Soc. 1930, 314.

³⁾ Ebenso die inzwischen von *Schöpf*, *Heuck* und *Duntze* (loc. cit. S. 249) dargestellte Säure (179—181°).

nächsten Tag wurde nach Zugabe von 200 g Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, die Schichten getrennt, die wässrige nochmals ausgezogen und die ätherische Lösung mehrmals mit Soda ausgeschüttelt, wobei die gebildeten Ester in Lösung gingen, während der unveränderte Orsellin-ester (3,3 g) aus der ätherischen Lösung zurückgewonnen wurde. Aus der Sodalösung wurden 6,7 g des Ester-gemisches vom unscharfen Smp. 70—72° erhalten.

Zur Isolierung der beiden Ester wurde vorerst fraktionierte Wasserdampfdestillation versucht, die aber nicht zum Ziele führte, da der Iso-ester von Anfang an mit überging. Auch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln ergab keine reinen Produkte, ebenso Trennungsversuche mittels Bisulfit. Eine glatte Trennung liess sich erst auf Grund des verschiedenen Verhaltens gegenüber Bicarbonat bewerkstelligen. 5 g eines mit Wasserdampf destillierten Gemisches wurden in ätherischer Lösung mit der zehnfachen Menge einer frisch mit Kohlendioxyd gesättigten 8-proz. Natriumbicarbonatlösung geschüttelt und diese Behandlung ein paarmal mit beiden Portionen wiederholt. Es resultierten schliesslich 1,6 g bicarbonat-unlösliches Produkt vom Smp. 104—107° und 0,3 g vom Smp. 100—102°; bicarbonat-löslich waren 2,0 g vom Smp. 91—92° und 1,0 g vom Smp. 78—80°.

Nach einmaligem Umkrystallisieren der 1,6 g aus Alkohol lag der Smp. bei 113—113,5°; ein Gemisch mit einem aus Atranorin stammenden Präparat von Hämatommsäure-äthylester (Smp. 111 bis 112°) schmolz bei 112—113°.

Der Iso-hämatommsäure-äthylester war in Alkohol bedeutend leichter löslich als der isomere Ester. Am besten eignete sich zum Umkrystallisieren der 2,0 g (Smp. 91—92°) die hundertfache Menge 30-proz. Alkohols, woraus das Produkt in Form von Nadeln vom Smp. 93—93,5° erhalten wurde; nach Sublimation im Vakuum stieg der Smp. auf 94—94,5°. Mit Ferrichlorid gaben in einem Parallelversuch in konz. alkoholischer Lösung beide Ester genau die gleiche purpurviolette, in wässriger Lösung rotbraune Färbung.

4,050 mg Subst. gaben 8,730 mg CO₂ und 2,015 mg H₂O

C ₁₁ H ₁₂ O ₅	Ber. C 58,90	H 5,40%
	Gef. „ 58,79	„ 5,57%

Hämatommsäure (III) und Atranol (IV).

1 g Hämatommsäure-äthylester wurde unter Kühlung in 20 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst, am nächsten Tag Eiswasser zugefügt und die Lösung ausgeäthert; beim Schütteln mit Bicarbonatlösung blieben 0,3 g ungelöst, die nochmals auf gleiche Weise verseift wurden, wobei schliesslich 0,8 g Hämatommsäure erhalten wurden. Umkrystallisieren aus 40-proz. Alkohol oder aus 80-proz. Essigsäure ergab Nadeln vom Smp. 172—173° (*Berl*-Block, korr.; Substanz erst

bei 155° eingefügt), der sich nicht mehr erhöhte. Die Farbenreaktion mit Ferrichlorid war die gleiche wie beim Äthyl-ester.

4,470 mg Subst. gaben 8,960 mg CO₂ und 1,810 mg H₂O

C ₉ H ₈ O ₅	Ber. C 55,08	H 4,11%
Gef. „	54,67	„ 4,53%

Sogar bei längerem Kochen mit Wasser blieb die Säure grösstenteils unverändert, während beim Schmelzen der Säure lebhaft Kohlendioxydentwicklung erfolgte; noch besser geeignet zur Darstellung des Atranols war längeres Erhitzen bei gew. Druck auf 100—120°, wobei die Reinheit des absublimierten Atranols durch dessen rein olivgrüne Färbung mit Ferrichlorid kontrolliert werden konnte. Im Vakuum sublimierte die Säure auch bei Zusatz von Kupferpulver unzersetzt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser schmolz das Atranol bei 120—121°, also 3—4° tiefer als ein sonst genau gleich aussehendes Produkt aus Atranorin; der Mischschmelzpunkt damit lag bei 122—123°.

Iso-hämatommsäure (VI) und Orsellin-aldehyd (VII).

Die Verseifung des Esters erfolgte auf gleiche Weise wie beim Hämatomm-ester und war schon nach einmaliger Behandlung vollständig. Nach Umkrystallisieren aus 40-proz. Alkohol wurde die Säure in Form von Nadeln vom Smp. 224—225° u. Z. (*Berl*-Block, korr.; Substanz erst bei 210° eingefügt) erhalten.

3,990 mg Subst. gaben 8,090 mg CO₂ und 1,505 mg H₂O

C ₉ H ₈ O ₅	Ber. C 55,08	H 4,11%
Gef. „	55,30	„ 4,22%

Zur Überführung in Orsellin-aldehyd wurde ein Gemisch gleicher Teile Säure und Kupferpulver $\frac{1}{4}$ Stunde im Ölbad auf 250° erhitzt, das ausgeätherte Produkt aus Wasser umkrystallisiert und schliesslich im Vakuum sublimiert. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Substanz lag bei 179—180° (Lit. im Mittel ebenfalls 179—180°).

Zusammenfassung.

1. Eines der Spaltprodukte der Cetrarsäure wurde in Übereinstimmung mit *Koller* und *Kandler* als Atranol identifiziert.
2. Aus Orsellin-ester wurden unter Anwendung der *Gattermann*-schen Synthese Hämatomm-ester und Iso-hämatomm-ester erhalten, die bei der Verseifung die freien Säuren ergaben; Hämatommsäure wurde früher für nicht isolierbar gehalten.
3. Durch Kohlendioxyd-bspaltung ging die synthetische Hämatommsäure in Atranol, die Iso-hämatommsäure in Orsellin-aldehyd über.

Genf-Vernier, Laboratorium der Firma *L. Givaudan & Cie.*

Pflanzenfarbstoffe XLVII¹⁾.

Über die Isomerieverhältnisse beim Bixin. Bemerkungen zu den Theorien über die Bildung von Carotinoidpigmenten in der Pflanze

von P. Karrer und Torizo Takahashi.

(15. II. 33.)

Nachdem durch die Totalsynthese des Perhydro-norbixins²⁾ die symmetrische Verteilung der Methylgruppen im Bixin sichergestellt war, ergab sich die Notwendigkeit, eine ältere Angabe *van Hasselt's*³⁾, wonach durch partielle Verseifung des Methyl-bixins eine mit Bixin isomere Verbindung, „Iso-bixin“, gebildet würde, nachzuprüfen. Die behauptete Existenz zweier isomerer Monomethylester des Norbixins bildete lange Zeit eine Stütze für die nunmehr als unrichtig erkannte „unsymmetrische“ Bixinformel.

R. Kuhn und *A. Winterstein*⁴⁾ haben zwar kürzlich darauf hingewiesen, dass auch bei unsymmetrischer Lage einer cis-Bindung die beiden Carboxylgruppen des Bixins ungleichwertig werden könnten. Doch liess sich diese Hypothese bisher nicht durch geeignete Versuche prüfen.

Bezüglich der Benennung der Bixinisomeren hatte sich in letzter Zeit eine verwirrend wirkende Doppelspurigkeit herausgebildet. Die mit der Bixinreihe im Verhältnis der cis-trans-Isomerie stehende Reihe von Bixinverbindungen, die aus Bixin (bzw. Norbixin und Bixin-methylester), z. B. durch Einwirkung von Jod gebildet wird⁵⁾, führte nach *Herzig* und *Faltis*⁶⁾ die Bezeichnung β -Bixinreihe (β -Bixin, β -Norbixin, β -Methyl-bixin); nach *Karrer* und Mitarbeitern⁵⁾ wurde sie Isobixinreihe (Iso-bixin, Iso-norbixin, Iso-methyl-bixin) genannt. In Zukunft werden wir, nach einer Übereinkunft mit Herrn *R. Kuhn*, die letzteren, stabileren Bixinverbindungen als stabiles Bixin, stabiles Norbixin und stabiles Methyl-bixin bezeichnen; das in *Bixa orellana* natürlich vorkommende Bixin wird dagegen labiles Bixin, seine Derivate labiles Norbixin und labiles Methyl-bixin geheissen.

Die beiden Reihen unterscheiden sich auch durch die etwas verschiedene Lage der Absorptionsbanden, insbesondere in Chloroform.

Das *van Hasselt'sche* „Iso-bixin“ wurde von dem Autor für ein Bixinderivat gehalten, welches sich vom natürlichen Bixin durch

¹⁾ XLVI. Mitteilung Helv. **15**, 1399 (1932).

²⁾ Helv. **15**, 1218, 1399 (1932).

³⁾ Chem. Weekblad **6**, 480 (1909); R. **30**, 1 (1911).

⁴⁾ B. **65**, 646 (1932).

⁵⁾ Helv. **12**, 741 (1929).

⁶⁾ A. **431**, 40 (1923).

Vertauschen der veresterten mit der unveresterten Carboxylgruppe unterscheidet. Es setzt also eine unsymmetrische Bixinmolekel voraus.

Die Verseifungsbedingungen, die *van Hasselt* bei der Überführung des Methyl-bixins in „Iso-bixin“ anwandte, haben wir ziemlich genau innegehalten, d. h. wir führten die Verseifung des reinen Bixin-methylesters mit 1 Mol alkoholischer Natronlauge bei 65° durch. Durch systematische Aufarbeitung des Reaktionsgemisches liessen sich isolieren:

1) labiles Bixin, Smp. 198° (unkorr.), Absorptionsmax. in CHCl_3 : 503, 470 $\text{m}\mu$.

2) mit wenig labilem Bixin verunreinigtes stabiles Bixin, Smp. 212—214° (unkorr.), Absorptionsmax. in CHCl_3 : 506,5, 473 $\text{m}\mu$.

3) eine gut krystallisierende, dritte Fraktion vom tiefen Smp. 130°, deren Methoxylgehalt zwischen demjenigen des Bixins und des Methyl-bixins lag; demnach wurde eine Mischung dieser beiden Substanzen vermutet. Dass diese Annahme zutrifft, liess sich durch Methylierung der Substanz mittels Diazomethan nachweisen, wobei (labiles) Methyl-bixin vom Smp. 161° (unkorr.) entstand. (Absorptionsmaxima in CHCl_3 : 503, 469 $\text{m}\mu$.)

Die Verseifung des (labilen) Methyl-bixins mit alkohol. Natronlauge führte somit nur zu dem bekannten Bixin und zu einer kleinen Menge von dessen cis-trans-Isomeren, dem stabilen Bixin, welches sich bekanntlich sehr leicht — wie wir früher¹⁾ gezeigt haben, auch durch Alkali — aus den „labilen“ Bixinverbindungen bildet. Dem *van Hasselt'schen* „Iso-bixin“ sind wir nicht begegnet, und seine Existenz muss daher als fraglich bezeichnet werden; auch *R. Kuhn* und *A. Winterstein* gelang es in kürzlich veröffentlichten Versuchen²⁾ nicht, die Substanz zu fassen.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch die von *Herzig* und *Faltis*³⁾ beschriebene Veresterung des Norbixins mit 3-proz. methylalkoholischer Salzsäure wiederholt. Die beiden Forscher hatten gefunden, dass dabei der Dimethylester des stabilen Norbixins („ β -Methyl-bixin“) entsteht. Diese Angabe können wir bestätigen. Es findet während der Veresterung restlose Umlagerung in die stabile Bixinreihe statt.

Die Konstitution des Bixins, welche durch die Synthese des Perhydro-norbixins kürzlich bewiesen werden konnte⁴⁾, wird nach *R. Kuhn* und *Winterstein* auch durch die Produkte der thermischen Zersetzung des Farbstoffs gestützt, da hierbei m-Toluylsäure und m-Toluylsäure-ester zugleich auftreten. Die ausserordentlich geringen Ausbeuten an diesen Abbauprodukten (0,03% der Theorie) lassen

¹⁾ *P. Karrer, Helfenstein, Widmer und Th. B. van Itallie*, *Helv.* **12**, 741 (1929).

²⁾ *B.* **65**, 1875 (1932).

³⁾ *A.* **431**, 40 (1923).

⁴⁾ *P. Karrer und Mitarbeiter*, *Helv.* **15**, 1218, 1399 (1932).

es aber wünschenswert erscheinen, die Einschränkung, welche die Autoren ihrer Deutung selbst begeben, besonders zu betonen, dass nämlich eine Verwertung solcher Versuchsergebnisse zu Konstitutionsermittlungen nur zulässig wäre, wenn eine partielle Verseifung des *m*-Tolylesters während der Brenzreaktion ausgeschlossen werden könnte oder sich die Ausbeute an *m*-Toluylsäure-Verbindungen über 50% steigern liesse. Beides ist bisher jedoch nicht möglich gewesen.

*R. Kuhn und Chr. Grundmann*¹⁾ ist es kürzlich gelungen, einen interessanten oxydativen Abbau des Lycopins bis zum (stabilen) Norbixin durchzuführen. Zusammen mit der im hiesigen Laboratorium erfolgten Aufklärung der Bixinkonstitution²⁾ wird dieser Lycopinabbau zu einer Bestätigung und zu einem Beweis der Lycopin-formel von *P. Karrer, Helfenstein, Wehrli und Wettstein*³⁾.

Die erwähnte Arbeit von *Kuhn und Grundmann* enthält aber einige Ausführungen, denen wir nicht durchgehend beizustimmen vermögen. Zunächst hat der eine von uns (*P. K.*) beim oxydativen Lycopinabbau nicht nur Essigsäure (4 bzw. 6 Mol) und Aceton (1,6 Mol), sondern auch Bernsteinsäure⁴⁾ gefasst, wodurch das Vorkommen von $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ -Gruppen im Farbstoff bewiesen war. Dass diese Abbauprodukte „noch auf ausserordentlich viele andere Arten als nach der bekannten Lycopin-formel zu einem Kohlenwasserstoff $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ verknüpft sein könnten“, trifft natürlich zu, aber nur, wenn man die übrigen Eigenschaften des Pigmentes (z. B. Absorptionsspektrum) sowie die Tatsache, dass alle Carotinoide aus Isoprenresten aufgebaut sind, vernachlässigt⁵⁾. Unter Berücksichtigung dieser Umstände war aus den Abbauprodukten mit grösster Wahrscheinlichkeit die bekannte Formel abzuleiten, die jetzt ihre Bestätigung gefunden hat.

Ferner bemerken *Kuhn und Grundmann*, dass es fraglich sei, ob die Bildung von Lycopin und Carotin $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ in den Pflanzen aus Phytol erfolge, da die an reifenden Physaliskelchen und reifenden Tomaten vorliegenden Bilanzen der Farbstoffbildung ergeben hätten, dass sehr viel mehr Carotinoid gebildet wird, als der in Form von Chlorophyll im grünen Zustand enthaltenen Phytolmenge nach möglich wäre. Es wird daher angenommen, dass andere Diterpene oder Diterpenderivate, etwa ein „Protophytol“, die Ursache der Carotinoidfarbstoffbildung seien. — Im Jahre 1930 hat der eine von uns diesbezüglich folgende Ausführungen gemacht:

„Es ist m. E. nicht unwahrscheinlich, dass die Synthese solcher hochmolekularer Gebilde einen etwas anderen Verlauf nimmt als diejenige einfacher Isoprenderivate. Man kann sich z. B. vorstellen, dass sich Lycopin in der Pflanze aus 2 Mol. Phytol (oder Phytolaldehyd) bildet und die Vereinigung durch die den Sauerstoff des Phytols (oder Phytolaldehyds) tragenden Kohlenstoffatome erfolgt....“.

¹⁾ B. 65, 1880 (1932).

³⁾ Helv. 13, 1084 (1930).

²⁾ Helv. 15, 1218, 1399 (1932).

⁴⁾ Helv. 13, 87 (1930).

⁵⁾ Vgl. hierzu die Ausführungen Helv. 12, 285 (1929); 13, 87, 1084 (1930).

Es geht hieraus hervor, dass wir nicht das Phytol allein als mögliche Muttersubstanz betrachtet haben, sondern Phytol bzw. Phytolaldehyd als Beispiele möglicher Baustoffe bezeichneten. Der Kernpunkt der Hypothese besteht darin, dass solche hochmolekulare Terpenoide, wie sie in den Carotinoiden vorliegen, nicht durch sukzessive Aneinanderreihung von Isoprengruppen, sondern aus grösseren Bausteinen (z. B. zwei) durch Kondensation gebildet werden. Die Ausführungen von *Kuhn* und *Grundmann* enthalten daher nichts Neues. Ob Phytol, ein Phytolderivat oder ein weiter verwandtes Diterpen von der Pflanze zum Carotinoidaufbau verwendet wird, lässt sich durch Überlegungen, wie sie die genannten Autoren anstellten, nicht entscheiden.

Schliesslich möchten wir noch bezüglich der Hypothese *R. Kuhn's*, wonach die Carotinoid-dicarbonsäuren Crocetin und Bixin durch oxydativen Abbau von Carotin, Lycopin oder den Phytoxanthinen, wobei das Mittelstück dieser Farbstoffe erhalten bleibt, entstehen sollen, bemerken, dass ein solcher Reaktionsverlauf gewiss denkbar, aber pflanzenphysiologisch nicht unbedingt einleuchtend ist. Man bemerkt z. B. in den Blütenblättern und insbesondere in den Narben der Safranblüten eine starke Anhäufung von Crocetin zu einer Zeit, wo die Pflanze nur wenige schmale Blättchen besitzt und daher nur geringe Vorräte an Carotin und Xanthophyll enthalten kann. Es ist daher nicht leicht einzusehen, aus welchen Carotinoiden sie zu dieser Zeit ihr Crocetin durch Abbau erzeugen sollte. Der Chemismus im lebenden Organismus ist vielleicht auch hier ein anderer als wir auf Grund theoretischer Überlegungen erwarten. — In diesem Zusammenhang bedarf die Auffassung¹⁾, dass das Crocin, der Digentiobiose-ester der Dicarbonsäure Crocetin, als Zuckerester eine einzigartige Stellung im Pflanzenreich einnimmt, eines Hinweises. Es ist richtig, dass derartige Verbindungen an Reichhaltigkeit gegenüber den eigentlichen Glucosiden in der Natur zurückzutreten scheinen, doch steht Crocin keineswegs isoliert da. In dieselbe Gruppe gehören das Glucogallin²⁾ von *Gilson* (Glucose-ester der Benzoessäure), die komplizierter gebauten Stoffe Tetrarin²⁾, Hamamelitannin u. a. m., und schliesslich auch die Gerbstoffe der Tanninklasse.

Experimenteller Teil.

Partielle Verseifung des Methyl-bixins mit äthylalkoholischer Natronlauge.

1,296 g Methyl-bixin wurden mit 60 cm³ Alkohol versetzt. Dazu gaben wir 3,18 cm³ n. alkoholischer Natronlauge (1 Mol)

¹⁾ *Kuhn* und *Grundmann*, B. **65**, 1885 (1932).

²⁾ Bl. Acad. med. Belg. [4] **16**, 827 (1902).

und erwärmten das Gemisch auf dem Wasserbad auf 65°. Nach ca. 1 Stunde war die alkoholische Lösung nahezu neutral geworden. Nach dem Erkalten derselben krystallisierte eine Substanz aus. Diese wurde abgenutscht, wobei das Filtrat I anfiel, mit verdünnter Natronlauge zwecks Extraktion alkalilöslicher Stoffe verrieben und hernach mit Wasser gut ausgewaschen. Nach nochmaligem Verreiben mit sehr verdünnter Salzsäure und Nachwaschen mit Wasser wurde das Produkt getrocknet und schliesslich aus Essigester umkrystallisiert. Es schmolz nach der Krystallisation bei ca. 130° unscharf.

Methoxylbestimmung: 3,015 mg Subst. gaben 2,925 mg AgJ
Gef. OCH₃ 15,20%

Absorptionsspektrum in CHCl₃: 503, 469 mμ.

Durch Methylierung dieser Substanz mit Diazomethan entstand Methyl-bixin (Smp. 161°; Mischschmelzpunkt mit Methylbixin vom Smp. 162° 161—162°). Aus dem Methoxylgehalt und dem Resultat der Nachmethylierung muss der Schluss gezogen werden, dass das krystallisierte Produkt vom Smp. 130° aus einer Mischung von Methyl-bixin und Bixin besteht.

Das Filtrat I wurde im Vakuum bis auf 1/3 seines Volumens eingedampft und nachher in den Kühlschrank gestellt, wobei eine geringe Menge eines krystallinen Niederschlages ausfiel. Dieser wurde von dem Filtrat II abgenutscht, mit sehr verdünnter Salzsäure verrieben, nachher mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Aus Essigester umkrystallisiert, erhielten wir dunkelrote Krystalle, die in diesem Lösungsmittel schwerer löslich als Bixin waren und bei 212—214° schmolzen. In Mischung mit labilem Bixin zeigten sie beträchtliche Schmelzpunktserniedrigung, nicht dagegen mit der stabilen Bixinform. Aus dem Absorptionsspektrum in Chloroform ergibt sich indessen, dass nicht ganz reines stabiles Bixin, sondern eine Mischung mit der labilen Form vorliegt: Maxima der Absorptionsbanden 506,5, 473 mμ.

In dem letzten Filtrat II wurde der Alkohol im Vakuum verdampft und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure verrieben, abgenutscht, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Wir extrahierten hierauf dieses Produkt mit Essigester und erhielten aus den Extrakten violett glänzende Krystalle, deren Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem Schmelzpunkt des Bixins (198°) übereinstimmte.

2,980 mg Subst. gaben 1,830 mg AgJ
C₂₄H₂₇O₄CH₃ Ber. CH₃O 7,86%
Gef. CH₃O 8,11%

Absorptionsspektrum in CHCl₃: 503, 470 mμ.

Methylierung des Norbixins mit methylalkoholischer Salzsäure.

1 g Norbixin wurde mit 35 cm³ 3-proz. methylalkoholischer Salzsäure 4 Stunden auf dem Wasserbad gekocht, wobei keine Lösung eintrat. Nach dem Erkalten haben wir das Reaktionsprodukt (0,8 g) abgenutscht, mit Methylalkohol ausgewaschen und getrocknet. Aus kochendem Essigester schied sich die Verbindung in dunkel-violetten Krystallen aus. Der Schmelzpunkt lag bei 203° und änderte sich auch bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester nicht. In Mischung mit stabilem Methyl-bixin (Smp. 203°) liess sich keine Erniedrigung des Schmelzpunktes feststellen.

Methoxylbestimmung: 3,800 mg Subst. gaben 4,270 mg AgJ

$C_{24}H_{26}O_2(OCH_3)_2$ Ber. CH_3O 15,20%

Gef. CH_3O 14,85%

Absorptionsspektrum in $CHCl_3$: 508, 475 m μ .

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Pflanzenfarbstoffe XLVIII¹⁾. Über Violanin

von P. Karrer und G. de Meuron.

(15. II. 33.)

In blauvioletten Sorten des Gartenstiefmütterchens (*Viola tricolor*) fanden *R. Willstätter* und *F. J. Weil*²⁾ ein vom Delphinidin sich ableitendes Anthocyan, Violanin, welches als Zuckerkomponenten Glucose und Rhamnose enthält. Diese beiden Zucker wurden indessen nicht in molarem Verhältnis angetroffen; der Rhamnosegehalt erwies sich erheblich niedriger als die aus 1 Mol Delphinidin, 1 Mol Glucose und 1 Mol Rhamnose zusammengesetzte Formel verlangt. Bei der Fraktionierung schien sich Violanin wie eine einheitliche Verbindung zu verhalten: es liess sich durch Ausschütteln seiner Lösung mit Amylalkohol nicht in Fraktionen von verschiedenem Rhamnosegehalt zerlegen.

Wir haben das Studium dieses Farbstoffs wieder aufgenommen und zunächst seine Reinigung durch wiederholte Krystallisation seines Pikrates angestrebt. Dabei liess er sich in Fraktionen zerlegen, deren Löslichkeit in Wasser und deren analytische Zusammensetzung grosse Unterschiede aufweisen. Die schwerstlösliche Pikratfraktion, welche nach ca. 10-maliger Krystallisation aus Wasser erhalten worden ist, soll als A, die am leichtesten lösliche als B

¹⁾ XLVII. Mitteilung vorstehend.

²⁾ A. 412, 178 (1917).

Methylierung des Norbixins mit methylalkoholischer Salzsäure.

1 g Norbixin wurde mit 35 cm³ 3-proz. methylalkoholischer Salzsäure 4 Stunden auf dem Wasserbad gekocht, wobei keine Lösung eintrat. Nach dem Erkalten haben wir das Reaktionsprodukt (0,8 g) abgenutscht, mit Methylalkohol ausgewaschen und getrocknet. Aus kochendem Essigester schied sich die Verbindung in dunkel-violetten Krystallen aus. Der Schmelzpunkt lag bei 203° und änderte sich auch bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester nicht. In Mischung mit stabilem Methyl-bixin (Smp. 203°) liess sich keine Erniedrigung des Schmelzpunktes feststellen.

Methoxylbestimmung: 3,800 mg Subst. gaben 4,270 mg AgJ

$C_{24}H_{26}O_2(OCH_3)_2$ Ber. CH_3O 15,20%

Gef. CH_3O 14,85%

Absorptionsspektrum in $CHCl_3$: 508, 475 m μ .

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Pflanzenfarbstoffe XLVIII¹⁾. Über Violanin

von P. Karrer und G. de Meuron.

(15. II. 33.)

In blauvioletten Sorten des Gartenstiefmütterchens (*Viola tricolor*) fanden *R. Willstätter* und *F. J. Weil*²⁾ ein vom Delphinidin sich ableitendes Anthocyan, Violanin, welches als Zuckerkomponenten Glucose und Rhamnose enthält. Diese beiden Zucker wurden indessen nicht in molarem Verhältnis angetroffen; der Rhamnosegehalt erwies sich erheblich niedriger als die aus 1 Mol Delphinidin, 1 Mol Glucose und 1 Mol Rhamnose zusammengesetzte Formel verlangt. Bei der Fraktionierung schien sich Violanin wie eine einheitliche Verbindung zu verhalten: es liess sich durch Ausschütteln seiner Lösung mit Amylalkohol nicht in Fraktionen von verschiedenem Rhamnosegehalt zerlegen.

Wir haben das Studium dieses Farbstoffs wieder aufgenommen und zunächst seine Reinigung durch wiederholte Krystallisation seines Pikrates angestrebt. Dabei liess er sich in Fraktionen zerlegen, deren Löslichkeit in Wasser und deren analytische Zusammensetzung grosse Unterschiede aufweisen. Die schwerstlösliche Pikratfraktion, welche nach ca. 10-maliger Krystallisation aus Wasser erhalten worden ist, soll als A, die am leichtesten lösliche als B

¹⁾ XLVII. Mitteilung vorstehend.

²⁾ A. 412, 178 (1917).

bezeichnet werden. A bildet den Hauptbestandteil des Stiefmütterchenfarbstoffs, so dass für ihn der alte Name Violanin zweckmässig beibehalten wird.

Violanin (d. h. Fraktion A) enthält ausser Delphinidin, Glucose und Rhamnose noch 1 Mol p-Oxyzimtsäure, welche *P. Karrer* und Mitarbeiter schon im Monardaein (Salvianin) und im Gentianin angetroffen hatten¹⁾. Nach der alkalischen Hydrolyse des aus Fraktion A dargestellten Violaninchlorids lässt sich p-Oxyzimtsäure der angesäuerten Lösung mit Äther entziehen.

Smp. 209°, Mischschmelzpunkt 208°.

Gefunden 17,7% p-Oxyzimtsäure; ber. für $C_{38}H_{37}O_{13}Cl$: 20,6% (792,8).

Die Bestimmung des Gesamtzuckers, der Rhamnose (nach *Tollens*) und — durch Differenzermittlung — der Glucose, ergab für die schwerstlösliche Violaninchloridfraktion A folgende Werte:

Gesamtzucker (Nach <i>Bertrand</i> unter Zugrundelegung des Reduktionsvermögens der Glucose bestimmt)	Rhamnose (nach der Methode <i>Tollens</i>)	Glucose (als Differenz)
41,1, 41,9%	20,3, 22,5%	20,8, 19,4%

Für Violaninchlorid, bestehend aus je 1 Mol Delphinidin, Glucose, Rhamnose und p-Oxyzimtsäure, Mol.-Gew. 792,8, berechnen sich:

Gesamtzucker	Rhamnose	Glucose
43,4%	20,7%	22,7%

Theoretische und gefundene Daten stehen somit in sehr guter Übereinstimmung und beweisen, dass Violanin äquimolekulare Mengen Rhamnose und Glucose enthält und dass mit den gefundenen 4 Spaltstücken (Delphinidin, Rhamnose, Glucose und p-Oxyzimtsäure) die ganze Molekel des Farbstoffs erfasst wird.

Der p-Oxyzimtsäurerest hat seinen Sitz in der Zuckergruppe. Denn, wenn man die schwer lösliche Violaninfraktion A nach unserer Methode²⁾ mit Wasserstoffperoxyd oxydiert und nach der Zerstörung des Oxydationsmittels die Lösung mit Phenylhydrazin erhitzt, so fällt ein Osazon aus, welches noch p-Oxyzimtsäure enthält; letztere lässt sich daraus durch alkalische Verseifung gewinnen. Damit ist zum ersten Male durch die Isolierung eines Zucker-Oxysäure-paarlings der direkte Beweis für die Bindung solcher aromatischer Oxysäuren in den Zuckergruppen eines Anthocyans erbracht worden.

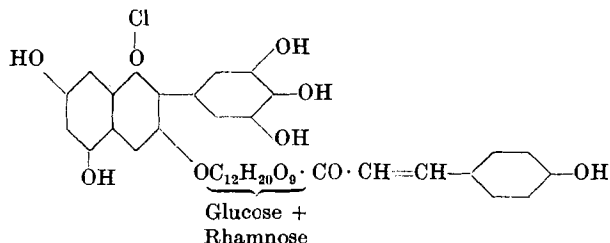
Die analytisch für das Osazon gefundenen Werte stimmen mit denjenigen gut überein, welche sich für ein p-Oxycinnamoyl-rhamnose-glucose-phenyl-osazon berechnen:

$C_{33}H_{38}O_{10}N_4$	Gef. C 61,30	H 5,70	N 8,56%
	Ber. „ 60,90	„ 5,89	„ 8,61%

¹⁾ Helv. 10, 67, 73 (1927); 11, 837 (1928); 12, 292 (1929).

²⁾ Helv. 15, 507, 1212 (1932).

Da der gesamte Zucker des Violanins nach der Wasserstoffperoxydoxydation durch Phenylhydrazin als Osazon gefällt wird, muss er als Disaccharid die Stellung 3 in der Farbstoffmolekel einnehmen. Dem Violaninchlorid (schwer lösliche Fraktion A) wird man daher die Formel



zuerteilen dürfen.

Die aus Rohviolantin abgeschiedenen leichter löslichen Pikratfraktionen stellen Mischungen des eigentlichen Violanins (Fraktion A) mit anderen Farbstoffen dar. Sie geben daher auch bei der Analyse im allgemeinen schwankende Werte, insbesondere bezüglich des Verhältnisses von Glucose und Rhamnose und des Gehalts an p-Oxyzimtsäure. Aus den Mutterlaugen, welche die am leichtest löslichen Pikratfraktionen enthielten, schieden wir ein krystallisiertes Pikrat ab (Fraktion B). Dieses haben wir hierauf in das Chlorid verwandelt, indem wir es in methylalkoholischer Salzsäure, die 2% HCl enthielt, auflösten, das Chlorid durch Äther fällten und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisierten. (Auflösen in Salzsäure von 0,1% HCl, Zusatz konz. Salzsäure, bis der HCl-Gehalt 3—4% beträgt. Beim Stehen im Kühlschrank erfolgt dann in einigen Stunden Krystallisation.)

Diese Anthocyanfarbstofffraktion des blauen Stiefmütterchens (Fraktion B) besteht zur Hauptsache aus Monoglucosiden. Nach der Hydrolyse mit Salzsäure wurden mit der Methode von *Bertrand* 32,3% Glucose ermittelt (Ber. für Delphinidinchlorid-monoglucosid 36,0% Glucose). Die Prüfung auf Rhamnose fiel negativ aus, ebenso diejenige auf p-Oxyzimtsäure. Nach der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd und der üblichen nachfolgenden Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird durch Phenylhydrazin Phenylglucosazon gebildet. Daraus ergibt sich, dass der Glucoserest in den Farbstoffen, welche Fraktion B bilden, die Stellung 3 einnimmt.

Das Absorptionsspektrum des durch saure Hydrolyse aus der Farbstofffraktion B dargestellten zuckerfreien Anthocyanidins stimmt mit dem Absorptionsspektrum des Delphinidins nahezu überein. Trotzdem ist die Substanz nicht einheitlich, denn sie enthält ca. 2,5 % Methoxyl. Durch Hydrolyse mit kochendem Barytwasser¹⁾ gelang

¹⁾ Betreffs Ausführung der Methode vgl. *Helv.* **10**, 5 (1927).

es, das methoxylhaltige Spaltungsprodukt in Form von Vanillinsäure zu fassen. Daraus ergibt sich mit Sicherheit, das die Farbstofffraktion B neben Delphinidin-3-glucosid in kleinerer Menge das Päonidin-3-glucosid enthält. Das blaue Gartenstiefmütterchen bildet daher ein Beispiel für das gleichzeitige Auftreten von Päonidin- und Delphinidinfarbstoffen in denselben Blüten.

Experimentelles.

Die Herstellung des Roh-Violanins geschah nach der Vorschrift von *Willstätter* und *Weil*. Das Rohpikrat haben wir 10mal aus heissem Wasser, dem sehr wenig Pikrinsäure zugesetzt war, umkrystallisiert, und zwar wurden für je 15 g Pikrat für jede Krystallisation ca. 150 cm³ Wasser angewandt. In dem Masse, wie das Pigment homogener wird, nimmt die Schwerlöslichkeit des Pikrats zu, so dass die letzten Mutterlaugen nur noch hell rot gefärbt erscheinen. — Aus dem umkrystallisierten Pikrat erhält man das Chlorid durch Lösen des Farbstoffs in methyalkoholischer Salzsäure und Fällen mit Äther.

Alkalische Verseifung der schwerlöslichen Violaninfraktion (A). Das Farbstoffchlorid wird in 2-n. Natronlauge gelöst, die Flüssigkeit 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, hierauf mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine Krystallmasse von p-Oxyzimtsäure. Die Verbindung ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser (Tierkohle) rein. Smp. 209°. Reduziert ammoniakalische Silber-salzlösung in der Hitze; Eisen(III)chlorid erzeugt Braungelbfärbung. Ausbeute 86% der Theorie.

Bestimmung der Zucker. Zwecks Bestimmung der Zucker wurde eine genau gewogene Menge des Farbstoffs (ungefähr 0,4 g) in 60 cm³ Salzsäure vom spez. Gew. 1,06 gelöst, die Flüssigkeit während 3 Minuten zum Sieden erhitzt und das abgespaltene Delphinidin durch Auskrystallisieren bei — 4° oder durch Extraktion mit Amylalkohol entfernt. In der Hälfte der vom Anthocyanidin befreiten wässerigen Lösung bestimmte man mit *Fehling'scher* Lösung nach der Methode *Bertrand* den Gesamtzucker, in der anderen Hälfte die Rhamnose nach dem Verfahren von *Tollens* und *Ellett*¹⁾. Der Glucosegehalt wird aus dem Gesamtzucker und der gefundenen Rhamnose durch Subtraktion ermittelt.

1. Schwer lösliche Violaninfraktion (A).

Einwäge 0,3778 g Farbstoffchlorid. Gefunden 0,1580 g Gesamtzucker, 0,0850 g Rhamnose.

Somit Gesamtzucker 41,9% Rhamnose 22,5% Glucose 19,4%

0,4030 g Farbstoffchlorid gaben 0,1660 g Gesamtzucker, 0,0822 g Rhamnose.

Somit gefunden: Gesamtzucker 41,1% Rhamnose 20,3% Glucose 20,8%

2. Eine leichter lösliche Violaninfraktion.

0,4153 g Farbstoffchlorid gaben 0,1380 g Gesamtzucker, 0,0303 g Rhamnose.

Somit gefunden: Gesamtzucker 33,2% Rhamnose 7,3% Glucose 25,9%.

¹⁾ B. 38, 494 (1905).

Oxydation des Violanins mit Wasserstoffperoxyd. Abscheidung des Zuckerosazons. Die Oxydation des Farbstoffs geschah in der von uns früher angegebenen Weise¹⁾. Nach der Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffperoxyds mit Platin wurde die Lösung mit Phenylhydrazin-chlorhydrat und Natriumacetat erhitzt. Dabei schied sich ein Osazonniederschlag aus, welcher indessen nicht einheitlich ist. Er lässt sich durch verdünnten Alkohol in der Hitze in 2 Fraktionen zerlegen, von welchen die eine in diesem Lösungsmittel äusserst schwer, die andere bedeutend leichter löslich ist. Die beiden Fraktionen unterschieden sich namentlich beträchtlich in ihrem Stickstoffgehalt; bei der schwerer löslichen beträgt dieser ca. 3% weniger als bei dem leicht löslichen Osazon:

Schwer lösliches Osazon	C 61,33	H 5,67	N 8,56%
Leicht lösliches Osazon	„ 60,50	„ 5,80	„ 11,24%

Die Zusammensetzung des schwer löslichen Osazons stimmt recht gut mit dem Phenylsazon eines aus Rhamnose und Glucose zusammengesetzten Disaccharids überein, welches noch 1 Mol p-Oxyzimtsäure enthält. Für ein solches berechnen sich:

C 60,92	H 5,84	N 8,61%
---------	--------	---------

Im leichter löslichen Osazon dürfte eine Mischung des schwerer löslichen Osazons und eines Osazons vorliegen, welches keine p-Oxyzimtsäure mehr enthält. Dementsprechend erscheint hier der N-Gehalt wesentlich erhöht. Für das Phenylsazon eines aus Rhamnose und Glucose bestehenden Disaccharids berechnen sich:

C 57,14	H 6,36	N 11,11%.
---------	--------	-----------

Da diese Osazone bzw. die Mischungen von Osazonen kein gutes Krystallisationsvermögen besitzen, so liegen zweifellos nicht ganz einheitliche Verbindungen vor.

Zum Nachweis, dass das schwer lösliche Osazon p-Oxyzimtsäure esterartig gebunden enthält, haben wir dasselbe in Alkohol gelöst und durch Zusatz von 2-n. NaOH durch Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur verseift. Hierauf wurde der Alkohol im Vakuum vertrieben, der Rückstand in etwas Wasser aufgenommen, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Äther hinterliess Krystalle, welche alle Reaktionen der p-Oxyzimtsäure aufweisen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Helv. 15, 1212 (1932).

Pflanzenfarbstoffe XLIX. Synthese des Perhydro-crocetins

von P. Karrer, F. Benz und M. Stoll¹⁾

(15. II. 33.)

Durch den Abbau des Perhydro-crocetins zum 6, 11-Dimethylhexadecan-dion-(2, 15), über welchen wir kürzlich berichtet haben²⁾, hatte die symmetrische Konstitutionsformel des Crocetins eine starke Stütze erhalten. Da indessen das beim Abbau entstandene Diketon noch nicht synthetisch dargestellt worden ist, war es erwünscht, unsere Crocetinformel noch durch eine Totalsynthese des Perhydro-crocetins zu sichern. Diese ist uns nun in ähnlicher Weise wie diejenige des Perhydro-norbixins gelungen.

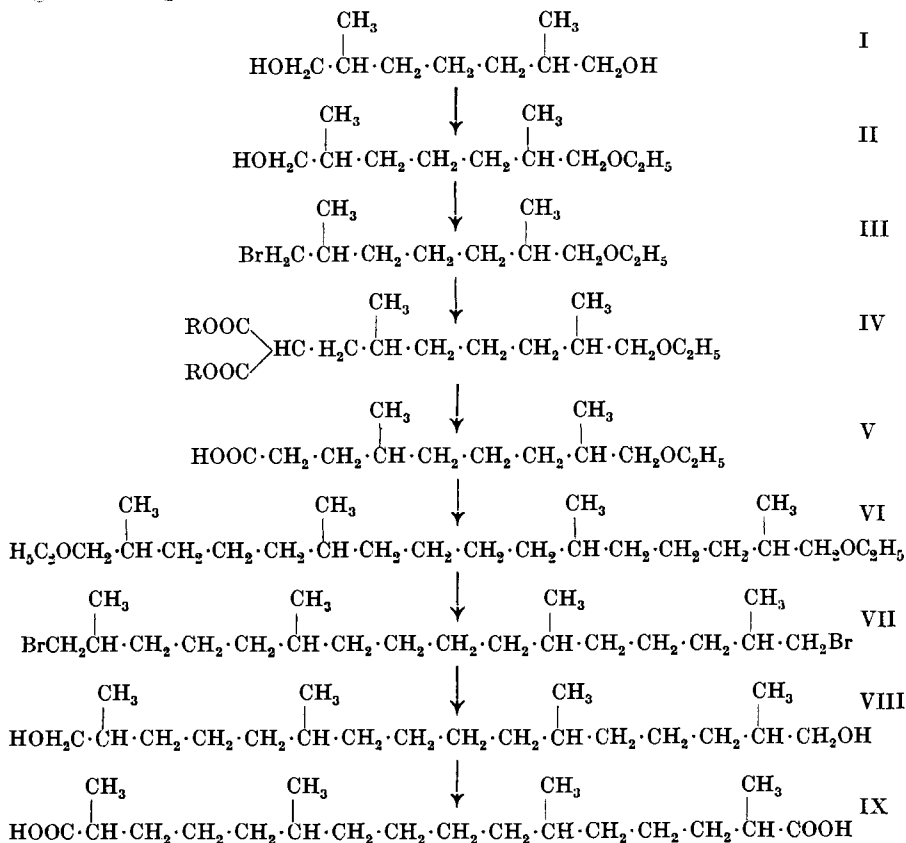
Wir gingen dabei aus von dem von uns kürzlich beschriebenen 2,6-Dimethyl-heptandiol-1,7³⁾ (I). Die Verbindung wurde in den Monoäthyläther II verwandelt, letzterer in das Bromid III und dieses mit Natriummalonester in den Dicarbonsäure-ester IV übergeführt. Nach der Verseifung der Estergruppen spaltete die betreffende Dicarbonsäure Kohlendioxyd ab und ging über in die 4,8-Dimethyl-9-äthoxy-nonansäure V. Die Elektrolyse von deren Natriumsalz ergab den 2, 6, 11, 15-Tetramethylhexadecan-1, 16-diol-diäthyläther VI. Dieser Diäthyläther liess sich mit Bromwasserstoff zum entsprechenden Dibromid VII (2, 6, 11, 15-Tetramethyl-1, 16-dibrom-hexadecan) verseifen, und dieses Dibromid mit Kaliumacetat in das 2, 6, 11, 15-Tetramethylhexadecan-1, 16-diol VIII verwandeln. Die letztere Verbindung haben wir indessen nicht ganz rein in Händen gehabt; sie enthielt immer noch einige Prozent Äthyläther. Um Material zu sparen, wurde dieses rohe Diol direkt der Oxydation mit Chromsäure unterworfen und das dabei gebildete Perhydro-crocetin IX im Rohzustand über das Chlorid in das kristallisierte Diamid verwandelt. Dieses erwies sich nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und übrigen Eigenschaften mit dem entsprechenden Abkömmling des Perhydro-crocetins identisch. Schmelzpunkt des Diamids 130° (nach Sintern ab 128°). Mischschmelzpunkt mit dem Diamid des Perhydro-crocetins 130° (nach Sintern ab 128°). Das Di-tribromanilid des Perhydro-crocetins ist uncharakteristisch und schmilzt unscharf, weshalb es sich zur Identifizierung nicht eignet. Es dürfte ein Gemisch von Stereoisomeren darstellen, welche durch Krystallisationen schwer trennbar

¹⁾ Herr Dr. M. Stoll hatte die Freundlichkeit, die Elektrolyse der Säure V auszuführen. Die übrigen Teile der Synthese wurden von Herrn F. Benz experimentell bearbeitet. Die Analysen hat Herr Dr. Fröwis ausgeführt.

²⁾ Helv. 15, 1399 (1932).

³⁾ Helv. 15, 1412 (1932).

sind. Die Analysen des Gemisches der synthetischen Tribromanilide ergab richtige Werte.



Durch diese Synthese ist die Konstitution des Crocetins im Sinne der folgenden Formel bewiesen:



Diese Synthese des Perhydro-crocetins ist die vierte gelungene künstliche Darstellung von Abkömmlingen natürlicher Carotinoide und verwandter Substanzen. Zuerst haben *P. Karrer*, *A. Helfenstein* und *R. Widmer* Perhydro-lycopin synthetisch erhalten¹⁾, hierauf stellten *P. Karrer* und *A. Helfenstein* Squalen künstlich her²⁾. Diese Synthesen wurden gefolgt von derjenigen des Perhydro-norbixins³⁾ und nun derjenigen des Perhydro-crocetins.

¹⁾ *P. Karrer*, *A. Helfenstein* und *R. Widmer*, *Helv.* **11**, 1201 (1928).

²⁾ *Helv.* **14**, 78 (1931).

³⁾ *P. Karrer*, *F. Benz*, *R. Morf*, *H. Raudnitz*, *M. Stoll* und *T. Takahashi*, *Helv.* **15**, 1399 (1932).

Experimentelles.

2,6-Dimethyl-heptan-diol-(1,7)-monoäthyläther.

Als Beispiel zur Gewinnung dieses Glykolmonoäthers diene die Darstellung des Trimethylenglykol-monoäthers von A. Noyes¹⁾. Es standen 109 g 2,6-Dimethyl-heptan-diol-(1,7)²⁾ zur Verfügung, die in mehreren Portionen verarbeitet wurden.

Zu 36 g dieses Glykols gibt man 2,6 g (d. i. die Hälfte der berechneten Menge) in kleine Stücke geschnittenes Natrium. Durch Erwärmen auf 130—150° wird die bei gewöhnlicher Temperatur äusserst träg verlaufende Reaktion beschleunigt. Nach ca. 1 Stunde hat sich alles Natrium aufgelöst. Man kühlt auf ca. 100° ab und lässt unter häufigem Umschütteln 20 g Äthyljodid zutropfen. Nach dem Abklingen der heftigen Reaktion wird noch zwei Stunden bei dieser Temperatur stehen gelassen, hierauf das auf Zimmertemperatur abgekühlte Reaktionsgemisch mit 200 cm³ Äther verdünnt und vom ausgeschiedenen Natriumjodid durch Filtrieren befreit. Das Lösungsmittel wird verjagt und die zurückbleibende ölige Flüssigkeit im Vakuum der Wasserstrahlpumpe destilliert. Nach wenig Vorlauf (unverbrauchtes Äthyljodid) geht von ca. 120° an eine leicht bewegliche Flüssigkeit über, deren Siedepunkt im Laufe der Destillation bis auf 140° ansteigt. Diese Fraktion besteht zur Hauptsache aus dem gesuchten Halbäther, dem etwas Diäther beigemengt ist. Der verbleibende Kolbeninhalt (unverändertes Glykol) kann durch weiteres Erhitzen übergetrieben werden. Sdp._{11 mm} 154°. Die niedrig siedende Fraktion (bis 140°) wird durch dreimalige Rektifikation unter Verwendung eines Widmer-Aufsatzes in ihre beiden Bestandteile getrennt. Der so gereinigte Halbäther destilliert unter 12 mm Druck bei 126°, während der Diäther schon bei 115° übergeht. Ausbeute 12,3 g = 30%.

5,050 mg Subst. gaben	12,880 mg CO ₂	und 5,715 mg H ₂ O
3,385 mg Subst. gaben	4,250 mg AgJ	
C ₁₁ H ₂₄ O ₂	Ber. C 70,14	H 12,85 OC ₂ H ₅ 23,93%
	Gef. „ 69,56	„ 12,66 „ 24,08%

Nach mehrmaliger Wiederholung des Verfahrens, wobei das unverbrauchte Glykol vor der Neuverwendung immer frisch destilliert werden musste, da es sonst nur schlecht mit dem Natrium reagierte, konnten aus 109 g Ausgangsmaterial 62 g reiner Monoäther und ca. 20 g Diäther (nicht ganz rein) gewonnen werden.

Bromid (III).

A. Noyes hat auch das Bromid des Trimethylenglykol-monoäthers beschrieben³⁾. Wir folgten seiner Vorschrift bei der Bromierung unseres Monoäthers.

¹⁾ Am. 19, 766 (1897).

²⁾ P. Karrer und F. Benz, Helv. 15, 1412 (1932).

³⁾ Am. 19, 769 (1897).

Zu 34 g des Halbäthers gibt man nach und nach und unter Eiskühlung 16 g Phosphortribromid (10% Überschuss der berechneten Menge). Der Kolbeninhalt soll sich dabei nur schwach erwärmen. Man lässt über Nacht stehen, erwärmt dann noch eine Stunde auf dem Wasserbad und giesst hierauf das Reaktionsgemisch in Wasser. Es wird mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung solange mit Wasser und nachher mit verdünnter Bicarbonatlösung ausgeschüttelt, bis sie nicht mehr sauer reagiert. Nach dem Trocknen und Verjagen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand unter Verwendung eines *Widmer*-Aufsatzes destilliert. Die vollständige Trennung des Monobromids von dem in geringer Menge gebildeten Dibromid und dem unveränderten Halbäther ist schwierig, für die folgenden Umsetzungen aber auch nicht nötig. Ausbeute 26 g = 57%.

5,028 mg Subst. gaben 9,715 mg CO₂ und 4,060 mg H₂O

C ₁₁ H ₂₃ OBr	Ber. C 52,57	H 9,23%
	Gef. „ 52,69	„ 9,04%

Kondensation des 1-Brom-2,6-dimethyl-heptanol-(7)-äthyläthers mit Malonester.

Zu einer zum Sieden erhitzten Lösung von 0,92 g Natrium und 7 g Malonester in 20 cm³ absolutem Alkohol werden durch einen Tropftrichter 10 g des oben beschriebenen Bromids langsam zugegeben und das Gemisch noch zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Man vollendet die Umsetzung durch zweistündiges Erhitzen im Autoklaven (150°). Nachher wird durch Zugabe von 8 g festem Kaliumhydroxyd und etwas Alkohol während einer Stunde verseift. Dann dampft man den Alkohol ab, nimmt in Wasser auf, säuert an und schüttelt viermal mit Äther aus. Die getrocknete ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verjagen des Lösungsmittels ein dickflüssiges Öl, das sich durch Erhitzen auf 180—200° unter Kohlendioxydentwicklung zersetzt. Die gebildete 4,8-Dimethyl-9-äthoxy-nonansäure wird im Hochvakuum destilliert. Sdp._{0,2 mm} 130°. Ausbeute 4,8 g.

5,018 mg Subst. gaben 12,425 mg CO₂ und 5,025 mg H₂O

3,355 mg Subst. gaben 3,470 mg AgJ

C ₁₃ H ₂₆ O ₃	Ber. C 67,76	H 11,39	OC ₂ H ₅ 19,57%
	Gef. „ 67,53	„ 11,21	„ 19,84%

Elektrolyse des Natriumsalzes der 4,8-Dimethyl-9-äthoxy-nonansäure.

13,5 g dieser Säure wurden zu 35 cm³ absolutem Methylalkohol, in welchem 0,35 g Natrium gelöst waren, gegeben, und dieser Elektrolyt während 8 Stunden mit 0,2—0,3 Amp. und 70—95 Volt bei 40° elektrolysiert. Sobald die Lösung stark alkalisch reagierte, unterbrach man die Elektrolyse, dunstete den Alkohol ab und arbeitete den Rückstand auf saure und neutrale Anteile auf. Der neutrale Anteil wog 7,8 g, der saure 3,0 g. Letzterer wurde erneut mit einer

Lösung von 0,1 g Natrium in 20 cm³ Methylalkohol versetzt und nochmals elektrolysiert. Dabei konnten noch 1,6 g Neutralprodukt gewonnen werden. Dieses betrug somit insgesamt 9,4 g. Die Stromausbeute war etwas schlechter als bei ähnlichen früheren Elektrolysen¹⁾.

Bei der Destillation von 12 g (aus 2 Ansätzen) neutralem Elektrolysenprodukt gingen 2,5 g als Vorlauf bei 58—60° (0,5 mm) über. Die Hauptmenge (7,5 g) destillierte bei 167° unter 0,5 mm. Diese ergab nach nochmaliger Destillation Analysenwerte, welche scharf auf den 2, 6, 11, 15-Tetramethyl-hexadecan-1, 16-diol-diäthyläther stimmten.

4,840 mg Subst. gaben 13,725 mg CO₂ und 5,875 mg H₂O

C ₂₄ H ₅₀ O ₂	Ber. C 77,75	H 13,61%
	Gef. „ 77,34	„ 13,59%

Versetzung des 2, 6, 11, 15-Tetramethylhexadecan-1, 16-diol-diäthyläthers mit Bromwasserstoffsäure.

Umsetzung des entstandenen Dibromids mit Kaliumacetat.

Der genannte Di-äther (7,5 g) wurde mit 30 g 33-proz. Bromwasserstoff-Eisessiglösung eine Stunde auf 100° erwärmt und dann noch einmal mit 10 g Bromwasserstofflösung eine Stunde gekocht. Hierauf gossen wir die Lösung in viel Wasser und extrahierten das gebildete Bromid mit Äther. Die gut mit Wasser und Bicarbonat gewaschene ätherische Lösung liess nach dem Verjagen des Äthers 10 g eines dunkelbraunen Öls zurück. Ohne vorherige Destillation kochten wir dieses mit 15 g Kaliumacetat in 200 cm³ absolutem Alkohol während 15 Stunden am Rückflusskühler. Darauf wurde mit 20 g Kaliumhydroxyd zwei Stunden lang verseift, der Alkohol abgedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Masse dreimal mit Äther extrahiert. Das in üblicher Weise isolierte Glykol destillierte unter 0,15 mm Druck bei 165—167°. Ausbeute 3,7 g = 58%, berechnet auf angewandten Diäther (7,5 g).

Eine Analyse ergab noch einen Äthoxylgehalt von 2,7%; das Glykol war also nicht ganz rein.

Oxydation des Glykols zum Perhydro-croctin.

Die Oxydation des Glykols zur Säure wurde in folgender Art ausgeführt.

3,1 g des Glykols wurden in 75 cm³ Eisessig gelöst und zur Lösung 15 g Kaliumbisulfat gegeben. Hierauf wurde unter lebhaftem Umschütteln eine konzentrierte wässrige Lösung von 4 g Chromtrioxyd auf einmal zugegeben, wobei sich die Lösung stark erwärmte. Nach einstündigem Stehenlassen und kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad dampften wir die Lösung bis auf ca. 10 cm³ ein, versetzten

¹⁾ Helv. 15, 1414 (1932).

mit Wasser und extrahierten die mit Kaliumhydroxyd alkalisch gemachte Lösung zweimal mit Äther, um die neutralen Stoffe zu entfernen. Die angesäuerte Lösung wurde wieder mit Äther ausgeschüttelt und das saure Oxydationsprodukt in bekannter Weise isoliert. Es war ein dunkelbraunes Öl, das zufolge der geringen Menge (2 g) nicht mehr destilliert, sondern gleich zur Darstellung des festen Diamids verwendet wurde.

Dieses haben wir wie das Diamid des Perhydro-norbixins¹⁾ in hübsch ausgebildeten, bei 130° schmelzenden Krystallen erhalten (sie sintern von 128° ab). Ein Vergleich mit dem in gleicher Weise dargestellten Diamid des natürlichen Präparates (Smp. 130°, Sintern von 128°) ergab keine Depression des Mischschmelzpunktes. Die beiden Körper sind also identisch.

Analyse des Diamids des synthetischen Perhydro-crocetins:

5,020 mg Subst. gaben 12,970 mg CO₂ und 5,255 mg H₂O

3,720 mg Subst. gaben 0,265 cm³ N₂ (17,5°, 729 mm)

C₂₀H₄₀O₂N₂ Ber. C 70,52 H 11,85 N 8,23%

Gef. „ 70,47 „ 11,72 „ 8,03%

Analyse des Diamids des natürlichen Perhydro-crocetins:

4,530 mg Subst. gaben 11,740 mg CO₂ und 4,780 mg H₂O

4,049 mg Subst. gaben 0,294 cm³ N₂ (20°, 721 mm)

C₂₀H₄₀O₂N₂ Ber. C 70,52 H 11,85 N 8,23%

Gef. „ 70,68 „ 11,81 „ 8,03%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Über Vitamin C²⁾

(4. Mitteilung)

von P. Karrer, G. Schwarzenbach und K. Schöpp.

(15. II. 33.)

L. Vargha, Mitarbeiter *Szent-Györgyi's*, hat gefunden³⁾, dass Vitamin C (Ascorbinsäure) mit Triphenylmethylchlorid unter Bildung eines Trityläthers reagiert. Dies beweist das Vorhandensein einer primären Alkoholgruppe unter der Voraussetzung, dass der Tritylrest nicht vom enolischen Hydroxyl der Ascorbinsäure gebunden worden ist; da über das Verhalten von Enolen gegenüber Triphenylmethylchlorid bisher nichts bekannt ist, haben wir den Ascorbin-

¹⁾ Helv. 15, 1416 (1932).

²⁾ Frühere Mitteilungen: P. Karrer, H. Salomon, K. Schöpp und R. Morf, Helv. 16, 181 (1933). — Vierteljahrsschr. Naturforsch. Ges. Zürich 78, 9 (1933). — Bioch. Z. 258, 4 (1933) vom 29. Dez. 1932. Vgl. hierzu Cox, Hirst und Reynolds, Nature 130, Dezemberheft 888 (1932) und Fritz Micheel, Naturwiss. 21, 63 (1933).

³⁾ Private Mitteilung; vgl. Bioch. Z. 258, 4 (1933).

mit Wasser und extrahierten die mit Kaliumhydroxyd alkalisch gemachte Lösung zweimal mit Äther, um die neutralen Stoffe zu entfernen. Die angesäuerte Lösung wurde wieder mit Äther ausgeschüttelt und das saure Oxydationsprodukt in bekannter Weise isoliert. Es war ein dunkelbraunes Öl, das zufolge der geringen Menge (2 g) nicht mehr destilliert, sondern gleich zur Darstellung des festen Diamids verwendet wurde.

Dieses haben wir wie das Diamid des Perhydro-norbixins¹⁾ in hübsch ausgebildeten, bei 130° schmelzenden Krystallen erhalten (sie sintern von 128° ab). Ein Vergleich mit dem in gleicher Weise dargestellten Diamid des natürlichen Präparates (Smp. 130°, Sintern von 128°) ergab keine Depression des Mischschmelzpunktes. Die beiden Körper sind also identisch.

Analyse des Diamids des synthetischen Perhydro-crocetins:

5,020 mg Subst. gaben 12,970 mg CO₂ und 5,255 mg H₂O

3,720 mg Subst. gaben 0,265 cm³ N₂ (17,5°, 729 mm)

C₂₀H₄₀O₂N₂ Ber. C 70,52 H 11,85 N 8,23%

Gef. „ 70,47 „ 11,72 „ 8,03%

Analyse des Diamids des natürlichen Perhydro-crocetins:

4,530 mg Subst. gaben 11,740 mg CO₂ und 4,780 mg H₂O

4,049 mg Subst. gaben 0,294 cm³ N₂ (20°, 721 mm)

C₂₀H₄₀O₂N₂ Ber. C 70,52 H 11,85 N 8,23%

Gef. „ 70,68 „ 11,81 „ 8,03%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Über Vitamin C²⁾

(4. Mitteilung)

von P. Karrer, G. Schwarzenbach und K. Schöpp.

(15. II. 33.)

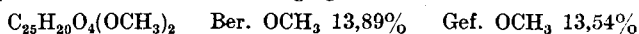
L. Vargha, Mitarbeiter *Szent-Györgyi's*, hat gefunden³⁾, dass Vitamin C (Ascorbinsäure) mit Triphenylmethylchlorid unter Bildung eines Trityläthers reagiert. Dies beweist das Vorhandensein einer primären Alkoholgruppe unter der Voraussetzung, dass der Tritylrest nicht vom enolischen Hydroxyl der Ascorbinsäure gebunden worden ist; da über das Verhalten von Enolen gegenüber Triphenylmethylchlorid bisher nichts bekannt ist, haben wir den Ascorbin-

¹⁾ Helv. 15, 1416 (1932).

²⁾ Frühere Mitteilungen: P. Karrer, H. Salomon, K. Schöpp und R. Morf, Helv. 16, 181 (1933). — Vierteljahrsschr. Naturforsch. Ges. Zürich 78, 9 (1933). — Bioch. Z. 258, 4 (1933) vom 29. Dez. 1932. Vgl. hierzu Cox, Hirst und Reynolds, Nature 130, Dezemberheft 888 (1932) und Fritz Micheel, Naturwiss. 21, 63 (1933).

³⁾ Private Mitteilung; vgl. Bioch. Z. 258, 4 (1933).

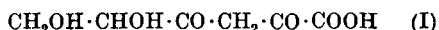
säure-trityläther genauer untersucht. Er lässt sich in schwefelsaurer Lösung, wie Vitamin C selbst, mit Jod titrieren; dabei werden 2 Atome Jod verbraucht. Mit Eisen(III)chlorid gibt er die für Enole charakteristische Blaufärbung, insbesondere stark nach vorgängiger Neutralisation mit Natriumhydroxyd. Schliesslich haben wir festgestellt, dass der Äther wie die Ascorbinsäure durch Diazomethan in ein Dimethylderivat übergeführt wird, in welchem eine Methylgruppe esterartig, die andere ätherartig gebunden ist.



Diese Ergebnisse lassen keinen Zweifel übrig, dass im Ascorbinsäure-trityläther die Enolgruppe noch frei vorkommt und wir halten daher die Existenz einer primären Alkoholgruppe im Vitamin C durch die Existenz des Trityläthers für bewiesen.

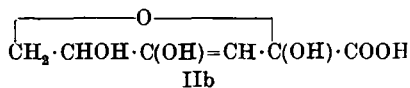
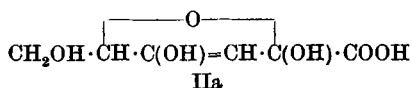
Auch bezüglich des zweiten Endes der Ascorbinsäuremolekel, welches durch eine Carboxylgruppe abgeschlossen wird, können wir eine weitere Aussage machen. Durch Oxydation der Verbindung mit Wasserstoffperoxyd bei Zimmertemperatur bildet sich glatt Oxalsäure; dies macht es wahrscheinlich, dass dem Carboxyl benachbart eine Carbonylgruppe steht. Verbindungen mit der Atomgruppierung $-\text{OH}_2 \cdot \text{COOH}$ und $-\text{CHOH} \cdot \text{COOH}$ gehen unter diesen Bedingungen nicht in Oxalsäure über.

Von den von uns erwogenen Vitamin-C-Formeln¹⁾ steht nur das Strukturbild I



welches wir schon früher als die wahrscheinlichste Formel angesprochen hatten, mit den erwähnten neuen und den älteren Beobachtungen in Übereinstimmung. Es bedarf aber noch einer Ergänzung.

Wenn man Vitamin C mit Bleitetraacetat in Eisessig oxydiert, bildet sich kein Formaldehyd. Nach *Criegee*²⁾ beweist dies, dass nicht zwei endständige freie Alkoholgruppen vorkommen. *Criegee* hat gefunden, dass pyranoide Zucker, deren Hydroxyl am C-Atom 5 infolge der Ringbildung verschlossen ist, bei dem erwähnten oxydativen Abbau einen negativen Formaldehyd-test ergeben, während die furanoiden Monosaccharide bzw. ihre Derivate, in denen die OH-Gruppen 5 und 6 frei vorliegen, beim Bleitetraacetat-abbau die Bildung von Formaldehyd veranlassen. Wir müssen daher annehmen, dass auch die Ascorbinsäure ein Cyclo-halbacetal ist, für welches die Formeln IIa, eventuell IIb in erster Linie in Betracht gezogen zu werden verdienen.



¹⁾ Vgl. frühere Mitteilungen.

²⁾ A. 495, 218 (1932).

Mit dieser Formulierung befindet sich auch die elektrolytische Dissoziationskonstante der Ascorbinsäure in guter Übereinstimmung¹⁾. Diese wurde für eine Temperatur von 24° wie folgt gefunden

$$\lg K = -4,100.$$

Eine Wasserstoffelektrode zeigte in einer Lösung, welche pro Liter 0,00326 Grammmole Vitamin (= c_1) und 0,00154 Mole NaOH (= c_2) enthielt, gegenüber einer gesättigten Calomelektrode bei 23,6° C ein Potential von -0,4859 Volt (= E). Die Berechnung der Konstanten erfolgte nach:

$$-P_H = (E + 0,2466)/0,00589$$

$$K = \frac{h(c_2 + h/f) \cdot f}{c_1 - c_2 - h/f}, \text{ wobei: } h = 10^{-P_H} \text{ und } \lg f = -0,354 \sqrt{2(c_2 + h)}$$

Die α -Oxy-carbonsäuren und α -Ketocarbonsäuren haben wesentlich höhere Dissoziationskonstanten, z. B.

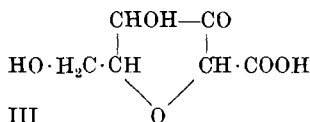
Milchsäure ²⁾ ($\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$)	$\lg K = -3,86$
Galakturonsäure ³⁾ $\text{CHO}(\text{CHOH})_3\text{COOH}$	„ „ = -3,565
Brenztraubensäure ⁴⁾ $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$	„ „ = -2,5
Acetyl-brenztraubensäure ⁵⁾ $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$	„ „ = -2,410

Dagegen ist die Konstante bei α -Carbonylverbindungen, in welchen die Carbonylgruppe durch Aufnahme von Wasser hydratisiert vorliegt, derjenigen der Ascorbinsäure sehr ähnlich; für Glyoxylsäurehydrat²⁾ $\text{CH}(\text{OH})_2\text{COOH}$ beträgt sie z. B. $\lg K = -4,30$.

In den Formeln IIa und IIb der Ascorbinsäure befinden sich die α -ständigen Carbonyle in der gleichen „hydratisierten“ Form.

Wir sind damit beschäftigt, Verbindungen vom Typus IIa bzw. IIb synthetisch herzustellen, um sie mit Vitamin C zu vergleichen.

Sollte die Synthese der Verbindung I nicht zu einem mit Ascorbinsäure identischen Produkt führen, so besteht keine andere Möglichkeit, als dass Vitamin C trotz der leichten Bildung eines Di-p-nitrophenylhydrazons nur eine Carbonylgruppe enthält. Das Enolisierungsvermögen müsste dann auf einer β -Ketonsäurestruktur beruhen, und die Substanz cyclisch, etwa der Formel



¹⁾ Die Dissoziationskonstante und Redoxpotentiale hat Hr. Dr. G. Schwarzenbach gemessen.

²⁾ Ostwald, Z. physikal. Ch. 3, 170 (1889).

³⁾ Eine Wasserstoffelektrode zeigte in einer Lösung, welche pro Liter 0,00354 Mole Galakturonsäure und 0,00154 Mole Natronlauge enthielt, gegenüber einer gesättigten Calomelektrode, bei 23,6°, ein Potential von -0,4564 Volt. (Als Mittel von drei Messungen.) Die Berechnung der Konstanten erfolgte wie beim Vitamin C.

⁴⁾ Böeseken, R. 35, 313 (1916).

⁵⁾ Eine 0,00317-molare Lösung von Acetyl-brenztraubensäure gab gegenüber gesättigter Calomelektrode ein Wasserstoffpotential von -0,4054 Volt. Berechnung wie oben ($c_2 = 0$).

gebaut sein. Gegen dieselbe spricht zunächst die Beständigkeit der Ascorbinsäure; man kann sie in saurer wässriger oder alkoholischer Lösung unter Sauerstoffausschluss stundenlang kochen, ohne dass Kohlendioxyd abgegeben wird. Auch diese Frage bedarf weitere Aufklärung.

Des fernerer haben wir das Redoxpotential des Vitamins C untersucht. Es war nicht daran zu denken, dasselbe in der üblichen Weise zu messen, da das Oxydationsprodukt, aus dem man durch Reduktion das Vitamin wieder zurück erhalten kann, bisher erst in amorpher, und daher wohl nicht ganz reiner Form isoliert werden konnte¹). Einige potentiometrische Titrationsversuche zeigten übrigens bald, dass es sich hier nicht um ein in strengem Sinne reversibles Redoxsystem handeln kann. Es wurde das Potential einer blanken Platinelektrode in einer gepufferten Vitaminlösung (0,0035 molar), in N₂-Atmosphäre während der Zugabe von Kaliumferricyanid (0,04-normal) beobachtet. In saurer Lösung, bis ca. $p_H = 9$, beobachtet man bei jeder Zugabe des Oxydationsmittels ein Ansteigen und wieder langsames Zurücksinken des Potentials auf den Ausgangswert. Der letztere ist nach 20 bis 30 Minuten praktisch wieder erreicht. Das Oxydationsmittel wird also nur langsam durch die Substanz aufgebraucht. Die Konzentration des entstehenden Oxydationsproduktes scheint auf die Grösse des Potentials keinen Einfluss zu haben²). Erst gegen das Ende der Titration steigt die Potentialkurve langsam, um in einem gut ausgebildeten Sprunge zu endigen. Der letztere kommt aber stets früher als der äquivalenten Menge entsprechen würde. Bei den p_H -Werten 3, 7 und 9 wurde er nach Zugabe von 1,75, 1,40 und 1,62 Äquivalenten Sauerstoff zu einem Mol Vitamin beobachtet. Die Lage des Endpunktes hängt aber von der Dauer der Titration ab. Bei sehr langem Warten kommt der vermeintliche Potentialsprung oft wieder zurück. Mit Kaliumbichromat (0,04-normal) in saurer Lösung ($p_H = 2$) wurden die Endpunkte bei 1,98 und 1,94 Äquivalenten Sauerstoff gefunden. Mit Titantrichlorid kann ein Überschuss des Oxydationsmittels zurücktitriert werden. Das Ende der Reduktion des oxydierten Vitamins wird aber nicht durch einen Potentialsprung angezeigt.

In alkalischer Lösung ($p_H > 9,5$) wird Kaliumferricyanid ausserordentlich rasch vom Vitamin aufgezehrt. Das Potential hat schon $\frac{1}{2}$ Minute nach Zugabe des Oxydationsmittels den ursprünglichen Wert wieder erreicht, sinkt aber rasch weiter, um nach 2—3 Minuten bei einem bis zu 600 Millivolt negativeren Potential umzukehren und nach etwa 20 Minuten das Ausgangspotential langsam wieder zu erreichen. Dieses ausserordentliche Verhalten zeigt sich bei jeder

¹) P. Karrer, Salomon, Schöpp und Morf. I. c.

²) Genau wie beim System Cystein-Cystin, L. Michaelis: Oxydations-Reduktions-Potentiale. Verlag Springer 1929.

neuen Zugabe des Oxydationsmittels und kann vielleicht durch ein instabiles Zwischenprodukt von enormer Reduktionskraft erklärt werden. Der Endpunkt der Titration wird auch hier durch einen guten Potentialsprung angezeigt, der aber auch nicht an der stöchiometrisch richtigen Stelle auftritt. Je nach der Geschwindigkeit der Titration und der Grösse der zugegebenen Mengen Oxydationsmittel kommt er zu früh oder zu spät. So wurde beispielsweise gefunden: 1,87, 2,01, 2,13 Äquivalente Sauerstoff pro Molekel Vitamin.

Einfache gepufferte Vitaminlösungen (0,0035-molar) erteilen blankem Platin in absolut sauerstofffreier Stickstoffatmosphäre ein recht gut reproduzierbares Potential (von dem aus übrigens die oben besprochenen Titrationskurven den Ausgang nehmen). Die Einstellung erfordert in saurer Lösung ca. drei Stunden, in alkalischen Lösungen dagegen wesentlich längere Zeit. Es wurden gegenüber einer gesättigten Calomelektrode (welche auf Zimmertemperatur gehalten wurde) bei 40° C die folgenden Potentiale gemessen:

P _H	1,2	3,1	5,1	7,0	9,2
1. Messung . .	+ 0,105	+ 0,020	- 0,141	- 0,238	- 0,313
2. Messung . .	+ 0,104	+ 0,014	- 0,142	- 0,226	- 0,298
bei 60°	+ 0,08	- 0,06	—	—	- 0,38
bei 97°	- 0,18	—	—	- 0,42	—

Wir haben noch einige Messungen bei 60° und beim Siedepunkt der Lösung ausgeführt und in die Tabelle aufgenommen. Diese Messungsdaten sind wesentlich unsicherer als diejenigen, welche für 40° gelten. Immerhin zeigen sie den ausserordentlich grossen Temperaturkoeffizienten dieses Potentials.

Es wurde gleichzeitig auch das Potential einer Quecksilber-elektrode verfolgt¹⁾. Diese Potentiale konnten aber nicht reproduziert werden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Bei der Messung des Reduktionspotentials des Cysteins erwies sich die Quecksilberelektrode als besonders günstig. *Michaelis J. Biol. Chem.* **79**, 689 (1928); **81**, 29 (1929).

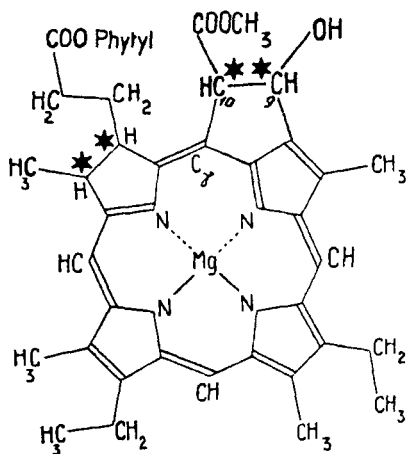
Die optische Aktivität des Chlorophylls.

4. Mitteilung über Chlorophyll¹⁾

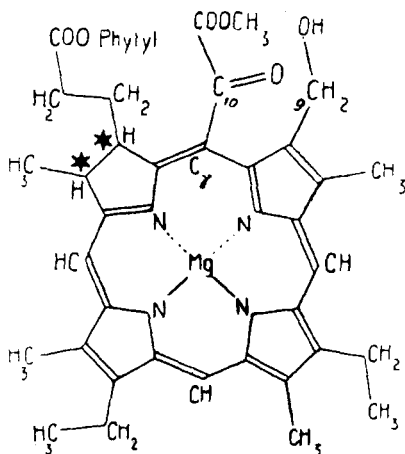
von Arthur Stoll und Erwin Wiedemann.

(15. II. 33.)

In vorangegangenen Mitteilungen²⁾ haben wir Konstitutionsformeln für Chlorophyll a und Chlorophyll b angegeben und durch zahlreiche Argumente belegt. In diesen Formulierungen, wie übrigens auch in den Chlorophyllformeln anderer Autoren³⁾ sind asymmetrische Kohlenstoffatome angenommen worden. Während jedoch die letzten Formeln von *H. Fischer* und *J. B. Conant* bei beiden Komponenten Asymmetrie am Kohlenstoffatom C₁₀ und teilweise auch an C_γ zeigen, enthält nach unserer Auffassung nur Chlorophyll a Asymmetriezentren an C₉ und C₁₀ im isocyclischen Seitenring. Ausserdem bedingt aber unsere Annahme der gegenüber den Porphyrinen um 2 Wasserstoffatome reicheren Formulierung sowohl bei Chlorophyll a, wie bei Chlorophyll b, zwei weitere asymmetrische Kohlenstoffatome im Porphinkern. Sie sind in beiden Formeln willkürlich am selben Pyrrolkern angenommen und könnten in andern, in Bezug auf den Ort der „fliessenden“ Doppelbindungen tautomeren Formen⁴⁾ auch anderswo geschrieben werden. Wir haben in unseren Konstitutionsformeln, die wir im folgenden wiederholen, die asymmetrischen C-Atome mit Sternchen (*) bezeichnet.



CHLOROPHYLL a.



CHLOROPHYLL b.

¹⁾ 3. Mitteilung: *Helv.* **16**, 183 (1933).

²⁾ *Naturwiss.* **20**, 628 (1932) und *Helv.* **16**, 183 (1933), ferner *Helv.* **15**, 1128 und 1280 (1932), sowie *Naturwiss.* **20**, 706, 791, 889 (1932).

³⁾ Siehe z. B. *J. B. Conant, Dietz, Bailey und Kamerling, Am. Soc.* **53**, 2382 (1931), *H. Fischer, Süss und Klebs, A.* **490**, 39 (1931) und *J. B. Conant, Dietz und Werner, Am. Soc.* **53**, 4436 (1931), *H. Fischer, Broich, Breitner und Nüssler, A.* **498**, 237 (1932).

⁴⁾ *A. Stoll und E. Wiedemann, Naturwiss.* **20**, 791 (1932).

Die optische Aktivität unversehrten Chlorophylls und seiner schonend erzeugten Abkömmlinge war also vorauszusehen, da die natürliche Zelle erfahrungsgemäss die optisch aktiven Formen bildet, wenn durch die Anwesenheit asymmetrischer C-Atome die Möglichkeit dafür besteht. Über die Beobachtung einer Drehung polarisierten Lichtes durch Chlorophyllsubstanzen ist bisher wenig und nur Negatives bekannt geworden¹⁾. Die Vermeidung der Racemisierung bei der Darstellung der Stoffe war freilich Voraussetzung für die Erhaltung optischer Aktivität. Ihre Beobachtung bereitete indessen wegen der ausgeprägten Farbstoffnatur dieser Substanzen experimentelle Schwierigkeiten. Wir haben diese soweit überwunden, dass wir die optische Aktivität von Chlorophyllen und Phäophorbiden einwandfrei beobachten und ungefähr messen konnten.

Wir bedienten uns reiner Präparate bekannten Alters und einer besonderen Apparatur; die in der Abbildung 1, S. 311 schematisch wiedergegeben ist. Die Beleuchtungseinrichtung eines grossen Halbschattenpolarimeters von *Schmidt* und *Haensch*, Berlin, wurde nach Entfernung des kleinen reflektierenden Prismas am Monochromator durch eine starke Lichtquelle unter Zwischenschaltung eines Kondensorsystems und einer Kühlkuvette ersetzt.

Trotz der recht scharf begrenzten, schönen Bandenspektren der Chlorophylle und Phäophorbide sind Lösungen derselben mit mehr als 0,05% Gehalt in einer 10 cm-Schicht auch für intensives Licht von $\lambda \leq 400\text{--}720\text{ m}\mu$ fast undurchdringlich. Lösungen dieser Konzentration lassen in unserer Versuchsanordnung nur im äussersten Rot bei $\lambda = 720\text{ m}\mu$ hinreichend Licht durch. Strahlen dieser Wellenlänge wurden mittels des Monochromators ausgesiebt und so eine Bildhelligkeit im Polarimeter erreicht, dass ein geübtes Auge eine sehr schwache Drehung polarisierten Lichtes noch gut beobachten konnte. Zur objektiven Sicherstellung der Ablesungen wurde die Apparatur noch durch eine Kamera mit stufenweise verschiebbarer Kassette ergänzt, womit bis zu sieben Polarimeter-Bildstreifen unter einander aufgenommen werden konnten. Bereits die Aufnahmen mit $0,05^\circ$ Winkelabstand der aufeinanderfolgenden Teilbilder lassen bei näherer Betrachtung $0,01^\circ$ schätzen und erreichten damit fast die visuelle Ablesegenauigkeit; drei von ihnen sind in Tafel I wiedergegeben. Als für die Wellenlänge von $720\text{ m}\mu$ gut empfindliches Negativmaterial wurde die neue Infrarot-Platte der „Agfa“, Berlin, benutzt²⁾.

Aus unseren visuellen und photographischen Ablesungen, die in der Tabelle S. 313 zusammengestellt sind, ergibt sich eindeutig, dass

¹⁾ Vgl. z. B. *H. Fischer, Süss und Klebs*, A. **490**, 55 (1931) und *H. Fischer und Siebel*, A. **499**, 94 (1932).

²⁾ Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Priv.-Doz. Dr. *Bürki*, Physikal.-Chem. Anstalt der Universität Basel, für die bereitwillige Überlassung dieses Aufnahmematerials.

frische Lösungen von unversehrten Chlorophyll- und Phäophorbidpräparaten die Ebene des polarisierten Lichts nach links drehen. Die Anwesenheit eines oder mehrerer asymmetrischer C-Atome in Chlorophyll a und Chlorophyll b ist damit sichergestellt.

Es war zu berücksichtigen, dass natürliches, d. h. undestilliertes Phytol optisch aktiv ist¹⁾. Die optische Aktivität natürlichen Chlorophylls konnte daher von Phytol herrühren; wir haben sie indessen auch bei sorgfältig und frisch bereiteten phytol- und magnesiumfreien Abkömmlingen, den Phäophorbiden a und b, und gerade da besonders deutlich, feststellen können.

$[\alpha]_{720}^{25^\circ}$ unserer Präparate lag zwischen ca. -130° bei den magnesiumfreien Methyl- und Phytyl-phäophorbiden und über -300° bei den Phäophorbiden a und b, bei den Chlorophyllen a und b um -260° . Da die Genauigkeit der Ablesungen auf $\pm 0,01^\circ$ beschränkt ist, so beträgt bei der grossen Verdünnung der Lösungen (1/2500 bis 1/2000) die Fehlergrenze ± 20 bis 25° für $[\alpha]_{720}^{25^\circ}$; unsere Drehwerte waren aber in allen Fällen ein Vielfaches dieser Messbreite, wenn die Präparate möglichst intakt zur Beobachtung kamen.

Die Racemisierung tritt allerdings spielend leicht ein, denn es zeigte sich, dass der Drehwert schon bei mehrtägigem Stehen der Lösungen im Dunkeln, unter Luftabschluss auf den Nullwert herabsank (Messungen 1a, 2a, 9a und 10a der Tabelle). Mehrere Jahre alte, aber sehr schön krystallisierte Methylphäophorbide a und b besaßen auch schon in frisch bereiteter Lösung keine optische Aktivität mehr (Messungen 5 und 6 der Tabelle). Auch die vollständig racemisierten Präparate zeigten fast durchwegs noch eine tadellose Phasenprobe, sodass in der optischen Aktivität der Chlorophylle und ihrer nächsten phase-positiven Abkömmlinge ein Merkmal der Unversehrtheit vorliegt, das die bisher empfindlichsten Eigenschaften des Chlorophylls, die Phasenprobe, und die so labile Bindung des Magnesiums, an Labilität noch weit übertrifft.

Doch auch das feine Merkmal der optischen Aktivität bleibt dem Chlorophyll bei dem gewaltigen Energieumsatz während des Assimilationsvorganges durch eine erstaunlich wirkungsvolle Schutzvorrichtung im Blatt erhalten. Darauf wäre bei künftigen Assimilationsversuchen mit Chlorophyll ausserhalb der lebenden Zelle als bisher feinstes Kriterium zu achten.

Nach unseren Formulierungen tragen alle asymmetrischen C-Atome der Chlorophylle Wasserstoff, der gemäss der so leicht eintretenden Racemisierung sehr beweglich sein muss. Diese neue Beobachtung beweglicher Wasserstoffatome steht im Einklang

¹⁾ R. Willstätter und Hocheder, A. **354**, 248 (1907); ferner R. Willstätter, Mayer und Hüni, A. **378**, 84 (1911).

mit unserer Annahme¹⁾, dass das Chlorophyll im Assimilationsvorgang als Wasserstoffüberträger wirkt.

Das feine Kriterium der optischen Aktivität der Chlorophylle und seiner phase-positiven Abkömmlinge wird aber auch als Wegleitung dienen bei der präparativen Bearbeitung, besonders der Herstellung dieser Stoffe. Es ist wohl möglich, dass man dann zu Präparaten gelangt, deren optische Aktivität die von uns gemessenen Werte quantitativ noch übertrifft. Auch eine in Angriff genommene Spaltung racemisierter Präparate dürfte, wenn sie gelingt, darüber Aufschluss geben. Eine verfeinerte Polarisationsmethode wird genauere Werte liefern als wir sie ermitteln konnten. Indessen ergeben unsere bisherigen Versuche einwandfrei: Intakte Chlorophyll- und Phäophorbidpräparate sind optisch aktiv, und zwar linksdrehend.

Experimenteller Teil.

Vorversuche: Es wurden Lösungen verschiedener Chlorophyllpräparate absteigender Konzentration (1%, 0,5%, 0,25%, 0,125% usw.) im 1 dm-Rohr zunächst auf ihre Lichtdurchlässigkeit geprüft. Hierbei zeigte sich, dass etwa 0,05-proz. Lösungen, die in der Durchsicht gegen eine helle Lichtquelle tiefrot gefärbt erscheinen, Licht aller sichtbaren Wellenlängen bis auf etwa $715\text{ m}\mu$ herauf fast völlig absorbieren. Die Lichthelligkeit erschien uns bei $720\text{ m}\mu$ immerhin so stark, dass wir eine solche Lösung im grossen Halbschatten-Polarimeter von *Schmidt* und *Haensch* bei Einstellung des Monochromators auf diese Wellenlänge prüften. Hierbei erwies sich jedoch die 50 Watt-Niedervoltlampe dieses Apparates als zu arm an der erforderlichen Strahlung, so dass sie durch eine stärkere Lichtquelle ersetzt werden musste.

Das kleine reflektierende Prisma vor dem Spalt des Monochromators wurde entfernt und die bisherige Lichtquelle durch eine Gleichstrombogenlampe in Verbindung mit einem dreiteiligen Kondensorsystem von 15 cm Durchmesser und einer Kühlkuvette auf optischer Bank ersetzt, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist. Wurde dann bei einer Belastung der Bogenlampe mit 6 Amp. das Bild des Kraters der positiven Kohle sorgfältig auf den Spalt des Monochromators zentriert, so war die Helligkeit des Bildfeldes im Polarimeter auch bei Einstellung des Monochromators auf $720\text{ m}\mu$ und gekreuzten Nicols noch genügend.

Mit dieser Apparatur gelang es, Lösungen unserer verschiedenen Präparate auf ihr Drehvermögen hin zu untersuchen. Allerdings musste infolge der nicht unbeträchtlichen Absorption der Chlorophylle und Phäophorbide auch im äussersten Rot die Konzentration

¹⁾ Naturwiss. 20, 791, 955 (1932).

der Lösungen bei 1 dm Schichtlänge gering sein; es wurden im allgemeinen Lösungen von etwa 0,05% Substanzgehalt gemessen.

Die Verwendung weissen Lichts zur Erhöhung der Bildhelligkeit wäre ganz unzweckmässig, da infolge der fast quantitativen Absorption der Strahlen des sichtbaren Spektrums durch die Chlorophylllösungen diese vorzeitig zerstört werden, ohne dass das Bild an Helligkeit gewinnen würde.

Bereitung der Lösungen:
Sämtliche Substanzen waren genau wie zur Analyse¹⁾ vorbereitet worden, jedoch wurden hygroskopische Substanzen lufttrocken gelöst; ihr Wassergehalt ist angegeben. Als Lösungsmittel dienten reines Aceton und absoluter Methylalkohol, wobei die abgewogenen Substanzmengen zuerst in der Kälte in Zusätzen von 10% Aceton oder 5% Pyridin puriss. „Kahlbaum“, gelöst wurden. Die so aus etwa 50 mg Substanz und 100 cm³ Lösungsmittel bei 25° erhaltenen tief gefärbten, 0,05-proz. Lösungen wurden möglichst sofort im 1 dm-Rohr gemessen. Nachmessungen nach mehreren Tagen ergaben, auch wenn die Lösungen unter Licht- und Luftausschluss gehalten waren, Abnahmen der optischen Aktivität bis auf 0,00°. Die Racemisierung tritt also spielend leicht ein.

Besondere Vorsichtsmassnahmen: Da bei den Versuchen nur sehr kleine Ablenkungswinkel zu erwarten waren und in der Tat auch beobachtet worden sind, mussten diese mit grosser Schärfe und unter Aus-

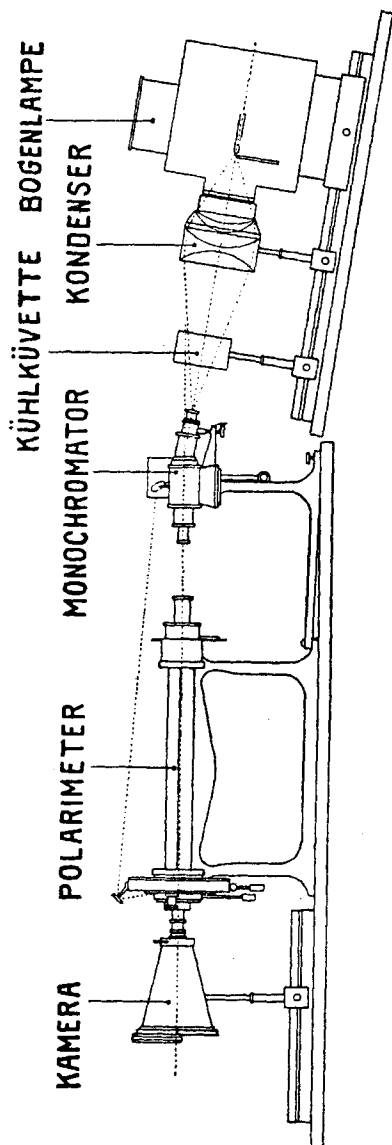


Fig. 1.

¹⁾ Vgl. Helv. 16, 183 (1933).

schluss möglichst auch kleiner oder sich kompensierender Fehler gemessen werden.

Nach Aufstellung der Apparatur wurde der Nullpunkt des Instruments auf das sorgfältigste eingestellt und vor und nach jeder Messung nochmals kontrolliert. Verschiebungen des Nullpunkts sind in der ganzen Versuchsreihe nicht beobachtet worden. Die verwendeten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische wurden immer wieder auf etwa vorhandenes Drehvermögen hin untersucht. Es konnte jedoch keine, auch noch so kleine Drehung des polarisierten Lichtes beobachtet werden, die Blindwerte waren stets exakt $0,00^{\circ}$. Um Fehler durch Spannungen der Deckgläschen der Polarisationsröhren auszuschliessen, wurden sämtliche Messungen nach Umwenden des Polarisationsrohrs um 180° wiederholt und einwandfrei befunden.

Die Messungen sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Photographische Aufnahme der Drehung verschiedener Chlorophyllösungen: Zur eindeutigen Sicherstellung der in der Tabelle angegebenen, visuell bestimmten Drehwerte sollte das Polarimeterbild photographisch aufgenommen werden. Es wurde deshalb die bisher besprochene Apparatur noch durch die in Fig. 1 ebenfalls gezeichnete Kamera mit stufenweise verschiebbarem Kassettenthalter ergänzt; er erlaubte bis zu sieben Teilbildstreifen untereinander aufzunehmen. Nach einigen Vorversuchen fanden wir in der „Agfa“-Infrarotplatte das für unsere Zwecke geeignete Negativmaterial von hoher Empfindlichkeit im Wellenbereich von etwa $720\text{ m}\mu$, wovon uns eine Packung mit der Emulsionsnummer N 1043 zur Verfügung stand. Die Gradation dieser Platte erlaubte ferner, Differenzen von $0,05^{\circ}$ in der Stellung des Analysators zwischen zwei Teilbildern sehr deutlich wiederzugeben. Die Belichtungszeiten betrugen bei den Kontrollaufnahmen 2 Min. pro Teilbild, und unter Zwischenschaltung der Lösungen 5 Min. pro Teilbild. Die Platten wurden sogleich nach der Aufnahme 5 Min. lang in vollständiger Dunkelheit mit Metolhydrochinon-entwickler üblicher Zusammensetzung und Konzentration entwickelt und nach anschliessender kurzer Behandlung mit 5-proz. Essigsäure in saurem Schnellfixierbade fixiert. Tafel I gibt einige dieser Aufnahmen wider, aus denen die negative Drehung von Chlorophyll a, Phäophorbid a und Phäophorbid b deutlich ersichtlich ist.

In allen Aufnahmen ist das in der Mitte befindliche Teilbild bei Einstellung auf $0,00^{\circ}$ aufgenommen. Dieses ist deshalb bei den beiden Testaufnahmen in seinen drei Teilen von genau gleicher Helligkeit. Sind, wie bei den übrigen Aufnahmen, Chlorophyllösungen vorgeschaltet, so verschiebt das Drehvermögen des Blattfarbstoffes die Stellen gleicher Teilbildhelligkeiten in den Bereich negativer

Tafel I.

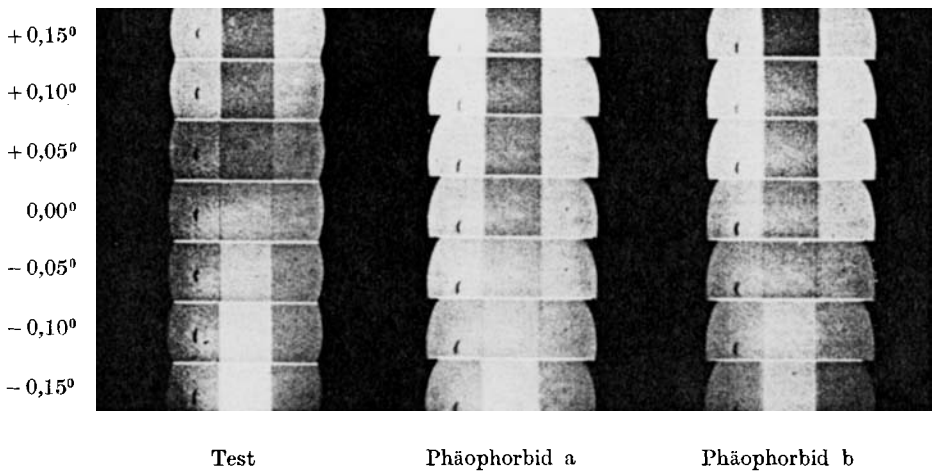
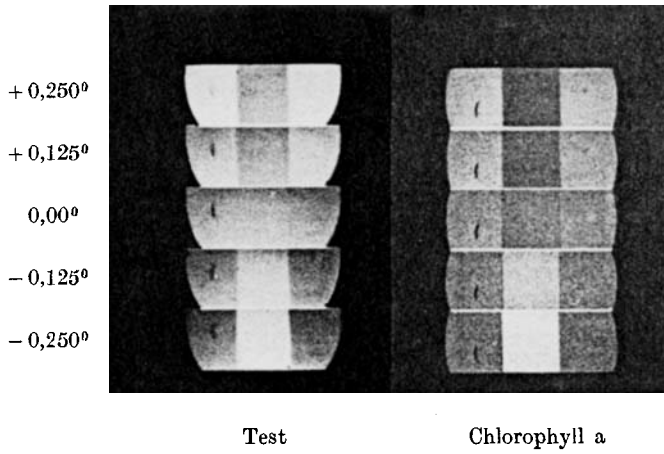


Tabelle.

Drehwerte bei 25°, 1 dm-Rohr, für Licht von 720 mμ.

Nr.	Substanz	Bemerkungen	mg Subst. in 100 cm ³	Lösungs- mittel ¹⁾	Winkel- Ableseung	[α] ₇₂₀ ^{25°}
		Leerversuch			0,00°	0°
		Lösungsmittel allein		I	0,00°	0°
		Lösungsmittel allein		II	0,00°	0°
		Lösungsmittel allein		III	0,00°	0°
1	Chlorophyll a (+ 1 H ₂ O)	3 Monate altes Präparat, Lösung frisch bereitet	38,2	I	359,90°	- 262°
1a	Chlorophyll a (+ 1 H ₂ O)	Dieselbe Lösung nach achttägigem Stehen, Phase sehr gut	38,2	I	0,00°	0°
2	Chlorophyll b (+ 1 H ₂ O)	3 Monate altes Präparat, Lösung frisch bereitet	37,5	II	359,90°	- 267°
2a	Chlorophyll b (+ 1 H ₂ O)	Dieselbe Lösung nach achttägigem Stehen. Phase schwach	37,5	II	0,00°	0°
3	Phäophytin a (+ ½ H ₂ O)	6 Monate altes Präparat	39,6	III	359,95°	- 126°
4	Phäophytin b	6 Monate altes Präparat	37,6	III	359,95°	- 133°
5	Methylphäophorbid a	Mehrere Jahre altes, schönes Prä- parat, Phasenprobe positiv und sehr gut	38,4	III	0,00°	0°
6	Methylphäophorbid b	do.	38,5	III	0,00°	0°
7	Methylphäophorbid a	3 Monate altes Präparat	38,1	III	359,95°	- 131°
8	Methylphäophorbid b	3 Monate altes Präparat	38,1	III	359,93°	- 184°
9	Phäophorbid a (+ ½ H ₂ O)	3 Monate altes Präparat	38,0	III	359,87°	- 342°
9a	Phäophorbid a (+ ½ H ₂ O)	Dieselbe Lösung nach achttägigem Stehen, Phase sehr gut	38,0	III	0,00°	0°
10	Phäophorbid b	3 Monate altes Präparat	38,0	III	359,88°	- 316°
10a	Phäophorbid b	Dieselbe Lösung nach achttägigem Stehen, Phase sehr gut	38,0	III	0,00°	0°
11	Chlorophyll a (+ 1 H ₂ O)	Photographierter Leerversuch Präparat Nr. 1, photographische Aufnahme, 24 Std. in Lösung	45,8	I	359,94°	- 132°
		Photographierter Leerversuch			0,00°	0°
12	Phäophorbid a (+ ½ H ₂ O)	6 Monate altes Präparat, photo- graphische Aufnahme	47,9	III	359,92°	- 167°
12a	Phäophorbid a (+ ½ H ₂ O)	Dieselbe Lösung nach 24-stündi- gem Stehen, visuell gemessen, Phase sehr gut	47,9	III	359,92°	- 167°
13	Phäophorbid b	4 Monate altes Präparat, photo- graphische Aufnahme	48,1	III	359,93°	- 146°

¹⁾ Lösungsmittel I = Aceton puriss.

„ II = 90 Vol.-% Methylalkohol abs. + 10 Vol.-% Aceton puriss.

„ III = 95 Vol.-% Methylalkohol abs. + 5 Vol.-% Pyridin puriss. „Kahlbaum“.

Winkelgrade. Bei den Aufnahmen der beiden Phäophorbide wurde pro Teilbild der Analysator um $0,05^\circ$ gedreht. Der auf diese Weise reproduzierte Helligkeitsunterschied der Teilbildfelder erlaubt Hundertstelgrade durch Intrapolation zu schätzen und dadurch die visuelle Genauigkeit annähernd und objektiv zu erreichen. Bei Phäophorbid a würde beispielsweise ein zwischen $-0,05^\circ$ und $-0,10^\circ$ stehendes Teilbild gleiche Helligkeiten zeigen. Da der Helligkeitsunterschied der Teilbilder bei $-0,10^\circ$ kleiner ist, als bei $-0,05^\circ$, muss der Drehwinkel grösser als $-0,075^\circ$ sein; er ist in der Tabelle zu $-0,08^\circ$ angenommen worden. Auf genau gleiche Weise ergibt sich für die Aufnahme von Phäophorbid b der in der Tabelle angeführte Wert von $-0,07^\circ$.

Basel, Wissenschaftliches Laboratorium der Chemischen Fabrik
vormals Sandoz.

Polyterpene und Polyterpenoide LXXXI¹⁾.

Synthese des 1,2,5,6-Tetramethyl-naphtalins und einiger analoger Kohlenwasserstoffe. Ein Beitrag zur Kenntnis des Kohlenstoffgerüsts der Triterpene

von L. Ruzicka, L. Ehmann und E. Mörgeli.

(16. II. 33.)

In einigen Abhandlungen²⁾ haben wir gezeigt, dass beim Erhitzen von verschiedenen Triterpenen und Triterpenoiden mit Selen auf etwa $340\text{--}350^\circ$ neben höhermolekularen aromatischen Kohlenwasserstoffen, ferner dem 1,2,3,4-Tetramethyl-benzol (II) und dem Oxy-sapotalin, ein Gemisch von mehrfach methylierten Naphtalin-kohlenwasserstoffen gebildet wird, worunter bisher das Sapotalin (1,2,7-Trimethyl-naphtalin) (IV) und das 2,7-Dimethyl-naphtalin (III) aufgeklärt sind. Über die Konstitution des dritten, in reinem Zustande isolierten Naphtalin-kohlenwasserstoffs $C_{14}H_{16}$, der also vier Kohlenstoffatome in den Seitenketten aufweist, war bisher noch nichts bekannt. Der hohe Schmelzpunkt desselben (116°), der höher liegt als bei den bekannten methylierten Naphtalin-kohlenwasserstoffen, veranlasste uns zur Annahme, dass hier ein Tetramethylnaphtalin von sehr symmetrischem Bau vorliege, und wir hatten schon vor einem Jahr³⁾, bei der Aufstellung unseres vorläufigen als Arbeitshypothese aufzufassenden Kohlenstoffgerüsts der Triterpene (I), für das $C_{14}H_{16}$ die Formel des 1,2,5,6-Tetramethyl-

¹⁾ LXXX. Mitt. Helv. **16**, 268 (1933).

²⁾ Vgl. besonders Helv. **15**, 431 und 1496 (1932).

³⁾ Siehe Formel XII in Helv. **15**, 441 (1932).

Winkelgrade. Bei den Aufnahmen der beiden Phäophorbide wurde pro Teilbild der Analysator um $0,05^\circ$ gedreht. Der auf diese Weise reproduzierte Helligkeitsunterschied der Teilbildfelder erlaubt Hundertstelgrade durch Intrapolation zu schätzen und dadurch die visuelle Genauigkeit annähernd und objektiv zu erreichen. Bei Phäophorbid a würde beispielsweise ein zwischen $-0,05^\circ$ und $-0,10^\circ$ stehendes Teilbild gleiche Helligkeiten zeigen. Da der Helligkeitsunterschied der Teilbilder bei $-0,10^\circ$ kleiner ist, als bei $-0,05^\circ$, muss der Drehwinkel grösser als $-0,075^\circ$ sein; er ist in der Tabelle zu $-0,08^\circ$ angenommen worden. Auf genau gleiche Weise ergibt sich für die Aufnahme von Phäophorbid b der in der Tabelle angeführte Wert von $-0,07^\circ$.

Basel, Wissenschaftliches Laboratorium der Chemischen Fabrik
vormals Sandoz.

Polyterpene und Polyterpenoide LXXXI¹⁾.

Synthese des 1,2,5,6-Tetramethyl-naphtalins und einiger analoger Kohlenwasserstoffe. Ein Beitrag zur Kenntnis des Kohlenstoffgerüsts der Triterpene

von L. Ruzicka, L. Ehmann und E. Mörgeli.

(16. II. 33.)

In einigen Abhandlungen²⁾ haben wir gezeigt, dass beim Erhitzen von verschiedenen Triterpenen und Triterpenoiden mit Selen auf etwa $340\text{--}350^\circ$ neben höhermolekularen aromatischen Kohlenwasserstoffen, ferner dem 1,2,3,4-Tetramethyl-benzol (II) und dem Oxy-sapotalin, ein Gemisch von mehrfach methylierten Naphtalin-kohlenwasserstoffen gebildet wird, worunter bisher das Sapotalin (1,2,7-Trimethyl-naphtalin) (IV) und das 2,7-Dimethyl-naphtalin (III) aufgeklärt sind. Über die Konstitution des dritten, in reinem Zustande isolierten Naphtalin-kohlenwasserstoffs $C_{14}H_{16}$, der also vier Kohlenstoffatome in den Seitenketten aufweist, war bisher noch nichts bekannt. Der hohe Schmelzpunkt desselben (116°), der höher liegt als bei den bekannten methylierten Naphtalin-kohlenwasserstoffen, veranlasste uns zur Annahme, dass hier ein Tetramethylnaphtalin von sehr symmetrischem Bau vorliege, und wir hatten schon vor einem Jahr³⁾, bei der Aufstellung unseres vorläufigen als Arbeitshypothese aufzufassenden Kohlenstoffgerüsts der Triterpene (I), für das $C_{14}H_{16}$ die Formel des 1,2,5,6-Tetramethyl-

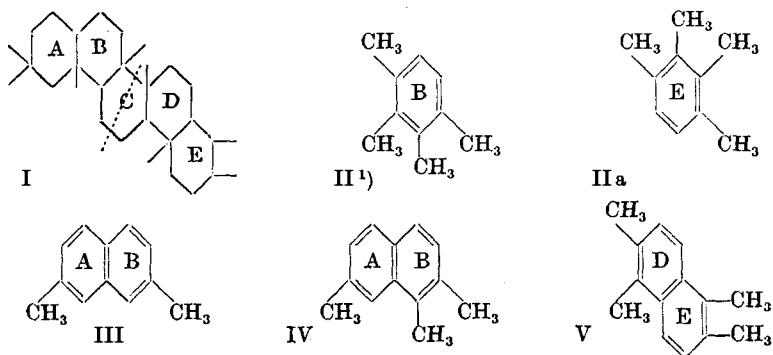
¹⁾ LXXX. Mitt. Helv. **16**, 268 (1933).

²⁾ Vgl. besonders Helv. **15**, 431 und 1496 (1932).

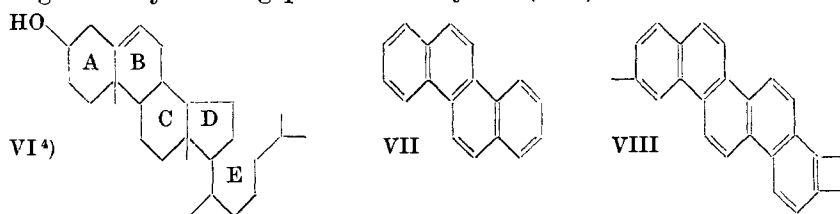
³⁾ Siehe Formel XII in Helv. **15**, 441 (1932).

naphtalins (V) angenommen. Es wurde jetzt eine Synthese dieses Kohlenwasserstoffs ausgeführt und er erwies sich in der Tat sowohl nach seinem Schmelzpunkt, wie auch dem Schmelzpunkt des Pikrats, des Styphnats und des Trinitrobenzolats als identisch mit dem bei der Dehydrierung der Triterpene erhaltenen $C_{14}H_{16}$.

Dieser Befund ist für die Erforschung des Kohlenstoffgerüsts der Triterpene von besonderer Bedeutung. Wir hatten für dasselbe einen hydrierten Picenring in Vorschlag gebracht, geleitet einmal durch gewisse Analogien mit dem Bau des Tetracyclo-squalens



und dessen Verhalten bei der Dehydrierung mit Selen und weiter durch die Überlegung, dass der Picenring bei den pentacyclischen Triterpenen die logische Fortsetzung des Phenanthrenringes in der Diterpenreihe wäre. Einige Monate später nahm die Chemie der Sterine und Gallensäuren eine neue Wendung, die schliesslich zur Formel VI für das Cholesterin führte, die bis auf einige unwesentliche Unsicherheiten²⁾ mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit richtig ist. Denkt man sich beim Cholesterin die lange Seitenkette zu einem fünften Ring (E) geschlossen, so bestünde vollständige Analogie mit dem Ringsystem unseres Triterpengerüsts I bis auf den Fünfring D beim Cholesterin und den Gallensäuren. Da *Diels* und *Karstens*³⁾ bei der Dehydrierung der Cholsäure mit Selen als einziges Dehydrierungsprodukt Chrysen (VII) beschrieben hatten,



¹⁾ Wir haben bei den Formeln II—V die Ringe des Triterpengerüsts, aus denen sich diese Kohlenwasserstoffe bilden können, durch die entsprechenden Buchstaben A—E gekennzeichnet.

²⁾ Vgl. dazu *Helv.* **16**, 216 (1933).

³⁾ *A.* **478**, 135 (1930).

⁴⁾ Um die Analogie mit I hervorzuheben, schreiben wir die Cholesterinformel hier umgekehrt, als es gewöhnlich üblich ist.

wobei also ein Übergang des Fünfringes D des Gallensäuregerüsts (analog VI) in einen Sechsring hätte stattfinden müssen, und da diese Möglichkeit eine gewisse Unsicherheit in unseren oben geschilderten Arbeitsgang zur Aufklärung des Kohlenstoffgerüsts der Triterpene gebracht hätte, haben wir uns zu einer Nacharbeitung der *Diels-Karstens'schen* Dehydrierung der Cholsäure entschlossen, die, wie wir vor kurzem berichteten, kein Chrysen, sondern vier andere aromatische Kohlenwasserstoffe ergab, welche wahrscheinlich je einen Fünfring enthalten und, soweit sich vorläufig übersehen lässt, mit dem Kohlenstoffgerüst VI (bzw. dem analogen der Gallensäuren) nicht in Widerspruch stehen¹⁾. Wir konnten somit wieder mehr Vertrauen in die „normale“ Entstehung unseres bei den Triterpenen beobachteten Dehydrierungsproduktes $C_{25}H_{20}$ vom Schmelzpunkt etwa 305° gewinnen, das wir als ein Trimethyl-picen (z. B. Formel VIII, ausgehend von I) bezeichneten.

Die Formel V unseres Tetramethyl-naphtalins könnte als eine Bestätigung der Formel VIII aufgefasst werden, wenn es sicher wäre, dass die Bildung von IV und V tatsächlich, wie es der oben im Gerüst I gezogenen punktierten Linie entspricht, durch Halbierung der Triterpenmolekel vor sich geht. Man kann aber die 8 Methylgruppen am hydrierten Picenring, unter Beibehaltung der Zusammensetzung des ganzen Gerüsts aus Isoprenresten, auf verschiedene andere Arten verteilen, die allerdings nur in unwesentlichen Einzelheiten von der Anordnung in der Formel I abweichen und die eine Entstehung des 1, 2, 5, 6-Tetramethyl-naphtalins aus anderen als zwei endständigen Ringen zur Folge hätten. Darüber wird in erster Linie die Aufklärung der Konstitution des $C_{25}H_{20}$, mit der wir eben beschäftigt sind, Aufschluss geben, ebenso auch die der „Dinaphtylkohlenwasserstoffe“ $C_{25}H_{24}$ bzw. $C_{27}H_{28}$, welche wir bei verschiedenen Dehydrierungen beobachtet hatten. Es wird dabei besonders zu prüfen sein, ob in diesen höheren Kohlenwasserstoffen nicht dennoch, wie bei den Dehydrierungsprodukten des Cholesterins und der Cholsäure, ein Fünfring anwesend ist.

Bemerkungen zur Synthese verschiedener mehrfach alkylierter Naphtalin-kohlenwasserstoffe.

Ausser dem 1,2,5,6-Tetramethyl-naphtalin haben wir noch einige ähnlich gebaute Isomere, das 1,2,5,7-, das 1,2,5,8-, das 1,2,6,8- und das 1,2,4,8-Tetramethyl-naphtalin (Formeln XXIX, XXIII, XVIII, XXXI) synthetisch hergestellt. Ferner ist hier auch noch die Synthese des 1-Äthyl-2,7-dimethyl-naphtalins (XXXIV) und des 1-Äthyl-2,5-dimethyl-naphtalins (XXXVI) beschrieben. Der

¹⁾ Helv. 16, 216 (1933).

Kohlenwasserstoff XXXIV wurde hergestellt, da dessen Bildung aus dem Gerüst I als Begleitkörper des Tetramethylnaphtalins nicht ausgeschlossen gewesen wäre. Schliesslich haben wir auch noch zwei Pentamethyl-naphtaline, das 1,2,4,5,8- und das 1,2,4,6,8- (XXXVIII, XL), bereitet, die aus Zwischenprodukten der anderen Synthesen sehr leicht zugänglich waren.

Einer der Gründe der Herstellung dieser verschiedenen, vier oder fünf Kohlenstoffatome in drei bis fünf Seitenkette aufweisenden Kohlenwasserstoffe lag in dem Wunsche, Material zu besitzen, um bei gleich oder doch sehr ähnlich schmelzenden Derivaten verschiedener isomerer oder homologer Alkyl-naphtaline die Mischschmelzpunkte untersuchen zu können. Wir hatten nämlich wiederholt bei einigen Trimethyl-naphtalin-pikraten das Ausbleiben von Depressionen festgestellt¹⁾, während die Styphnate ausnahmslos mit Erniedrigung der Schmelzpunkte beim Mischen gleich oder ähnlich schmelzender Präparate reagierten.

Es schmolzen allerdings nur wenige der jetzt neu hergestellten Derivate so ähnlich, dass man mit denselben Mischschmelzpunkte ausführen konnte. Bei den Pikraten wurde in einzelnen Fällen das Ausbleiben von Depressionen festgestellt²⁾:

1,2,5,7-Tetramethyl (144—144,5°) und 1,2,4,8-Tetramethyl (146,5—147°): 144—145°.
1,2,5-Trimethyl (137,5°) und 1,2,5,8-Tetramethyl (137—138°): 136—137°.

Bei anderen Paaren trat dagegen Depression ein:

1,2,6-Trimethyl (120,5°) und 1-Äthyl-2,7-dimethyl (119°): 98—100°.
1,2,5,8-Tetramethyl (137—138°) und 1,2,6,8-Tetramethyl (133,5—134°): 123—125°.

Bei den zwei untersuchten Styphnaten wurde eine deutliche Depression beobachtet:

1,2,8-Trimethyl (144—144,5°) und 1,2,5,7-Tetramethyl (143,7—144°): 129—130°.

Im Zusammenhang mit diesen und unseren früheren Resultaten möchten wir nochmals darauf hinweisen, dass man mit der Folgerung von Identität bei Pikraten auf Grund von Mischproben sehr vorsichtig sein muss. Wir möchten in dieser Beziehung nur ein Beispiel anführen. Mischt man gleiche Mengen der Pikrate des 1,2,7-Trimethylnaphtalins (Sapotalin) (129°) und des 1,2,5,6-Tetramethylnaphtalins (155°), so liegt der Mischschmelzpunkt bei 131—132°. Auch geringere Beimengungen des letzteren zum Sapotalin-pikrat bedingen eine ganz schwache Erhöhung des Schmelzpunktes, so dass zu hohe Schmelzpunkte des Sapotalin-pikrats nicht ein Zeichen besonderer Reinheit sind.

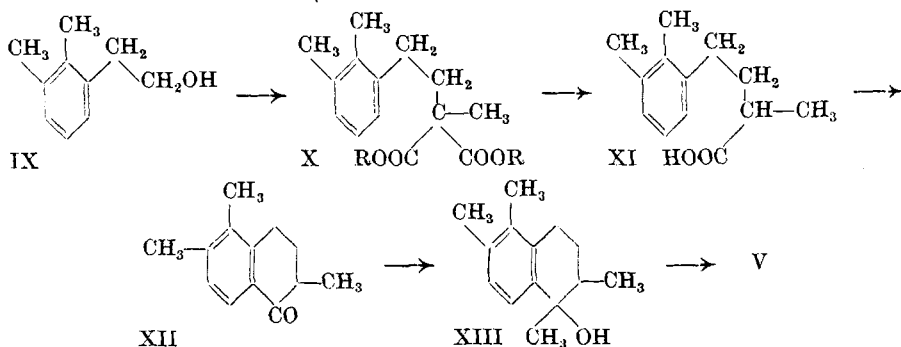
¹⁾ Helv. 15, 141 (1932).

²⁾ Das Mischungsverhältnis war in allen Fällen ungefähr 1 : 1.

Experimenteller Teil.

Synthese des 1,2,5,6-Tetramethyl-naphthalins.

(bearbeitet von E. Mörgeli).



vic.-o-Nitro-xylol, dessen Konstitution durch Überführung in die o-Nitro-phthal-säure sichergestellt ist, wurde nach Crossley und Renouf¹⁾ hergestellt und dann nach Nölting und Forel²⁾ zum vic.-o-Xylidin reduziert. Zur Trennung des vic.-o-Nitro-xylols von der p-Verbindung wurde mit einer sehr wirksamen Fraktionierkolumne destilliert und so schliesslich aus 800 g o-Xylol 360 g des bei 111° (10 mm) siedenden Produkts erhalten. Um geringe Mengen vielleicht noch beigemengten asymm. Xylidins zu entfernen, wurde das Chlorhydrat aus Wasser umkrystallisiert, wobei das Derivat der asymm. Verbindung als sehr leicht löslich in der Mutterlauge bleiben müsste. Es wurden daher 87 g des bei der Reduktion erhaltenen Xylidins vom Sdp. 96° (8 mm) in einem Gemisch von 100 cm³ konz. Salzsäure und 50 cm³ Wasser heiss gelöst und dann unter dauerndem Schütteln, um ein Zusammenbacken zu vermeiden, auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen. Das dabei in schönen Blättchen³⁾ krystallisierende Chlorhydrat wurde nach dem Filtrieren mit etwas Wasser gewaschen und dann mit Lauge behandelt, wobei man 61 g Xylidin regenerierte.

vic.-o-Brom-xylol. Da die Sandmeyer'sche Umwandlung des vic.-o-Xylidins zum vic.-o-Brom-xylol nach den Angaben von v. Auwers⁴⁾, die wir bestätigen können, sehr schlecht geht und sich statt dessen in reichlicher Menge vic.-o-Xylenol bildet, haben wir den Austausch der Diazoniumgruppe gegen Brom nach dem von H. W. Schwechten⁵⁾ angegebenen Verfahren ausgeführt. 13 g des Xylidins wurden in 100 cm³ heissem Wasser emulgiert und 30 cm³ konz. Salzsäure in dünnem Strahl zugegeben. Nach Abkühlen auf 0° und Zufügen von etwas Eis wurde mit 7,5 g Natriumnitrit in 20-proz. Lösung diazotiert. Das Diazoniumsalz wurde sofort unter Rühren in dünnem Strahle zu einer auf 0° gekühlten Lösung gegossen, die durch Versetzen von 60 g Quecksilber-(II)-nitrat mit Kaliumbromidlösung bis zum Verschwinden der Fällung hergestellt war. Der abfiltrierte Niederschlag wurde mit Methylalkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Man erhielt so etwa 50 g des Quecksilber-diazoniumkomplexes, der mit 100 g Kaliumbromid

¹⁾ Soc. 95, 207 (1909).

²⁾ B. 18, 2671 (1885).

³⁾ Das Chlorhydrat der asymm. Verbindung krystallisiert dagegen in Prismen.

⁴⁾ A. 419, 95 (1919).

⁵⁾ B. 65, 1605 (1932).

fein verrieben wurde, wonach man das Gemisch in einem, auf einer Seite mit Steigrohr versehenen, 1 m langen Glasrohr (von etwa 3 cm lichter Weite) durch Erhitzen mit einer Gasflamme zersetzte. Es wurde dabei nie eine heftige Umsetzung beobachtet, sondern die an einem Ende eingeleitete Zersetzung nahm ohne weiteres Erhitzen einen allmählichen Fortgang durch die ganze Schicht. Das gebildete Bromxylol wurde durch Wasserdampfdestillation isoliert. Man erhielt schliesslich 13,5 g vom Sdp. 83° (11 mm).

β -(1,2-Dimethyl-phenyl-3)-äthylalkohol (IX). Zu einer Grignard'schen Lösung, die aus 2,4 g Magnesium (aktiviert durch Erhitzen mit 1 g Jod) und 19 Bromxylol in 70 cm³ Äther bereitete war, wurde unter Kühlung mit Eis-Kochsalz eine vorgekühlte ätherische Lösung von 4,5 cm³ Äthylenoxyd allmählich zugesetzt. Nach 24-stündigem Stehen destillierte man den Äther ab, fügte Eis und Salzsäure zu und schüttelte die ätherische Lösung mit Bisulfitlösung. Die bei etwa 74—76° (0,05 mm) siedende Fraktion bestand nach der Analyse aus dem gesuchten Alkohol, der noch mit etwas Tetramethyl-diphenyl verunreinigt war.

12 g des so erhaltenen Produktes wurden mit 100 g 30-proz. Bromwasserstoff-Eisessig 2 Tage am Wasserbade erhitzt. Das Bromid siedete bei 123—125° (10 mm). Ausbeute 11,5 g.

γ -(1,2-Dimethyl-phenyl-3)- α -methyl-buttersäure (XI). 14 g Methyl-malonester (bereitet durch Kondensation von Propionester und Oxalester) wurden mit 1,8 g gepulvertem Natrium 24 Stunden in Benzol stehen gelassen und dann 3 Tage mit 11,5 g des erhaltenen Bromids gekocht. Bei der Aufarbeitung gewann man 13 g des zwischen 132—140° (0,15 mm) siedenden Kondensationsproduktes (X) als dickflüssiges Öl. Letzteres wurde durch 15-stündiges Kochen mit alkoholischem Kali verseift und das schliesslich in Äther aufgenommene Verseifungsprodukt destilliert. Man erhielt 8 g der bei 130—135° (0,1 mm) siedenden Säure XI, die vollständig erstarrte und bei 63° schmolz, infolge grosser Löslichkeit sich jedoch nicht gut umkrystallisieren liess.

$C_{13}H_{18}O_2$	Ber. C 75,68	H 8,80%
Gef. „	75,47	„ 8,75%

Das durch zweistündiges Erhitzen mit überschüssigem Thionylchlorid auf 70° bereitete Chlorid siedete bei 150—151° (8 mm).

1,2,6-Trimethyl-5-keto-5,6,7,8-tetrahydro-naphtalin (XII). 7,8 g Säurechlorid in Schwefelkohlenstoff gelöst liess man zu 8 g Aluminiumchlorid, die mit Schwefelkohlenstoff bedeckt waren, zutropfen. Es findet sofort heftige Chlorwasserstoffentwicklung statt, die nach $\frac{1}{2}$ Stunde beendet ist. Erhalten wurden 6,2 g Keton XII vom Sdp. 155—160° (10 mm). Das vollständig erstarrende Produkt schmolz nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Methylalkohol bei 54—55°.

$C_{13}H_{16}O$	Ber. C 82,92	H 8,57%
Gef. „	82,87	„ 8,50%

1,2,5,6-Tetramethyl-naphtalin (V). Zu einer *Grignard*-schen Lösung von 10 g Methyljodid werden 6,1 g des Ketons, in Äther gelöst, zugegeben und das Gemisch kurze Zeit gelinde erwärmt. Das erhaltene Umsetzungsprodukt siedete bei 145—150° (10 mm) und erstarrt teilweise. Das Carbinol XIII erlitt dabei wahrscheinlich schon Wasserabspaltung. 5 g des erhaltenen Gemisches wurden mit 10 g Selen 36 Stunden am Rückfluss gekocht. Mit fortschreitender Dehydrierung scheidet sich immer mehr des Naphtalinkohlenwasserstoffs im Kolbenhals in Form schöner Prismen ab. Fast das ganze Umsetzungsprodukt siedete bei 150—155° (12 mm), erstarrte völlig und schmolz bei 113—114°. Zweimaliges Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol erhöhte den Schmelzpunkt auf 116—116,5°, der sich bei weiterem Umlösen nicht mehr änderte. Mit dem bei der genau gleichen Temperatur schmelzenden Tetramethyl-naphtalin (Präparat aus Siarasinolsäure) trat keine Depression des Schmelzpunktes ein.

$C_{14}H_{18}$ Ber. C 91,24 H 8,76%
Gef. „ 91,31 „ 8,74%

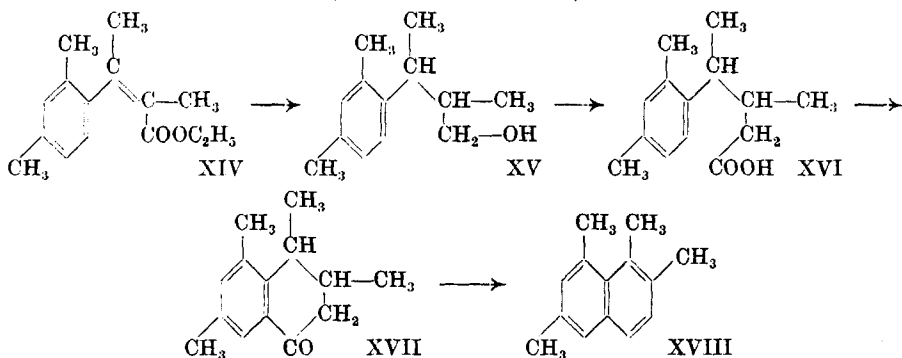
Die Additionsverbindungen wurden in methylalkoholischer Lösung hergestellt und auch aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisiert. Es war schon nach einmaligem Umlösen Konstanz des Schmelzpunktes erreicht. Das in langen gelben Nadeln krystallisierende Trinitro-benzolat schmolz bei 180—180,5° und gab mit dem Vergleichspräparat (aus Betulin¹⁾) keine Schmelzpunktsdepression.

$C_{20}H_{19}O_6N_3$ Ber. C 60,4 H 4,8%
Gef. „ 60,25 „ 4,58%

Das Pikrat schmolz bei 154—154,5°, ebenso das Gemisch mit dem Vergleichspräparat (aus Betulin). Das Styphnat zerfällt beim Umkrystallisieren teilweise, genau wie es beim Produkt aus den Triterpenen beobachtet wurde. Der Schmelzpunkt der rohen Verbindung lag bei etwa 160—161° und der eines ähnlich hergestellten Vergleichspräparates (aus Siarasinolsäure) bei 162°.

Synthese des 1,2,6,8-Tetramethyl-naphtalins.

(bearbeitet von O. Isler).



2,4-Dimethyl-acetophenon wurde nach der Methode von *Reformatzky* mit α -Brom-propionester kondensiert. Man erhielt ein

¹⁾ Vgl. eine spätere Mitteilung.

zwischen 142—160° (12 mm) siedendes Gemisch des ungesättigten Esters XIV und des entsprechenden Oxyesters. Durch mehrstündiges Erwärmen der Ester mit einigen Körnchen Jod auf ca. 130° wurde die Wasserabspaltung vervollständigt. Der ungesättigte Ester XIV sott hierauf scharf zwischen 142—143° (12 mm).

$C_{15}H_{20}O_2$ Ber. C 77,53 H 8,68%
Gef. „ 77,39 „ 8,59%

Die Reduktion dieses Esters nach *Bouveault* lieferte den γ -(2,4-Dimethyl-phenyl-1)- β -methyl-butylalkohol (XV), ein zähflüssiges, farbloses, unangenehm riechendes Öl, das bei 143° (12 mm) destillierte.

$C_{13}H_{20}O$ Ber. C 81,3 H 10,4%
Gef. „ 81,32 „ 10,44%

Durch Erhitzen von XV mit der fünffachen Menge 33-proz. Bromwasserstoff-Eisessig während 20 Stunden auf 100° erhielt man das zwischen 138—148° (12 mm) destillierende Bromid. Dieses wurde in bekannter Weise mit Kaliumcyanid in das Nitril übergeführt, und das rohe Nitril direkt im Autoklaven bei 150° mit alkoholischer Lauge verseift. Die γ -(2,4-Dimethyl-phenyl-1)- β -methyl-valeriansäure (XVI) siedete bei 187—188° (12 mm). Deren Chlorid, Sdp. 158,5—159,5° (15 mm), lieferte beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 1,2,6,8-Tetramethyl-4-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphtalin (XVII), das bei 174—178° (15 mm) destillierte. Das aus dem Keton dargestellte Semicarbazon schmolz unscharf bei 173°. Das Keton wurde mit Natrium und absolutem Alkohol reduziert und das erhaltene Carbinol, Sdp. 168—172° (15 mm), mit Selen dehydriert.

Das 1,2,6,8-Tetramethyl-naphtalin (XVIII) siedet bei 166 bis 168° (15 mm).

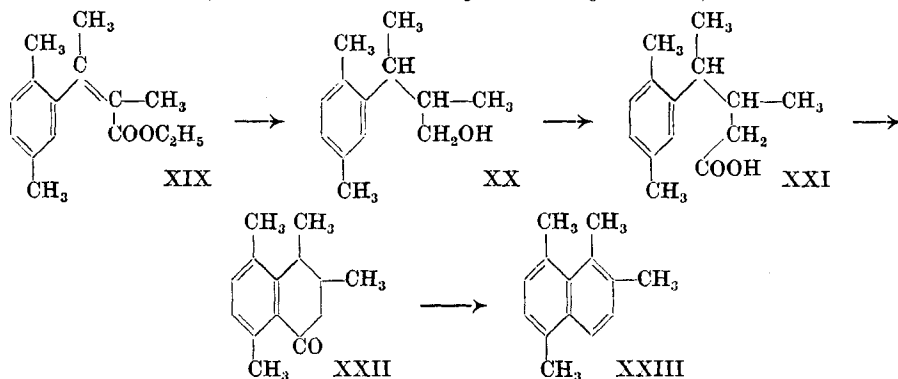
Das Pikrat schmilzt bei 133,5—134° (dunkelorange-rote, feine Nadeln).

$C_{20}H_{19}O_7N_3$ Ber. C 58,09 H 4,63%
Gef. „ 57,92 „ 4,72%

Das Styphnat schmilzt bei 135—136° (orange Nadelchen).

Synthese des 1,2,5,8-Tetramethyl-naphtalins.

(bearbeitet von R. Geering und L. Wyszewianski).



Die Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs geschah genau in der beim 1,2,6,8-Tetramethyl-naphthalin beschriebenen Weise.

Der β -(1,4-Dimethyl-phenyl-2)- α -methyl-crotonsäure-äthylester (XIX) wurde aus Acetyl-p-xylol und α -Brompropionester hergestellt. Sein Siedepunkt lag bei 144—145° (12 mm). Daraus gewann man durch *Bouveault'sche* Reduktion den γ -(1,4-Dimethyl-phenyl-2)- β -methyl-butylalkohol (XX) als bei 147 bis 148° (12 mm) siedende Flüssigkeit.

$C_{13}H_{20}O$	Ber. C 81,3	H 10,4%
	Gef. „ 81,1	„ 10,6%

Das aus diesem Alkohol hergestellte Bromid siedete bei etwa 145° (12 mm). Beim Umsetzen mit Kaliumcyanid und Verseifen des Nitrils wurde die γ -(1,4-Dimethyl-phenyl-2)- β -methyl-valeriansäure (XXI) vom Sdp. 184—185° (10 mm) gebildet, deren Chlorid den Sdp. 148° (10 mm) zeigte. Durch Umsetzung mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bereitete man daraus das 1,2,5,8-Tetramethyl-4-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (XXII) vom Sdp. 153—154° (10 mm).

$C_{14}H_{18}O$	Ber. C 83,2	H 8,9%
	Gef. „ 83,3	„ 9,0%

Durch Reduktion dieses Ketons mit Natrium und absolutem Alkohol wurde das entsprechende Carbinol hergestellt, das bei 155—160° (12 mm) siedete. Die Dehydrierung desselben mit Selen ergab den gesuchten Naphthalinkohlenwasserstoff vom Sdp. 150° (9 mm).

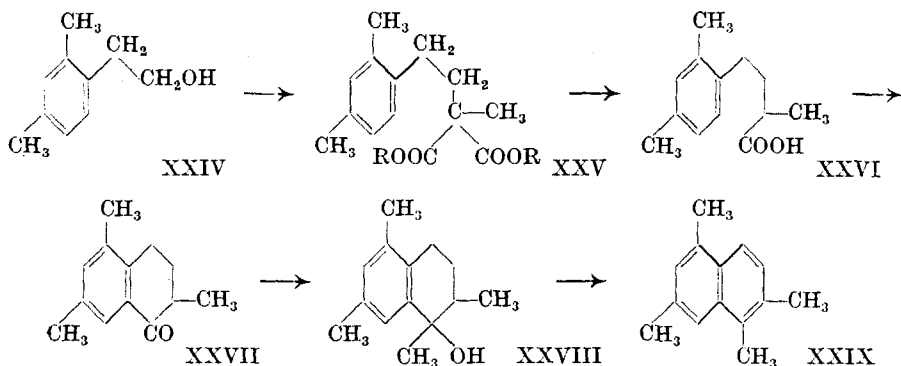
Das Pikrat bildet rote, derbe Spiesse, vom Smp. 137—138°.

Das Trinitrobenzolat krystallisiert in orange-gelben, feinen Nadelchen, die bei 158—159° schmelzen.

$C_{20}H_{18}O_6N_3$	Ber. C 60,4	H 4,8%
	Gef. „ 60,36	„ 4,84%

Synthese des 1,2,5,7-Tetramethyl-naphthalins.

bearbeitet von C. Scholz)



Aus Brom-m-xylol wurde die *Grignard*'sche Verbindung bereitet und diese mit dem Umsetzungsprodukt von Äthylenchlorhydrin und Äthylmagnesiumbromid nach den Angaben von *Grignard*¹⁾ in ätherischer Lösung erwärmt. Der so erhaltene β -(1,3-Dimethyl-phenyl-6)-äthylalkohol (XXIV) wurde durch Erhitzen mit Bromwasserstoff-Eisessig ins Bromid verwandelt.

α -(2,4-Dimethyl-phenyl-1)-butan- γ, γ -dicarbonsäure-diäthylester (XXV). Zu 9,25 g Methyl-malonester in 150 cm³ trockenem Benzol wurden 1,22 g Natrium gegeben und 24 Stunden stehen gelassen. Die entstandene gallertartige Masse wurde mit 7,0 g β -(2,4-Dimethyl-phenyl-1)-äthylbromid versetzt und während 24 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Aufarbeiten und Destillieren erhält man 5,6 g des Kondensationsproduktes XXV, dessen Siedepunkt bei 199° (12 mm) liegt.

$C_{18}H_{26}O_4$	Ber. C 70,6	H 8,55%
	Gef. „ 70,87	„ 8,52%

γ -(2,4-Dimethyl-phenyl-1)- α -methyl-buttersäure (XXVI). Der oben erhaltene Dicarbon-ester XXV war nach 4½-stündigem Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge völlig verseift. Nach Decarboxylierung der dabei gewonnenen sauren Anteile erhält man 3,73 g der Monocarbonsäure XXVI, Sdp. 192° (12 mm).

$C_{13}H_{18}O_2$	Ber. C 75,7	H 8,7 %
	Gef. „ 75,43	„ 8,84%

Durch Kochen der Säure mit einem Überschuss reinsten Thionylchlorids wurde das Säurechlorid hergestellt, das bei 153—155° (12 mm) als farbloses, dünnflüssiges Öl destillierte.

1,3,6-Trimethyl-5-keto-5,6,7,8-tetrahydro-naphthalin (XXVII). 3,55 g des Säurechlorids wurden mit 3,0 g Aluminiumchlorid und 30 cm³ trockenem Schwefelkohlenstoff 2 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Beim Destillieren der neutralen Produkte wurden 2,7 g (90% Ausbeute) des Ketons vom Sdp. 163—164° (12 mm) gewonnen.

Das daraus hergestellte Semicarbazon krystallisierte aus wässrigem Methylalkohol in kleinen Prismen, die bei 203—204° schmelzen.

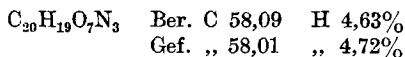
$C_{14}H_{19}ON_3$	Ber. C 68,53	H 7,79%
	Gef. „ 68,47	„ 7,72%

1,2,5,7-Tetramethyl-naphthalin (XXIX). 2,50 g Keton wurden mit dem 10-fachen Überschuss an Methyl-magnesiumjodid während 11 Stunden gekocht und dann durch Zersetzen mit Eis und Salzsäure aufgearbeitet. Das erhaltene Reaktionsprodukt destillierte unscharf zwischen 140—156° (11 mm); es bestand aus einem Gemisch des ursprünglich gebildeten tertiären Alkohols XXVIII und dessen Wasserabspaltungsprodukts. 1,70 g dieses

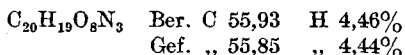
¹⁾ Ann. chim. et physique [8] 10, 23 (1907).

Gemisches wurden mit 2,0 g trockenem Selen 44 Stunden auf 300 bis 310° erhitzt. Aus dem Dehydrierungsprodukt erhielt man durch Destillation den rohen Kohlenwasserstoff XXIX, der zwecks Reinigung zweimal über Natrium destilliert wurde, Sdp. 153—159° (10 mm).

Das Pikrat krystallisiert aus Methylalkohol in feinen orange-roten Nadelchen, die bei 144—144,5° schmelzen.



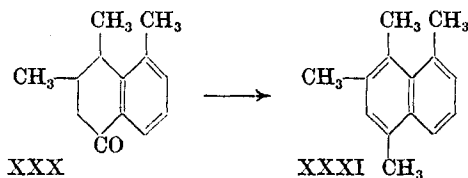
Das Styphnat krystallisiert aus Methylalkohol in orange-gelben bei 143,7—144° schmelzenden Nadeln.



Synthese des 1,2,4,8-Tetramethyl-naphthalins.

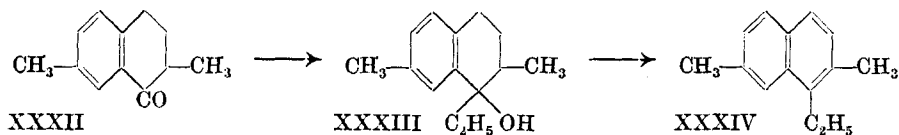
(bearbeitet von W. Hauschild)

Das seinerzeit erhaltene 1,2,8-Trimethyl-4-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin¹⁾ (XXX) wurde mit dem doppelten Überschuss Methyl-magnesiumjodid zwei Stunden gekocht. Das gebildete Gemisch von tertiärem Alkohol und dessen Wasserabspaltungsprodukt wurde direkt mit Selen dehydriert. Der Ätherextrakt wurde zur Reinigung einige Male über Natrium destilliert, wonach der Kohlenwasserstoff (XXXI) scharf bei 150° (10 mm) sott. Das Pikrat bildet tiefrote Nadeln, die bei 145,5° schmelzen.



Synthese des 1-Äthyl-2,7-dimethyl-naphthalins.

(bearbeitet von L. Ehmman)

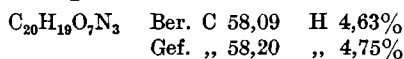


Eine Lösung von 4 g 2,7-Dimethyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (XXXII)²⁾ in 30 cm³ abs. Äther wurde im Verlauf von 5 Stunden zum 10-fachen Überschuss von Äthyl-magnesiumjodid zutropfen gelassen. Nach 2-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsprodukt aufgearbeitet und destilliert. Man erhält 2,9 g eines farblosen, zwischen 120—140° (12 mm) siedenden

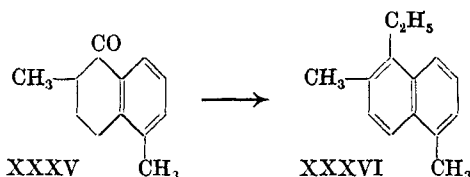
¹⁾ Helv. **15**, 152 (1932).

²⁾ Über dessen Herstellung vgl. Helv. **15**, 148 (1932).

Öles, wohl ein Gemisch von XXXIII und dessen Wasserabspaltungsprodukt, das sofort mit 5 g Selen 48 Stunden auf 300° erhitzt wurde. Der aus dem Dehydrierungsprodukt gewonnene Kohlenwasserstoff siedete unscharf zwischen 125—140° (12 mm), und wurde zwecks Reinigung mehrmals über Natrium und schliesslich fraktioniert destilliert. Man erhielt einen bei 128—130° (12 mm) siedenden Vorlauf, der im Destillationsrohr sofort erstarrte und nach seinem Smp. 94°, sowie dem Schmelzpunkt des daraus erhaltenen Pikrats (135°) und Styphnats (158°), 2,7-Dimethyl-naphthalin¹⁾ darstellt. Die Hauptmenge destillierte bei 140—142° (12 mm) als farbloses Öl (0,93 g). Das in der üblichen Weise hergestellte Pikrat bildet nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol rote, verfilzte Nadelchen, die bei 119° schmelzen, und dessen Analyse für den Kohlenwasserstoff XXXIV sprechen.

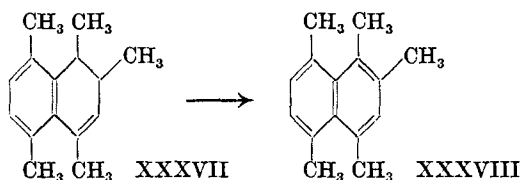


Synthese des 1-Äthyl-2,5-dimethyl-naphthalins.
(bearbeitet von L. Ehmann).



Ausgegangen wurde von dem früher hergestellten²⁾ 1-Keto-2,5-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (XXXV), das, wie im vorigen Abschnitt beschrieben ist, weiter verarbeitet wurde. Das Umsetzungsprodukt mit Äthyl-magnesiumjodid siedete unscharf bei etwa 130—145° (12 mm). Dessen Dehydrierungsprodukt mit Selen enthielt den gesuchten Kohlenwasserstoff XXXVI, dessen Pikrat nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 82° schmolz (orange Nadeln).

Synthese des 1,2,4,5,8-Pentamethyl-naphthalins.
(bearbeitet von L. Wyszewianski).



¹⁾ Beschrieben von Weissgerber und Kruber, B. 52, 346 (1919).

²⁾ Helv. 13, 1412 (1930).

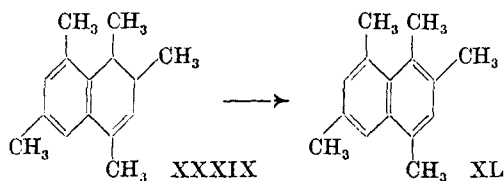
Die Kondensation des 1,2,5,8-Tetramethyl-4-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalins (XXII) mit überschüssigem Methyl-magnesiumjodid gab das 1,2,4,5,8-Pentamethyl-1,2-dihydro-naphthalin (XXXVII), das beim Erhitzen mit Selen auf 340° in das 1,2,4,5,8-Pentamethyl-naphthalin überging. Dessen Siedepunkt lag bei 150° (10 mm). Beim Abkühlen auf - 50° erstarrte der Kohlenwasserstoff, verflüssigt sich aber wieder bei Raumtemperatur.

Das Pikrat krystallisiert aus Methylalkohol in langen roten Nadeln, die zwischen 146—147° schmelzen.

Das Trinitrobenzolat bildet goldgelbe, bei 163,5–164° schmelzende Nadelchen.

Synthese des 1,2,4,6,8-Pentamethyl-naphthalins.

(bearbeitet von *L. Wyszewianski*)



Durch Umsetzung des Ketons XVII mit Methyl-magnesiumjodid erhielt man das 1,2,4,6,8-Pentamethyl-1,2-dihydro-naphthalin (XXXIX), welches beim Dehydrieren in der üblichen Weise in den gesuchten aromatischen Kohlenwasserstoff (XL) überging.

Der Siedepunkt desselben liegt bei 150° (10 mm). In der Vorlage erstarrt er sofort zu einer weissen krystallinen Masse, die nach mehrmaligem Umlösen aus Methylalkohol-Wasser feine, bei 106—107° schmelzende Nadelchen bildet.

$C_{15}H_{18}$	Ber. C	90,85	H	9,15%
	Gef. „	90,72	„	8,98%

Das Pikrat bildet rote Nadeln, die bei 187—188° schmelzen.

Das Trinitrobenzolat krystallisiert aus Methylalkohol in gelben Nadelchen vom Smp. 189°.

Die Analysen wurden in unserer Mikroabteilung (Leitung Dr. M. Furter) ausgeführt.

Zürich, Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule.

Polyterpene und Polyterpenoide LXXXII¹⁾.
Zur Stereochemie der Ringsysteme des Cholestans und des
Pseudocholestans

von L. Ruzicka, M. Furter und G. Thomann.

(16. II. 33.)

Vor kurzem²⁾ hatten wir darauf hingewiesen, dass sich als direkte Folge des von *Bernal*³⁾ durch Ausmessung mit Röntgenstrahlen festgestellten, flachen Baus der Ringsysteme der Sterine und der Gallensäuren trans-Stellung der beiden mittleren Ringe (B und C) ergibt. Über die gegenseitige Stellung der anderen Ringpaare hat man keinen festen Anhaltspunkt, sondern man weiss nur auf Grund von Untersuchungen von *Windaus*⁴⁾, dass sich das Ringsystem des Cholestans bzw. Dihydro-cholesterins einerseits von demjenigen des Pseudocholestans bzw. Koprosterins und der Cholansäure andererseits nur durch Stereoisomerie an der Verbindungsstelle zwischen den Ringen A und B unterscheidet, und zwar speziell am Kohlenstoffatom 5.

*Windaus*⁵⁾ hat folgende Reaktionsreihe angegeben, woraus er mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit für das Cholestan trans- und für das Pseudocholestan cis-Stellung der Ringe A und B folgerte⁶⁾. Lithobiliansäure (Ps. ch.-Typ.)⁷⁾ und Allo-lithobiliansäure (Ch.-Typ.)⁷⁾, die sich nur durch Stereoisomerie am Kohlenstoff 5 unterscheiden (Schema I)⁸⁾, geben beim Cyclisieren die gleiche Keto-Verbindung (II)⁹⁾.

¹⁾ LXXXI. Mitt. Helv. **16**, 314 (1933).

²⁾ Helv. **16**, 216 (1933).

³⁾ J. Soc. Chem. Ind. **52**, „Chem. and Ind.“ 11 (1933) und vorhergehende Mitteilungen.

⁴⁾ B. **49**, 1724 (1916); *Windaus* und *Neunkirchen*, B. **52**, 1915 (1919).

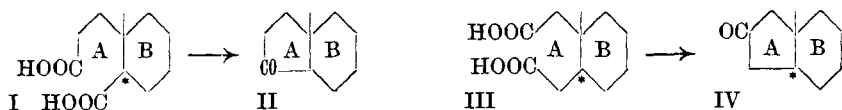
⁵⁾ A. **447**, 233 (1926).

⁶⁾ Damals handelte es sich um die Ringe I und III der alten *Windaus-Wieland*'schen Formel (vgl. Formel I in Helv. **16**, 217). Man kann aber die ganze *Windaus*'sche Argumentierung sinngemäss auf die neuen Formeln übertragen. *Windaus* selbst ist allerdings auf diesen Punkt in seiner vor kurzem erschienenen Übersicht über die „Konstitution des Cholesterins und der Gallensäuren“, Z. physiol. Ch. **213**, 147 (1932), nicht zurückgekommen.

⁷⁾ Wir wollen im folgenden mit „Ps.ch.-Typ.“ Verbindungen vom Pseudocholestantypus und mit „Ch.-Typ.“ solche vom Cholestantypus bezeichnen.

⁸⁾ Wir geben für die Paare stereoisomerer Verbindungen nur eine Formel und bezeichnen das Kohlenstoffatom 5 mit einem Sternchen. Um weiter Raum zu sparen, führen wir in den Formeln I—IV, VII, VIII nur den Teil des ganzen Ringsystems an, der für die Beurteilung besonders wichtig ist.

⁹⁾ Über die Cyclisierung der Lithobiliansäure (Erhitzen auf 280—300°) vgl. *Wieland* und *Weyland*, Z. physiolog. Ch. **110**, 123 (1920), die der Allo-säure ist von *Windaus*, A. **447**, 254 (1926), beschrieben (Vakuumdestillation).



Stadensäure (Ch.-Typ.) und Iso-lithobiliansäure (Ps. ch.-Typ.), (beide entsprechend Schema III) geben dagegen zwei verschiedene Cyclisierungsprodukte (IV). Dieses Verhalten steht teilweise im Einklang mit den späteren Erfahrungen von *Hückel*¹⁾ bei den Dekalonen, wonach sich das cis- α -Dekalon ins trans-Isomere umlagert (nicht umgekehrt!), während die beiden stereoisomeren β -Dekalone vollständig beständig sind. Die weitere *Windaus*'sche Argumentierung beruht nun auf einer vorläufig nicht einwandfrei kontrollierbaren Annahme, dass nämlich in der Ketoverbindung II die Ringe A und B cis-Stellung aufweisen. Da weiter die Ketoverbindungen aus Lithobiliansäure (II) und Iso-lithobiliansäure (IV) nach der Reduktion der Ketogruppe zur Methylengruppe das gleiche Produkt geben, so müsse auch in der Iso-lithobiliansäure, da bei derselben und ihren eben genannten Umwandlungsprodukten eine Isomerisierung am Kohlenstoff 5 nicht möglich ist, cis-Stellung der die Carboxyle tragenden Seitenketten vorliegen. Es würde somit für das Cholestan trans-Stellung und für das Pseudo-cholestan cis-Stellung der Ringe A und B folgen.

Diese Schlussfolgerung ist deswegen unsicher, da wir nicht wissen, ob die cis-Stellung des Fünfringes in II tatsächlich die energetisch bevorzugte ist. Am Modell ist der cis-ständige Fünfring zwar deutlich der spannungärmere²⁾. *Hückel*³⁾ hat dagegen gezeigt, dass das cis- β -Hydrindanon und das cis- β -Dekalon energiereicher als die trans-Isomeren sind. Man besitzt allerdings keine Erfahrung darüber, ob bei den α -Hydrindanonen die Umlagerungstendenz wie in der α -Dekalonreihe von der cis- zur trans-Verbindung geht. Umgekehrt ersieht man aber aus den bisherigen Literaturangaben, dass bei verschiedenen Säurepaaren, die nur durch Stereoisomerie am Kohlenstoffatom 5 voneinander abweichen und sich vom Cholestan- bzw. Pseudocholestanring ableiten, die Bildung des trans- wie des cis-ständigen Fünfringes gleich leicht verläuft⁴⁾. Die Cyclisierungsoperationen wurden seinerzeit allerdings nicht unter diesem Gesichts-

¹⁾ A. 441, 1 (1925).

²⁾ *Hückel* diskutiert dagegen sogar die Möglichkeit, dass zwei Fünfringe miteinander in trans-Stellung, ähnlich dem trans-Dekalin, kondensiert sein könnten. Vgl. dessen „Theoretische Grundlagen der organischen Chemie“, Leipzig 1931, I. 61.

³⁾ A. 451, 109 und 132 (1926).

⁴⁾ *Robinson*, J. Soc. Chem. Ind. 52, „Chem. and Ind.“ 10 (1933), vertritt zwar die Meinung, dass sich die Dihydro-dielssäure schwerer cyclisieren lasse als die stereoisomere Säure aus Koprosterin. Die Literaturangaben erlauben aber nach unserer Meinung eine solche Unterscheidung nicht. So gibt z. B. *Windaus*, B. 52, 170 (1919), für beide

punkt verfolgt, so dass sich vielleicht bei einem genaueren Vergleich doch ein leichter Verlauf bei der einen sterischen Gruppe (wahrscheinlich bei *cis*) ergeben würde¹⁾. Aber auch wenn bei einem vermutlichen *cis*-Derivat die Cyclisierung leichter verlief, wäre dadurch noch keine stärkere Stütze für die *cis*-Stellung gewonnen, als sie die oben erwähnte Beobachtung von *Windaus*, die Umwandlung der vermutlichen *trans*-Keto-Verbindung II in das *cis*-Isomere, bildet.

Man kann hier nur weiter kommen, wenn man von dem Gebiete der Leichtigkeit der Ringbildung und Ringumwandlung absieht, und physikalische Eigenschaften zu Rate zieht. *Hückel*²⁾ hat gefunden, dass das *cis*-Dekalin eine um 0,026 höhere Dichte aufweist als das *trans*-Isomere. Ungefähr die gleiche Differenz besteht auch zwischen den beiden stereoisomeren β -Dekalonen³⁾. Wir haben daher zur Entscheidung die spezifischen Gewichte des Cholestans und des Pseudocholestans heranzuziehen versucht. Es war dabei eine wesentlich geringere Differenz als in der Dekalinreihe zu erwarten, denn der durch die Stereoisomerie zwischen den Ringen A und B bedingte Unterschied im räumlichen Bau des gesamten Ringsystems unserer Kohlenwasserstoffe kann nur ein ganz geringer sein. Dies zeigt am besten folgende Überlegung. Bei den Dekalinen ist von den zwei Kohlenstoffatomen der Kondensationsstelle eines verschieden, und beim Cholestan und Pseudocholestan kommt auf acht⁴⁾ analog in der Molekel liegender Kohlenstoffatome ebenfalls nur ein verschiedenes. Wir haben die Dichte der letzteren beiden Kohlenwasserstoffe bei 4 Temperaturen zwischen etwa 80° und 200° bestimmt und überall die Dichte des Pseudocholestans um ungefähr 0,003 (\pm 0,0006) höher als die des Cholestans gefunden, was für die *cis*-Stellung der Ringe A und B beim Pseudocholestan spricht. Die aus der Spannungstheorie abgeleitete Folgerung von *Windaus* ist damit wohl endgültig bewiesen.

Säuren genau die gleiche Cyclisierungsvorschrift (Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und Vakuumdestillation). Weiter ist auf die Angabe von *Windaus* in der gleichen Abhandlung, S. 166, hinzuweisen, wonach die Säure aus Dihydrocholesterin vom Typus der obigen Formel III, also mit vermutlicher *trans*-Stellung der Carboxyle, schon bei 250° das Keton gibt. Auch für die Staden- und die Iso-lithobiliansäure ist der Verlauf der Cyclisierung von *Windaus*, A. 447, 252 (1926), mit den gleichen Worten (Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und Vakuumdestillation) beschrieben. Aus den kürzlichen Angaben von *Schulze*, B. 65, 1844 (1932), dass Dihydrodielssäure bei 200° nur ein Anhydrid gibt und bei 290—300° ein Keton, kann kein Schluss gezogen werden, da ein ähnlicher Versuch bei der Säure aus Koprosterin fehlt.

¹⁾ Eine nochmalige genauere Untersuchung einzelner Fälle könnte vielleicht solche Unterschiede aufzeigen.

²⁾ B. 57, 1639 (1924).

³⁾ *Hückel*, A. 451, 126 (1926).

⁴⁾ Es sind dies die sechs Kohlenstoffatome der Kondensationsstellen und dann weitere zwei, die für die Raumerfüllung der langen Seitenkette in Rechnung zu stellen sind.

Es stimmen auch andere physikalische Konstanten des Cholestans und des Pseudo-cholestans mit denen des cis- und des trans-Dekalins im gleichen Sinne überein. Das Cholestan zeigt bei allen Temperaturen eine um etwa 0,55 ($\pm 0,11$) höhere Molekularrefraktion als das Cholestan. In analoger Weise ist M_D des trans-Dekalins um etwa 0,5 höher als beim cis-Dekalin¹⁾. Eine weitere Übereinstimmung besteht in den Schmelzpunkten der Kohlenwasserstoffe und der Ketone. Wie folgende kleine Tabelle zeigt, weisen die trans-Derivate den höheren Schmelzpunkt auf²⁾.

cis-Derivate		trans-Derivate	
Dekalin	– 51°	Dekalin	– 36°
α -Dekalon	2°	α -Dekalon	33°
β -Dekalon	– 14°	β -Dekalon	6°
Pseudo-cholestan	70°	Cholestan	80°
Koprostanon	62°	Cholestanon	128°

Man kann noch weitere Einzelheiten aus der Chemie der Gallensäuren und der Sterine anführen, die mit dem Verhalten der α -Dekalone übereinstimmen. So lagert sich die Dehydro-hyo-desoxycholsäure (Ps. ch.-Typ.) bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien in ein Stereoisomeres (Ch.-Typ.) um³⁾.

Man ist also mit grosser Wahrscheinlichkeit über den sterischen Bau zweier Kondensationsstellen des Cholestans und des Pseudo-cholestans unterrichtet, während die Art der Verknüpfung der Ringe C und D noch ganz offen bleibt. Für das Ringsystem des Cholestans kommt daher entweder das Schema Va oder b und für das Pseudo-cholestan VI a oder b in Betracht.

Es ist dann noch von Interesse auf die Beziehungen hinzuweisen zwischen dem räumlichen Bau der Verbindungsstelle der Ringe B und C und dem Verhalten der durch Öffnen dieser beiden Ringe sich ableitenden Dicarbonsäuren (schematische Formeln VII und VIII). Oxydationsprodukte des Ringes B sind von beiden Typen VII bekannt. Sowohl die Dicarbonsäure, die sich bei der Oxydation des Cholestan-6-on wie des Cholestan-7-on bildet⁴⁾ (also Ch.-Typ.), wie auch die stereoisomere Thilo-biliansäure⁵⁾ (Ps. ch.-Typ.) geben

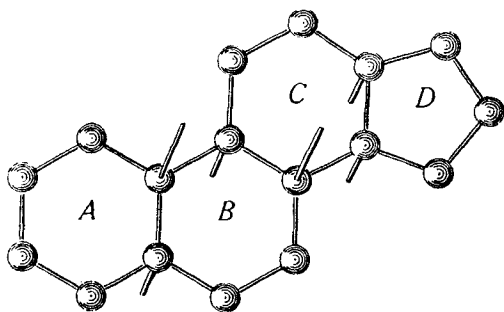
¹⁾ Nach *Hückel*, B. **58**, 1449 (1925) ist die Differenz 0,41 und nach unseren Bestimmungen, *Helv.* **14**, 1174 (1931), 0,59.

²⁾ Es gibt aber auch Ausnahmen von dieser Regel, z. B. bei der Cholansäure und der Allo-cholansäure und ihren Äthylestern.

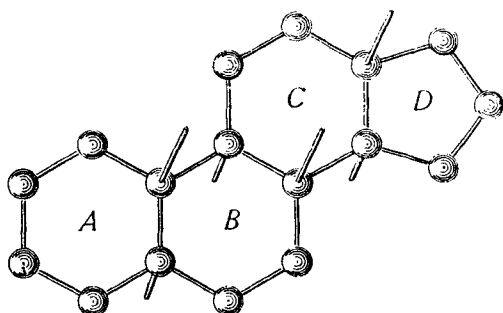
³⁾ *Windaus*, Z. physiol. Ch. **213**, 184 (1932).

⁴⁾ *Windaus*, Z. physiol. Ch. **213**, 155—156 (1932).

⁵⁾ *Wieland* und *Dane*, Z. physiol. Ch. **210**, 271 (1932).

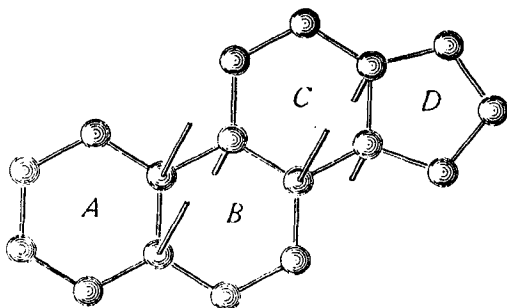


V a



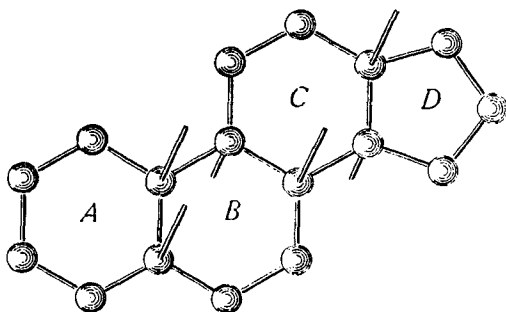
V b

Ringsystem des Cholestans: trans, trans, cis-Form. Ringsystem des Cholestans: trans, trans, trans-Form.



VI a

Ringsystem des Pseudo-cholestans:
cis, trans, cis-Form.

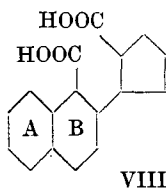
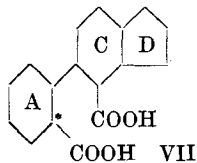


VI b

Ringsystem des Pseudo-cholestans:
cis, trans, trans-Form.

Anmerkung zu den Formeln V und VI: Um den sterischen Bau der Verbindungen deutlicher hervorzuheben, wurden nur die entweder nach oben oder unten gehenden Bindungen der entsprechenden Kohlenstoffatompaaire angegeben.

beim Cyclisieren (die erstere bei der Vakuumdestillation, die letztere beim Erhitzen auf 290°) nur ein Anhydrid¹⁾.



¹⁾ Wieland und Dane geben, l. c. 278, zwar an, dass bei 320° CO₂-Entwicklung auftritt, haben die entstehenden Produkte (evtl. Ketonbildung?) aber nicht untersucht.

Das gleiche Verhalten zeigt die durch Öffnung des Ringes C sich ableitende „isomere Litho-biliansäure“¹⁾ (Schema VIII), die beim Erhitzen auf 280—320° ebenfalls nur ein Anhydrid liefert. Wir hatten schon vor kurzem²⁾ darauf hingewiesen, dass sich das Verhalten dieser Säuren nur verstehen lässt, wenn man trans-Stellung der Ringe B und C voraussetzt, da analoge cis-ständige Dicarbonsäuren höchstwahrscheinlich Ketonbildung zeigen müssten³⁾. Die merkwürdige Tatsache, dass sich ein trans-ständiger Fünfring in A leicht bildet, in B oder C dagegen nicht, könnte nur in der Annahme seine Erklärung finden, dass die Beweglichkeit der ringbildenden Kohlenstoffketten in VII und VIII geringer ist als bei I oder III. Die von *Wieland* und *Dane*⁴⁾ allgemein formulierte „modifizierte *Blanc*’sche Regel“ müsste daher auf Dicarbonsäuren mit trans-ständigen Carboxylgruppen eingeschränkt werden.

Im experimentellen Teil ist noch eine vor dem Bekanntwerden der *Rosenheim-King*’schen Cholesterinformel begonnene neue Abbau-studie des Cholestens über das Oxyd und das Cholestan-5,6-diol beschrieben, die in diesem Stadium abgebrochen wurde, da ihr nicht mehr die gleiche Aktualität wie früher zukommt.

Experimenteller Teil.

Oxydation von Cholesten mit Benzopersäure.

Das Cholesten wurde nach *Mauthner* und *Suida*⁵⁾ hergestellt. Das bei 91—92° schmelzende Produkt wurde in Mengen von 2,5 g mit 150 cm³ einer ungefähr 1,0-n. Benzopersäurelösung (= 3 Atome Sauerstoff) in Chloroform bei 15° stehen gelassen. Zur Kontrolle des Reaktionsverlaufes wurden Proben titriert und mit einem Blind-versuch verglichen. Nach 8 Stunden waren 0,6 Atom Sauerstoff aufgenommen und nach 20 Stunden etwa 1 Atom. Nach noch 2-tägigem Stehen wurden dann höchstens 0,1 Atom Sauerstoff mehr ver-

¹⁾ *Wieland* und *Weyland*, Z. physiol. Ch. **110**, 141 (1920). Neuerdings bezeichnen *Wieland* und *Dane*, Z. physiol. Ch. **210**, 271 (1932), diese Säure als „Iso-lithobiliansäure“. Zur Vermeidung eines „Nomenklaturkonflikts“ mit der oben erwähnten gleichnamigen Säure III sollte die Säure von *Wieland* und *Weyland* einen anderen Namen erhalten, z. B. Neo-lithobiliansäure.

²⁾ *Helv.* **16**, 221 (1933).

³⁾ Diphensäure gibt tatsächlich oberhalb 320° Fluorenon. Wir glauben, entgegen *Wieland* und *Dane*, Z. physiol. Ch. **210**, 273 (1932), nicht, dass man aus diesem Beispiel die Berechtigung der „modifizierten *Blanc*’schen Regel“ für cis-ständige hydrierte Diphenyl-dicarbonsäuren ableiten könne, da kein Anhaltspunkt vorhanden ist über den Betrag der bei der Cyclisierung zu erwartenden Unterschiede zwischen der aromatischen und der hydrierten Verbindung.

⁴⁾ Z. physiol. Ch. **210**, 272 (1932).

⁵⁾ M. **15**, 87 (1894).

braucht. Aufgearbeitet wurde durch wiederholtes Schütteln mit Lauge und Wasser. Nach dem Verdampfen der getrockneten Chloroformlösung bleibt eine rasch erstarrende gelbe Masse zurück, die zwischen 40—50° schmilzt. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man schöne grosse farblose Blättchen des α -Cholesten-oxyds, die bei 75—76° scharf schmolzen und bei weiterem Umlösen den Schmelzpunkt nicht änderten.

3,474 mg Subst. gaben 10,69 mg CO₂ und 3,73 mg H₂O

C₂₇H₄₆O Ber. C 83,86 H 12,00%

Gef. „ 83,92 „ 12,01%

Durch wiederholtes fraktioniertes Krystallisieren konnte aus den Mutterlaugen noch ein zweites Isomeres (β -Cholesten-oxyd) gewonnen werden, das in Alkohol bedeutend leichter löslich ist und in grossen, schmiegsamen Blättern vom Schmelzpunkt etwa 53° erhalten wurde. Wir sind nicht ganz sicher, ob damit schon der höchste Schmelzpunkt erreicht ist. Mit dem α -Oxyd gemischt tritt teilweise Verflüssigung ein.

3,000 mg Subst. gaben 9,20 mg CO₂ und 3,145 mg H₂O

C₂₇H₄₆O Ber. C 83,86 H 12,00%

Gef. „ 83,64 „ 11,73%

Die Verhältnisse liegen hier also analog wie beim Cholesterin selbst, wo *Westphalen*¹⁾ gleichfalls zwei isomere Oxyde erhalten konnte.

Aufspaltung des α -Cholesten-oxyds zum Cholestan-5,6-diol.

Durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr oder mit verdünnter Salzsäure konnte, im Gegensatz zu den Beobachtungen von *Westphalen* (l. c.) beim α -Cholesterin-oxyd, das gesuchte Diol nicht erhalten werden. Wir haben daher das α -Oxyd in Eisessig gelöst, einen Tropfen konz. Schwefelsäure zugefügt und einige Stunden auf 50° erwärmt. Am folgenden Tag wurde der Eisessig im Vakuum bei möglichst tiefer Temperatur abgesaugt und der bräunliche Rückstand in Äther aufgenommen und mit Lauge und Wasser gut gewaschen. Das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende zähe gelbe Öl zeigte keine Neigung zum Krystallisieren. Dagegen konnte nach dem Verseifen durch mehrstündiges Kochen mit 10-proz. alkoholischem Kali ein erstarrendes Produkt erhalten werden. Wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte als schwerstlöslichen Anteil in einer Ausbeute von etwa 5% einen bei 82—83° schmelzenden in feinen Nadeln krystallisierenden Kohlenwasserstoff, der mit Cholesten gemischt eine starke Depression des

¹⁾ B. 48, 1064 (1915).

Schmelzpunktes erleidet. $[\alpha]_D = -62^0$ (in etwa 1,2-proz. Chloroformlösung).

3,640 mg Subst. gaben 11,66 mg CO_2 und 4,01 mg H_2O

$\text{C}_{27}\text{H}_{46}$ Ber. C 87,48 H 12,52%

Gef. „ 87,35 „ 12,33%

Das Hauptprodukt ist bedeutend leichter löslich, scheidet sich in Form von Blättchen ab und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol bei $125,5^0$ (nach Sintern von 110^0 ab). Nach der Analyse liegt das Cholestan-diol vor.

3,323 mg Subst. gaben 9,75 mg CO_2 und 3,52 mg H_2O

$\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}_2$ Ber. C 80,10 H 11,95%

Gef. „ 80,02 „ 11,85%

Aufspaltung des β -Cholesten-oxyds.

Beim Behandeln des β -Oxyds nach der oben beschriebenen Methode findet starke Braunfärbung statt. Nach der Verseifung des Reaktionsproduktes und Umkrystallisieren aus Alkohol konnte der gleiche Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt $82-83^0$ in etwas besserer Ausbeute erhalten werden. (Gef. C 87,54 und H 12,15%). Aus den Mutterlaugen wurde in geringer Menge das bei 125^0 schmelzende Diol isoliert. Da jedoch die Einheitlichkeit des β -Oxyds nicht einwandfrei ist, so könnte die Entstehung des Diols auf geringe beigemengte Anteile des α -Oxyds zurückzuführen sein. Die Hauptmenge der Einwirkungsprodukte von Eisessig-Schwefelsäure auf das β -Diol blieb amorph.

Herstellung des Cholestans.

Diels und Linn¹⁾ hydrierten das Cholesten in ätherischer Lösung in Gegenwart von Platinmohr. Wir führten die Reduktion in Essigesterlösung mit Platinoxid durch. Das erhaltene Cholestan war gegen Tetranitromethan gesättigt, schmolz roh bei 75^0 und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester bei $79,5-80^0$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{48}$ Ber. C 87,02 H 12,98%

Gef. „ 87,00 „ 13,03%

Herstellung des Pseudo-cholestans.

(bearbeitet von M. W. Goldberg).

Gearbeitet wurde unter Befolgung der Vorschriften von Wieland und Jacobi²⁾ mit dem Unterschied, dass nicht Cholansäure-äthylester mit Isopropyl-magnesiumjodid, sondern Cholansäure-chlorid mit Isopropyl-zinkjodid umgesetzt wurde. Das Cholansäure-chlorid wurde hergestellt³⁾ durch 2-stünd. Kochen von Cholansäure (gewonnen durch

¹⁾ B. 41, 548 (1908).

²⁾ B. 59, 2064 (1926).

³⁾ Diss. Rudolph, Zürich E.T.H., 112 (1925).

Reduktion von Dehydro-cholsäure) mit der 4-fachen Menge Thionylchlorid am Wasserbade. Nach dem Abdampfen im Vakuum wurde der Rückstand zur Entfernung der letzten Reste des Thionylchlorids mit etwas Toluol versetzt und wieder im Vakuum vollständig abgedunstet. Der krystallisierte, schwach gefärbte Rückstand wurde nicht weiter gereinigt, sondern in Toluol aufgelöst und zu einer aus 6 g Isopropyljodid hergestellten Lösung von Isopropyl-zinkjodid zugesetzt. Die Mischung erwärmte sich nur wenig. Man liess über Nacht zunächst bei 0° und dann bei Zimmertemperatur stehen. Nach der Aufarbeitung durch Zusatz von Eis und Salzsäure wurde zur Zerstörung noch vielleicht übrig gebliebener kleiner Reste des Säurechlorids mit Ameisensäure versetzt. Die neutralen Produkte kochte man 2 Stunden mit einer äthylalkoholischen Lösung von Semicarbazid-acetat. Das erhaltene schwerlösliche Semicarbazon wurde durch Auskochen mit Äther gereinigt, wonach es den von *Wieland* und *Jacobi* angegebenen Schmelzpunkt 180—181° zeigte. Die Ausbeute betrug etwa 20%.

Das schliesslich erhaltene Pseudo-cholestan schmolz nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant und sehr scharf bei 71—72°.

Gef. C 86,95 und H 13,02%.

Bestimmungen der Dichte und Lichtbrechung des Cholestans und des Pseudo-cholestans.

Verwendet wurden die von *M. Furter* für das Arbeiten bei höherer Temperatur konstruierten Apparate. Die Bestimmungen bei etwa 170° und 200° müssen möglichst rasch durchgeführt werden. Man muss besonders dafür Sorge tragen, dass die Substanz nur kurze Zeit auf die hohe Temperatur erhitzt wird, da sonst unter schwacher Bräunung Autoxydation und Zunahme der Dichte beobachtet wird.

Zur Kontrolle wurden von jedem Kohlenwasserstoff je zwei Serien von Bestimmungen ausgeführt. Zur Vereinfachung des Zahlenmaterials wurden alle gefundenen Werte auf die gleichen Temperaturen umgerechnet. Die dadurch etwa bedingten Fehler fallen alle weit innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Arbeitsmethode, da der Temperaturbereich innerhalb dessen Umrechnungen ausgeführt wurden, immer nur einige °C betrug. Zur Umrechnung wurden die unten angegebenen Temperaturkoeffizienten benützt. In der letzten Kolonne der Tabelle 1 ist die bei jeder Temperatur beobachtete grösste und kleinste Differenz zwischen den bei Cholestan und Pseudo-cholestan gefundenen Werten von \bar{d} und n_D angegeben.

Tabelle 1.

Dichte und Lichtbrechung des Cholestans und Pseudo-cholestans.

Temp.	A. Cholestan				B. Pseudo-cholestan				Äusserste Differenzen v. d u. n_D zwischen A u. B
	1. Bestimmung		2. Bestimmung		1. Bestimmung		2. Bestimmung		
	d_4^t	Δd	d_4^t	Δd	d_4^t	Δd	d_4^t	Δd	
87,7°	0,9091	0,00059	0,9088	0,00059	0,9120	0,000565	0,9117	0,000565	0,0026—0,0032
117,6°	0,8915		0,8914	0,00058	0,8951	0,000595	0,8947	0,000575	0,0032—0,0037
172,2°			0,8598	0,000555	0,8624		0,8633	0,000585	0,0026—0,0035
206,3°			0,8409				0,8433		0,0024
	n_D^t	Δn_D	n_D^t	Δn_D	n_D^t	Δn_D	n_D^t	Δn_D	
87,7°	1,4887	0,000345	1,4887		1,4884	0,00035	1,4884		0,0003
117,6°	1,4784				1,4780	0,00034			0,0004
172,2°	1,4610		1,4609		1,4603	0,00033			0,0007
206,3°	1,4509				1,4495		1,4495		0,0014

Tabelle 2.

Die Molekularrefraktion des Cholestans und des Pseudo-cholestans.

Temp.	Cholestan		Pseudo-cholestan		Differenz von M_D
	M_D	EM_D	M_D	EM_D	
87,7°	118,18	+ 0,10	117,74	− 0,34	0,44
117,6°	118,33	+ 0,25	117,79	− 0,29	0,54
172,2°	118,87	+ 0,79	118,28	+ 0,20	0,59
206,3°	119,22	+ 1,14	118,56	+ 0,48	0,66

Für $C_{27}H_{48}$ Ber. M_D 118,08 (Mol.-Gew. 372,4)

Da die gefundenen Werte der Dichte und Lichtbrechung bei den Doppelbestimmungen jeweils innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen, wurde hier nur der Mittelwert der Molekularrefraktion angegeben. In der letzten Kolonne der Tabelle 2 sind die Differenzen zwischen der Molekularrefraktion des Cholestans und des Pseudo-cholestans angeführt.

Zürich, Organisch-Chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule.

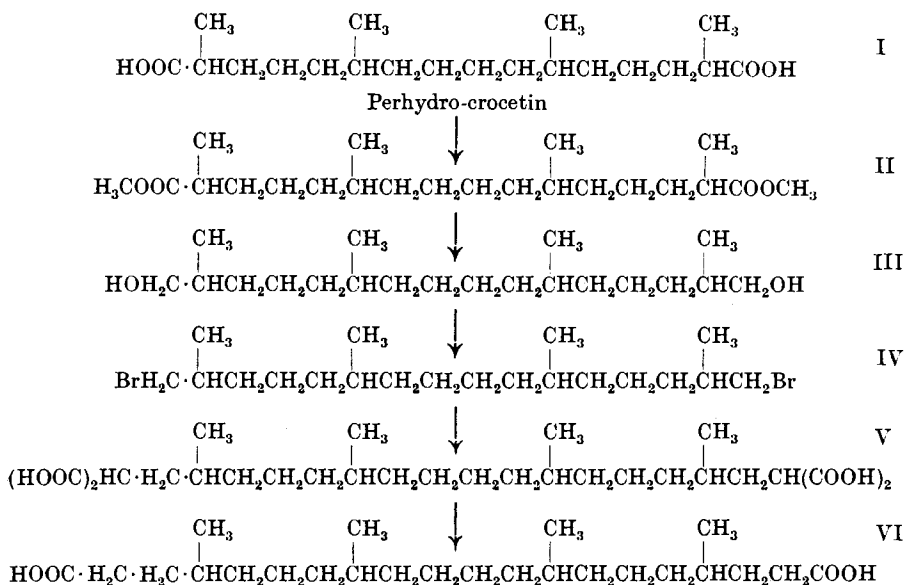
Pflanzenfarbstoffe I¹⁾.

Überführung von Perhydro-crocetin in Perhydro-norbixin

von P. Karrer und F. Benz.

(17. II. 33.)

Der Aufbau des Perhydro-norbixins aus natürlichem Perhydro-crocetin ist uns auf folgendem Weg gelungen:



Das aus dem Perhydro-crocetin-dimethylester dargestellte Diglykol (Formel III) wurde nach einer früher angegebenen Methode²⁾ bereitet. Das Diglykol verwandelten wir mit Bromwasserstoff in das Dibromid IV, welches im Rohzustand mit Natriummalonester zu der Tetracarbonsäure V kondensiert worden ist³⁾. Diese lieferte nach der Abspaltung von Kohlendioxyd in mässiger Ausbeute Perhydro-norbixin. Als Nebenprodukte entstanden höher siedende Anteile, die wahrscheinlich durch Würtz'sche Reaktionen gebildet worden sind.

¹⁾ Vgl. die vorstehenden Abhandlungen.

²⁾ P. Karrer und Th. Golde, *Helv.* **13**, 707 (1930).

³⁾ Die Versuchsbedingungen waren die gleichen, welche bei den analogen Aufbau-reaktionen in *Helv.* **15**, 1399 (1932) sowie in der vorhergehenden Abhandlung *Helv.* **16**, 297 (1933) innegehalten worden sind.

Das erhaltene Perhydro-norbixin wurde in das krystallisierte Diamid (Smp. 110,5—111⁰) verwandelt.

Gef. C 72,54	H 12,13%
Ber. „ 72,65	„ 12,20%

Das krystallisierte Präparat zeigte in Mischung mit dem entsprechenden Derivat des natürlichen Perhydro-norbixins keine Schmelzpunktsdepression.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Die Oxydation von Propionsäure und Kaliumpropionat mit Persulfat

von Fr. Fichter und Hermann Erich Suenderhauf.

(2. II. 33.)

1. Einleitung.

Mit *Heinrich Lapin*¹⁾ haben wir die Oxydation der Essigsäure, der Propionsäure und einiger Homologen in carbonatalkalischer Lösung mit Kaliumpersulfat durchgeführt und dabei die elektrochemische Alkoholsynthese von *Hofer* und *Moest*, die Bildung des nächst niedrigeren Alkohols bzw. des aus ihm durch Wasserabspaltung hervorgegangenen ungesättigten Kohlenwasserstoffs nachgeahmt. Mit *Leandro Panizzon*²⁾ wurde der verwickelte Oxydationsvorgang an der Essigsäure gründlicher, unter Bestimmung aller Produkte, untersucht und dabei wahrscheinlich gemacht, dass als Zwischenstufe Di-acetyl-peroxyd und aus ihm Essigpersäure entsteht, die sich unter den gegebenen Bedingungen nach verschiedenen Richtungen, unter anderm auch unter Bildung von Methan, zersetzt. Neben diesen Reaktionen und unabhängig davon verläuft eine Dehydrierung der Essigsäure zu Bernsteinsäure.

In Anlehnung an die letzte Arbeit haben wir nun nochmals die Propionsäure vorgenommen. *Lapin* achtete bei der Einwirkung von Persulfat auf Propionat in Gegenwart von Kaliumcarbonat in erster Linie auf Äthylalkohol und Äthylen; er stellte fest, dass sich ausserdem gesättigte Kohlenwasserstoffe in grosser Menge entwickeln, und hat Methan nachgewiesen und Äthan vermutet, aber eine genaue Untersuchung stand noch aus. Ferner fehlte eine Bearbeitung der in Lösung befindlichen, nicht flüchtigen Oxydationsprodukte.

Bei der hier vorliegenden eingehenden Untersuchung haben wir einerseits Kaliumpropionat bei Gegenwart von Kaliumcarbonat mit Persulfat oxydiert, andererseits Propionsäure in saurer Lösung mit Persulfat behandelt, und drittens die thermische Zersetzung von Propionpersäure genauer verfolgt.

¹⁾ Helv. 12, 993 (1929).

²⁾ Helv. 15, 996 (1932).

Das erhaltene Perhydro-norbixin wurde in das krystallisierte Diamid (Smp. 110,5—111⁰) verwandelt.

Gef. C 72,54	H 12,13%
Ber. „ 72,65	„ 12,20%

Das krystallisierte Präparat zeigte in Mischung mit dem entsprechenden Derivat des natürlichen Perhydro-norbixins keine Schmelzpunktsdepression.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Die Oxydation von Propionsäure und Kaliumpropionat mit Persulfat

von Fr. Fichter und Hermann Erich Suenderhauf.

(2. II. 33.)

1. Einleitung.

Mit *Heinrich Lapin*¹⁾ haben wir die Oxydation der Essigsäure, der Propionsäure und einiger Homologen in carbonatalkalischer Lösung mit Kaliumpersulfat durchgeführt und dabei die elektrochemische Alkoholsynthese von *Hofer* und *Moest*, die Bildung des nächst niedrigeren Alkohols bzw. des aus ihm durch Wasserabspaltung hervorgegangenen ungesättigten Kohlenwasserstoffs nachgeahmt. Mit *Leandro Panizzon*²⁾ wurde der verwickelte Oxydationsvorgang an der Essigsäure gründlicher, unter Bestimmung aller Produkte, untersucht und dabei wahrscheinlich gemacht, dass als Zwischenstufe Di-acetyl-peroxyd und aus ihm Essigpersäure entsteht, die sich unter den gegebenen Bedingungen nach verschiedenen Richtungen, unter anderm auch unter Bildung von Methan, zersetzt. Neben diesen Reaktionen und unabhängig davon verläuft eine Dehydrierung der Essigsäure zu Bernsteinsäure.

In Anlehnung an die letzte Arbeit haben wir nun nochmals die Propionsäure vorgenommen. *Lapin* achtete bei der Einwirkung von Persulfat auf Propionat in Gegenwart von Kaliumcarbonat in erster Linie auf Äthylalkohol und Äthylen; er stellte fest, dass sich ausserdem gesättigte Kohlenwasserstoffe in grosser Menge entwickeln, und hat Methan nachgewiesen und Äthan vermutet, aber eine genaue Untersuchung stand noch aus. Ferner fehlte eine Bearbeitung der in Lösung befindlichen, nicht flüchtigen Oxydationsprodukte.

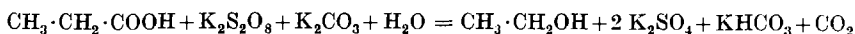
Bei der hier vorliegenden eingehenden Untersuchung haben wir einerseits Kaliumpropionat bei Gegenwart von Kaliumcarbonat mit Persulfat oxydiert, andererseits Propionsäure in saurer Lösung mit Persulfat behandelt, und drittens die thermische Zersetzung von Propionpersäure genauer verfolgt.

¹⁾ Helv. 12, 993 (1929).

²⁾ Helv. 15, 996 (1932).

2. Oxydation von Kaliumpropionat mit Kaliumpersulfat bei Gegenwart von Kaliumcarbonat.

Auf Grund der Gleichung



lösten wir in 60 cm³ Wasser je $\frac{1}{30}$ Mol Kaliumpropionat (3,74 g), Kaliumpersulfat (9,07 g) und Kaliumcarbonat (4,88 g)¹⁾ und erhitzten am Rückflusskühler auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Gasentwicklung; dies ist meist in 3 Stunden erreicht. Der Kolbeninhalt zeigt dann eine gelbgrüne Farbe, reagiert alkalisch und scheidet reichlich Kaliumsulfat ab. Da noch unverändertes Kaliumpropionat vorhanden ist (1,0879 g), so hat nicht der Gleichung nach 1 Gramm-atom Sauerstoff, sondern etwas mehr (etwa 1,4 Gramm-atom) auf 1 Mol Kaliumpropionat eingewirkt; aber es entwich auch unverbrauchter Sauerstoff.

Gasförmige Produkte. Zur Bestimmung des Kohlendioxyds wurden die Gase durch Calciumchloridröhren und dann durch gewogene Kaliapparate geleitet, und zum Schluss der Kolbeninhalt angesäuert und durch Erwärmen vom letzten Rest des Kohlendioxyds befreit.

Erhalten insgesamt 2,2894 g CO₂; davon ab 1,4666 g CO₂ aus dem Kaliumcarbonat, ergibt 0,8228 g CO₂ aus dem verbrauchten Propionat.

Zur Bestimmung der anderen Gase wurde das Reaktionsgefäß vor dem Beginn des Anheizens durch einen Strom von Kohlendioxyd von Luft befreit, die Gase über 33-proz. Kalilauge aufgefangen und zum Schluss durch einen Kohlendioxydstrom völlig ausgetrieben. So entstanden in jedem Versuch 110—115 cm³ Gas mit einer mittleren Zusammensetzung (dem Volumen nach) von

26,7% Äthylen
3,3% Sauerstoff
5,0% Kohlenoxyd
65,0% gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Die letzteren bestehen aus einem etwas wechselnden Gemisch von Äthan und Methan, denn das Verhältnis der Kontraktion zum Kohlendioxyd bei der Explosionsanalyse bewegte sich zwischen 1,37 bis 1,59, während sich für reines Äthan 1,25, für reines Methan 2,0 berechnet.

Um Methan und Äthan sicher nachzuweisen, wurden die gesättigten Kohlenwasserstoffe nach Entfernung aller anderen Gase (auch von Wasserstoff, die Palladiumsolpipette verschluckt bei langem Schütteln etwa 6%) durch Abkühlung mit flüssiger Luft in einem spitz ausgezogenen Reagenzglas verflüssigt und mit Hilfe eines Kupfer-Konstantan-Thermoelements die Siedepunkte bestimmt, wobei die Fraktionen getrennt aufgefangen wurden. Dabei beobachteten wir deutlich zwei Siedepunkte, bei $-160^\circ (\pm 4^\circ)$ und bei

¹⁾ Das verwendete Präparat enthielt 5,5% H₂O, darum wurden 4,88 statt ber. 4,607 g abgewogen.

— $94^{\circ} (\pm 4^{\circ})$; der Siedepunkt des Methans liegt bei -162° ¹⁾, der des Äthans bei -89° ²⁾. Das Gas vom niedrigen Siedepunkt gab dann sehr schön die Reaktion von *Hauser* und *Herzfeld*³⁾ durch Oxydation zu Formaldehyd mit Hilfe von Ozon; das Gas vom höheren Siedepunkt aber lieferte bei der Explosionsanalyse nunmehr das richtige Verhältnis von Kontraktion zu Kohlendioxyd (Gef. 1,29; 1,27; 1,26).

Gelöste Produkte. Die Lösung wurde mit konz. Salzsäure kräftig angesäuert, auf dem Wasserbad unter Rühren zur Trockne verdampft und die pulvrige Salzmasse im *Soxhlet*-Apparat zuerst mit Äther und dann mit Alkohol extrahiert. Das Gewicht des Auszugs erreichte bei gut gelungener Extraktion (die letzten Anteile werden hartnäckig zurückgehalten, man muss wiederholt pulvern) 0,874 g aus einem Ansatz. Das Produkt ist braun und amorph und zeigt keine Neigung zu krystallisieren.

Da es sauer reagierte, wurde es der Veresterung durch Erwärmen mit absolutem Alkohol und konz. Schwefelsäure unterworfen und dadurch eine kleine Menge von Ester isoliert, der unter 19 mm Druck zwischen 104° und 115° übergang und bei der Verseifung mit 7,5-proz. Kalilauge eine aus Essigester krystallisierbare farblose Säure vom Smp. $190-191^{\circ}$ lieferte. Sie erwies sich als identisch mit der im nächsten Abschnitt zu beschreibenden, dort in grösserer Menge gefassten meso- α, α' -Dimethylbernsteinsäure. Aus der Mutterlauge liessen sich auch noch Kryställchen vom Smp. ca. $115-120^{\circ}$ gewinnen, offenbar die isomere d,l- α, α' -Dimethylbernsteinsäure, von der ebenfalls weiter unten die Rede sein wird. Die Hauptmenge des Ätherextrakts aber entging der Veresterung und blieb eine braune, amorphe Masse.

Bilanz. Verbrauchtes Kaliumpropionat 2,6505 g entspricht 0,8508 g C.

Erhalten CO ₂		0,8228 g	0,2244 g C	26,37%
C ₂ H ₄	21,28 cm ³ ⁴⁾	0,0266 g	0,0227 g C	2,67%
CO	4,85 cm ³	0,0061 g	0,0026 g C	0,31%
C ₂ H ₆	47,50 cm ³	0,0647 g	0,0509 g C	5,98%
CH ₄	22,36 cm ³	0,0160 g	0,0120 g C	1,41%
C ₂ H ₅ -OH	kolorimetr.	0,0158 g	0,0082 g C	0,96%
Extrakt		0,874 g	0,4308 g C ⁵⁾	50,64%
			0,7516 g C	88,34%

3. Oxydation von Propionsäure mit Kaliumpersulfat.

74,05 g Propionsäure (1 Mol) wurden mit der Lösung von 135,17 g Kaliumpersulfat ($\frac{1}{2}$ Mol) in 300 cm³ auf dem Wasserbad

¹⁾ *Ladenburg* und *Kruegel*, B. **33**, 638 (1900); — $162,8^{\circ}$, *Hunter*, C. **1906**, II. 485.

²⁾ *Burrell* und *Robertson*, Am. Soc. **37**, 1899 (1915).

³⁾ B. **45**, 3515 (1912); **48**, 895 (1915).

⁴⁾ umger. auf 0° , 760 mm.

⁵⁾ gerechnet, wie wenn alles C₆H₁₀O₄ wäre.

am Rückflusskühler erwärmt, wobei 175—205 cm³ kohlendioxydfreies Gas über Kalilauge aufgefangen wurden. In anderen Versuchen wurde die Ausbeute an Kohlendioxyd bestimmt, sie betrug 4,3742 g. Indes wird nur ein kleiner Teil, 17,72 g, der angewandten Propionsäure angepackt, die Propionsäure ist also in grossem Überschuss vorhanden.

Nach 3 Stunden ist die Gasentwicklung beendet; die gelbgrün gewordene Lösung wird dann wie oben mit Salzsäure kräftig angesäuert, zur Trockne verdampft und im *Soxhlet*-Apparat extrahiert.

Gasförmige Produkte. Die Ausbeute an kohlendioxydfreiem Gas, 175—205 cm³ aus 17,72 g Propionsäure, ist viel geringer als beim Arbeiten in alkalischer Lösung mit 110—115 cm³ Gas aus 2,6505 Kaliumpropionat bzw. 1,7501 g Propionsäure; sie beträgt nur $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{6}$ jener.

Man muss daraus den Schluss ziehen, dass eine andere Reaktion in der sauren Lösung begünstigt ist als in der alkalischen. Dort wird vornehmlich die Carboxylgruppe angepackt und als Kohlendioxyd abgespalten, hier aber spielt sich hauptsächlich ein Vorgang am Kohlenwasserstoffrest der Propionsäure ab. Zwei Analysen des kohlendioxydfreien Gasgemisches ergaben:

I		II	
Gesamtvolumen 205 cm ³		Gesamtvolumen 175 cm ³	
CO	46,2%	CO	59,7%
C ₂ H ₄	4,4%	C ₂ H ₄	4,7%
O ₂	6,9%	O ₂	3,7%
H ₂	3,3%	H ₂	4,2%
ges. KWstoffe	39,2%	ges. KWstoffe	27,7%
	<u>100,0</u>		<u>100,0</u>
Fast reines Äthan		Gemisch von 72% C ₂ H ₆	
Verhältnis Kontraktion		und 28% CH ₄	
Kohlendioxyd			
1,23; 1,27; 1,27.			

Die Bildung von Methan ist hier offenbar weniger begünstigt.

Gelöste Produkte: Auch hier sind die Ätherextrakte zunächst braun und amorph, doch gelang die Veresterung mit viel besserer Ausbeute als beim Produkt der Oxydation in carbonatalkalischer Lösung. Das erhaltene Estergemisch wurde einer oft wiederholten fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen, wobei aber genau darauf geachtet werden muss, dass nicht durch Zersetzung der höher siedenden Anteile saure Reaktion auftritt. Wir erhielten scheinbar drei verschiedene Fraktionen, doch zeigten alle bei der Elementaranalyse fast dieselbe Zusammensetzung; die

beiden niedriger siedenden Fraktionen gaben auch bei der Verseifung dasselbe Säuregemisch.

I. Sdp. 77—78,5° (4 mm) (A. Schöller):

5,235 g Subst. gaben 11,015 g CO₂ und 4,060 g H₂O
4,805 g Subst. gaben 10,075 g CO₂ und 3,750 g H₂O

C₁₀H₁₈O₄ Ber. C 59,37 H 8,97%
Gef. „ 57,40; 57,22 „ 8,68; 8,73%

II. Sdp. 85—88° (4 mm) (A. Schöller):

4,978 g Subst. gaben 10,655 g CO₂ und 3,990 g H₂O
5,009 g Subst. gaben 10,755 g CO₂ und 3,970 g H₂O

C₁₀H₁₈O₄ Ber. C 59,37 H 8,97%
Gef. „ 58,38; 58,56 „ 8,97; 8,87%

Die Verseifung von Fraktion I und von Fraktion II mit Kalilauge lieferte als Hauptprodukt eine aus Wasser oder Essigester krystallisierbare Säure vom Smp. 195—196°, augenscheinlich meso- α, α' -Dimethyl-bernsteinsäure¹⁾.

4,115 mg Subst. gaben 7,485 mg CO₂ und 2,501 mg H₂O
4,415 mg Subst. gaben 8,010 mg CO₂ und 2,730 mg H₂O

C₆H₁₀O₄ Ber. C 49,29 H 6,90%
Gef. „ 49,61; 49,48 „ 6,83; 6,92%

Bariumsalz²⁾: 0,1537 g verloren bei 150° 0,0281 g H₂O und gaben 0,1017 g BaSO₄

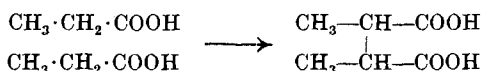
C₆H₈O₄Ba + 3½ H₂O Ber. H₂O 18,31 Ba 39,87%
Gef. „ 18,28 „ 38,94%

Aus den Mutterlaugen der meso- α, α' -Dimethyl-bernsteinsäure gewannen wir Kryställchen der isomeren d,l- α, α' -Dimethyl-bernsteinsäure vom Smp. 119—120°³⁾.

3,915 mg Subst. gaben 7,130 mg CO₂ und 2,495 mg H₂O
3,370 mg Subst. gaben 6,155 mg CO₂ und 2,125 mg H₂O

C₆H₁₀O₄ Ber. C 49,29 H 6,90
Gef. „ 49,67; 49,81 „ 7,13; 7,06%

Die Bildung dieser Säuren entspricht der Bildung von Bernsteinsäure aus Essigsäure; die Dehydrierung verläuft bei der Propionsäure nach dem Schema



Bei den Analysen der Ester oben haben wir die empirische Formel des Diäthylesters der α, α' -Dimethyl-bernsteinsäure zum Vergleich angeschrieben. Die gefundenen Zahlen stimmen annähernd mit den berechneten überein.

Eine Trennung der beiden isomeren Ester durch fraktionierte Destillation wäre kaum möglich; der Siedepunkt des Esters der hochschmelzenden Form liegt bei 219,5°, der des Esters der niedrigschmelzenden Form bei 221—222°⁴⁾.

¹⁾ Beilstein 4. Aufl., Ergänz.-bd. II., S. 280; R. Fittig, A. 304, 177 (1898), Smp. 197—198°.

²⁾ N. Zelinski, S. Krapivin, B. 22, 652 (1889).

³⁾ Crum Brown, Walker, A. 274, 44 (1893), Smp. 120—121°.

⁴⁾ Beilstein, 4. Aufl., Bd. II, S. 667, 668.

Eigentümlicherweise weist die dritte, noch höher siedende Esterfraktion beinahe dieselbe Zusammensetzung auf:

III. Sdp. 122—126° (3 bis 3,5 mm) (*A. Schöller*):

4,861 mg Subst. gaben 10,355 mg CO₂ und 3,620 mg H₂O

5,151 mg Subst. gaben 10,990 mg CO₂ und 3,800 mg H₂O

C₁₀H₁₈O₄ Ber. C 59,37 H 8,97%

Gef. „ 58,12; 58,22 „ 8,34; 8,26%

Doch ergab diese Fraktion bei der Verseifung nur einen steifen hellen, sauren Syrup, der wohl etwas trüb wurde, aber keine Neigung zum Krystallisieren zeigte.

Bilanz. Verbraachte Propionsäure 17,72 g entspricht 8,6145 g C.

Erhalten	CO ₂		4,3742 g	1,1930 g C	13,85%
	C ₂ H ₄	4,2 cm ³ ¹⁾	0,0053 g	0,0045 g C	0,05%
	CO	92,94 cm ³	0,1162 g	0,0498 g C	0,58%
	C ₂ H ₆	27,40 cm ³	0,0373 g	0,0294 g C	0,34%
	CH ₄	15,72 cm ³	0,0112 g	0,0084 g C	0,09%
	Extrakt		13,657 g	6,7314 g C	78,14%
				8,0165 g C	93,05%

4. Zersetzungsversuche mit Propionpersäure.

Die auffallende Tatsache, dass aus Propionsäure bei der Oxydation unter anderem ein Gemisch von Methan und Äthan entwickelt wird, und nicht Äthan allein, wie man auf Grund der Analogie mit Essigsäure hätte erwarten können, veranlasste uns dazu, das Ergebnis obiger Oxydationsversuche mit dem Verhalten der Propionsäure zu vergleichen, deren Zersetzung bereits *Fr. Fichter* und *Ed. Krummenacher*²⁾ untersucht hatten. In der Tat wurde damals neben Äthylen ebenfalls ein Gemisch von Äthan und Methan erhalten.

Wir haben diese Versuche wiederholt, um die Ausbeute und das Mengenverhältnis der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit den Ergebnissen der obigen Oxydationsversuche zu vergleichen.

Propionpersäure, dargestellt nach *J. d'Ans* und *W. Frey*³⁾, Sdp. 16—17° unter 14 mm Druck, wurde in Portionen zu etwa 1 g in einer mit Gaseinleitungsrohr und zwei Präzisionshähnen versehenen, 34 cm³ fassenden Bronzebombe durch Eintauchen in ein 250° heisses Ölbad explodiert, und dann entweder das Kohlendioxyd bestimmt, oder die von Kohlendioxyd befreiten Gase analysiert.

Bezieht man die Ausbeuten auf die angewandte wahre Propionpersäure (der Persäuregehalt unserer Präparate bewegte sich um 80% herum), so ergibt sich folgende Bilanz:

Angewandt 2,1281 g Propionpersäure 100-proz. = 0,8508 g C.

¹⁾ red. auf 0° und 760 mm.

²⁾ *Helv. I*, 157—158 (1918).

³⁾ *B. 45*, 1850 (1912).

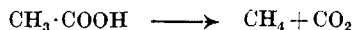
Erhalten	0,9045 g CO ₂	entsprechend	0,2467 g C	28,99%
	0,0869 g C ₂ H ₄	„	0,0744 g C	8,74%
	0,0087 g O ₂			
	0,2244 g CO	entsprechend	0,0962 g C	11,30%
	0,0043 g H ₂			
	0,0995 g C ₂ H ₆	entsprechend	0,0795 g C	9,34%
	0,1348 g CH ₄	„	0,1009 g C	11,86%
			<u>0,5977 g C</u>	<u>70,23%</u>

Dem Gewichte nach sind nur ca. 70 % der angewandten Propionpersäure in Form der verschiedenen Gase nachgewiesen und gemessen, der Rest muss aus flüssigen oder festen Stoffen bestehen. In der Tat waren die Splitter des Gläschens, in welchem die Propionpersäure in die Bombe eingeführt worden war, von etwas verkohlter Substanz bedeckt; am Geruch war Propionsäure-äthylester zu erkennen, aber andere Stoffe liessen sich nicht erfassen.

5. Zusammenfassung und Schluss.

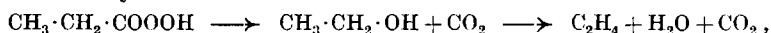
Das Verhalten von Propionsäure und Propionaten bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat in saurer oder in alkalischer Lösung ist demjenigen der Essigsäure und der Acetate sehr ähnlich. Es werden dabei Gasgemische gebildet, die den bei der thermischen Zersetzung von Propionpersäure erhaltenen qualitativ entsprechen, während allerdings die quantitativen Verhältnisse in den drei Versuchsanordnungen etwas verschieden ausfallen. Diese Beobachtungen lassen sich analog wie bei der Essigsäure erklären durch die Annahme, das erste Produkt der Oxydation von Propionsäure mit Persulfat sei — wenn die Carboxylgruppe angepackt wird — Di-propionyl-peroxyd, das seinerseits leicht zu Propionsäure + Propionpersäure aufgespalten wird. (Darum geben Propionate an der Anode nur unter besonderen Bedingungen Butan, unter gewöhnlichen Umständen aber nur Äthylalkohol oder Äthylen). Die Propionpersäure liefert dann die verschiedenen Kohlenwasserstoffe Äthylen, Äthan und Methan. Die Entstehung von Äthan und Methan, d. h. von Reduktionsprodukten der Propionsäure durch einen Oxydationsvorgang setzt voraus, dass daneben wasserstoffärmere oder sauerstoffreichere Stoffe gebildet werden, die vielleicht zum Teil in den braunen amorphen, mit Äther extrahierbaren Substanzen stecken, aber noch nicht in reiner Form gefasst worden sind. Es handelt sich vermutlich um Aldehyde und deren Kondensationsprodukte; auch das Kohlenoxyd kann hieher gerechnet werden, wenn es aus CH₂-Gliedern der Kohlenstoffkette stammt.

Während man bei der Essigsäure die Bildung von Methan und Kohlendioxyd als einen Zerfall im Sinne von



auffassen kann¹⁾, und eine entsprechende Formulierung für die Bildung von Äthan und Kohlendioxyd aus Propionsäure ebenfalls angängig wäre, lässt sich die Entstehung von Methan aus Propionsäure nicht mehr so einfach formulieren. Das deutet darauf hin, dass alle diese Reaktionen viel verwickelter verlaufen; unsere Annahme der intermediären Bildung von Propionpersäure, deren Zerfall ähnliche Gemische von Kohlenwasserstoffen ergibt, ist ein Versuch, in diese Verhältnisse tiefer einzudringen. Nur eine minutiöse Untersuchung aller Produkte und ihrer Mengenverhältnisse vermag hier volle Aufklärung zu bringen.

Bei der Propionsäure wie bei der Essigsäure wird die Reaktion, die zur Bildung der gesättigten Kohlenwasserstoffe führt, begleitet und überlagert von zwei anderen, dem Zerfall der Propionpersäure in Kohlendioxyd und Äthylalkohol, wobei neben oder statt des letzteren Äthylen auftritt



und der Oxydation der Propionsäure im Kohlenwasserstoffrest (anstatt an der Carboxylgruppe) unter Bildung der beiden isomeren α, α' -Dimethyl-bernsteinsäuren. Die letztere Reaktion ist begünstigt in saurer Lösung; sie hängt aber nicht mit Propionpersäure zusammen, jene liefert beim Zerfall keine krystallisierte zweibasische Säure.

Man sieht aus der vorliegenden und den früheren Untersuchungen, dass das Studium der aliphatischen Persäuren noch manche neue Gesichtspunkte ergeben wird.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, Januar 1933.

¹⁾ E. Baur und A. Rebmann, *Helv.* **5**, 232 (1922).

Poids atomiques 1933¹⁾.

	Sym- boles	Nom- bres ato- miques	Poids ato- miques		Sym- boles	Nom- bres ato- miques	Poids ato- miques
Aluminium . .	Al	13	26,97	Molybdène . .	Mo	42	96,0
Antimoine . .	Sb	51	121,76	Néodyme . . .	Nd	60	144,27
Argent	Ag	47	107,880	Néon	Ne	10	20,183
Argon	A	18	39,944	Nickel	Ni	28	58,69
Arsenic	As	33	74,93	Niobium (Columbium)	Nb(Cb)	41	93,3
Azote	N	7	14,008	Or	Au	79	197,2
Baryum	Ba	56	137,36	Osmium	Os	76	190,8
Bismuth	Bi	83	209,00	Oxygène	O	8	16,0000
Bore	B	5	10,82	Palladium . . .	Pd	46	106,7
Brome	Br	35	79,916	Phosphore . . .	P	15	31,02
Cadmium	Cd	48	112,41	Platine	Pt	78	195,23
Calcium	Ca	20	40,08	Plomb	Pb	82	207,22
Carbone	C	6	12,00	Potassium . . .	K	19	39,10
Celtium (Hafnium)	Hf(Hf)	72	178,6	Praséodyme . .	Pr	59	140,92
Cérium	Ce	58	140,13	Radium	Ra	88	225,97
Césium	Cs	55	132,81	Radon	Rn	86	222
Chlore	Cl	17	35,457	Rhénium	Re	75	186,31
Chrome	Cr	24	52,01	Rhodium	Rh	45	102,91
Cobalt	Co	27	58,94	Rubidium	Rb	37	85,44
Cuivre	Cu	29	63,57	Ruthénium . . .	Ru	44	101,7
Dysprosium . .	Dy	66	162,46	Samarium	Sm	62	150,43
Erbium	Er	68	167,64	Scandium	Sc	21	45,10
Etain	Sn	50	118,70	Sélénium	Se	34	79,2
Europium	Eu	63	152,0	Silicium	Si	14	28,06
Fer	Fe	26	55,84	Sodium	Na	11	22,997
Fluor	F	9	19,000	Soufre	S	16	32,06
Gadolinium . . .	Gd	64	157,3	Strontium	Sr	38	87,63
Gallium	Ga	31	69,72	Tantale	Ta	73	181,4
Germanium . . .	Ge	32	72,60	Tellure	Te	52	127,5
Gluéinium (Béryllium)	Be(Be)	4	9,02	Terbium	Tb	65	159,2
Hélium	He	2	4,002	Thallium	Tl	81	204,39
Holmium	Ho	67	163,5	Thorium	Th	90	232,12
Hydrogène . . .	H	1	1,0078	Thulium	Tm	69	169,4
Indium	In	49	114,8	Titane	Ti	22	47,90
Iode	I	53	126,92	Tungstène	W(Tu)	74	184,0
Iridium	Ir	77	193,1	Uranium	U	92	238,14
Krypton	Kr	36	83,7	Vanadium	V	23	50,95
Lanthane	La	57	138,92	Xénon	Xe	54	131,3
Lithium	Li	3	6,940	Ytterbium	Yb	70	173,5
Lutécium	Lu	71	175,0	Yttrium	Y	39	88,92
Magnésium . . .	Mg	12	24,32	Zinc	Zn	30	65,38
Manganèse . . .	Mn	25	54,93	Zirconium	Zr	40	91,22
Mercuré	Hg	80	200,61				

¹⁾ Extrait du troisième rapport du Comité des Poids atomiques de l'Union internationale de Chimie.

Atomgewichte 1933¹⁾.

	Sym- bol	Ord- nungs- zahl	Atom- gewicht		Sym- bol	Ord- nungs- zahl	Atom- gewicht
Aluminium . .	Al	13	26,97	Neon	Ne	10	20,183
Antimon . . .	Sb	51	121,76	Nickel	Ni	28	58,69
Argon	Ar	18	39,944	Niob	Nb	41	93,3
Arsen	As	33	74,93	Osmium	Os	76	190,8
Barium	Ba	56	137,36	Palladium . . .	Pd	46	106,7
Beryllium . . .	Be	4	9,02	Phosphor . . .	P	15	31,02
Blei	Pb	82	207,22	Platin	Pt	78	195,23
Bor	B	5	10,82	Praseodym . . .	Pr	59	140,92
Brom	Br	35	79,916	Quecksilber . .	Hg	80	200,61
Cadmium	Cd	48	112,41	Radium	Ra	88	225,97
Caesium	Cs	55	132,81	Radon	Rn	86	222
Calcium	Ca	20	40,08	Rhenium	Re	75	186,31
Cassiopeium . .	Cp	71	175,0	Rhodium	Rh	45	102,91
Cer	Ce	58	140,13	Rubidium	Rb	37	85,44
Chlor	Cl	17	35,457	Ruthenium . . .	Ru	44	101,7
Chrom	Cr	24	52,01	Samarium	Sm	62	150,43
Dysprosium . .	Dy	66	162,46	Sauerstoff . . .	O	8	16,0000
Eisen	Fe	26	55,84	Scandium	Sc	21	45,10
Erbium	Er	68	167,64	Schwefel	S	16	32,06
Europium	Eu	63	152,0	Selen	Se	34	79,2
Fluor	F	9	19,000	Silber	Ag	47	107,880
Gadolinium . . .	Gd	64	157,3	Silicium	Si	14	28,06
Gallium	Ga	31	69,72	Stickstoff	N	7	14,008
Germanium . . .	Ge	32	72,60	Strontium	Sr	38	87,63
Gold	Au	79	197,2	Tantal	Ta	73	181,4
Hafnium	Hf	72	178,6	Tellur	Te	52	127,5
Helium	He	2	4,002	Terbium	Tb	65	159,2
Holmium	Ho	67	163,5	Thallium	Tl	81	204,39
Indium	In	49	114,8	Thorium	Th	90	232,12
Iridium	Ir	77	193,1	Thulium	Tm	69	169,4
Jod	J	53	126,92	Titan	Ti	22	47,90
Kalium	K	19	39,10	Uran	U	92	238,14
Kobalt	Co	27	58,94	Vanadium	V	23	50,95
Kohlenstoff . .	C	6	12,00	Wasserstoff . .	H	1	1,0078
Krypton	Kr	36	83,7	Wismut	Bi	83	209,00
Kupfer	Cu	29	63,57	Wolfram	W	74	184,0
Lanthan	La	57	138,92	Xenon	X	54	131,3
Lithium	Li	3	6,940	Ytterbium	Yb	70	173,5
Magnesium . . .	Mg	12	24,32	Yttrium	Y	39	88,92
Mangan	Mn	25	54,93	Zink	Zn	30	65,38
Molybdän . . .	Mo	42	96,0	Zinn	Sn	50	118,70
Natrium	Na	11	22,997	Zirkonium . . .	Zr	40	91,22
Neodym	Nd	60	144,27				

¹⁾ Auszug aus dem dritten Bericht der Atomgewichtskommission der internationalen Union für Chemie.

UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE.

Avis.

Une Commission permanente de Thermochimie a été constituée lors de la dernière Conférence de l'*Union Internationale de Chimie* tenue à Liège en septembre 1930. Cette Commission, qui est présidée par M. W. Swietoslawski (Pologne), comprend: MM. A. Roth (Allemagne), F. Swarts (Belgique), E. W. Washburn (Etats-Unis), C. Matignon (France), L. Keffler (Grande-Bretagne), P. E. Verkade (Pays-Bas). Elle a remplacé la Commission des données thermochimiques qui avait été fondée en 1925.

L'une des principales fonctions de cette nouvelle commission consiste dans l'élaboration d'une Table internationale des données thermochimiques, qui sera publiée par les soins de l'Union internationale de chimie dans les mêmes conditions que la Table internationale des poids atomiques.

Les auteurs de mémoires thermochimiques publiés au cours des cinq dernières années sont priés d'envoyer dans le plus bref délai deux tirages à part au secrétaire de la Commission, Dr. L. Keffler, Thermochemical Laboratory, Inorganic Department, University of Liverpool (England).

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).

Recherches physico-chimiques sur les solutions aqueuses de permanganate de potassium, par *Alfred Simchen*, Ingénieur I. C. S., thèse présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Paris 1932, 94 pages.

Ein Gang durch biochemische Forschungsarbeiten von *Arthur Stoll*, Basel. Berlin, Verlag von Julius Springer 1933, 42 SS., RM. 3.—.

Die physikalische Unhaltbarkeit der Kepler-Newton'schen Mond-Theorie über die Gezeiten, von Oberstabsarzt a. D. Dr. *Johannes Haedicke*, Verlag Otto Hillmann, Leipzig 1933, 44 SS., RM. 1.50.

Errata.

Helv. 15, 1404, Abhandlung *P. Karrer* und Mitarbeiter, Zeile 6 von unten, lies „2,6-Dimethyl-1,7-dibromheptan“ anstatt „2,6-Dimethyl-1,7-diprompropan“.

Helv. 15, 1416, Abhandlung *P. Karrer* und Mitarbeiter, Zeile 8 von unten, lies „5 cm³“ statt „75 cm³“

UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE.

Avis.

Une Commission permanente de Thermochimie a été constituée lors de la dernière Conférence de l'*Union Internationale de Chimie* tenue à Liège en septembre 1930. Cette Commission, qui est présidée par M. W. Swietoslawski (Pologne), comprend: MM. A. Roth (Allemagne), F. Swarts (Belgique), E. W. Washburn (Etats-Unis), C. Matignon (France), L. Keffler (Grande-Bretagne), P. E. Verkade (Pays-Bas). Elle a remplacé la Commission des données thermochimiques qui avait été fondée en 1925.

L'une des principales fonctions de cette nouvelle commission consiste dans l'élaboration d'une Table internationale des données thermochimiques, qui sera publiée par les soins de l'Union internationale de chimie dans les mêmes conditions que la Table internationale des poids atomiques.

Les auteurs de mémoires thermochimiques publiés au cours des cinq dernières années sont priés d'envoyer dans le plus bref délai deux tirages à part au secrétaire de la Commission, Dr. L. Keffler, Thermochemical Laboratory, Inorganic Department, University of Liverpool (England).

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).

Recherches physico-chimiques sur les solutions aqueuses de permanganate de potassium, par *Alfred Simchen*, Ingénieur I. C. S., thèse présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Paris 1932, 94 pages.

Ein Gang durch biochemische Forschungsarbeiten von *Arthur Stoll*, Basel. Berlin, Verlag von Julius Springer 1933, 42 SS., RM. 3.—.

Die physikalische Unhaltbarkeit der Kepler-Newton'schen Mond-Theorie über die Gezeiten, von Oberstabsarzt a. D. Dr. *Johannes Haedicke*, Verlag Otto Hillmann, Leipzig 1933, 44 SS., RM. 1.50.

Errata.

Helv. 15, 1404, Abhandlung *P. Karrer* und Mitarbeiter, Zeile 6 von unten, lies „2,6-Dimethyl-1,7-dibromheptan“ anstatt „2,6-Dimethyl-1,7-diprompropan“.

Helv. 15, 1416, Abhandlung *P. Karrer* und Mitarbeiter, Zeile 8 von unten, lies „5 cm³“ statt „75 cm³“

Ein modifizierter *Curtius'scher* Abbau VII¹⁾. Der Abbau der aromatischen Säuren

von C. Naegeli und A. Tyabji.

(20. II. 33.)

Wir haben in früheren Mitteilungen über den Abbau von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren (Mono- und Dicarbonsäuren) und über den Abbau der Benzoesäure²⁾ berichtet. Die vorliegende Arbeit enthält die Ergebnisse einiger ergänzender Versuche an aromatischen Säuren, und spätere Veröffentlichungen werden die Resultate über den Abbau α,β - und β,γ -ungesättigter Säuren, von Oxy- und Amino-Säuren zusammenfassen und vielleicht einige Beispiele heterocyclischer Säuren enthalten. Dagegen haben wir unsere Arbeiten über den einseitigen Abbau von Dicarbonsäuren und über den Abbau von α -halogenierten Säuren vorläufig abgebrochen, da einerseits von Flaschenträger³⁾ der erfolgreiche einseitige Abbau einiger höhermolekularer Fettsäuren schon beschrieben worden ist, und da offenbar v. Braun⁴⁾ auch die Anwendbarkeit unseres Verfahrens bei α -halogenierten Säuren bereits erwiesen hat. Wir werden immerhin gelegentlich über die Resultate unserer bisher ausgeführten Versuche berichten, wollen hier nur erwähnen, dass z. B. der Abbau der Sebacin-methylestersäure und der Bernstein-methylestersäure in normaler Reaktion zu den ω -Aminosäuren geführt hatte, und dass die Ausbeuten an Undecan-al aus α -Brom-laurinsäurechlorid sehr befriedigend gewesen sind.

Als weitere Beispiele aromatischer Säuren wählten wir die m- und die p-Nitro-benzoesäure, die 3,5-Dinitro-benzoesäure, die Azobenzol-m-carbonsäure und bei einem Versuch die m-Brom-benzoesäure. Wir sind uns wohl bewusst, dass es kaum möglich sein wird, allgemeine, für alle denkbaren aromatischen Säuren gültige Arbeits-Vorschriften anzugeben, oder dass es überhaupt nur gelinge, alle aromatischen Säuren in die Amine überzuführen⁵⁾. Wir haben aber doch versucht, durch eine grosse Variationsbreite der Versuchsbedingungen wenigstens die gangbarsten Wege zu erforschen, welche gestatten, die aromatischen Säuren je nach Wunsch oder Gebot⁶⁾ zum salzsauren bzw. schwefelsauren Amin, zum freien Amin oder zum acetylierten Amin abzubauen.

¹⁾ VI. Mitteilung s. Helv. **15**, 60 (1932).

²⁾ C. Naegeli, L. Grüntuch und P. Lendorff, Helv. **12**, 256 ff. (1929) und Diss. L. Grüntuch, Zürich 1930. Vgl. ferner Joh. Nelles, B. **65**, 1345 (1932).

³⁾ B. Flaschenträger und Mitarbeiter, Z. physiol. Ch. **192**, 253, 257 (1931).

⁴⁾ J. v. Braun, Ch. Z. **56**, 785 (1932). Vortrags-Referat.

⁵⁾ Man vgl. z. B. das Verhalten des Phtalsäure-diazids beim Erhitzen in inerten Lösungsmitteln: H. Lindemann und W. Schultheis, A. **464**, 237 (1928); das Analogon in der Triazolreihe siehe bei A. Bertho und F. Hölder, J. pr. [2] **119**, 189 (1928). Vgl. ferner Th. Curtius, J. pr. [2], **125**, 106 (1930).

⁶⁾ Z. B. infolge der Empfindlichkeit der Molekel gegen Säuren oder Basen oder der Schwierigkeit oder gar Unmöglichkeit, ein Isocyanat selbst durch 10-stündiges Kochen mit 30-proz. alkoholischer Lauge in das Amin überzuführen. Vgl. hierzu die Beobachtungen H. John's in der Chinolinreihe: J. pr. [2] **128**, 186, 208 (1930); **130**, 325, 338 (1931); **131**, 318, 348; **132**, 21 (1932).

Eine Schwierigkeit bestand zunächst in der glatten Überführung der in Benzol gelösten Säurechloride in die Säureazide. Unser „aktives“, nach einem etwas abgeänderten *Thiele*'schen Verfahren gewonnenes Natriumazid¹⁾ gibt zwar mit Benzoylchlorid oder 3,5-Dinitro-benzoylchlorid noch annehmbare Resultate (Umsatz zum Isocyanat in 1½—3½ Stunden), verlangt aber bei anderen, noch reaktionsträgeren aromatischen Säurechloriden²⁾ eine allzulange Kochdauer, und wir befürchten auf Grund einiger Versuche, dass hier auch das nach *Nelles*³⁾ aktivierte Natriumazid keine besseren Resultate zeitigen wird⁴⁾. In solchen Fällen empfiehlt sich daher die Isolierung der Azide durch Behandlung der in Aceton gelösten Säurechloride mit einer konz. wässerigen Lösung von Natriumazid⁵⁾, sofern wenigstens deren Verseifungsgeschwindigkeit gering, die Stabilität der Azide andererseits genügend gross ist, sodass weder Verluste durch Rückbildung von Säure noch durch Zerfall oder gar durch Verpuffen der Azide zu befürchten sind.

Der eigentliche Abbau gestaltet sich nun sehr einfach: Bei reaktionsfähigen Säurechloriden wird deren benzolische Lösung so lange mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumazid verkocht, bis die Gasentwicklung aufgehört hat, oder aber es wird die benzolische Lösung des isolierten Azids am Verdrängungsapparat so lange erhitzt, bis die entwickelte Stickstoff-Menge das Ende der Überführung in das Isocyanat anzeigt. Wenn das anschliessende Verkochen der in Benzol gelösten Isocyanate mit konz. Salzsäure zu kleine Ausbeuten geben sollte, so führt das Erwärmen mit ca. 60 Vol.-proz. Schwefelsäure bei säurebeständigen Molekeln in kurzer Zeit zu einer fast quantitativen Ausbeute an Amin⁶⁾. Andererseits gelingt es auch, das durch Entfernen des Benzols isolierbare Isocyanat durch Erhitzen mit konz. Salzsäure mit guten Ausbeuten in das salzsaure Amin überzuführen⁷⁾. Das Erwärmen der benzolischen Lösung des Isocyanats oder des isolierten Isocyanats mit 20- bis 50-proz., in

¹⁾ Vgl. *C. Naegeli* und *E. Vogt-Markus*, *Helv.* **15**, 62, 64 (1932).

²⁾ und offenbar auch bei gewissen Säurechloriden der heterocyclischen Reihe; vgl. z. B. das Verhalten des 4-Chlor-picolinsäurechlorids bei *R. Graf*, *B.* **61**, 21 (1931).

³⁾ *Joh. Nelles*, *B.* **65**, 1345 (1932); vgl. hierzu übrigens auch *C. Naegeli* und *G. Stefanowitsch*, *Helv.* **11**, 653, 654 (1928).

⁴⁾ Dagegen versuchen wir nunmehr, die Säurechloride nach den von *H. Meerwein* (*J. pr.* [2] **134**, 51 (1932)) angegebenen Grundsätzen zu aktivieren.

⁵⁾ *O. Diels* und *F. Löflund*, *B.* **47**, 2345 (1914); *H. Lindemann* und Mitarbeiter, *A.* **451**, 247 (1927); **464**, 237 (1928). *Th. Curtius* und *F. W. Haas*, *J. pr.* [2] **102**, 98 (1921) haben bei der Darstellung der Sulfonsäureazide in wässrig-alkoholischer Lösung gearbeitet, *M. O. Forster*, *Soc.* **95**, 437 (1909) bei der Darstellung des Zimtsäure-azids in trockenem Äther.

⁶⁾ *A. W. Hofmann*, *A.* **74**, 13 (1850) erhielt aus Carbanil mit konz. Schwefelsäure die Sulfanilsäure; *O. Diels* (*B.* **41**, 2392 (1908)) führte das Carbäthoxyl-isocyanat in Substanz mit Schwefelsäure in das zugehörige Amin, das Urethan über.

⁷⁾ Vgl. das Verhalten des Carbanils bei *A. W. Hofmann*, *loc. cit.*

besonderen Fällen aber auch mit nur 1- bis 2-proz. Alkalilauge lässt bei laugefesten Molekeln eine fast quantitative Ausbeute an freiem Amin erwarten¹⁾, und das Verkochen mit einem Gemisch von Essig und Essigsäure-anhydrid²⁾ (1:1 bzw. 1:4) führt wiederum mit fast quantitativer Ausbeute zum acetylierten Amin. Das Verhalten des p-Nitro-phenylisocyanats gegenüber diesen Reagentien (vgl. weiter unten) betrachten wir eher als Ausnahme. In solchen Fällen wird das Isocyanat nach *Gumpert*²⁾, *Diels*³⁾ usw. mit Essigsäure-anhydrid oder in der von *Lindemann*⁴⁾ geübten Art mit Essigsäure-anhydrid und etwas konz. Schwefelsäure behandelt. Andererseits sind auch Isocyanate bekannt, aus welchen schon verdünnte Essigsäure (1:1) das acetylierte Amin entstehen lässt⁵⁾.

Gleichzeitig mit der Erforschung der besten Abbau-Wege haben wir versucht, auch jene zuerst durch *Curtius*⁶⁾, dann durch *Buning*⁷⁾, schliesslich durch *Lindemann*⁸⁾ und durch *Graf*⁹⁾ bekannt gewordenen Fälle in das allgemeine Schema einzuordnen¹⁰⁾, nach welchen es scheint, als wäre bei gewissen aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Säuren der präparative Abbau durch einfaches Verkochen der isolierten Azide mit Wasser, verdünnter oder konz. Säuren durchzuführen. Die in der Tabelle zusammengefassten Resultate unserer diesbezüglichen Versuche lehren, dass das Erhitzen der Azide mit Wasser, Mineralsäuren oder organischen Säuren bestenfalls und nur in Ausnahmefällen dieselben Ausbeuten an Amin zu geben vermag wie das Verkochen der Isocyanate, im allgemeinen aber zu wesentlich schlechteren Resultaten führt. Immerhin ist die Angabe von *Curtius*¹¹⁾,

¹⁾ Vgl. *A. W. Hofmann*, loc. cit.; s. dagegen auch *H. John*, loc. cit.

²⁾ Vgl. z. B. das Verhalten von Phenylisocyanat bei *Fr. Gumpert*, J. pr. [2] **31**, 121 (1885); **32**, 293 (1885). Über die beim Umsatz der in Benzol gelösten Isocyanate mit reinen Säuren beobachteten Erscheinungen berichten später folgende Mitteilungen.

³⁾ *O. Diels*, B. **41**, 2392 (1908).

⁴⁾ *H. Lindemann* und Mitarbeiter, B. **58**, 1226 (1925); A. **469**, 53 (1929); J. pr. [2] **122**, 256 (1929).

⁵⁾ *H. Fischer* und Mitarbeiter, A. **481**, 189 (1930).

⁶⁾ *Th. Curtius* und *A. Riedel*, J. pr. [2] **76**, 238 (1907), (bei 3,5-Dinitro-benzazid); *Th. Curtius* und *W. Sieber*, B. **54**, 1430 (1921); **55**, 1544 (1922) (bei der Malon-azidsäure und der Methyl-malonazidsäure); *Th. Curtius* und Mitarbeiter, J. pr. [2] **125**, 258, 276 (1930) (bei den Isobutyl- und Isoamyl-malonazidsäuren).

⁷⁾ *H. L. Buning*, R. **40**, 329, 347 (1921) (bei o,o'-Dibrom-benzaziden).

⁸⁾ *H. Lindemann* und Mitarbeiter, B. **58**, 1221 (1925); A. **462**, 29, 41 (1928); Helv. **11**, 1027 (1928); J. pr. [2] **122**, 232 (1929) (bei chlor- und methyl-substituierten 3,5-Dinitro-benzaziden und bei Indoxazen-3-carbonsäureaziden).

⁹⁾ *R. Graf*, J. pr. [2] **133**, 20 (1932). 4,6-Dichlor- α -picolinsäureazid gibt, mit Essigsäure 2:1 verkocht, hauptsächlich Amin, das 6-Methyl-nicotinsäureazid dagegen als Hauptprodukt den zugehörigen Harnstoff und nur in untergeordneter Menge das Amin. Siehe ferner *I. G. Farbenindustrie A.-G.*, Schw. P. 148 955, durch C. **1932**, I. 2239 (Chinolin-8-carbonsäureazide); *R. H. F. Manske*, Am. Soc. **51**, 1202 (1929); *H. John*, loc. cit.

¹⁰⁾ Vgl. auch *C. Naegeli* und Mitarbeiter, Helv. **12**, 205, 229/230 (1929).

¹¹⁾ *Th. Curtius* und Mitarbeiter, J. pr. [2] **50**, 289 (1894); **52**, 211, 229, 233 (1895).

Tabelle.

Ausbeuten in Proz. d. Th. an Harnstoff-Derivat (H), Amin (A), acetyliertem Amin (aA), noch nicht ungesetztem Azid oder Isocyanat (Is.) und an zurückgebildeter Säure (S).

Umsatz der	Untersuchte Säuren:				
	Benzoessäure	m-Nitro-benzoessäure	p-Nitro-benzoessäure	3,5-Dinitro-benzoessäure	Azo-benzol-in-carbonsäure
I. Azide mit					
1. Wasser	—	$\begin{cases} 38 \text{ H} + 62 \text{ A}^{\dagger} \end{cases} \begin{cases} 1 \\ 1 \end{cases}$ $\begin{cases} 84 \text{ H} + 10 \text{ A}^{\dagger} + 1 \text{ S}^2 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{unzersetzt}^{41)} \\ \text{H} + \text{wenig S}^{42)} \end{cases}$	$\begin{cases} 69 \text{ H} + 24 \text{ A}^{\dagger} + 7 \text{ S}^{10)} \\ 54 \text{ H} + 13 \text{ A} + 7 \text{ Is.}^*) + 18 \text{ S}^{11)} \\ 12 \text{ H} + 67 \text{ A} + 17 \text{ S}^{12)} \end{cases}$	95 H + Spur A
2. Wasser in Aceton	—	$\begin{cases} 62 \text{ H} + 38 \text{ A}^{\dagger} + \text{Spur S}^2) \\ 71 \text{ H} + 24 \text{ A} + 5 \text{ Is.}^*) + \text{Spur S}^{4)} \end{cases}$	—	$\begin{cases} \text{Spur H} + 53 \text{ A} + 22 \text{ Is.}^*) + 24 \text{ S}^{13)} \\ 64 \text{ A} + 10 \text{ Is.}^*) + \text{S}^{14)} \end{cases}$	—
3. Verd. Essigsäure 1:4	—	—	67 H + 29 A	—	—
4. Verd. Essigsäure 1:2	—	80 H + 17 A + 2 S	56 H + 38 A	—	—
5. Verd. Essigsäure 1:1	—	82 H + 12 aA	76 H + 18 A	18 H + 57 A + 18 S	71 H + 25 A
6. Eisessig	—	0 H + 89 aA	—	71 H + 20 aA	—
7. Essigsäure-anhydrid-Eisessig 4:1	—	—	33 H + 48 aA	16 H + 76 aA + 4 S	—
8. Verd. Schwefelsäure 1:1	—	—	Explosion	—	45 A + 10 S
9. Konz. Salzsäure	—	0 H + 70 A + 29 S	18 H + 49 A + 25 S	14 H + 32 A + 48 S	Zersetzung
II. Isocyanate mit					
1. Wasser ohne Lösungsmittel	90 H ⁷⁾	83 H + 8 A + 4 Is.*)	87 H + 7 A	$\begin{cases} 78 \text{ H} + 15 \text{ A}^{\dagger} \end{cases}^{15)} \\ 78 \text{ H} + \text{A}^{\dagger} \end{cases}^{16)}$	91 H
2. Wasser in Aceton	96 H ³⁶⁾	$\begin{cases} 64 \text{ H} + 25 \text{ A} + 2 \text{ Is.}^*)^{17)} \\ 54 \text{ H} + 38 \text{ A} + 9 \text{ Is.}^*)^{18)} \end{cases}$	H ⁹⁾	$\begin{cases} \text{Spur H} + 97 \text{ A}^{17)} \\ 0 \text{ H} + 85 \text{ A} + 11 \text{ Is.}^*)^{18)} \\ 0 \text{ H} + 67 \text{ A} + 12 \text{ Is.}^*)^{18)} \\ 0 \text{ H} + 62 \text{ A} + 23 \text{ Is.}^*)^{18)} \end{cases}$	62 H ⁴³⁾
3. Wasser in Äther homogen	—	47 H + 51 A	—	0 H + 97 A	—
4. Wasser in Benzol heterogen	$\begin{cases} 24 \text{ H}^{38)} \\ 91 \text{ H} + 1,5 \text{ Is}^{39)} \end{cases}$	67 H + 20 A + 8 Is.*)	71 H + 21 A	32 H + 51 A	$\begin{cases} 29 \text{ H}^{29)} \\ 1 \text{ H}^{20)} \end{cases}$
5. Eisessig	48 H ³⁵⁾	$\begin{cases} 87 \text{ H} + \text{aA}^{31)} \\ 38 \text{ H} + \text{aA}^{32)} \end{cases}$	89 H	81 H + aA ³³⁾	67 H + aA ⁴⁴⁾
6. Essigs.-anh. Eisessig 1:1 in Benzol	13 H + 71 aA	22 H + 74 aA	46 H + 38 aA	42 H + 32 aA	9 H + 90 aA
7. Essigs.-anh. Eisessig 4:1 in Benzol	—	0 H + 90 aA	44 H + 39 aA	17 H + 65 aA + 3 S	—
8. Essigs.-anh. Eisessig 4:1 oh. Lsmittel	—	0 H + 80 aA	—	24 H + 64 aA	—
9. Essigs.-anh. in Benzol	—	—	58 H + 27 aA	—	—
10. Essigs.-anh. ohne Lösungsmittel	—	—	—	—	32 H + 50 aA ⁴⁵⁾

11. 60-proz. Schwefelsäure in Benzol	0 H + 92 A (15 ll + 85 A ⁴⁶)	0 H + 96 A	94 A	0 H + 97 A	—
12. Konz. Salzsäure in Benzol.	{ 6 ll + 83 A ⁴⁶ }	18 H + 82 A	57 H + 36 A	19 H + 69 A	Zersetzung
13. Konz. Salzsäure ohne Lösungsmittel	0 H + 96 A	0 H + 91 A	14 H + A	15 H + 60 A	—
14. 2-proz. Kalilauge oh. Lösungsmittel	0 H + A	45 H + 43 A	—	8 H + 90 A ²³	—
15. 2-proz. Kalilauge in Benzol	98 H	—	—	24 H + 63 A	—
16. 10-proz. Kalilauge oh. Lösungsmittel	—	22 H + 56 A	—	—	—
17. 10-proz. Kalilauge in Benzol	—	H + 56 A + 7 S	H + 58 A	—	—
18. 20-proz. Kalilauge in Benzol	45 H + A	1 H + 94 A	94 A	65 A + 20 S ³⁷	—
19. 50-proz. Kalilauge in Benzol	17 H + A	1 H + 49 A ³⁴)	—	—	Spur H + 100 A
20. 50-proz. Kalilauge oh. Lösungsmittel	24 H	—	—	—	—
21. entspr. Amin in Benzol	100 H	100 H	—	66 H ²⁴) 84 H ²⁵)	100 H
22. entspr. Amin in Äther	100 H ⁴⁰)	33 H ²⁰)	—	21 H + A + 56 Is. ¹⁹)	—
23. entspr. Amin in Aceton	—	50 H ²¹) 64 H ²³)	—	{ 7 H + A + 24 Is. ²⁶) 35 H + A + Is. ²⁸)	—
24. entspr. Amin i. Aceton m. 2% Wasser	—	—	—	18 H + A ²⁷)	—
25. entspr. Amin in Wasser	100 H ⁴⁰)	—	—	—	—

*) Die noch nicht in Reaktion getretenen Azide oder Isocyanate wurden aus dem beim Eindunsten der ätherischen Amin-Isocyanat-Lösungen gebildeten oder aus dem beim Verkochen der unreinen Amine mit Wasser erhaltenen Harnstoff-derivat berechnet, unter der willkürlichen Annahme, dass das Isocyanat nur mit Wasser, nicht aber mit dem freien Amin sich umgesetzt und quantitativ Harnstoff gebildet habe. Azid und Isocyanat wurden in der Regel nicht von einander getrennt.

†) Ungereinigtes, offenbar noch Azid oder Isocyanat enthaltendes Produkt.

¹⁾ $\frac{1}{2}$ g Azid mit 75 cm³ Wasser; 4 St. — ²⁾ 1 g Azid mit 15 cm³ Wasser. — ³⁾ 2 Tage verköcht. — ⁴⁾ 30 St. verköcht. „Is.“ = Azid. — ⁵⁾ 25% Wasser in Aceton. — ⁶⁾ 2% Wasser in Aceton. — ⁷⁾ 5,1 g Carbanil mit 50 cm³ Wasser verköcht: 92% H + 8 A (*Vallee*, loc. cit.). — ⁸⁾ Mit norm. Salz- oder Schwefelsäure. — ⁹⁾ In Wasser + Aceton (1:1), *Hoogstraten*, loc. cit. — ¹⁰⁾ 1 g Azid in 15 cm³ Wasser; 8 St. — ¹¹⁾ 1 g Azid in 40 cm³ Wasser; 12 St. — ¹²⁾ 1 g Azid in 150 cm³ Wasser; 13 St. — ¹³⁾ 25% Wasser in Aceton; 16 St. verköcht „Is.“ = Azid. — ¹⁴⁾ 25% Wasser in Aceton; 9 St. verköcht und tagelang stehen gelassen. — ¹⁵⁾ 1 g Azid mit $\frac{1}{2}$ l Wasser. — ¹⁶⁾ 1 g Azid. — ¹⁷⁾ 1% Wasser in Aceton „Is.“ = Azid. — ¹⁸⁾ 25% Wasser in Aceton. — ¹⁹⁾ Kalt. — ²⁰⁾ 2 Tage kalt. — ²¹⁾ 3 St. heiss. — ²²⁾ 2 Tage kalt. — ²³⁾ 2 Tage kalt; auf dem Wasserbad umgesetzt nur 63 A (Zersetzung). — ²⁴⁾ 1 St. erhitzt. — ²⁵⁾ 4 St. erhitzt. — ²⁶⁾ 2 St. erhitzt. — ²⁷⁾ Kalt. — ²⁸⁾ 4 St. erhitzt. — ²⁹⁾ 24 St. erhitzt. — ³⁰⁾ $1\frac{1}{2}$ St. erhitzt. — ³¹⁾ 1 g Is. und 0,3 Eisessig in 2 cm³ Benzol. — ³²⁾ 0,6 g Is. und 1 cm³ Eisessig in 30 cm³ Benzol. — ³³⁾ 1 g Is. und 2 cm³ Eisessig in 4 cm³ Benzol. — ³⁴⁾ Rest durch Lauge zerstört. — ³⁵⁾ 2 g Is. und 5 cm³ Eisessig in 5 cm³ Benzol. — ³⁶⁾ 25% Wasser im Aceton. — ³⁷⁾ Durch Verseifung noch nicht umgesetzten Azids. Rest durch Lauge zerstört. — ³⁸⁾ $1\frac{1}{2}$ St. verköcht. — ³⁹⁾ 27 St. verköcht. — ⁴⁰⁾ *Vallee*, loc. cit. — ⁴¹⁾ 8 Wochen kalt. — ⁴²⁾ *Curtius*, loc. cit. — ⁴³⁾ In $1\frac{1}{2}$ St. — ⁴⁴⁾ 1 g Is. in 3 cm³ Benzol mit 4 cm³ Eisessig. — ⁴⁵⁾ 3 g Is. mit 10 cm³ Essigsäure-anhydrid. — ⁴⁶⁾ *Vallee*, loc. cit.

dass die normale Reaktion beim Verkochen der Azide mit Wasser zum Harnstoff führe, folgendermassen richtig zu stellen: Je höher der Zersetzungspunkt des Säureazids, umso grösser die Menge der durch Verseifung zurückgebildeten Säure¹⁾; mit je mehr Wasser man verkocht, umso grösser der Anteil an Amin im Reaktions-Gemisch. Dass anderseits die normale Reaktion mit verdünnten und konz. Mineralsäuren unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure zur betreffenden Säure und zuweilen, als Nebenwirkung des Wassers, zum Harnstoff-Derivat führe²⁾, kann offenbar nur bei aliphatischen und leicht verseifbaren aromatischen Aziden zutreffen. Das Normale bei aromatischen Aziden ist die Bildung von viel Amin neben viel Säure und wenig Harnstoff.

Dass die Azide im allgemeinen schlechtere Ausbeuten an Amin geben als die Isocyanate, ist ja auch theoretisch ohne weiteres verständlich: im Säureazid haben wir noch die ursprüngliche Atomgruppierung vor uns. Durch die reinliche Überführung derselben (in wasserfreien Lösungsmitteln) in die Atomgruppierung des Isocyanat-esters werden jene Nebenreaktionen vermieden, welche das Azid als Säurederivat erleiden kann. Das direkte Verkochen der Azide mit Wasser oder wässrigen Säuren ist also ein Rückschritt, der zwar immer etwas, aber nur in Ausnahmefällen gute Ausbeuten an Amin zu liefern vermag, dann nämlich, wenn infolge zufälligen Zusammentreffens günstiger Bedingungen die verschiedenen einander folgenden oder miteinander konkurrierenden Reaktionen (Verseifungsgeschwindigkeit der Azide), Bildungsgeschwindigkeit der Isocyanate, Umsatz-Geschwindigkeit derselben mit Wasser bzw. mit schon gebildetem Amin usw.) die Anreicherung von Amin begünstigen. Durch systematische Erforschung der für die verschiedenen Azide wechselnden optimalen Bedingungen (wie z. B. Temperatur, Konzentration, Zeit, Säurestufe, Wahl eines Lösungsmittels, mit Hilfe dessen es möglich wäre, das entstandene Amin sofort vom noch unveränderten Isocyanat abzutrennen) werden sich diese Ausbeuten zwar wohl noch etwas erhöhen lassen, doch würde sich ein derart umständliches Verfahren, dessen Ausführung auf keinen Fall eine Notwendigkeit bedeutet, sondern immer durch die direkte Überführung in das Isocyanat, und zwar mit Vorteil, umgangen werden kann, kaum mehr lohnen. Schliesslich müssen wir auch hier noch einmal vor dem Erhitzen nicht nur der aliphatischen, sondern auch der aromatischen Azide mit Wasser, verdünnten oder konz. Mineralsäuren warnen; ein Versuch, das p-Nitro-benzazid durch Erwärmen mit 60-proz. Schwefelsäure⁴⁾ in das Amin zu verwandeln, führte schon nach wenigen Minuten zu einer heftigen Explosion. Das Erhitzen von Aziden, welche nicht durch Lösungsmittel verdünnt sind, sollte grundsätzlich vermieden werden.

¹⁾ und beim Verkochen mit Alkohol oder Anilin umso höher die Anteile an Ester bzw. Anilid (an Stelle von Urethan bzw. Harnstoff). Diese Tatsache erklärt auch die von Curtius (J. pr. [2] **50**, 292 (1894); **52**, 216 (1895); **76**, 238 (1907); B. **46**, 1162 [1913]) gemachten, von ihm nicht näher untersuchten Beobachtungen.

²⁾ Th. Curtius und Mitarbeiter, J. pr. [2] **50**, 287, 291, 392 (1894); **52**, 256 (1895).

³⁾ Diese ist besonders gross bei aliphatischen Aziden. Man vgl. z. B. H. Fischer und Mitarbeiter, A. **481**, 159 (1930), nach welchen das 2,4-Dimethyl-5-pyrrolcarbonsäureazid mit Schwefelsäure (8:1) nur Verseifung erleidet. Über den Vergleich zwischen aliphatisch und aromatisch gebundenem Azid siehe Th. Curtius, J. pr. [2] **125**, 106 (1930).

⁴⁾ H. Lindemann und W. Wessel (B. **58**, 1221 [1925]) erhitzten das 3,5-Dinitro-4-chlor-benzazid, H. Fischer und Mitarbeiter (A. **481**, 190 [1930]) das 2,4-Dimethyl-5-pyrrol-carbonsäure-azid mit nahezu konz. Schwefelsäure (8:1). Lindemann beobachtete bei der Verwendung konz. Schwefelsäure Explosionen, Fischer (ibid. S. 165) beim Erhitzen des 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3-propionsäure-azids mit Wasser.

Anders als bei der Verwendung von Mineralsäuren liegen die Verhältnisse beim Erhitzen der Azide mit wasserfreien organischen Säuren oder Säure-anhydriden, da die Azide in denselben löslich sind, eine Explosionsgefahr bei ausreichender Verdünnung nicht mehr besteht und die Einwirkung von Wasser auf die Azide bzw. die Isocyanate ausgeschlossen ist. Das Verkochen mit Eisessig kommt zwar aus anderen Gründen nicht in Frage¹⁾, dagegen gibt das Erhitzen der Azide mit Essigsäure-Essigsäure-anhydrid-Gemischen tatsächlich sogar bessere Ausbeuten an Acetylamin wie dasjenige der Isocyanate, ist also bei solchen Säuren vorzuziehen, deren Azide ohnedies isoliert werden müssen. Andererseits ist es im allgemeinen wohl nicht nötig, in der von *Lindemann* geübten Art das Verkochen mit einem Gemisch von Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure vorzunehmen, da Gemische von Eisessig und Essigsäure-anhydrid in den meisten Fällen dieselben Ausbeuten an Acetyl-Produkt geben²⁾, Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure aber meist zu diacetyliertem Amin führen werden.

Während, wie erwähnt, Wasser und verd. Säuren aus gewissen Säureaziden, wie z. B. jenen der 3,5-Dinitro-benzoesäure und ihrer nächsten Verwandten, zwar ansehnliche Mengen Amin entstehen lassen, ohne aber im allgemeinen für eine präparative Darstellung derselben in Frage zu kommen, ist es uns gelungen, für diese 3,5-Dinitrobenzoesäure und wohl auch für die übrigen bekannt gewordenen Säuren, deren Azide sich „anormal“ verhalten, eine Abbau-methode zu finden, welche gestattet, bei Zimmertemperatur, ohne Gefässwechsel, ohne Säure oder Lauge, eine praktisch quantitative Ausbeute an Amin zu erhalten. Das Verfahren besteht im Umsatz des Isocyanats mit Wasser im homogenen System. Bedingung ist nur, dass das Wasser hierbei in stark verdünnter Lösung zur Anwendung gelange, also z. B. in 1—5% Wasser enthaltendem Aceton oder in feuchtem Äther. Die Reaktion ist in wenigen Augenblicken zu Ende, und die Amine können durch einfaches Eindunsten des Lösungsmittels isoliert werden. Auf den Chemismus der Reaktion werden wir in einer späteren Arbeit zurückkommen.

Experimentelles.

Wir haben die Resultate unserer Versuche tabellarisch zusammengefasst und beschränken uns auf eine summarische Diskussion derselben und auf die ausführlichere Wiedergabe der mit Azobenzol-m-carbonsäure ausgeführten Experimente.

Aus der Tabelle ergibt sich, dass die durch direktes Erhitzen der Azide mit Wasser oder Säuren erhaltenen Ausbeuten an Amin im

¹⁾ Vgl. hierüber später folgende Mitteilungen.

²⁾ Bei den aliphatischen Isocyanaten genügt bekanntlich schon Eisessig; vgl. *A. Wurtz, J. 1854, 566*, unsere früheren und später folgenden Veröffentlichungen.

allgemeinen bescheiden sind, immer durch die Entstehung von Harnstoff oder durch Verseifung der Azide beeinträchtigt werden. Verköcht man die Azide mit Wasser, so sind die Ausbeuten an Amin umso besser, mit je mehr Wasser sie umgesetzt werden. Das grössere Lösungsvolumen bewirkt eben eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit von Amin und Isocyanat, während die Hydratisierung des Isocyanats mit gleichbleibender Geschwindigkeit verläuft. Lässt man das Wasser im homogenen System, in acetonischer Lösung auf die Azide einwirken, so wird ein umso grösserer Anteil des Azids verseift, je höher dessen Zersetzungspunkt liegt, ein Teil ist (wiederum abhängig von der Zerfallstemperatur) auch nach vielstündigem Kochen noch unverändert als Azid vorhanden und der Rest ist in Harnstoff bzw. in Amin übergegangen.

Der Umsatz der Isocyanate mit Wasser benötigt mehrere Stunden und liefert hauptsächlich Harnstoff, daneben immer etwas Amin¹⁾. Wird das Isocyanat in benzolischer Lösung mit Wasser umgesetzt, so entstehen schon ansehnliche Mengen Amin, und lässt man schliesslich das Wasser im homogenen System, mit Äther oder Aceton verdünnt, auf die Isocyanate einwirken, so wird die Amin-Ausbeute noch grösser, ja, beim 3,5-Dinitro-phenylisocyanat erscheint so in sehr rasch verlaufender Reaktion überhaupt kein Harnstoff mehr, sondern die Lösung enthält nach wenigen Minuten nur noch Amin und eventuell etwas unverändertes Isocyanat. Auffallend ist, im Gegensatz hierzu, dass mit Eisessig nicht etwa zur Hauptsache acetylierte Amine gebildet werden, wie das doch bei aliphatischen Isocyanaten der Fall ist²⁾, sondern dass weitaus die Hauptmenge der Isocyanate (und dasselbe gilt auch für die Azide) in die Harnstoffderivate übergeht³⁾, ja dass sogar mit Eisessig-Essigsäure-anhydrid-Gemischen z. T. noch recht beträchtliche Harnstoffmengen entstehen.

Die Ursache dafür, dass die in Benzol gelösten Isocyanate beim Umsatz mit Wasser wesentlich grössere Beträge an Amin liefern als die ungelösten Verbindungen, könnte darauf beruhen, dass im ersteren Fall Amine und Isocyanate infolge der Wasserlöslichkeit der Amine bzw. der noch unzersetzten Carbaminsäuren in verschiedenen Phasen enthalten sind, lässt sich aber wahrscheinlicher auf die manchmal unerwartet langsame Reaktion von Amin und Isocyanat zurückführen. Diese ist ja auch verantwortlich für die Resultate der mit Wasser in homogener Phase ausgeführten Versuche.

¹⁾ Vgl. auch *F. Mohr*, J. pr. [2] **71**, 147 (1905), wonach aus Phenylisocyanat mit kaltem Wasser nur Spuren, mit heissem Wasser aber offenbar grössere Beträge an Anilin gebildet werden.

²⁾ Vgl. *A. Wurtz*, J. **1851**, 501; **1854**, 566 und unsere früheren Veröffentlichungen.

³⁾ Vgl. auch *H. Lindemann*, B. **58**, 1221 (1925); J. pr. [2] **122**, 242, 256, 259 (1929); *C. Naegeli* und Mitarbeiter, Helv. **12**, 206, Anm. 6, 258—261 (1929).

Schon *Vallée*¹⁾ und *Hoogstraten*²⁾ haben erkannt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit des Carbanils mit Anilin nicht übermässig gross ist, dass daher Phenylisocyanat in wässerigem Anilin zu einem nicht unwesentlichen Anteil auch mit Wasser in Reaktion tritt, wohl unter Bildung der Phenyl-carbaminsäure bzw. von Anilin. Dieselbe Erscheinung zeigt sich nun bei den nitrierten Phenylisocyanaten noch viel ausgesprochener. Wir haben dies dadurch untersucht, dass wir entweder die nach bestimmten Zeiten von äquivalenten Mengen Amin und Isocyanat in Äther, Aceton oder Benzol gebildeten Harnstoffmengen bestimmten oder (bei der 3,5-Dinitro-benzoesäure) dadurch, dass wir gleichzeitig im homogenen System Amin und Wasser auf das Isocyanat einwirken liessen und aus der Menge des gebildeten Harnstoffs auf das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten zurückschlossen. Die in der Tabelle zusammengestellten Daten erklären uns die übrigen Versuchsergebnisse, insbesondere eben die quantitative Bildung von 3,5-Dinitranilin aus Isocyanat in wasserhaltigem Aceton oder in feuchtem Äther.

Ganz vorzüglich sind die Ausbeuten an Amin beim Erhitzen der benzolischen Isocyanat-Lösungen mit 60-proz. Schwefelsäure und der isolierten Isocyanate mit konz. Salzsäure oder mit 2- bis 50-proz. Kalilauge. Die Isolierung der Isocyanate ist für deren Behandlung mit Säure und mit Alkali im allgemeinen von Vorteil, da bei der Verwendung benzolischer Lösungen das freie Amin z. T. in die Benzol-Phase übertritt und hier mit noch unverändertem Isocyanat sich zum Harnstoffderivat umsetzen kann, während bei Abwesenheit von Benzol das in Säure oder Alkali sich lösende Isocyanat sofort in das Amin oder doch in die Carbaminsäure verwandelt wird. Besonders sinnfällig wird das beim Umsatz des Carbanils: Das freie Phenylisocyanat setzt sich mit 1- bis 2-proz. Alkali in wenigen Minuten um, ohne dass mehr als Spuren Carbanilid gebildet würden³⁾; das in Benzol gelöste Isocyanat dagegen gab uns nach stundenlangem Verkochen mit 2-proz. Kalilauge 98% der Theorie Diphenylharnstoff! Erwähnenswert ist auch, dass beim Schütteln des Carbanils mit 50-proz. Kalilauge wieder 24% der Theorie Diphenylharnstoff entstehen, wohl weil nun die Bildung des Anilins aus dem Carbamat so rasch verläuft, dass es noch unverändertes Isocyanat vorfindet, und weil das Anilin in der starken Lauge unlöslich ist, vom unveränderten Isocyanat räumlich nicht mehr getrennt ist.

Eigentlich hätte man erwarten sollen, dass beim Umsatz der benzolischen Isocyanatlösungen mit Alkali bedeutend grössere Harnstoffmengen entstehen als bei den Versuchen mit Säuren, da doch die durch Alkali freigesetzten Amine viel leichter in die Benzol-Phase

¹⁾ *C. Vallée*, Ann. chim. [8] **15**, 339/340 (1908).

²⁾ *C. W. van Hoogstraten*, R. **51**, 416 (1932).

³⁾ Vgl. auch *E. Mohr*, J. pr. [2] **71**, 146 ff. (1905); *C. W. van Hoogstraten*, loc. cit. S. 417.

übergehen und dort mit unverändertem Isocyanat reagieren können. Offenbar sind aber in den wässrig-alkalischen Lösungen nicht nur die freien Amine, sondern noch grosse Beträge unersetztter Carbamate enthalten. Dafür spricht auch die Tatsache, dass es uns meist nicht gelungen ist, nach dem Eindunsten des Benzols die Amine aus den alkalischen Lösungen auszuäthern, dass dies aber nach dem Ansäuern und Wieder-alkalisieren durch Soda gelang. Dass wir die wenn auch beschränkte Stabilität der freien Carbaminsäuren nicht genügend in Rechnung gestellt hatten, die angesäuerten Lösungen zu rasch wieder durch Soda neutralisierten und ausäthernten, erklärt vielleicht z. T. die Ausbeute-Defizite¹⁾. Wir haben mehrmals stark gelb gefärbte wässrig-alkalische Lösungen verworfen, weil der Äther nichts mehr aus ihnen aufnahm.

Die Experimente haben wir meist mit Ansätzen von 1 g Azid oder Isocyanat, in Substanz oder in 5—10 cm³ trockenem Benzol gelöst, ausgeführt. Wir haben für gute Rückflusskühlung gesorgt und heterogene Systeme enthaltende Kolben häufig umgeschwenkt.

Die mit 5—10 cm³ (bei Wasser 15—75 cm³) Reagens ausgeführten Versuche benötigten beim Verkochen mit Alkalien nur wenige Minuten, mit Mineralsäuren wenige Minuten bis eine halbe Stunde²⁾, mit Eisessig-Essigsäure-anhydrid-Gemischen $\frac{1}{2}$ —1 Stunde, mit Wasser in homogenen Systemen wenige Minuten, in heterogenen Systemen meist mehrere Stunden.

Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische haben wir nach den üblichen Prinzipien ausgeführt. Die salzsauren Amine wurden als solche isoliert, die Sulfate aber als freie Amine zur Wägung gebracht. Die Harnstoffderivate sind in kaltem Alkohol, in Äther und in heissem Benzol³⁾ sehr wenig löslich, lösen sich aber mit Ausnahme des Bis-(p-nitrophenyl)-harnstoffs leicht in Aceton. Die freien Amine lösen sich schwer in kaltem Benzol, leicht in Äther, und die acetylierten Amine wurden in Benzol oder in Alkohol aufgenommen. Eventuelle Abweichungen finden sich im speziellen Teil erwähnt.

Abbau der Azobenzol-m-carbonsäure⁴⁾.

Azobenzol-m-carbonsäure-chlorid: Schon von *Duval*⁵⁾ als Zwischenprodukt erhalten, aber nicht isoliert. Die Säure (Smp. 170—171°)⁶⁾ wird in benzolischer Lösung auf dem Wasserbad mit einem kleinen Überschuss an Phosphorpentachlorid erwärmt und nach Beendigung der Reaktion in bekannter Art aufgearbeitet. Braune Nadeln (aus Benzol) vom Smp. 72°.

Ber. N	11,47	Cl	10,41%
Gef. „	11,53	„	9,95% (nach <i>Carius</i>)

Ausbeute fast quantitativ.

¹⁾ Meistens sind sie aber auf unersetzttes Azid zurückzuführen.

²⁾ mit Ausnahme der Verseifung von 3,5-Dinitro-phenylisocyanat mit Salzsäure, welche einige Stunden erforderte.

³⁾ In 10 cm³ kochendem Benzol lösen sich 0,01 g Carbanilid.

⁴⁾ Vgl. Diss. A. *Tyabji*, Zürich 1931, und zwar S. 29, 30ff. 44ff.

⁵⁾ H. *Duval*, Bl. [4] 11, 19 (1912).

⁶⁾ A. Ch. *Cunningham*, Proc. Roy. Soc. A. **78**, 103 (1906); M. P. *Freundler*, Bl. [4] **1**, 216, 220 (1907).

Versuche, das Säurechlorid direkt aus dem in siedendem Benzol, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff gelösten Methylester mit Phosphorpentachlorid zu gewinnen¹⁾, verliefen erfolglos.

Vorversuche zeigten, dass der Abbau des in Benzol gelösten Säurechlorids auf dem gewöhnlichen Wege, d. h. durch Verkochen mit „aktivem“ Natriumazid und Umsetzen der filtrierten Lösung mit konz. Salzsäure, mit Alkali bzw. mit Eisessig nur mässige Erfolge erwarten lässt. Zunächst benötigte das Verkochen mit Natriumazid zu viel Zeit (mehr als 6½ Stunden); das salzsaure Amin war wegen seiner Empfindlichkeit gegen konz. Salzsäure überhaupt nicht zu gewinnen; auch das acetylierte Amin konnten wir nicht isolieren, während die Ausbeute an freiem m-Amino-azobenzol sicher über die erreichten 62% der Theorie hätte geführt werden können, wenn für die erste Abbaustufe genügend Zeit aufgewendet worden wäre.

Dass das Chlorid der Azobenzol-m-carbonsäure nicht an sich aussergewöhnlich träge reagiert, zeigte der Umsatz mit m-Aminoazobenzol: 0,2 g m-Aminoazobenzol und die theoretische Menge Säurechlorid wurden, beide in einem Gemisch von Benzol und Ligroin gelöst, vereinigt. Die Lösung haben wir nach einigen Stunden eingengt, das als gelbes Pulver abgeschiedene m-(Benzol-azo)-benzoesäure-m-(benzol-azo)-anilid gesammelt und mit Äther gewaschen. Es verkohlt bei 210°, ohne zu schmelzen.

Azobenzol-m-carbonsäure-azid: Das Säurechlorid wird in kaltem Aceton aufgelöst und mit der konz. wässerigen Lösung des Natriumazids versetzt, der Kolbeninhalt eine halbe Stunde mit Eiswasser gekühlt, das Azid abgenutscht und mit Wasser nachgewaschen. Aus der Mutterlauge kann mehr reines Säureazid gewonnen werden. Es krystallisiert in langen Nadeln, welche sich wenig über dem Schmelzpunkt (76—77°) unter Stickstoffentwicklung zersetzen.

Ber. N 27,89%

Gef. „ 27,90%

Ausbeute ca. 90% der Theorie. Ein kleiner Teil des Säurechlorids wird verseift und kann als Säure zurückgewonnen werden.

Zersetzung des Säureazids durch Wasser und Säuren: 0,6 g Säureazid wurden am Wasserbad mit Wasser bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt und das feste Reaktionsprodukt erst mit Lauge und dann mit Äther ausgezogen. In der Lauge war keine Azobenzol-m-carbonsäure zu finden, sodass also das Azid durch Wasser nicht verseift worden ist. Andererseits fanden wir in der ätherischen Lösung nur Spuren von m-Amino-azobenzol, während der unlösliche Rückstand sich als der zugehörige Harnstoff²⁾ erwies (0,48 g oder 95% der Theorie). Das Azid verhält sich also gegenüber Wasser völlig „normal“.

Um das Verhalten des Säureazids mit demjenigen der halogen- und methyl-substituierten Abkömmlinge des 3,5-Dinitro-benzazids³⁾ weiter zu vergleichen, haben wir noch folgende Versuche ausgeführt:

1. 1 g Säureazid wurde mit 50-proz. Essigsäure bis zur völligen Zersetzung am Wasserbad erhitzt, das Harnstoffderivat abgetrennt und mit heissem Benzol nachgewaschen. Es wog 0,6 g (71% der Theorie), und aus dem Filtrat isolierten wir 0,2 g (25% der Theorie) m-Aminoazobenzol.

2. 1 g Säureazid wurde mit 50-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhitzt. Das Erhitzen darf nicht zu lange fortgesetzt werden, da sonst Zersetzung eintritt. Nach 1½-stündiger Reaktionsdauer fanden wir ca. 45% der Theorie m-Aminoazobenzol und 10% der Theorie Azobenzol-m-carbonsäure. Wird das Erhitzen nur auf 30 Minuten beschränkt, so bleibt ein grosser Teil des Azids noch unverändert.

¹⁾ Vgl. die Darstellung von Oxalesterchlorid und Oxalylchlorid aus Oxalester und Phosphorpentachlorid: *A. Fauconnier*, C. r. 114, 122 (1892); *V. v. Richter*, B. 10, 2228 (1877); *R. Anschütz*, B. 19, 2158 (1886); *H. Staudinger*, B. 41, 3562 (1908); *L. Bert*, Bl. [4] 37, 1401 (1925).

²⁾ Vgl. weiter unten.

³⁾ *H. Lindemann*, loc. cit.

m-(Benzol-azo)-phenyl-isocyanat: Die Lösung des Säureazids in trockenen Benzol wird auf dem Ölbad auf 90—100° erhitzt und der entwickelte Stickstoff im Gasometer aufgefangen. Die Zersetzung des Azids beginnt bei 78°. Nach Ablauf der Reaktion (1—4 St., je nach der Menge des angewendeten Azids) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei das Isocyanat in fester Form zurückbleibt. Die Ausbeute ist quantitativ Smp. 45—46°. Es löst sich leicht in kaltem Benzol.

Ber. N 18,89%

Gef. „ 19,15%.

Beim Erhitzen der benzolischen Lösung des Isocyanats mit konz. Salzsäure wird die Verbindung zersetzt; salzsaures Amin lässt sich nicht isolieren. Mit Wasser dagegen, mit Alkohol, mit Amin und mit Alkali setzt es sich in normaler Weise um.

N,N'-Bis-[m-(benzol-azo)-phenyl]-harnstoff: 1 g Isocyanat wurde während 1½ Stunden mit Wasser verkocht und das Reaktionsgemisch analysiert. Wir fanden 0,86 g (91% der Theorie) N,N'-Bis-[m-(benzol-azo)-phenyl]-harnstoff und 0,02 g unverändertes Isocyanat.

In einem zweiten Versuch haben wir das aus 0,3 g Säureazid durch Verkochen in 3 cm³ Benzol dargestellte Isocyanat mit 0,2 g m-Aminoazobenzol bei 80° zur Reaktion gebracht. In wenigen Minuten schied sich das gebildete Harnstoffderivat aus und wurde abgetrennt. Die Ausbeute war nahezu theoretisch. Wir erhielten den N,N'-Bis-[m-(benzol-azo)-phenyl]-harnstoff als ein gelbes, hochschmelzendes Pulver (Smp. 275—276°), welches in Wasser, Alkohol, Benzol und Petroläther unlöslich, in Aceton schwerlöslich ist. Es ist gegen kochende konz. Lauge und Salzsäure beständig, wird aber durch letztere im Bombenrohr bei 120° zerstört. Im Zersetzungsgemisch konnten wir die Anwesenheit von m-Phenyldiamin durch die charakteristischen Farbenreaktionen (wie Bildung von Bismarckbraun, *Cuniasse'sche* Reaktion) nachweisen.

Ber. C 71,39; H 4,80; N 20,01%

Gef. „ 71,24; „ 4,94; „ 19,84; 19,79%

m-(Benzol-azo)-phenyl-carbaminsäure-äthylester: Das Isocyanat wurde in benzolischer Lösung mit absolutem Alkohol verkocht und der aus dem Reaktionsgemisch in guter Ausbeute isolierte Körper aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert. Schöne, tiefgelbe Blättchen vom Smp. 102—103°. Alkoholische Lauge verseift ihn glatt zu m-Aminoazobenzol.

Ber. C 66,88 H 5,52 N 15,61%

Gef. „ 66,82 „ 5,63 „ 15,70%.

m-Aminoazobenzol: Das Azobenzol-m-carbonsäure-azid wird durch Verkochen in benzolischer Lösung ins Isocyanat übergeführt und dieses sofort, ohne Isolierung, mit 50-proz. Kalilauge erwärmt. Die Reaktion geht fast augenblicklich zu Ende und man erhält das m-Aminoazobenzol in praktisch quantitativer Ausbeute und grosser Reinheit. Smp. 67°, nach einmaligem Umkrystallisieren 68°¹⁾.

Acetyl-m-aminoazobenzol: Die benzolische Lösung des Isocyanats wird mit einem Gemisch aus Essigsäure-anhydrid und Eisessig (1:1) während ca. 1½ Stunden auf 90—100° erhitzt, die filtrierte Lösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand, welcher aus einem Gemisch von mono- und diacetyliertem Amin besteht, mit verdünnter Essigsäure digeriert, um die Diacetyl- vollständig in die Monoacetyl-Verbindung überzuführen. Letztere wird auf diese Art mit gegen 90-proz. Ausbeute erhalten. Smp. 130°. Daneben be-

¹⁾ Vgl. C. Naegeli und A. Tyabji, Helv. 15, 405 (1932).

findet sich ca. 10 % Harnstoff-Derivat. Das Verkochen des Isocyanats mit gleichen Teilen Eisessig und Essigsäure-anhydrid ist die präparativ beste Methode zur Gewinnung von acetyliertem Amin. Eine Verschiebung des Mischungsverhältnisses sowohl nach oben wie nach unten hat eine Verminderung der Ausbeute zur Folge.

Diacetyl-m-aminoazobenzol: 3 g Isocyanat wurden unter Feuchtigkeits-Abschluss mit 10 cm³ frisch über Natriumacetat destilliertem Essigsäure-anhydrid erhitzt (Badtemperatur 90°). Nach 7 Stunden war die Reaktion zu Ende. Die Gasausbeute betrug 66% der Theorie. Das Harnstoffderivat wurde abgetrennt, mit Benzol gewaschen und getrocknet: 0,9 g oder 32% der Theorie. Die Mutterlauge wurde im Vakuum eingeengt und das Essigsäure-anhydrid durch wiederholtes Eindampfen im Vakuum mit Benzol vollständig entfernt. Der in Benzol aufgenommene Rückstand lieferte auf Zusatz von Petroläther 0,89 g oder 29% der Theorie Monoacetylamin, und aus der Lösung erhielten wir 0,8 g oder 21% der Theorie Diacetyl-m-aminoazobenzol als orangefarbenes Öl. Es erstarrte nach längerem Stehen über Phosphorpentoxyd zu konzentrisch geordneten Nadeln vom Smp. 60—61°.

Ber. C 68,33	H 5,38	N 14,95
Gef. „ 68,34	„ 5,43	„ 14,96%

Das Diacetylamin lässt sich mit verdünnter Essigsäure vollständig ins Monoacetylamin überführen und wird durch alkoholische Kalilauge zum freien Amin verseift. Das Monoacetylamin lässt sich anderseits leicht in das Diacetylamin verwandeln.

Abbau der Benzoesäure¹⁾.

Die in der Tabelle und in der Diskussion zusammengefassten Resultate der früheren¹⁾ und der jetzigen Versuche benötigen kaum eine nähere Erläuterung. Bezüglich des Chemismus der Umsetzungen von Phenylisocyanat mit Eisessig vergleiche eine später folgende Arbeit.

Abbau der m-Nitro-benzoesäure.

Der Umsatz des m-Nitro-benzoyl-chlorids in benzolischer Lösung mit Natriumazid erforderte je nach der Aktivität des Präparates bis 24 Stunden, die Menge des aufgefundenen Stickstoffs entsprach aber jedesmal nur ca. 75 % der Theorie. Wir haben uns daher für die nachfolgenden Versuche das m-Nitro-benzazid dadurch hergestellt, dass wir in die acetonische Lösung von 50 g mit Phosphor-pentachlorid gewonnenen Säurechlorids²⁾ (Sdp._{25 mm} = 164°) eine eiskalte konz. wässrige Lösung von 20 g Natriumazid einrührten. Das Azid wurde nach einigem Stehen (in einer Kälte-Mischung) auf der Nutsche gesammelt. Es kann aus Aceton umgefällt werden. Ausbeute 53 g m-Nitro-benzazid vom Smp. 68°; Zersetzung erst über 75°. Das hierbei gebildete m-Nitro-phenylisocyanat wird bei ca. 120° wieder fest (Polymerisation) und das polymere Isocyanat zersetzt sich erst über 250°. Es entstand in anderen Fällen schon beim Eindampfen der benzolischen Isocyanat-Lösungen im Vakuum auf dem Wasserbad.

¹⁾ Vgl. C. Naegeli, L. Grüntuch und P. Lendorff, loc. cit.; Joh. Nelles, loc. cit.

²⁾ Vgl. die in *Organic Syntheses*, Sammelband, S. 287 (1932) für p-Nitro-benzoyl-chlorid gegebene Vorschrift.

Das m-Nitro-benzazid liefert, mit Wasser verkocht, nach *Curtius*¹⁾ nur das Harnstoffderivat, neben wenig Säure. In Wirklichkeit entstehen aber je nach der Menge Wasser, mit welcher das Azid verkocht wird, neben 80—40% Harnstoff 10—60% Amin und ca. 1% Säure, d. h. es bestehen zwischen dem „normalen“ Verhalten des m-Nitro-benzazids und jenem „anormalen“ Verhalten des 3,5-Dinitro-benzazids (siehe S. 364) nur quantitative Unterschiede. Beim Aufwärmen sammelt sich das geschmolzene Azid am Boden des Gefässes, stösst Gasblasen aus und überzieht sich mit Harnstoff, der dann wieder in der Flüssigkeit sich verteilt. Die Reaktion (Gasentwicklung) ist in ca. 40 Minuten zu Ende. Die Resultate lassen sich auf einige Prozente genau reproduzieren, sind aber natürlich von der Verdünnung, Aufwärmegeschwindigkeit etc. abhängig.

Die Ausbeuten an Amin können durch Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration vergrössert werden und erreichen beim Verkochen mit konz. Salzsäure 70% der Theorie, wobei der Rest aus zurückgebildeter Säure besteht.

Das m-Nitro-phenylisocyanat erhielten wir durch ca. zweistündiges Verkochen der benzolischen Lösung des Azids am Verdrängungsapparat mit praktisch quantitativer Ausbeute. Die daneben entstandenen geringen Mengen des Harnstoffs (0,02 g auf 1 g Säureazid) haben wir in späteren Versuchen nicht mehr abgetrennt.

Mit 60-proz. Schwefelsäure wurde nur Amin, kein Harnstoff gebildet, ebenso beim Umsatz des isolierten Isocyanats mit konz. Salzsäure. Für die Aufarbeitung des mit Alkali dargestelltenamins haben wir, um noch unzersetztes Carbaminat in das Amin überzuführen, die Lösung angesäuert, mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert. Bei Verwendung von 50-proz. Alkali wird das Amin z. T. zerstört. Das rohe Acetyl-m-nitranilin haben wir einmal aus Alkohol umkrystallisiert und fanden dann seinen Schmelzpunkt bei 147°²⁾. Seine Trennung von Bis-(m-nitrophenyl)-harnstoff bewerkstelligten wir auf Grund der Löslichkeitsunterschiede in Benzol.

Im Gegensatz zum 3,5-Dinitro-phenylisocyanat (siehe Tabelle und S. 364) reagieren äquimolare Mengen m-Nitro-phenylisocyanat und m-Nitranilin in Benzol schon in der Kälte, in der Wärme in kurzer Zeit quantitativ, während nach tagelangem Stehen in (offenbar nicht völlig trockenem) Aceton 50—65% und in (offenbar nicht vollständig trockenem) Äther 33% derselben sich umgesetzt hatten. Der Rest des Isocyanats war in diesen Fällen wohl zum grössten Teil in Amin übergegangen; denn es liess sich nur noch wenig desselben, durch Harnstoffbildung beim Verkochen mit Wasser, nachweisen.

Trichloracetyl-m-nitranilin: Das aus 2 g Azid in 5 cm³ Benzol erhaltene Isocyanat wurde mit 1,7 g frisch destillierter Trichloressigsäure versetzt. Die Reaktion geht

¹⁾ *Th. Curtius* und Mitarbeiter, J. pr. [2] 52, 229 (1895).

²⁾ *Th. Curtius* und Mitarbeiter, J. pr. [2] 52, 230 (1895) fanden ihn bei 142°.

schon bei Zimmertemperatur fast zu Ende (2 Tage); wir haben aber zum Schluss noch 2 Stunden auf 80° erwärmt, den Niederschlag abfiltriert und mit Benzol ausgewaschen. Ausbeute an reinem, farblosem Bis-(m-nitrophenyl)-harnstoff 0,27 g (17% der Theorie). Smp. und Mischsmp. 243°. Aus Alkohol erhielten wir wieder die gelbe Modifikation. Aus der benzolischen Lösung isolierten wir 2,0 g (68% der Theorie) Trichloracetyl-m-nitranilin, welches nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in grossen Nadeln vom Smp. 104° erhalten wurde. Der Mischschmelzpunkt mit einem aus m-Nitranilin und Trichloracetylchlorid dargestellten Präparat erfuhr keine Depression.

Ber. Cl 37,55 Gef. Cl 37,95% (n. *Carius*).

Abbau der p-Nitro-benzoesäure.

Das p-Nitro-benzazid ist schwer verseifbar; es war auch nach monatelangem Stehen unter Wasser noch grösstenteils unzersetzt. Umwandlung des in benzolischer Lösung erhitzten p-Nitro-benzazids ins Isocyanat praktisch quantitativ (Ber. 130 cm³, erhalten 125 cm³ N₂); daneben maximal 3% der Theorie Bis-(p-nitrophenyl)-harnstoff. Wir haben ihn in der Regel nicht abgetrennt.

Es gibt ein Optimum der Essigsäurekonzentration, bei welchem die einstufige Reaktion aus dem Azid ca. 40% Amin zu liefern vermag. Der Rest wird als Harnstoffderivat gefunden. Selbst mit einem Gemisch aus Eisessig und Essigsäure-anhydrid (1:4) entstanden noch 33% der Theorie Harnstoffderivat neben nur 50% acetyliertem Amin.

Mit konz. Salzsäure wird 25% des Azids verseift; es entstanden nur 50% Amin und der Versuch, das Azid mit 60-proz. Schwefelsäure umzusetzen, wurde nach wenigen Minuten schon beim Aufwärmen durch eine heftige Explosion unterbrochen.

Die p-Nitro-benzoesäure muss also über das Isocyanat abgebaut werden, und zwar entweder durch Erhitzen des isolierten Isocyanats mit konz. Salzsäure oder verdünnter Lauge, durch Erwärmen von dessen benzolischer Lösung mit 60-proz. Schwefelsäure oder durch gelindes Erwärmen (5—10 Minuten) mit (10 cm³) einer ca. 20-proz. Kalilauge. Bei der Verarbeitung der Isocyanatlösung mit feuchtem Chlorwasserstoff in der Kälte war nach einer Stunde noch nicht alles Isocyanat umgesetzt.

Überraschend ist, dass das in Benzol gelöste p-Nitro-phenylisocyanat selbst durch reines Essigsäure-anhydrid nur zu 27% in acetyliertes Amin, zu 58% aber in das Harnstoffderivat verwandelt wird, umso überraschender, als ja schon verdünnte Essigsäure (1:2) 38% Amin neben nur 56% Harnstoffderivat entstehen lässt. Offenbar würde ein längeres Verkochen mit Anhydrid¹⁾ oder der Zusatz von etwas konz. Schwefelsäure die Ausbeute an acetyliertem Amin erhöhen lassen.

¹⁾ Über die Möglichkeit, Harnstoffderivate mit Essigsäure-anhydrid in die acetylierten Amine überzuführen, vgl. *Th. Curtius*, B. 27, 780 (1894); J. pr. [2] 52, 212, 233 (1895).

Zur Trennung von Acetyl-p-nitranilin und Bis-(p-nitro-phenyl) harnstoff machten wir von der Leichtlöslichkeit des ersteren in kalten Aceton Verwendung.

Abbau der 3,5-Dinitro-benzoesäure.

Die erste Abbaustufe kann ohne Isolierung des Azids, durch direktes 2- bis 3½-stündiges Verkochen der benzolischen Säurechloridlösung mit etwas mehr als der theoretisch erforderlichen Menge Natriumazid ausgeführt werden. Bei der Verwendung von käuflichem Säurechlorid entstanden hierbei ca. 6% der Theorie Bis-(3,5-dinitro-phenyl)-harnstoff.

Für die mit isoliertem Azid ausgeführten Versuche haben wir dieses auf dem gewohnten Wege gewonnen. (Ausbeute 90% der Theorie.) Wir haben es von der eventuell vorhandenen freien Säure (2—6%, aus dem Stickstoff-Gehalt des ungereinigten Produktes berechnet oder aus dem Isocyanat isoliert) durch Verreiben mit Äther, in welchem die Säure entgegen den Angaben der Literatur leicht löslich ist, getrennt. Es schmilzt scharf bei 106° unter Übergang in die klare Schmelze des Isocyanats. Das Azid lässt sich schwer verseifen; denn wir fanden es auch nach stundenlangem Erhitzen mit wasserhaltigem Aceton oder langem Stehen unter verdünnter Lauge noch z. T. unverseift vor. Es löst sich leicht in Benzol, schwerer in Äther.

Das bisher noch nicht beschriebene 3,5-Dinitro-phenylisocyanat haben wir aus seiner benzolischen Lösung als sehr schön krystallisierende farblose bis gelbliche Verbindung vom Smp. 91° isoliert. Es löst sich leicht in Benzol und Äther, wenig in siedendem Petroläther (Sdp. 30—50°), etwas besser in siedendem Ligroin (Sdp. 60—100°), aus welchem es sich umkrystallisieren lässt.

Ber. N 20,09 Gef. N 19,88%

Wird das Isocyanat auch nur einige Minuten über seinen Schmelzpunkt (auf 94—95°) erwärmt, so erstarrt es zu dem bei ca. 330° unter Zersetzung schmelzenden polymeren Isocyanat. Trotzdem das Azid sich in Benzol auch nach 6-stündigem Kochen kaum vollständig ins Isocyanat umwandelt (wir haben nach 2- bis 4-stündiger Versuchsdauer mehrfach erhebliche Mengen (bis zu 20%) unzersetzten Azids im Reaktionsgemisch aufgefunden), so ist daher doch von der Wahl zu hoch siedender Lösungsmittel zu warnen, dies umsomehr, als gleichzeitig in solchen, auf einem uns bisher noch unbekannten Wege, auch mehr Harnstoff gebildet wird. In Benzol entstanden neben dem Isocyanat 3—14% Harnstoff, in Toluol, in welchem das Azid in 20—30 Minuten zersetzt war, je nach der Überhitzung des Bades 6—21% eines Gemisches aus Harnstoffderivat und polymerem Isocyanat¹⁾.

¹⁾ Trennung derselben mit heissem Aceton.

Während bei dem von *Curtius*¹⁾ beschriebenen Versuch (Verkochen des Azids mit Wasser) und auch aus dem mit viel Wasser behandelten isolierten Isocyanat höchstens 20% der Theorie (noch unreines) Amin entstehen, erhielten wir beim Erhitzen der benzolischen Isocyanatlösung mit Wasser über 50% Amin. Das könnte zwar, wie schon weiter oben erwähnt, auf die Löslichkeit desamins bzw. der noch unzersetzten Carbaminsäure in Wasser zurückgeführt werden und auf die dadurch bewirkte Trennung vom noch unveränderten Isocyanat, beruht aber doch in erster Linie auf der gegenüber der Anlagerung von Wasser äusserst langsamen Umsetzung von Amin und Isocyanat. Dafür sprechen folgende Tatsachen:

Der Umsatz von Amin und Isocyanat in kochendem trockenem Benzol benötigt mehr als 4 Stunden (in einer halben Stunde waren nur ca. 10% umgesetzt). In Äther waren nach 1 ½ Stunden Kochdauer 20%, in Aceton nach 2—4 Stunden 7—35% der Theorie Harnstoffderivat entstanden, ohne dass aber das nicht als Harnstoff isolierte Isocyanat wieder hätte vollständig als solches aufgefunden werden können. Der Rest ist offenbar durch das in den (mit Calciumchlorid getrockneten) Lösungsmitteln noch vorhanden gewesene Wasser zu Amin umgesetzt worden. Weitere Versuche lehrten tatsächlich, dass das Dinitro-phenylisocyanat selbst in Gegenwart äquivalenter Mengen Dinitranilin zu 80% mit dem Wasser reagiert, welches wir zu 1% dem Lösungsmittel zusetzten. Dementsprechend entsteht aus isoliertem Isocyanat mit ca. 2% Wasser enthaltendem Aceton oder noch besser mit feuchtem Äther in wenigen Augenblicken praktisch quantitativ das Dinitranilin. Harnstoff wird nicht gebildet. Auch das Azid könnte Verwendung finden, aber der zu tiefe Siedepunkt des Acetons bedingt ein langes Verkochen und damit eine weitgehende Verseifung des Azids.

Das Dinitro-phenylisocyanat setzt sich, in benzolischer Lösung mit der berechneten Menge Dinitro-benzoesäure erhitzt, auch nach 15-stündiger Versuchsdauer nur wenig um.

Das Isocyanat darf nur mit verdünntem Alkali und nur in der Kälte behandelt werden; in der Wärme wird das Amin, wie übrigens auch das Harnstoffderivat, nach kurzer Zeit zerstört.

Die Bildung von Harnstoffderivat neben acetyliertem Amin könnte durch längeres Verkochen mit dem Eisessig-Essigsäure-anhydrid-Gemisch (1:4) offenbar vermieden werden; denn der Harnstoff wird durch ein solches Gemisch in 4 Stunden bei einer Badtemperatur von 120—130° vollständig in die acetylierten Amine übergeführt²⁾. Die Trennung der acetylierten Amine vom Harnstoff erreichten wir durch Auskochen der Gemische mit Alkohol.

Abbau des m-Brom-benzoylchlorids.

4 g (offenbar säurehaltiges) m-Brom-benzoylchlorid wurden, in 15 cm³ Benzol gelöst, mit 2 g (ber. 1,2 g) Natriumazid erhitzt. Nach

1) *Th. Curtius* und *A. Riedel*, J. pr. [2] **76**, 238 (1907).

2) Vgl. Anm. 1, S. 363.

5 Stunden waren 82% der berechneten Menge Stickstoff aufgefangen. Die Isocyanatlösung haben wir direkt mit 10 cm³ 10-proz. Kalilauge während 2 Stunden verkocht, das Benzol entfernt und das Amin mit Äther ausgeschüttelt. Das rohe Amin wog 2,84 g (90% der Theorie). Daneben konnten wir 0,29 g m-Brom-benzoesäure zurückgewinnen. Wir haben das m-Brom-anilin als Acetyl-m-bromanilin charakterisiert, welches wir in 81-proz. Ausbeute erhielten.

Die Diacetylverbindung bildet sich sehr leicht und kann durch Verkochen mit Wasser oder mit verdünnter Essigsäure in die Monoacetylverbindung übergeführt werden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Die Halogenelektrode¹⁾

von Alfred Schmid und Paul Vögle.

(23. II. 33.)

Zur Erweiterung und Vervollständigung der Untersuchungen über das Wesen der Potentialbildung, die von *A. Schmid* und *W. Winkelmann*²⁾ durch Versuche mit Metallelektroden begonnen worden sind, stellen wir in dieser Arbeit jenen Messungen entsprechende Untersuchungen mit Halogenen an die Seite. Da die oben genannten Autoren in bezug auf das äussere Verhalten von amalgamiertem Zink Erscheinungen beobachtet haben, die mit der Passivität gewisser anderer Metalle vergleichbar sind, ist die Erweiterung der Untersuchungen über die elektromotorische Betätigung auf Stoffe von chemisch wesentlich anderem Charakter, wie dies die Halogene gegenüber den Metallen sind, von ganz besonderem Interesse.

Bei den Halogenen haben wir es im Gegensatz zu den Metallen nicht nur mit elektropositiven Elementen zu tun, sondern, was diese Stoffe ebenso wesentlich von den Metallen unterscheidet, ist die Tatsache, dass es sich dabei um Nichtleiter der Elektrizität handelt. Das bedingt natürlich von vorneherein besondere experimentelle Massnahmen.

Um eine elektrochemische Betätigung der Halogene, z. B. des Chlors, zu ermöglichen, bedarf es einer sog. Elektrode zweiter Art, d. h. eines unangreifbaren Leiters erster Klasse, der mit dem Leiter zweiter Klasse, dem Elektrolyten, und dem elektrochemisch wirksamen Agens gleichzeitig in Berührung steht. Die einfachste, aber wenig zufriedenstellende Art, dies zu erreichen, besteht darin, dass man, wie z. B. in dem analogen Fall der Wasserstoffelektrode, Chlorgas durch ein Glasrohr von unten einer solchen unangreifbaren Elektrode aus Platin oder Kohle zuführt und es an der Elektrodenwand vorbeiperlen lässt). Auf diese Weise ist es zwar möglich, Potentialmessungen mit genügender Genauigkeit vorzunehmen, grössere Belastungen erlaubt eine solche Anordnung aber natürlich nicht.

¹⁾ Diese Arbeit erscheint als 5. Mitteilung zu dem Thema „Abhängigkeit des Potentials in fremdionigen Elektrolyten“ von *Alfred Schmid* und Mitarbeitern.

²⁾ *Helv.* **13**, 304 (1930).

³⁾ Vgl. z. B. *E. Müller*, *Z. physikal. Ch.* **40**, 158 (1902).

5 Stunden waren 82% der berechneten Menge Stickstoff aufgefangen. Die Isocyanatlösung haben wir direkt mit 10 cm³ 10-proz. Kalilauge während 2 Stunden verkocht, das Benzol entfernt und das Amin mit Äther ausgeschüttelt. Das rohe Amin wog 2,84 g (90% der Theorie). Daneben konnten wir 0,29 g m-Brom-benzoesäure zurückgewinnen. Wir haben das m-Brom-anilin als Acetyl-m-bromanilin charakterisiert, welches wir in 81-proz. Ausbeute erhielten.

Die Diacetylverbindung bildet sich sehr leicht und kann durch Verkochen mit Wasser oder mit verdünnter Essigsäure in die Monoacetylverbindung übergeführt werden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Die Halogenelektrode¹⁾

von Alfred Schmid und Paul Vögle.

(23. II. 33.)

Zur Erweiterung und Vervollständigung der Untersuchungen über das Wesen der Potentialbildung, die von *A. Schmid* und *W. Winkelmann*²⁾ durch Versuche mit Metallelektroden begonnen worden sind, stellen wir in dieser Arbeit jenen Messungen entsprechende Untersuchungen mit Halogenen an die Seite. Da die oben genannten Autoren in bezug auf das äussere Verhalten von amalgamiertem Zink Erscheinungen beobachtet haben, die mit der Passivität gewisser anderer Metalle vergleichbar sind, ist die Erweiterung der Untersuchungen über die elektromotorische Betätigung auf Stoffe von chemisch wesentlich anderem Charakter, wie dies die Halogene gegenüber den Metallen sind, von ganz besonderem Interesse.

Bei den Halogenen haben wir es im Gegensatz zu den Metallen nicht nur mit elektropositiven Elementen zu tun, sondern, was diese Stoffe ebenso wesentlich von den Metallen unterscheidet, ist die Tatsache, dass es sich dabei um Nichtleiter der Elektrizität handelt. Das bedingt natürlich von vorneherein besondere experimentelle Massnahmen.

Um eine elektrochemische Betätigung der Halogene, z. B. des Chlors, zu ermöglichen, bedarf es einer sog. Elektrode zweiter Art, d. h. eines unangreifbaren Leiters erster Klasse, der mit dem Leiter zweiter Klasse, dem Elektrolyten, und dem elektrochemisch wirksamen Agens gleichzeitig in Berührung steht. Die einfachste, aber wenig zufriedenstellende Art, dies zu erreichen, besteht darin, dass man, wie z. B. in dem analogen Fall der Wasserstoffelektrode, Chlorgas durch ein Glasrohr von unten einer solchen unangreifbaren Elektrode aus Platin oder Kohle zuführt und es an der Elektrodenwand vorbeiperlen lässt). Auf diese Weise ist es zwar möglich, Potentialmessungen mit genügender Genauigkeit vorzunehmen, grössere Belastungen erlaubt eine solche Anordnung aber natürlich nicht.

¹⁾ Diese Arbeit erscheint als 5. Mitteilung zu dem Thema „Abhängigkeit des Potentials in fremdionigen Elektrolyten“ von *Alfred Schmid* und Mitarbeitern.

²⁾ *Helv.* **13**, 304 (1930).

³⁾ Vgl. z. B. *E. Müller*, *Z. physikal. Ch.* **40**, 158 (1902).

Dem Gedanken folgend, dass es für eine Erhöhung der Leistung in erster Linie notwendig ist, der Elektrodenoberfläche kontinuierlich, und ohne den Kontakt mit dem Elektrolyten durch vorbeistreichende Gasblasen zu unterbrechen, die reagierende Substanz etwa in der Masse zuzuführen, wie sie durch die Reaktion verbraucht wird, hat A. Schmid¹⁾ einen ganz neuen Weg für die Konstruktion derartiger „Gaselektroden“ beschritten. Er stellt die Elektrode aus porösen, innen durchbohrten Kohle- oder Graphitstäben her, in welche das Gas eingeleitet wird und durch Diffusion an die Oberfläche gelangt, um dort elektrochemisch wirksam zu werden.

Mit solchen Diffusionsgaselektroden haben wir ausführliche Vorversuche mit Chlor und Brom vorgenommen. Es hat sich ergeben, dass die Leistung wesentlich vom Material der Elektroden, d. h. in erster Linie von deren Porosität, abhängt, indem umso grössere Stromdichten erzielbar sind, je leichter das Halogen durch die Elektrodenwand hindurch diffundieren kann. (Fig. 1 und 3.) Die Ausbeute an

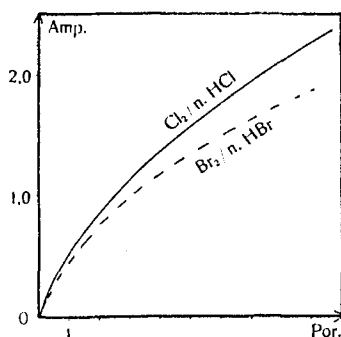


Fig. 1.

Stromstärken in Abhängigkeit von der Porosität.

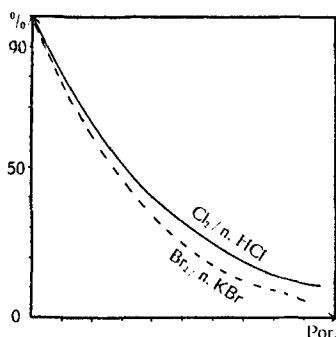


Fig. 2.

Nutzeffekt in Abhängigkeit von der Porosität.

Halogen nimmt dagegen mit zunehmender Dichte der Kohlen zu (Fig. 2 und 4). Andererseits zeigen aber alle derartigen Anordnungen einen relativ starken zeitlichen Rückgang der Leistung, die porösen Sorten in unverhältnismässig hohem Masse (Fig. 5). Diese Erscheinung hat ihre Aufklärung darin gefunden, dass sich gezeigt hat, dass infolge Eindringens der Elektrolytflüssigkeit in das Porensystem der Elektrode die Reaktionszone immer mehr nach dem Innern der Elektrodenwand verschoben wurde, sodass zunehmende Diffusionswiderstände den Prozess hemmten. Dieser Übelstand konnte folgerichtig auch dadurch überwunden werden, dass man die Depolarisatorsubstanz in flüssiger Form (flüssiges Brom) mit genügendem Überdruck durch die Elektrodenwand presste. Auf diese Weise war eine befriedigende zeitliche Konstanz der Leistung zu erzielen.

¹⁾ A. Schmid, Die Diffusionselektrode, Enke, Stuttgart 1923.

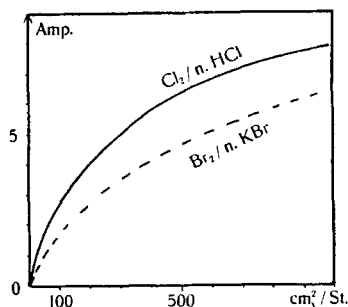


Fig. 3.

Stromstärken in Abhängigkeit von der Diffusionsgeschwindigkeit.

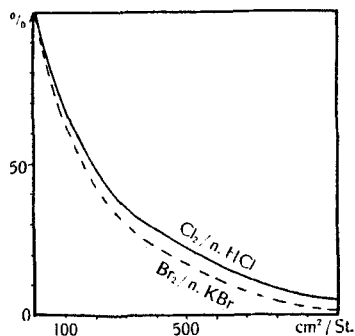


Fig. 4.

Nutzeffekt in Abhängigkeit von der Diffusionsgeschwindigkeit.

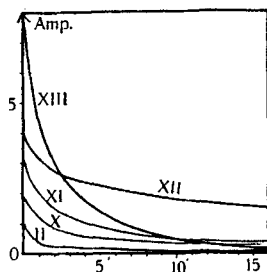
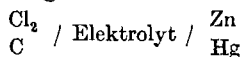


Fig. 5.

Polarisationskurven verschiedener Kohle- und Graphitelektroden.

Andererseits hat sich bei den Vorversuchen gezeigt, dass bezüglich Spannung und Stromstärke mit verschiedenen Elektrolyten ganz ausserordentlich starke Differenzen auftraten, die weit über das Ausmass der bei den Metallen beobachteten hinaus gingen. Wenn man z. B. bei der einfachen Anordnung



die Ruhepotentiale (Tabelle 1) und vor allem die Stromstärken (Tabelle 2), die bei Kurzschluss durch verschiedene Elektrolyte erzielt werden, miteinander vergleicht, so ist die mehr als doppelt so hohe Leistung der Zelle mit Salzsäure gegenüber anderen Elektrolyten auffallend.

Tabelle 1.

Ruhepotentiale in Volt von Chlorgaselektroden in verschiedenen 1-n. Elektrolytlösungen; p = 10 cm Hg; t = 18° C.

Elektrol.	LiCl	NaCl	KCl	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄
Volt	2,12	2,10	2,10	2,16	2,12	2,12

Tabelle 2.

Stromstärken in Ampère von Chlorgaselektroden bei Kurzschluss in verschiedenen 1-n. Elektrolytlösungen; p = 10 cm Hg; t = 18° C.

Elektrol.	LiCl	NaCl	KCl	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄
Amp.	1,3	1,0	1,1	2,8	1,2	1,1
$\frac{\lambda v^1}{\text{in } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}$	7×10^6	8×10^6	11×10^6	29×10^6	30×10^6	19×10^6

Ganz ebensolche Verhältnisse beobachtet man bei Versuchen mit flüssigem Brom, nur dass dort Kalium- und Natriumbromidlösungen ausserordentlich hohe Leistungen ergeben. Ausserdem ist in diesem Zusammenhang besonders bemerkenswert, dass mit der gleichen Kohleelektrode mit genau denselben Dimensionen und mit demselben Elektrolyten mit Brom die Stromstärke bei Kurzschluss nicht einmal ganz die gleichen Werte erreicht, wie mit dem relativ viel weniger dichten Chlorgas.

Alle unsere Beobachtungen, deren wesentlichste wir hier nur in Kürze genannt haben, zwingen zu der Annahme, dass die elementaren Halogene überhaupt nicht direkt elektrochemisch reagieren, sondern nur der jeweils in Lösung gegangene Teil. Also nicht die Konzentration des freien, sondern die des gelösten Chlors oder Broms ist daher massgebend für Potential und Leistung. Es handelt sich somit bei derartigen Elektroden zweiter Art nicht um drei, sondern, wie bei gewöhnlichen Metallelektroden, ebenfalls nur um die beiden Phasen: Leiter 1. und Leiter 2. Klasse, da das gelöste Halogen, phasentheoretisch betrachtet, mit dem Elektrolyten identisch ist. Da dieser Fall aber nicht nur bei Gasen oder bei den Halogenen vorliegt, sondern bei allen Nichtleitern, wäre dieses Prinzip dahingehend zu einer Hypothese zu erweitern, dass ein Stoff nur dann elektrochemisch reagieren kann, wenn er sich in der Leiterbahn selbst befindet, also entweder dem Leiter 1. Klasse, der Elektrode, oder dem Leiter 2. Klasse, dem Elektrolyten, angehört. Eine dritte Phase, die von diesen beiden anderen getrennt besteht, kann nicht polarisierend wirken. Sekundärvorgänge, rein physikalisch oder chemisch wirkende Depolarisatoren, scheiden natürlich aus dieser Betrachtung aus.

Unsere Hypothese ermöglicht eine zwanglose Erklärung der oben beschriebenen Beobachtungen, da die Löslichkeit von Chlor in Chlorwasserstofflösung gegenüber Wasser oder Salzlösungen ein vielfaches beträgt, ebenso wie die des Broms in Bromidlösungen. Auch bei anderen „Gaselektroden“ wird unsere Auffassung bestätigt. Vergleichen wir z. B. Wasserstoff. Dieser löst sich zwar praktisch nicht im Elektrolyten, wie die Halogene, ihm kommt aber die Katalysatorsubstanz zu Hilfe, das Edelmetall, das die Elektrode bildet

¹⁾ Die Gegenüberstellung der spezifischen Leitfähigkeiten der verschiedenen Elektrolyte lässt erkennen, dass die Unterschiede der inneren Widerstände der Zellen zur Erklärung der Ergebnisse nicht ausreicht.

und mit dem er eine echte Lösung eingeht¹⁾. Die gewöhnlich mit dem Namen „Gas-elektrode“ bezeichneten Anordnungen verdienen daher im strengen Sinne diese Benennung nicht, da es sich in allen diesen Fällen nach obigem um Lösungen oder um feste Legierungen handelt.

Brauchbare Versuche mit Halogenen erfordern also eine definierte Konzentration der gelösten Stoffe im Elektrolyten. Das Fluor kommt natürlich seiner ausserordentlichen chemischen Aktivität wegen von vorneherein für Versuche mit wässrigen Elektrolyten nicht in Frage. Aber auch das Jod ist infolge seiner geringen Löslichkeit im jodid-freien Elektrolyten experimentell wenig geeignet, während sich andererseits mit Chlor wegen seiner Flüchtigkeit nur ausserordentlich schwierig Lösungen von bestimmter und konstanter Konzentration herstellen lassen. Wir haben uns aus diesen Gründen bei unseren weiteren Versuchen vorläufig auf Brom beschränkt.

Der wesentliche Wert der Diffusionselektrode war nunmehr hinfällig geworden, da sich die Halogenelektrolytlösungen von bestimmter Konzentration nur im voraus mit genügender Genauigkeit herstellen lassen, sodass man einfachere Verhältnisse und exaktere Werte erzielt, wenn man die fertige Halogenelektrolytlösung an einer unangreifbaren Elektrode vorbeifliessen lässt. Es ist dann neben guter Temperaturkonstanz nur auf genügende Regulierbarkeit und Messbarkeit der Strömungsgeschwindigkeit Rücksicht zu nehmen.

Diesen Gesichtspunkten folgend, sind wir zu nachstehender Versuchsanordnung gelangt (siehe Fig. 6).

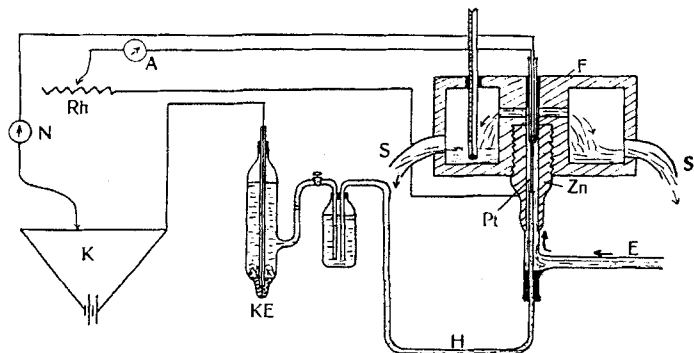


Fig. 6.

Die Zinkkathode Zn wurde in den Fuss F aus Kunstharz eingeschraubt. Von oben ragte der Platinstift Pt, der in ein Glasrohr eingeschmolzen war, in diesen Zinkmantel. In dem Glasrohr steckten zwei Kupferdrähte, durch Quecksilber mit dem Platinstift in Kontakt, von denen der eine nach dem Präzisionsampèremeter A führte, der andere zum Kompensationsapparat K. Der Platinstift stand auf dem Heber H auf, der von unten in den Zinkzylinder eingeführt wurde und mit der Calomelektrode KE in Verbindung stand. Durch das Glasrohr E strömte die Brom-Elektrolytlösung zu, stieg im Zinkzylinder zwischen den beiden Elektroden hoch und floss durch den Abfluss S in eine Standflasche mit Kalkmilch zur Vernichtung des überschüssigen freien Broms.

Die Anodenoberfläche (Platin) betrug 1,5 cm², die Kathode (Zink) ca. 9 cm²; der Abstand zwischen den beiden Elektroden betrug 2 mm.

¹⁾ A. Schmid, loc. cit.

Da die Temperatur von grossem Einfluss für derartige Messungen ist, wurde auf deren Regulierung grösste Sorgfalt gelegt. Bevor die Lösung in die eigentliche Zelle gelangte, durchfloss sie eine 12 m lange Spirale aus dünnem Glasrohr, die in die Badflüssigkeit eines Thermostaten getaucht war. Ausserdem wurde die Luft in der Kapelle, in der die ganze Apparatur Aufstellung fand, durch einen elektrischen Heizwiderstand sorgfältig temperiert. Auf diese Weise konnte mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1^\circ \text{C}$ gearbeitet werden.

Auch der Regulierung und Messung der Strömungsgeschwindigkeit der Elektrolytlösungen wurde natürlich besondere Beachtung geschenkt. Die Flüssigkeit wurde mit leichtem Druck aus einer Flasche durch das System gepresst, dabei wurde die Geschwindigkeit des Luftstromes, der sie nach Art einer Spritzflasche aus dem Behälter drückt, gemessen, und zwar mittelst eines Kapillarströmungsmessers für Gase, der in die Druckluftleitung vor die Vorratsflasche mit der Lösung eingeschaltet wurde.

Ausserhalb der Kapelle waren die üblichen elektrischen Messinstrumente, Präzisionsampèremeter, Kompensationsapparat und Präzisionsgalvanometer als Nullinstrument, angeordnet.

Zunächst wurde die Abhängigkeit der Leistung der Bromelektrode von der Strömungsgeschwindigkeit der Lösung und von der Temperatur bestimmt. (Fig. 7—9.) Beide Ergebnisse bedürfen keiner besonderen Besprechung; die Leistung steigt mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit, sich asymptotisch einem Grenzwert nähernd; eine Temperaturerhöhung um 10° in dem Gebiet zwischen 0° und 30°C beschleunigt die Reaktion um ungefähr 90%, ein Verhalten, wie es mit den Erfahrungen der Reaktionskinetik in gutem Einklang steht. Es ist noch zu bemerken, dass die Werte der Fig. 9 in Berücksichtigung des Temperaturkoeffizienten der EMK entsprechend korrigiert sind.

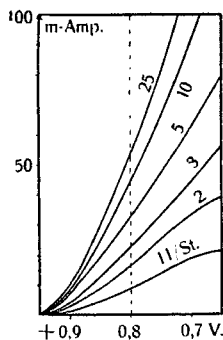


Fig. 7.

Stromdichte — Potentialkurven mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten.
0,1-n. NaCl-Lösung, 3% Br_2 , 21°C .

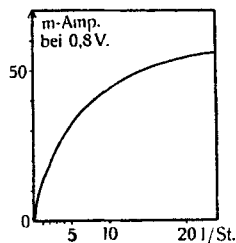


Fig. 8.

Stromdichte — Strömungsgeschwindigkeitskurve. 0,1-n. NaCl-Lösung, 3% Br_2 , 21°C .

Was die Bromkonzentration anlangt, so haben sich bei Variation des Bromgehaltes der Lösungen in 0,1-n. Natriumchloridlösung bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 Liter pro Stunde und bei

21° C die Kurven der Fig. 10 ergeben. Auf ein einheitliches Ruhepotential bezogen, geht daraus die Leistungskurve Fig. 11 hervor; sie zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional der Bromkonzentration ist.

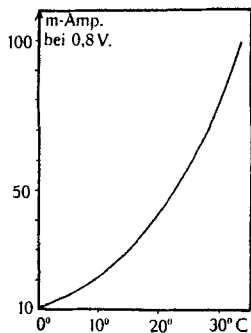


Fig. 9.

Stromdichte—Temperaturkurve. 0,1-n. NaCl-Lösung, 3% Br₂, 10 l/St.

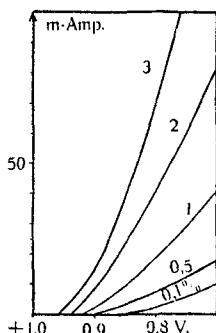


Fig. 10.

Stromdichte — Potentialkurven mit verschiedenen Bromkonzentrationen. 0,1-n. NaCl-Lösung, 10 l/St., 21° C.

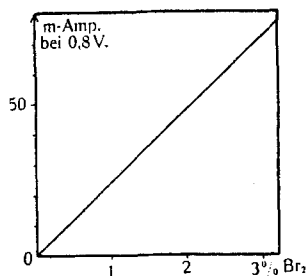


Fig. 11.

Stromdichte — Bromkonzentrationskurve. 0,1-n. NaCl-Lösung, 10 l/St., 21° C.

In den Fig. 12—14 und den Tabellen 3—6 folgen nun die entscheidenden Messungen, die ein Licht auf die Funktion des Elektrolyten werfen.

Um Komplikationen zu vermeiden, haben wir zunächst möglichst einfache Verhältnisse gewählt (Ausschluss von Bromiden und von Säuren).

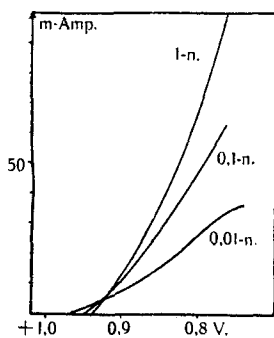


Fig. 12.

Stromdichte — Potentialkurven mit verschiedenen Elektrolytkonzentrationen. NaCl-Lösungen, 3% Br₂, 10 l/St., 21° C.

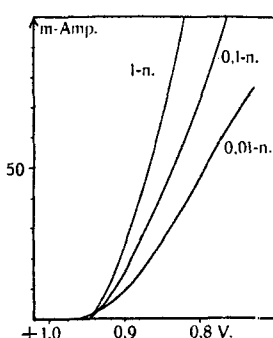


Fig. 13.

Stromdichte — Potentialkurve mit verschiedenen Elektrolytkonzentrationen. KCl-Lösungen, 3% Br₂, 10 l/St., 21° C.

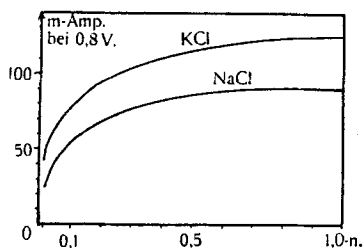


Fig. 14.
Stromdichte-Elektrolytkonzentrations-
kurven. NaCl- und KCl-Lösungen, 3% Br₂,
10 l/St., 21° C.

Tabelle 3.

Potentiale in Millivolt von 3-proz. Bromlösungen, Elektrolytkonzentration 0,1-n.,
Strömungsgeschwindigkeit 7 l/St. t = 21° C.

m-Amp.	LiCl	NaCl	KCl	$\frac{1}{2}\text{MgCl}_2$	$\frac{1}{2}\text{CaCl}_2$	$\frac{1}{2}\text{SrCl}_2$	$\frac{1}{2}\text{BaCl}_2$
0	965	964	967	964	966	963	964
10	920	924	927	885	908	912	915
20	880	890	898	866	880	879	881
30	858	861	873	830	852	852	854
40	823	833	848	808	825	827	827
50	802	810	828	785	800	803	805

Tabelle 4.

Potentiale in Millivolt von 3-proz. Bromlösungen, Elektrolytkonzentration 0,1-n.,
Strömungsgeschwindigkeit 7 l/St. t = 21° C.

m-Amp.	NaCl	NaNO ₃	$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$	NaClO ₃
0	963	963	960	961
10	922	920	914	918
20	885	879	880	881
30	860	858	851	857
40	833	830	818	830
50	810	808	790	809

Aus allen Messungen geht mit grosser Deutlichkeit und in vollkommener Analogie zu den Ergebnissen der Untersuchungen mit Metallen hervor, dass die Konzentration des Elektrolyten von ausschlaggebender Bedeutung für die Leistung einer Elektrode, d. h. für die Geschwindigkeit des Elektrodenprozesses ist. Ein Vergleich zwischen den Werten verschiedener Salze lässt ausserdem deutlich den spezifischen Einfluss der Art der Elektrolyte erkennen, und zwar

sind es wiederum in erster Linie die gegenvalenten Ionen — bei den Versuchen mit kathodisch-polarisierenden Metallen waren es die Anionen¹⁾, hier sind es die Kationen, — welche die Leistung wesentlich beeinflussen. Diese Ergebnisse zeigt deutlich Fig. 14.

Bei Elektrolyten mit gleichnamigen Ionen tritt der Unterschied zwischen Natrium- und Kaliumsalz erst bei höheren Belastungen zu Tage (Tab. 5).

Tabelle 5.

Potentiale in Millivolt von 3-proz. Bromlösungen, Elektrolytkonzentration 0,1-n., Strömungsgeschwindigkeit 7 l/St. $t = 21^{\circ}\text{C}$.

m-Amp.	NaBr	KBr
0	860	862
10	831	829
20	809	811
30	790	791
40	772	775
50	758	765

Tabelle 6.

Potentiale in Millivolt von 3-proz. Bromlösungen, Elektrolytkonzentration 0,1-n., Strömungsgeschwindigkeit 7 l/St. $t = 21^{\circ}\text{C}$.

m-Amp.	HCl	HNO ₃	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$
0	968	965	970
10	920	919	917
20	882	880	880
30	855	849	850
40	826	823	818
50	810	811	800

Zuletzt seien noch Messungen mit den 3 wichtigsten Mineralsäuren angefügt (Tab. 6); sie zeigen unter sich ein ähnliches Verhalten wie ihre Neutralsalze, sie lassen sich jedoch nicht direkt mit diesen vergleichen wegen der verschieden starken Hydrolyse des Halogens in Lösungen von verschiedenem p_{H} .

Fassen wir die wichtigsten Ergebnisse zusammen, so zeigt sich neben dem normalen Temperatureinfluss die Leistung von Halogenelektroden abhängig

1. von der Konzentration des Halogens,
2. von der Konzentration des Elektrolyten,
3. von der Art des Elektrolyten.

Von wesentlichem Interesse ist hierbei natürlich der Einfluss des Elektrolyten. Sieht man von den Säuren ab, so wird durch Variation der neutralen Elektrolyte weder die Konzentration des freien Halogens noch die der Halogenidionen in einem Sinne geändert, dass dadurch in Anlehnung an die klassische Theorie *Nernst's* die Versuchsergebnisse erklärt werden könnten. Ebenso lässt sich schlecht ein Grund finden, dass der Elektrolyt irgendwie indirekt die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusste. Wir sind daher geneigt, die Er-

¹⁾ Helv. 13, 304 (1930).

gebnisse dieser Untersuchungen in Verbindung mit den früheren Beobachtungen von A. Schmid und Mitarbeitern als wichtige Stütze anzusehen für die Auffassung, dass für den Vorgang der elektromotorischen Stromerzeugung die gegenvalenten Ionen von wesentlicher Bedeutung sind.

Basel, Phys.-chem. Institut der Universität.

**Viskosimetrisches Verhalten der Schwermetallferrocyanide
bei der Fällung aus verdünnter Lösung**

von W. D. Treadwell, W. König und B. Adam.

(26. II. 33.)

Die Mehrzahl der Schwermetallferrocyanide werden bei der Fällung aus verdünnter Lösung als wasserreiche Gallerten oder als flockige, leicht peptisierbare Niederschläge erhalten, welche mit den Alkaliionen der Lösung zu raschem Basenaustausch befähigt sind. Die Permutiteigenschaften solcher Niederschläge haben W. D. Treadwell und D. Chervet¹⁾ und U. Kubli²⁾ vor einiger Zeit näher studiert. Manche Schwermetallferrocyanide zeigen am Endpunkt ihrer Fällung eine so deutliche Ausflockung, dass sie nach der Art der Gay-Lussac'schen Silbertitration bestimmt werden können. Die Klärung der Lösung am Endpunkt der Fällung ist z. B. beim Ferrocyanid des Silbers deutlicher als beim Chlorid.

Wir sind nun von der Annahme ausgegangen, dass die gallertige Struktur der Ferrocyanidniederschläge (und ihr Übergang in flockige Form) ähnlich zu deuten sei, wie die Gelatinierung der Kieselsäure, über die wir kürzlich berichtet haben³⁾. Danach entsteht die gelatinöse Struktur des Niederschlages mit seinem Maximum der Viskosität in folgender Weise: Bei der Fällung entstehen zunächst noch stark geladene Primärteilchen, die sich, mit geringer Stossausbeute, nur in bestimmten optimalen Orientierungen aneinander lagern können. In diesem Stadium der Fällung ist die Bildung von kettenförmigen Teilchen am wahrscheinlichsten. Beim Wachstum der Ketten muss das Grenzflächenpotential der Teilchen abnehmen, weil die Verkettungen unter Aufbrauch der ionisierten Stellen zustande kommt. So wird schliesslich der Punkt erreicht, wo die kettenförmigen Teilchen sich nach dem Schema der raschen Koagulation zu einem

¹⁾ Helv. **6**, 550 (1923).

²⁾ Diss. E. T. H. Zürich (1925).

³⁾ W. D. Treadwell und W. König, Helv. **16**, 50 (1933).

gebnisse dieser Untersuchungen in Verbindung mit den früheren Beobachtungen von A. Schmid und Mitarbeitern als wichtige Stütze anzusehen für die Auffassung, dass für den Vorgang der elektromotorischen Stromerzeugung die gegenvalenten Ionen von wesentlicher Bedeutung sind.

Basel, Phys.-chem. Institut der Universität.

**Viskosimetrisches Verhalten der Schwermetallferrocyanide
bei der Fällung aus verdünnter Lösung**

von W. D. Treadwell, W. König und B. Adam.

(26. II. 33.)

Die Mehrzahl der Schwermetallferrocyanide werden bei der Fällung aus verdünnter Lösung als wasserreiche Gallerten oder als flockige, leicht peptisierbare Niederschläge erhalten, welche mit den Alkaliionen der Lösung zu raschem Basenaustausch befähigt sind. Die Permutiteigenschaften solcher Niederschläge haben W. D. Treadwell und D. Chervet¹⁾ und U. Kubli²⁾ vor einiger Zeit näher studiert. Manche Schwermetallferrocyanide zeigen am Endpunkt ihrer Fällung eine so deutliche Ausflockung, dass sie nach der Art der Gay-Lussac'schen Silbertitration bestimmt werden können. Die Klärung der Lösung am Endpunkt der Fällung ist z. B. beim Ferrocyanid des Silbers deutlicher als beim Chlorid.

Wir sind nun von der Annahme ausgegangen, dass die gallertige Struktur der Ferrocyanidniederschläge (und ihr Übergang in flockige Form) ähnlich zu deuten sei, wie die Gelatinierung der Kieselsäure, über die wir kürzlich berichtet haben³⁾. Danach entsteht die gelatinöse Struktur des Niederschlages mit seinem Maximum der Viskosität in folgender Weise: Bei der Fällung entstehen zunächst noch stark geladene Primärteilchen, die sich, mit geringer Stossausbeute, nur in bestimmten optimalen Orientierungen aneinander lagern können. In diesem Stadium der Fällung ist die Bildung von kettenförmigen Teilchen am wahrscheinlichsten. Beim Wachstum der Ketten muss das Grenzflächenpotential der Teilchen abnehmen, weil die Verkettungen unter Aufbrauch der ionisierten Stellen zustande kommt. So wird schliesslich der Punkt erreicht, wo die kettenförmigen Teilchen sich nach dem Schema der raschen Koagulation zu einem

¹⁾ Helv. **6**, 550 (1923).

²⁾ Diss. E. T. H. Zürich (1925).

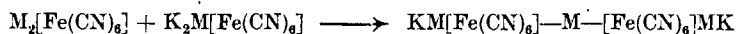
³⁾ W. D. Treadwell und W. König, Helv. **16**, 50 (1933).

Netzwerk verbinden, da jetzt praktisch jeder Zusammenstoß zu einer Verkettung führt. Dieser Punkt fällt in der Regel recht nahe mit der vollständigsten Fällung des Salzes zusammen. Dem Umstand entsprechend, dass die „Vernetzung“ der Primärteilchen mit bedeutenden Einschlüssen des Lösungsmittels verbunden ist, steigt in dieser Phase der Fällung die Viskosität der Lösung sprunghaft an und ergibt die Erscheinung der Thixotropie.

Dem Emporschnellen der Viskosität muss nach unserer Auffassung ein entsprechender Abfall des Grenzflächenpotentials der Primärteilchen vorausgehen, in Übereinstimmung mit den Befunden von *v. Buzágh*¹⁾ und von *H. Freundlich*, *O. Schmidt* und *G. Lindau*²⁾. Für das Zustandekommen eines ausgesprochenen Maximums der Viskosität bei der Fällung ist es offenbar wesentlich, dass nach dem Schema der langsamen Koagulation erst hinreichend grosse Primärteilchen gebildet werden.

Wenn die „Vernetzung“ der Primärteilchen langsam vonstatten geht, so kann es unter Umständen längere Zeit dauern, bis sich der Maximalwert der Viskosität eingestellt hat. Solche Verhältnisse sind nun auch bei den Schwermetallferrocyaniden zu erwarten, da ihr Basenaustausch in der Kälte nach unseren elektrometrischen Titrationen manchmal recht langsam vonstatten geht. Auch von der Reihenfolge, in welcher die Lösungen gemischt werden, hängt die Zusammensetzung der Bodenkörper und dementsprechend die Viskosität der Suspensionen ab.

Bei unseren Versuchen wurde meist das Metallsalz vorgelegt, so dass das Ferrocyanid zunächst mit einem grossen Überschuss des Schwermetallkations zusammentrifft und somit anfänglich alkaliarmer Niederschläge entstehen. Die Schwermetallferrocyanide mit der geringsten Löslichkeit sind aber nach den Erfahrungen der elektrometrischen Titration stark alkalihaltig. Beim weiteren Zusatz des Ferrocyanids besteht daher die Tendenz zur Vermehrung des Alkalis in den Niederschlägen. Am einfachsten erfolgt dies im Sinne von:



d. h. durch Brückenbildung mit Hilfe der mehrwertigen Schwermetallkationen. Nach diesem Schema ist die Bildung von kettenförmigen Primärteilchen aus der chemischen Natur der Schwermetallferrocyanide zu verstehen.

Bei umgekehrter Reihenfolge der Fällung, also mit vorgelegtem Ferrocyanid und Zusatz des Metallsalzes, entstehen zunächst sehr alkalireiche, stark geladene und daher stabile Primärteilchen. Diese

¹⁾ Koll. Beih. **32**, 114 (1930).

²⁾ Z. physikal. Ch., *Bodenstein-Festband*, S. 333 (1931).

benötigen dann oft längere Zeit, bis sie durch den Basenaustausch mit den nachfolgenden Schwermetallionen, der bis ins Innere der Teilchen dringen muss, bis zum Minimum des Grenzflächenpotentials entladen worden sind. Mit solchen Fällungen kann das Maximum der Viskosität unter Umständen erst nach längerer Zeit auftreten. Es war daher vorauszusehen, dass die Schwermetallferrocyanide und natürlich auch entsprechende Fällungen mit Ferricyanion, günstige Beispiele zum Studium der Thixotropie liefern werden.

Bei unseren Versuchen wurden in der Regel 0,01-m. Schwermetallsalzlösungen vorgelegt und mit 0,01-m. Kalium- oder Natriumferrocyanid in der Kälte titriert, wobei sehr prägnante Maxima der Viskosität auftraten. Orientierende Versuche haben gezeigt, dass auch noch wesentlich verdünntere Lösungen verwendet werden können. So konnte *L. Rhyner* in unserem Laboratorium noch bei Fällungen mit 0,005-m. Lösungen deutliche Maxima der Viskosität beobachten.

Die auftretenden Maxima der Viskosität sind nicht allein durch die Natur der reagierenden Ionen bedingt. Durch Änderung der Verdünnung und der Reihenfolge, in welcher die Lösungen gemischt werden, können die Viskositätskurven deutliche Änderungen erfahren:

In 0,004-m. Lösung erzeugtes Cadmiumferrocyanid (orientierende Versuche von *L. Rhyner*) zeigte nicht mehr das symmetrische Viskositätsmaximum, das wir mit 0,01-m. Lösungen beobachtet haben, sondern einen Anstieg der Viskosität in 2 Stufen, ähnlich wie bei den Ferrocyaniden von Nickel und Kobalt.

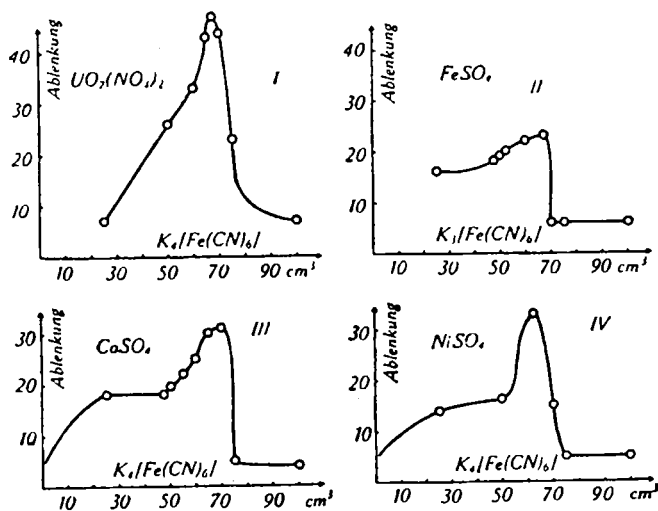


Fig. 1.

Da die Fällung des Zinkions mit Natriumferrocyanid zinkreichere Niederschläge ergibt als die Fällung mit dem Kaliumsalz, erscheint der stöchiometrische Endpunkt mit Natriumferrocyanid etwas früher und ebenso auch das Maximum der Viskosität, wie aus den Tabellen 1 und 2 und Fig. 2 zu ersehen ist.

Wurde im Gegensatz zu den eben erwähnten Zinkfällungen, Kaliumferrocyanid vorgelegt und mit Zinksulfat gefällt, so zeigten die Lösungen zunächst keine Änderung ihrer Viskosität. Es wurden daher Mischungsreihen in separaten Gefässen angesetzt und ihre Viskosität nach 2-tägigem Stehen untersucht. Jetzt zeigte sich, wie aus Tabelle 4 und Fig. 2 zu ersehen ist, an zwei Stellen ein deutliches Maximum der Viskosität. Anfänglich entstehen hier offenbar kaliumreiche Primärteilchen von solcher Beständigkeit, dass es längere Zeit dauert, bis der langsam erfolgende Basenaustausch, der sich elektrometrisch sehr schön beobachten lässt, die Primärteilchen bis zu ihrer raschen Koagulation entladen hat. *Rhyner* konnte bei seinen orientierenden Versuchen mit unserer Apparatur an einer Zinkferrocyanidfällung (100 cm³ 0,005-m. ZnSO₄ gefällt mit 52,5 cm³ 0,005-m. Na₄[Fe(CN)₆]) zwei deutliche Maxima der Viskosität beobachten, von denen das erste nach 3, das zweite nach 6 1/2 Minuten erreicht war.

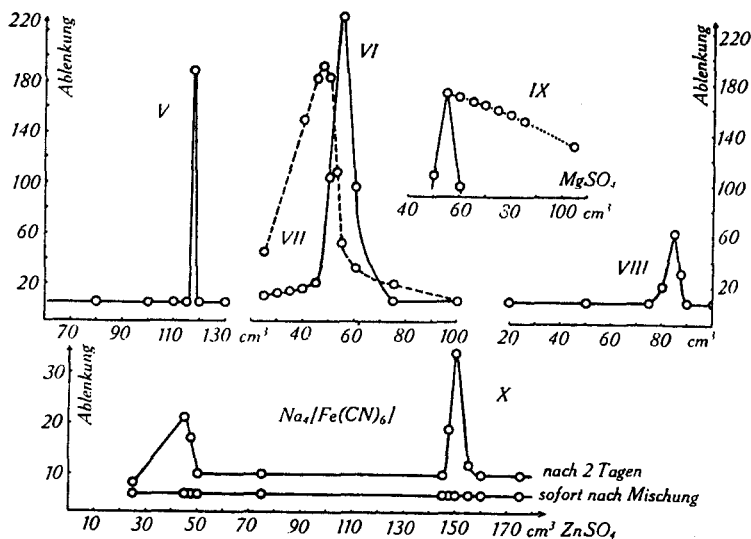


Fig. 2.

Nach den Erfahrungen bei der elektrometrischen Titration von Silbernitrat mit Kaliumferrocyanid¹⁾, wobei 2 Potentialsprünge erhalten werden (ein grosser Sprung bei Ag₄[Fe(CN)₆] und ein kleiner

¹⁾ W. D. Treadwell und D. Chervet l. c.

Sprung bei $\text{Ag}_3\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) dürften auch 2 Maxima der Viskosität bei dieser Titration zu erwarten sein.

Allgemein wird man bei Niederschlägen, deren Molekeln nach ihrer chemischen Konstitution zur Kettenbildung befähigt sind, im Verlauf der Fällung die Entwicklung eines Maximums der Viskosität erwarten dürfen, so bei den Sulfiden und Hydroxyden der Schwermetallionen, die starke Nebenvalenzkräfte betätigen. In Versuchen, die *H. L. Schucan* mit unserer Versuchsanordnung ausgeführt hat, wurde gezeigt, dass die Fällung von verdünnter Aluminiumchloridlösung mit Natronlauge unmittelbar vor dem stöchiometrischen Endpunkt ein deutliches Maximum der Viskosität ergibt. Es soll über diese Versuche in etwas anderem Zusammenhang später berichtet werden.

Zur Messung der Zähigkeit der Lösung wurde das kürzlich mit *W. König*¹⁾ beschriebene Viskosimeter verwendet, bei welchem das Becherglas, in welchem die Titration ausgeführt wird, langsam mit genau konstanter Geschwindigkeit rotiert, während ein cylindrischer Glaskörper an einem geeigneten Torsionsfaden hängend, in die Lösung taucht. Die Mitführung des Glaskörpers bis zur Gleichgewichtslage dient als Mass für die Viskosität der Lösung. Der Torsionswinkel wurde an einem 8 cm langen Zeiger oder mit Hilfe von Spiegel und Skala abgelesen. Die Tourenzahl des Bechers betrug 1,5 pro Minute.

Die Mischung der Lösungen wurde gewöhnlich im Becher des Viskosimeters vorgenommen. Bei den Versuchen mit langer Wartezeit wurden die Mischungen in besondern Gefässen angesetzt und zur Messung vorsichtig in das Viskosimeter durch einen weiten Heber übergeführt.

Die meisten von unsern Beobachtungen beziehen sich auf Mischungen, die unmittelbar nach der Herstellung untersucht wurden. In diesem Fall legt man am besten die Lösung des Schwermetalls vor und titriert sie mit dem Ferrocyanid. Bei umgekehrtem Verfahren kann ein ganz anderes viskosimetrisches Bild resultieren, wie am Beispiel der Zinkfällung gezeigt werden soll.

Im wesentlichen wurden zwei verschiedene Typen von Viskositätskurven erhalten: ein schroffer, nahezu symmetrischer Anstieg und Abfall, bei den mässig hydratisierten Ionen des Silbers und Cadmiums. Mit Nickel-, Kobalt-, Ferro- und Uranylion erfolgte gewöhnlich der Anstieg der Viskosität langsamer, meist in zwei deutlich getrennten Stufen. Vom Maximum fällt dann die Viskosität sehr schroff fast bis zum Wert des reinen Wassers hinunter.

Die Ergebnisse unserer Beobachtungen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

¹⁾ *Helv.* **16**, 54 (1933).

Tabelle 1.

I. Vorgelegt: 100 cm ³ 0,01-m. UO ₂ (NO ₃) ₂ und mit 0,01-m. K ₄ [Fe(CN) ₆] titriert.										
cm ³ K ₄ [Fe(CN) ₆] zu- gesetzt	25	50	75	100	60	70	65	67,5	75	100
Ablenkung des Vis- kosimeters in Gra- den	7	26	23	7	33	44	43	47	26	7
II. Vorgelegt: 98,4 cm ³ 0,01-m. FeSO ₄ und mit 0,01-m. K ₃ [Fe(CN) ₆] titriert.										
cm ³ K ₃ [Fe(CN) ₆] zu- gesetzt	25	47,5	50	52,5	60	67,5	70	75	100	
Ablenkung des Vis- kosimeters in Gra- den	16	18	19	20	22	23	6	6	6	
III. Vorgelegt: 100 cm ³ 0,01-m. CoSO ₄ und mit 0,01-m. K ₄ [Fe(CN) ₆] titriert.										
cm ³ K ₄ [Fe(CN) ₆] zu- gesetzt	25	47,5	50	55	60	65	70	75	100	
Ablenkung des Vis- kosimeters in Gra- den	18	18	20	22	25	30	31	5	4	
IV. Vorgelegt: 100 cm ³ 0,01-m. NiSO ₄ und mit 0,01-m. K ₄ [Fe(CN) ₆] titriert.										
cm ³ K ₄ [Fe(CN) ₆] zu- gesetzt	25	50	60	62,5	65	70	75	100		
Ablenkung des Vis- kosimeters in Gra- den	14	16	26	33	26	15	5	5		
V. Vorgelegt: 30 cm ³ 0,0098-m. Na ₁ [Fe(CN) ₆] und mit 0,01-m. AgNO ₃ titriert.										
cm ³ AgNO ₃ zuge- setzt	110		115		118		120		130	
Ablenkung des Vis- kosimeters in Gra- den	3		3		188		3		3	
VI. Vorgelegt: 100 cm ³ 0,01-m. ZnSO ₄ und mit 0,01-m. K ₄ [Fe(CN) ₆] titriert.										
cm ³ K ₄ [Fe(CN) ₆] zu- gesetzt	25	30	35	40	45	50	55	60	75	100
Ablenkung des Vis- kosimeters in Gra- den	10	12	14	16	21	104	131	96	7	7
VII. Vorgelegt: 100 cm ³ 0,01-m. ZnSO ₄ und mit 0,0104-m. Na ₁ [Fe(CN) ₆] titriert.										
cm ³ K ₄ [Fe(CN) ₆] zu- gesetzt	25	40	45	47,5	50	52,2	55	60	75	100
Ablenkung des Vis- kosimeters in Gra- den	45	149	182	191	183	109	53	32	20	8
VIII. Vorgelegt: 100 cm ³ 0,01-m. CdSO ₄ und mit 0,01-m. K ₄ [Fe(CN) ₆] titriert.										
cm ³ K ₄ [Fe(CN) ₆] zu- gesetzt	25	50	75	80	85	87,5	90	100		
Ablenkung des Vis- kosimeters in Gra- den	7	7	7	19	62	30	7	7		

Über die Zusammensetzungen der Lösungen beim Maximum ihrer Viskosität orientiert die folgende Tabelle 2:

Tabelle 2.

Zusammensetzung der Lösung beim Maximum der Viskosität	Maximale Ablenkung des Viskosimeters in Graden	Charakter des Maximums.
$\frac{K_4[Feoc]}{UO_2} = 0,625$	50	deutlich, unsymmetrisch mit steilem Abfall
$\frac{K_4[Feoc]}{Zn} = 0,55$	230	scharf, unsymmetrisch
$\frac{Na_4[Feoc]}{Zn} = 0,494$	191	weniger scharf, mit steilerem Abfall
$\frac{Na_4[Feoc]}{Zn} = 2,19^1)$	21	deutlich, symmetrisch
$\frac{K_4[Feoc]}{Zn} = 0,67^1)$	34	scharf, symmetrisch
$\frac{K_4[Feoc]}{Cd} = 0,85$	62	scharf, symmetrisch
$\frac{K_4[Feoc]}{Co} = 0,67$	31	Anstieg in 2 Stufen, mit steilem Abfall
$\frac{K_4[Feoc]}{Ni} = 0,613$	33	Anstieg in 2 Stufen, mit steilem Abfall
$\frac{Na_4[Feoc]}{Ag} = 0,249^1)$	188	sehr scharf, symmetrisch
$\frac{K_3[Feoc]}{Fe} = 0,675$	23	Anstieg in 2 Stufen, mit steilem Abfall

Um den Einfluss eines Fremdsalzes zu prüfen, welches an der Bildung des Niederschlages nicht teilnimmt, wurde eine 0,01-m. Zinksulfatlösung mit 0,01-m. Kaliumferrocyanid bis zum Maximum der Viskosität versetzt und nun 0,01-m. Magnesiumsulfat in kleinen Mengen zugefügt, unter Beobachtung der Viskositätsänderung. Hierbei tritt nur eine langsame Abnahme der Viskosität ein, die ganz verschieden ist von dem starken Einfluss, welchen die 0,01-m. Kaliumferrocyanidlösung hervorruft, wie aus der folgenden Tabelle 3 zu ersehen ist:

Tabelle 3.

IX. Vorgelegt: 100 cm³ 0,01-m. ZnSO₄ und titriert bis zum Maximum der Viskosität mit 0,01-m. K₄[Fe(CN)₆], dann weiter mit 0,01-m. MgSO₄.

cm ³ K ₄ [Fe(CN) ₆] zuge- setzt	50	55	(60)	von 55 cm ³ K ₄ [Fe(CN) ₆] an 0,01-m. MgSO ₄ zugesetzt	5	10	15	25	30	50
Ablenkung des Viskosimeters in Graden	107	172	(98)		168	165	162	155	150	130

1) Bei diesen Versuchen wurde das Ferrocyanid vorgelegt und mit dem Metallsalz titriert, während bei allen übrigen Versuchen das Metallsalz vorgelegt worden war und mit dem Eisencyanid titriert wurde.

Wenn der Basenaustausch an gefällten Primärteilchen langsam vonstatten geht, so kann es unter Umständen längere Zeit dauern, bis das Grenzflächenpotential sein Minimum erreicht hat. Das entsprechende Maximum der Viskosität stellt sich dann erst nach längerem Warten ein: So wurde beobachtet, dass vorgelegte Lösungen von 0,01-m. $[\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$, welche mit steigenden Mengen von 0,01-m. ZnSO_4 versetzt wurden, erst nach 2-tägigem Stehen in 2 Mischungen deutliche Maxima der Viskosität aufwiesen, während unmittelbar nach der Mischung der Lösungen trotz der gebildeten Trübungen noch keine messbare Zunahme der Viskosität festzustellen war, wie aus der folgenden Tabelle 4 zu ersehen ist.

Tabelle 4.

X. Vorgelegt: 98,6 cm³ 0,01-m. $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und mit 0,01-m. ZnSO_4 titriert.

cm ³ ZnSO_4 zugesetzt	25	45	47,5	50	75	145	147,5	150	155	160	175
Ablenkung des Viskosimeters in Graden unmittelbar nach der Mischung	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
nach 2 Tagen	8	21	17	10	10	10	19	34	12	10	10

Zur bessern Übersicht sind die Ergebnisse der obigen Tabellen in den Figuren 1 und 2 graphisch dargestellt. Die Bezifferung der Kurven bezieht sich auf die Tabellen.

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass bei der Fällung der Schwermetallferrocyanide aus verdünnter Lösung (Konzentration der Metallsalze und des Ferrocyanids 0,01- bis 0,005-m.) charakteristische Maxima der Viskosität auftreten, deren Lage angenähert stöchiometrischen Verhältnissen der reagierenden Ionen entspricht, wobei aber der Permutitcharakter der Niederschläge eine Rolle spielt.

Je nach den Fällungsbedingungen treten die Maxima der Viskosität wenige Minuten nach der Fällung oder erst nach etlichen Stunden auf.

Zur Erklärung der Erscheinung wird angenommen, dass zunächst kettenförmige Primärteilchen gebildet werden, deren Grenzflächenpotential mit wachsender Kettenlänge abnimmt, bis schliesslich eine netzartige Verbindung der Ketten nach dem Schema einer raschen Koagulation zustande kommt, wobei grosse Mengen des Lösungsmittels eingeschlossen werden. Durch diese Art der Gelatinierung der Lösung entsteht das Maximum der Viskosität. Bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels tritt eine Peptisation der vernetzten Teilchen ein, wobei die Viskosität der Lösung sprunghaft verschwindet. Bemerkenswerterweise sind die auftretenden schroffen Viskositätsänderungen im Aussehen der trüben Lösungen nicht erkennbar.

Zürich, Laboratorium f. anorg. Chemie d. Eidg. Techn. Hochschule.

Der histologische Aufbau der Baumwollfaser

von Robert Haller.

(10. III. 33.)

In einer Anzahl von Arbeiten hat *Lüdtke*¹⁾ für die vegetabilische Zellmembran, aber vorzugsweise für Bastfasern der verschiedensten Provenienzen einwandfrei eine eigenartige Struktur nachgewiesen, die sich besonders bei der Anwendung von Quellungs- und Lösungsmitteln für Cellulose verraten hat. Seine vorzugsweise an Bambusfasern, Hanffasern und Kiefernholztracheiden ausgeführten Untersuchungen hat er im selben Umfang auf die technisch so wichtige Baumwollfaser nicht ausgedehnt. Er hat aber aus dem ähnlichen Verhalten der Baumwollfaser in Quellungsmitteln auf analogen, histologischen Aufbau geschlossen. Bezüglich der von *Lüdtke* in den Bastfasern festgestellten Querelementen äussert er sich an anderem Orte²⁾ hinsichtlich der Verhältnisse bei der Baumwollfaser folgendermassen:

„Die Form der Querelemente ist noch nicht mit Sicherheit anzugeben. In einigen Fällen, z. B. bei Baumwolle scheint es, es handle sich um eine Schnur, die um die Faser gewickelt, also um einen Ring, der mit der Cuticula verwachsen ist. Bei der Baumwollfaser hat man den Eindruck einer Scheibe, wobei eine tatsächliche Unterteilung gewisser Teile der Membran vorhanden ist.“

Zum besseren Verständnis dieser Verhältnisse möge ausgeführt sein, dass *Lüdtke* auf Grund seiner mikroskopischen Untersuchungen an in Kupfer(II)-tetrammin-hydroxyd gequollenen Bastfasern einen lamellaren Aufbau dieser Fasern nicht allein in der Längsrichtung, sondern auch in der Querrichtung annimmt. Die Längslamellen der Zellwand sind für sich wieder von einer Art Cuticula umgeben, so dass für jede dieser Längslamellen dieselben tonnenförmigen Anschwellungen im Quellungsmittel erfolgen, wie für die Faser selbst. Die Einschnürungen zwischen diesen bekannten tonnenförmigen Auftreibungen sollen nicht, wie *Wiesner*³⁾ annimmt, durch Zusammenschieben von sich ablösenden Cuticularstreifen, sondern durch vorgebildete Querelemente, welche sich bis zum Lumen erstrecken und dort lediglich dem Innenschlauch des Lumen den Durchtritt gestatten, gebildet sein. Die Substanz dieser Querlamellen ist aller Wahrscheinlichkeit nach chemisch von der der Zellmembran verschieden, was sich durch die weitaus grössere Widerstandsfähigkeit gegen die Wirkung der Quellungsmittel äussert.

¹⁾ A. 466, 27 (1928); Faserforschung 10, 43 (1932); Cellulosechemie 13, 169, 191 (1932); 14, 1 (1933); Textilberichte 1929, 446.

²⁾ Loc. cit. Textilberichte 1929, 446.

³⁾ Einleitung in die technische Mikroskopie, Wien, 1867, 99.

Anlässlich einer Arbeit, welche sich zwar in einer anderen Richtung bewegte¹⁾, habe ich schon auf Grund von Beobachtungen an modifizierten Baumwollfasern gewisse Bedenken gegen die Existenz der von *Lüdtke* aus den Bastfasern festgestellten Querlamellen bei der Baumwollfaser geäußert. Unregelmässige Bruchstellen der angegriffenen Baumwollfaser hatten mich zunächst zu diesen Bedenken veranlasst. *Lüdtke*²⁾ führt aber diese unregelmässigen Begrenzungen der von mir beobachteten Bruchstellen an durch Oxydationsmittel modifiziertem Material darauf zurück, dass die von mir verwendete Faser vorher schon mit Alkalien behandelt worden sei, was eine Verschleierung der vom genannten Forscher beobachteten Erscheinungen zur Folge haben sollte.

Die nachfolgenden Untersuchungen wurden daher mit nativer Baumwolle, welche keinerlei Vorbehandlung unterworfen wurde, angestellt.

Ich habe mich nun nicht des Kupfer(II)tetrammin-hydroxyds als Quellungsmittel bedient, sondern einer Lösung von Kupfer(II)-hydroxyd in verdünntem Äthylendiamin, wie sie seinerzeit von *Traube*³⁾ als Quellungs- und Lösungsmittel für Cellulose empfohlen wurde. *Traube* hat sich auf Grund dieser Beobachtung ein Verfahren zur Herstellung von Kunstfasern durch Anwendung derartiger Celluloselösungen schützen lassen⁴⁾.

Eine solche Lösung hat nun hinsichtlich ihrer Wirkung als Quellungs- und Lösungsmittel für Cellulose gegenüber Kupfer(II)-tetrammin-hydroxyd entschiedene Vorteile. Vor allem ist eine Lösung von Kupferhydroxyd in wässrigem Äthylendiamin, infolge der geringen Flüchtigkeit des Lösungsmittels, viel haltbarer als Kupfer(II)-tetrammin-hydroxyd, das sehr rasch seine Wirksamkeit verliert. Dann ist man in der Lage, durch Variieren des Kupferhydroxydgehaltes der Lösung, Reagentien zu erhalten, welche lediglich quellend wirken oder aber die Cellulose nach kurzer Zeit in Lösung bringen. Man kann aber auch in eben solcher Weise Lösungen erhalten, welche zwar anfangs lediglich quellend wirken, dann aber die Cellulose langsam zur Lösung bringen. So hat man die Möglichkeit, die Quellungs- und Lösungsvorgänge an der Zellmembran besser und viel sicherer verfolgen zu können, als dies beim sehr rasch wirkenden Kupfer(II)tetrammin-hydroxyd der Fall ist.

Eine 10-proz. wässrige Äthylendiaminlösung kann bis zu 8 g festes Kupferhydroxyd pro 100 cm³ in Lösung bringen. Man stellt eine wirksame Lösung in der Weise dar, dass man beispielsweise 4 g festes Kupferhydroxyd in 100 cm³ Wasser suspendiert und dazu Äthylendiamin tropfenweise zugibt, bis nach gründlichem Umschüt-

¹⁾ Helv. **14**, 587 (1931).

²⁾ Cellulosechemie **13**, 172 (1932).

³⁾ B. **44**, 3319 (1911).

⁴⁾ D. R. P. 245 575.

teln das Hydroxyd vollkommen mit dunkelblauer Farbe in Lösung gegangen ist.

Behandelt man nun native Baumwolle mit der oben gekennzeichneten Kupferlösung, welche man hinsichtlich ihres Kupferhydroxydgehaltes so eingestellt hat, dass die Einwirkung auf die Faser eine nur langsame ist, so beobachtet man als erste Wirkung des Einflusses des Reagens eine Veränderung des Lumens, insofern als dasselbe sich an bestimmten Stellen einzuschnüren beginnt. Diese Einschnürungen der Innenauskleidung des Baumwollsamenhaares, die man übrigens auch auf Figur 4 auf Tafel II deutlich erkennt, scheint der Einschnürung der Cuticularlamellen voranzugehen, wie Fig. 1, Tafel I zeigt. Man erkennt hier zweifellos, dass vor der Einschnürung der Zellmembran die der Lumenauskleidung erfolgt, und es ist nicht ausgeschlossen, dass dadurch die Einschnürungen der Zellwand orientiert werden. Aus Fig. 1 ist ersichtlich, dass im Moment, wo die Aufquellungen der Zellmembran sich zu bilden beginnen, die Cuticula schon nach den vorgebildeten Verengerungen geschoben wird und sich dort zu Ringen zusammenschliesst. Gleichzeitig ist mit aller Deutlichkeit die Ablösung einer feinen Membran von der Zellwand beobachtbar, welche sich aber über die ganze Faserlänge hin, zunächst geradlinig erstreckt. Jede Faser verhält sich zwar in dieser Hinsicht nicht gleich, doch konnte diese Erscheinung an einer sehr grossen Zahl von Einzelindividuen festgestellt werden.

Nach und nach beginnen nun auch an einzelnen Fasern die tonnenförmigen Anschwellungen deutlich in Erscheinung zu treten, und da ist nun bei der langsam erfolgenden Quellung an besonders geeigneten Stellen der Faser deutlich erkennbar, dass sich die spiralig um die Anschwellungen schlingenden Cuticularbänder von der stetig umfangreicher werdenden Anschwellung zusammengeschoben werden und sich dann mit der entsprechenden Partie der angrenzenden Schwellung treffen (Fig. 2 und 3 auf Tafel I). Der stetig kräftiger werdende Druck der quellenden Zellwand presst diese Bänder so kräftig zusammen, dass sie den Eindruck einer homogenen Scheibe machen. Erst, wenn der Lösungsvorgang so weit vorgeschritten ist, dass der Druck nachzulassen beginnt, so dass die Einschnürungen frei werden, beginnen sich dieselben wieder aufzuwickeln und man erkennt deutlich, dass sie ein aus Bändern zusammengesetztes Gefüge besitzen. Den Zusammenhang dieser Ringe mit der sich ablösenden Cuticula war an einer grossen Zahl von Präparaten nachweisbar.

Ausserordentlich charakteristisch werden solche Präparate, wenn man in bestimmten Stadien die Reaktion unterbricht, indem man mit destilliertem Wasser das Reagens unter dem Deckglas auswäscht und dann eine Methylenblaulösung, oder eine Safraninlösung zufließen lässt. Nach dem Auswaschen des Färbemittels zeigen sich vor allem

die Cuticularpartien, demzufolge naturgemäss auch die Einschnürungen, intensiv gefärbt, während die gequollenen Zellenmembranen nahezu vollkommen farblos bleiben. Durch das Auswaschen mit Wasser und die darauffolgende Färbung erfolgt wohl infolge veränderter Diffusionsverhältnisse ein teilweises Collabieren der tonnenförmigen Anschwellungen, wobei eine eigenartig streifige Struktur der Zellmembran, ja in einzelnen Fällen der Zerfall der in Lösung begriffenen Zellmembran in scheinbar fibrilläre Gebilde ausserordentlich deutlich in Erscheinung tritt.

An Querstellungen solcher mit Methylenblau gefärbter Einschnürungsringen erkennt man mit absoluter Deutlichkeit, dass es sich hier nicht um Querlamellen handeln kann, sondern tatsächlich um ringförmige Gebilde, welche einen Hohlraum einschliessen. Es ist doch wohl kaum anzunehmen, dass sich lediglich die peripheren Partien einer solchen Querlamelle färben würden und die eigentliche Lamellenfläche völlig ungefärbt bleibt. Fig. 4, Tafel II.

Meine Beobachtungen decken sich also vollkommen mit denen von *Hess* und *Akim*¹⁾. Auch diese Forscher bezweifeln, dass es sich bei den Einschnürungen zwischen den tonnenförmigen Anschwellungen um Querelemente handelt. Ich kann mich mit ihnen aber auch hinsichtlich der von ihnen beobachteten Querelemente nicht ganz einverstanden erklären, da es mir selbst nie gelungen ist, solche Gebilde an der Baumwollfaser zu beobachten. Die von *Hess* und *Akim* zur Illustration dieser Querverwachsungen der angeführten Arbeit beigegebenen Bilder sind meines Erachtens nicht überzeugend genug.

Ich habe nun noch versucht, die Quellung der Baumwollfaser in anderer Weise zu studieren, und habe dazu die auch schon von *Balls* verwendete Viskosereaktion herangezogen. Die native Baumwolle wird in 20-proz. Natronlauge gut getränkt, abgepresst und dann mit Schwefelkohlenstoff befeuchtet. Ich habe die Faser zur Untersuchung gebracht, bevor die Struktur derselben durch die Sulfidierung schon vollkommen verwischt war. Einzelne dieser sulfidierten Fasern wurden unter dem Deckglas einfach mit Wasser behandelt. Man beobachtet ganz genau denselben Vorgang wie mit Kupferoxydammoniak, oder mit Di-äthylendiamin-kupfer(II)hydroxyd. Unter lebhafter Bewegung bilden sich die tonnenförmigen Anschwellungen und die entsprechenden Cuticulareinschnürungen. Sehr charakteristische Bilder erhält man, wenn zur Quellung eine Lösung von Azoblau verwendet wird; man erhält dann eine schöne differenzierte Färbung, insbesondere die Cuticularringe sind dann sehr schön einzeln zu beobachten. Fig. 4.

Man erkennt, dass auch hier die Cuticularschichten dem Xanthogenierungsprozess energisch widerstehen, denn es ist lediglich die

¹⁾ Cellulosechemie 1931, 98.

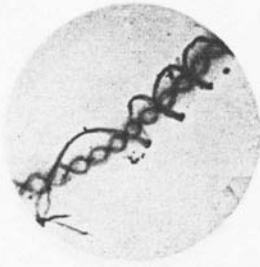


Fig. 1.

Di-äthylendiamin-kupfer(II)hydroxyd.
Lumen. Nachträglich in Methylenblau
gefärbt.



Fig. 2.

Di-äthylendiamin-kupfer(II)hydroxyd.
Nachträglich gefärbt mit Methylenblau.

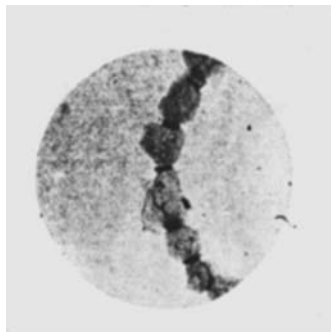


Fig. 3.

Di-äthylendiamin-kupfer(II)hydroxyd.
Nachträglich in Methylenblau gefärbt.



Fig. 4.

Xanthogenat in Wasser, nachträglich
gefärbt in Methylenblau.



Fig. 5.

Di-äthylendiamin-kupfer(II)hydroxyd



Fig. 6.

Mercerisierte Baumwolle aus Di-äthylen-
diamin-kupfer(II)hydroxyd.
Nachträglich gefärbt in Methylenblau.

Zellwand, welche quillt und recht rasch in Lösung geht. Auch hier, wo das Verhalten der Primärmembran sich so augenfällig von dem der Zellmembran unterscheidet, war es mir auf Querschnitten niemals möglich, teleskopartiges Hervortreten der Lamellen der Zellmembran zu beobachten.

Es möge bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam gemacht werden, dass native Baumwolle sich in Methylenblau, ohne Anwendung eines Fixierungsmittels ebenfalls blau färbt. Vermutlich sind es die Hemicellulosen oder andere durch Adsorption mit der Zellsubstanz verbundene Substanzen, welche besondere Affinität zu basischen Farbstoffen besitzen, welche die Färbung vermitteln. Glaubt man aber von so gefärbter Faser besondere Aufschlüsse zu erhalten, hinsichtlich Differenzierung der einzelnen Elemente, so täuscht man sich. Sowohl Cuticula als auch nach der Quellung die Cuticularringe sind so blass gefärbt, dass sie sich kaum von der in Quellung befindlichen Cellulose der Zellwand abheben. Es scheint also, dass durch die Wirkung des Di-äthylendiamin-kupfer(II)-hydroxyds besonders die hemicellulosehaltigen Membranen der Baumwollfaser, möglicherweise durch Aufnahme von Kupfer aus dem Lösungsmittel, die Fähigkeit erlangen, sich in den basischen Farbstoffen zu färben. Es ist dies ein weiterer Beweis für die verschiedene chemische Zusammensetzung von Cuticularmembran und Zellwandung.

*Lüdtk*e gibt in einer seiner Arbeiten eine Reaktion an, welche charakteristisch sein soll für die Substanz der Primärlamelle, darin bestehend, dass diese Membran sich nach 1—2 Tagen in einer mit Phloroglucin versetzten alkoholischen Salzsäure rotviolett färben soll. Ich habe diese Reaktion vergleichsweise mit Bastfasern und der von mir verwendeten nativen Baumwolle gemacht, wobei letztere vollkommen farblos geblieben ist, während die Hanffaser in der Tat eine rotviolette Färbung angenommen hatte. Schon daraus geht der verschiedene Charakter von Cuticularsubstanz der Baumwolle und der Primärlamelle der Zellwände der genannten Bastfaser hervor.

Ausserordentlich deutlich sind die oben geschilderten Quellungs Vorgänge zu beobachten, wenn man sich des Kunstgriffes bedient, entweder Methylenblau oder Safranin der Di-äthylendiamin-kupfer(II)-hydroxyd-Lösung zuzugeben. Um die Wirkung des Reagens durch Zusatz einer Lösung der genannten Farbstoffe nicht zu verändern, kann man dieselbe in Substanz in dem Reagens lösen. Man beobachtet dann bei der Einwirkung einer solchen Lösung auf die native Baumwolle zunächst die sehr rasche Färbung des Lumeninhaltes, ein Beweis dafür, dass das Reagens die Zellwand ganz ausserordentlich schnell durchdringt. Dann beginnt auch schon die oben erwähnte Ablösung der Primärlamelle, die infolge der Blaufärbung, welche sie annimmt, sehr scharf beobachtbar ist, ebenso das Zusammenschieben derselben infolge der nun beginnenden Quellung der

Zellwand. Man erkennt dann deutlich die blaugefärbten Cuticularstreifen, welche sich durch die quellende Zellwand zu scheinbar homogenen Scheiben zusammenschieben lassen.

Diese mit Farbstoffen versehene Di-äthylendiamin-kupfer(II)hydroxyd-Lösung ist nur kurze Zeit haltbar und muss jeweils frisch angesetzt werden; die mit Safranin versetzte Lösung zeigt bessere Haltbarkeit als die mit Methylenblau hergestellte.

Ich habe schon anlässlich einer früheren Arbeit über Oxycellulose¹⁾ eine Beobachtung gemacht, dass in Oxycellulose übergeführte Baumwollfaser in Kupfer(II)-tetrammin-hydroxyd sich in eigentümliche Fibrillen auflöste, welche aber damals, infolge der zu rasch erfolgenden Lösung, nur ungenügend studiert und im Lichtbilde gar nicht erfasst werden konnten. Die langsame Lösung der Faser im Di-äthylendiamin-kupfer(II)hydroxyd gestattete es mir, solche Zerfallsstadien, diesmal an der nativen Baumwolle, festzuhalten. Sie zeigten sich besonders deutlich bei weitgehend gequollenen Faserstücken und konnten durch Auswaschen mit Wasser und nachträglicher Färbung in Methylenblau besonders deutlich gemacht werden. Wie Fig. 5 auf der Tafel II deutlich zeigt, hat die native Baumwollfaser einen scheinbar fibrillären Aufbau. Dass diese fibrilläre Struktur möglicherweise die Begrenzungen der konzentrisch angeordneten Lamellen, im optischen Sinne, wie ich sie anderorts und unter anderen Voraussetzungen beobachten konnte²⁾, darstellt, ist als wahrscheinlich zu betrachten.

*Balls*³⁾, welcher die Entwicklung des Baumwollhaares studiert hat, hat die konzentrischen Schichten desselben ebenfalls schon beobachtet und will die Faser aus etwa 25 konzentrischen Lamellen aufgebaut wissen, von denen je eine während des Wachstums des Samenhaares in einer Nacht angelegt werden soll. Die Dicke dieser Lamellen glaubt er wohl auf Grund von Haarwandmessungen zu $0,4 \mu$ annehmen zu müssen.

Lüdtke nimmt auch für die Baumwollfaser einen schichtenweisen Aufbau der Zellmembran an, den auch ich selbst) an modifizierter Baumwollfaser beobachten konnte. Der oben beschriebene scheinbar fibrilläre Zerfall der Zellmembran scheint auch dafür zu sprechen. Es ist mir aber auch jetzt, bei der nativen Baumwollfaser, niemals gelungen, trotzdem ich Gelegenheit hatte, auf Hunderte von Querschnitten durch die Faser das gekennzeichnete Reagens einwirken zu lassen, teleskopartiges Heraustreten der verschiedenen Zellwandschichten zu beobachten. Es scheint daher der histologische Aufbau der Baumwollfaser verschieden von dem der Bastfasern zu sein, oder jedenfalls die Skundärlamellen da und dort verschiedenes chemisches

¹⁾ Helv. 14, 585 (1931).

³⁾ Cellulosechemie 1931, 98.

²⁾ Helv. 14, 586 (1931).

⁴⁾ Loc. cit. S. 585.

Verhalten zu zeigen, vorausgesetzt, dass sie bei der Baumwollfaser überhaupt vorhanden sind, was angesichts der vorliegenden Befunde sehr fraglich ist. Das scheinbare Zerfallen der quellenden Zellmembran der Baumwollfaser in Längsfibrillen bringt mich zur Ansicht, dass man sich die Zellmembran der Baumwollfaser vielleicht aufgebaut zu denken hat aus konzentrisch angeordneten Elementarfibrillen, welche möglicherweise durch Zerfall von konzentrisch gelagerten Membranen entstehen und als primäre Aufbauelemente zu betrachten sind. Aufgefallen ist mir weiter, dass an dem gekennzeichneten Präparat die Fibrillen nirgends unterbrochen waren von Querlamellen, wodurch die Existenz derartiger, für die Bastfaser zweifellos vorhandener Querelemente für die Baumwolle in Frage gestellt werden muss.

Ein weiteres Argument für die Nichtexistenz von Querlamellen in der Baumwollfaser ist das Verhalten der mercerisierten nativen Baumwolle in Di-äthylendiamin-kupfer(II)hydroxyd. In diesem Reagens quillt diese Faser vollkommen anders wie die unbehandelte Baumwolle. Die Quellung verläuft ziemlich regelmässig über die ganze Länge des Haares, ohne tonnenförmige Anschwellungen und damit auch ohne die bekannte Zusammenschiebung der Cuticularlamelle zu zeigen. Spiralige Strukturen treten wohl auch hier zu Tage, allein ohne zu von der Fasermembran selbst getrennten Umwicklungen zu führen. Die Faser selbst zeigt beim Einwirken des Reagens keineswegs die ungestümen drehenden Bewegungen, welche wohl die Ursache der spiraligen Anordnung einzelner Cuticularstreifen sind. An einer grossen Menge so in Natronlauge vorbehandelten und in Di-äthylendiamin-kupfer(II)hydroxyd gequollenen Fasern wird man auch nach Auswaschen des Reagens und darauf folgender Färbung mit Methylenblau kaum eine Spur von der früher vorhandenen Cuticula erkennen. An vereinzelt Fasern stellt man allerdings nach einer solchen Behandlung intensiv blau gefärbte noch mit der gequollenen Zellmembran zum Teil verbundene Cuticularrelikte fest (Fig. 6, Tafel II). Es bestätigt sich also hier wieder das lange schon von mir festgestellte Verhalten der Cuticularschicht quellenden Reagentien gegenüber bei vorausgegangener Natronlaugebehandlung¹⁾. Wären solche querlamellare Strukturen als histologische Elemente der Baumwollfaser tatsächlich vorhanden, so wären sie kaum durch Laugebehandlung zum Verschwinden gebracht worden. Eine Lösung derselben darf ebenso nicht in den Bereich der Möglichkeit gezogen werden, da ja in diesem Fall Querzerfall der Faser angenommen werden müsste, jedenfalls aber die Reissfestigkeit der Baumwollfaser nicht in der Weise zunehmen würde, wie dies nachweisbar nach der Mercerisation der Fall ist.

¹⁾ Z. Farben-Ind. 1907, 127.

Für diese Auffassung spricht, ausser den soeben mitgeteilten Feststellungen an der gequollenen nativen Baumwollfaser, die biologische Bestimmung derselben im Vergleich mit den Bastfasern. Schon die verschiedenen Aufgaben, welche beide Faserarten zu erfüllen haben, lassen einen ungleichen histologischen Aufbau erwarten.

Wir wissen, dass die Bastfasern Konsolidierungselemente der Pflanzen darstellen, welche dieselben gegen eine grosse Zahl von mechanischen Beanspruchungen widerstandsfähig zu machen haben. Viele Pflanzen haben nicht allein gegen Beanspruchung durch Biegung, durch Zug, durch Druck, sondern auch vielfach durch Schub Widerstand zu leisten und das geschieht durch Ausbildung gewisser Gewebe zu Verstärkungs- oder Versteifungsorganen, als welche wir die Bastfasern anzusehen haben¹⁾. Gerade die von *Lüdtke* zu seinen Untersuchungen herangezogenen Fasern, z. B. die Bastfasern des Bambusrohrs, sind typische Beispiele für Konsolidierungselemente, welche den oft jedenfalls sehr hohen Beanspruchungen auf Zug- und Biegungsfestigkeit entgegenarbeiten sollen.

Wenn man daher die Resultate der Untersuchungen von *Lüdtke* in Beziehung bringt zu den Aufgaben, welche diesen Fasern biologisch zugewiesen sind, so können wir erstaunt feststellen, dass die Natur hier das Zweckmässigste getan hat, was überhaupt getan werden konnte. Der von *Lüdtke* erkannte histologische Aufbau der Bastfasern mit ihrem System von konzentrisch angeordneten Membranen, auch in der Querrichtung verstärkt durch die Querlamellen, ist die idealste Lösung der der Pflanze gestellten Aufgabe. So brauchen wir uns keineswegs zu wundern, wenn die zu Textilfasern aufbereiteten Bastfasern, Flachs, Hanf, Jute und Ramie so ausserordentliche Reiss- und Biegungsfestigkeiten aufweisen.

Betrachten wir im Gegensatz dazu die Aufgabe, welche der Baumwollfaser von der Natur zugewiesen worden ist. Möglicherweise haben wir es in dem Baumwollsamenhaar mit einem Flugapparat zu tun, welcher bestimmt ist für die Verbreitung des Samens und damit für die Erhaltung der Art zu sorgen. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, und darauf lässt das verhältnismässig kurzstapelige Vlies der wilden *Gossypium*arten schliessen, dass die Samenhaare die Aufgabe hatten, von weidenden Tieren durch deren Fell weitergetragen zu werden und so gleichfalls dem Zweck der Erhaltung und Verbreitung der Art zu dienen.

Nun ist aber die Beanspruchung einer solchen Faser, besonders, wenn sie als Flugapparat dienen soll, keineswegs sehr gross, grösser vielleicht im zweiten Falle. Ein so komplizierter Aufbau wie bei der Bastfaser wäre also im vorliegenden Falle einfach eine Verschwendung

¹⁾ *Huberland*, Pflanzenanatomie, Leipzig 1904, S. 143 u. folg.; vgl. auch *Nägeli* und *Schwendener*, Das Mikroskop, Leipzig 1877, S. 583.

an Material und an Energie; die uns bekannten, als unzweifelhafte Flugapparate ausgebildeten Samenhaare wie diejenigen des Sumpfwollgrases (*Eriophorum*) sind ausserordentlich einfach aufgebaut und stellen lediglich in der Längsrichtung orientierte, luftgefüllte Zellen dar, so dass ihre Reissfestigkeit und Biegeugsfestigkeit denkbar gering ist und es eigentlich unverständlich ist, wie man im Kriege diese Samenhaare im vollen Ernste als Baumwollersatz hat empfehlen können.

Wir sehen nun eigentlich mit Erstaunen, dass die Baumwollfaser, die sicherlich ursprünglich nicht dem Menschen als Textilmaterial, sondern der Pflanze selbst gewisse Dienste hätte leisten sollen, einen histologischen Aufbau zeigt, welcher im Hinblick auf den vermutlichen Zweck, den sie erfüllen sollte, von der Natur eigentlich unnötig kompliziert aufgebaut wurde.

Die konzentrisch angeordneten Elementarmembranen, vielleicht einen fibrillären Aufbau einschliessend, das konnte nicht festgestellt werden, lassen leicht erkennen, dass ein derartiges Gebilde die ganz bedeutende Reissfestigkeit und ebenso bedeutende Biegeugsfestigkeit, welche uns erfahrungsgemäss an der Baumwollfaser bekannt sind, besitzen muss. Die Querelemente, welche bei den Bastfasern absolut zweckmässige Bauelemente darstellen, konnten bei der Baumwollfaser nicht nachgewiesen werden, wären biologisch meines Erachtens auch keineswegs begründet.

Die alte von *Wiesner* vertretene Anschauung, dass die Einschnürungen zwischen den tonnenförmigen Aufquellungen der Zellmembran der Baumwollfaser bei der Behandlung derselben mit Kupfer(II)-tetrammin-hydroxyd auf das Zusammenschieben von Cuticularbändern zurückzuführen sei, ist meines Erachtens auch heute noch die, welche für die Baumwollfaser den bestehenden Verhältnissen am besten Rechnung trägt.

Wir erkennen aus dem Obengesagten deutlich, dass wir hinsichtlich der histologischen Struktur des Baumwollsamenhaares noch keineswegs am Ende der Erkenntnis angelangt sind. Die Entstehung möglicherweise vorhandener fibrillärer Primärelemente sowie die chemische Natur derselben und der sie verbindenden Substanz ist noch vollkommen in Dunkel gehüllt und es wird noch viel subtile Arbeit zu leisten sein, bis auch diese letzten Probleme gelöst sind.

Wir können nach dem oben ausgeführten und auf Grund der mit Hilfe geeigneter Quellungsmittel sichtbar gemachten Strukturverhältnisse, die Baumwollfaser zunächst als folgendermassen konstruiert ansehen: Die äussere Oberfläche der nativen Baumwollfaser enthält Einlagerungen der bekannten Begleitsubstanzen der rohen Baumwolle, Fette, Wachse, korkartige Substanzen, welche das von reiner Cellulose verschiedene Verhalten dieser äussern Schicht gegen-

über Reagentien sowohl als auch Lösungsmitteln bedingen¹⁾. Dieselbe ist nicht als gesonderte Membran anzusehen, denn die Entfernung dieser Begleitkörper mit Hilfe von die Faser als solche chemisch kaum verändernden Prozeduren hat zur Folge, dass das Verhalten der äussersten Faserschicht sich nunmehr in keiner Weise von dem der übrigen Zellwand unterscheidet. Ich habe seinerzeit experimentell an regenerierter Cellulose nachgewiesen²⁾, dass Einlagerungen verschiedenster Art in Oberflächen dieselben in dem Sinne verändern, dass sich ihr Verhalten Reagentien gegenüber scharf von dem Ausgangsmaterial unterscheidet.

Die Zellwand selbst besteht aller Wahrscheinlichkeit nach aus konzentrisch angeordneten Lamellen, welche, wie die auf der Tafel wiedergegebene Mikrophotographie eines solchen Präparates deutlich zeigt, unter günstigen Verhältnissen mittels geeigneter Quellungs- mittel deutlich sichtbar gemacht werden können. Die Färbbarkeit dieser Lamellen, beispielsweise mit Methylenblau ist nur sehr schwach, wodurch sich die Substanz dieser Elemente in ihrer chemischen Zusammensetzung sicherlich von der sogenannten Cuticula unterscheidet. Sekundärlamellen, wie sie *Lüdtke* bei den von ihm untersuchten Bastfasern feststellte, sind höchst wahrscheinlich nicht vorhanden, oder wenn vorhanden, sind sie chemisch von denen der Bastfasern verschieden, da das teleskopartige Hervortreten dieser Elemente, welche ja unzweifelhaft auf der erhöhten Widerstandsfähigkeit der Sekundärlamelle gegen das angewandte Quellungsmittel beruht, an der Baumwollfaser in keinem Falle beobachtet werden konnte.

Wir sehen, dass der Bau der Baumwollfaser in histologischer Hinsicht nicht so einfach ist, als bisher vermutet wurde. Vor allem aber erkennen wir nun mit aller Deutlichkeit, dass eine derartige Struktur die hohe Reissfestigkeit bedingt, die wir an der Baumwollfaser kennen.

Schon die konzentrische Anordnung einer bestimmten Zahl von Lamellen bewirkt zunächst eine kräftige Erhöhung der Biege- festigkeit der Baumwollfaser, ohne allerdings in dieser Form auch eine erhöhte Reissfestigkeit zu bedingen. Wir wissen aber aus den normalen Bildern, dass die native Baumwollfaser eine kräftige Torsion zeigt, welche auch deutlich an der Spiralstreifung des Haares in trockenem Zustande kenntlich ist. Diese Torsion erfolgt unzweifelhaft nach dem Tode des Baumwollhaares als lebendige Zelle infolge des Überganges vom gequollenen in den wasserarmen Zustand. Diese Torsion überträgt sich nun selbstverständlich auf die einzelnen Lamellen, wodurch die hohe Reissfestigkeit der Baumwollfaser erklärlich wird.

Riechen bei Basel.

¹⁾ Z. Farben- und Textilind. 1907, 126.

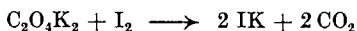
²⁾ Textil-Forschung 1921, 20.

Cinétique de l'action de l'iode sur l'oxalate de potassium

par A. Berthoud.

(10. III. 33.)

La cinétique de la réaction:



s'effectuant dans l'obscurité, a été étudiée par *Dahr*¹⁾ qui est arrivé à la conclusion que la vitesse est proportionnelle à la concentration de l'iode et à celle de l'oxalate. A l'occasion de l'étude de la réaction photochimique que j'ai faite avec *H. Bellenot*²⁾, quelques mesures relatives à la réaction obscure ont été aussi effectuées. Ces mesures semblaient indiquer que la vitesse est effectivement proportionnelle à la concentration de l'iode et qu'elle varie en raison inverse de celle de l'iodure. Comme elles ne me semblaient pas avoir été effectuées avec un soin suffisant, je les ai répétées en les étendant, il y a deux ans environ. A deux reprises déjà, j'ai signalé l'essentiel des résultats obtenus³⁾, mais certaines circonstances ont retardé la publication des résultats détaillés et j'étais précisément occupé à la rédaction de la présente note quand j'ai eu connaissance du travail de *R. O. Griffith* et *McKeown*⁴⁾. Ces expérimentateurs ont constaté que la réaction s'effectue selon deux mécanismes différents.

1. Un processus dont la vitesse est donnée par l'égalité:

$$\frac{dx}{dt} = k_{\frac{1}{2}} [\text{C}_2\text{O}_4'] \sqrt{\frac{\Sigma \text{I}_2}{K_3 + [\text{I}]}}, \quad \text{I}$$

où ΣI_2 représente la totalité de l'iode titrable et K_3 la constante de l'équilibre entre les molécules et les ions I_2 , I' et I_3' .

2. Une réaction entre les molécules IOH et l'ion $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}'$, dont la vitesse est exprimée par la relation:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 [\text{C}_2\text{O}_4'] \cdot \frac{\Sigma \text{I}_2}{[\text{I}'] (K_3 + [\text{I}])}, \quad \text{II}$$

mais qui ne devient sensible que pour les concentrations très faibles d'iodure.

Nos résultats s'accordent avec ceux de *Griffith* et *McKeown* en ce qui concerne la première des deux réactions. Les concentrations d'iodure de potassium avec lesquelles nous avons opéré n'étaient pas assez faibles pour que la seconde réaction se manifeste.

¹⁾ Proc. K. Akad. Wetens. Amsterdam, **16**, 1097 (1916); Ann. chim., [9] **11**, 130 (1919); Soc. **123**, 1858 (1923).

²⁾ J. chim. phys. **21**, 308 (1924).

³⁾ Faraday, **27**, 527 (1931) (General Discussion on „Photochemical Processes“; Liverpool, Avril 1931); Bull. Soc. neuchâtoise Sc. nat. **56**, 413 (1932).

⁴⁾ Faraday, **28**, 752 (1932).

Les solutions étudiées étaient contenues dans des flacons entourés de toile noire et placés dans un thermostat. La marche de la réaction était suivie par des titrages de l'iode par le thiosulfate (ordinairement 0,005-n.). Les coefficients de vitesse k_1 et $k_{1/2}$ ont été calculés respectivement au moyen des formules des réactions monomoléculaires et des réactions semimoléculaires. Les valeurs de $k_{1/2}$ qui figurent dans les tableaux 2 et suivants sont les valeurs du début de la réaction. Elles se rapportent à des intervalles de temps pendant lesquels le cinquième environ de l'iode présent à l'origine se transforme.

Influence de la concentration de l'iode. Dans les tableaux 1 et 2 où sont groupés quelques-uns de nos résultats concernant cette influence, on voit que le coefficient k_1 , croît de manière très marquée à mesure que la concentration de l'iode diminue, tandis que $k_{1/2}$ est presque constant. Ce coefficient décroît cependant un peu avec la concentration de l'iode, spécialement dans les séries de mesures données dans le tableau 1. Comme nous le verrons plus loin, la

Tableau 1.

48,5°

C ₂ O ₄ K ₂ -m. IK 0,025-n.				C ₂ O ₄ K ₂ ·0,675-m. IK 0,025-n.			
temps min.	10 ³ [I]	$k_1 \cdot 10^4$	$k_{1/2} \cdot 10^5$	temps min.	10 ³ [I]	$k_1 \cdot 10^4$	$k_{1/2} \cdot 10^5$
0	5,30			0	5,85		
35	3,545	50	38,3	60	4,415	20	16,8
65	2,505	56	35,1	140	2,915	22,5	15,7
110	1,14	72	34,3	250	1,47	27	13,4
C ₂ O ₄ K ₂ 0,337-m. IK 0,025-n.				C ₂ O ₄ K ₂ 1,35-m. IK 0,10-n.			
0	5,945			0	5,34		
125	4,50	9,7	8,0	50	4,14	22	17,7
305	2,96	9,6	7,0	120	2,70	26,5	17,8
495	1,725	12,3	6,7	185	1,705	31	16,6

vitesse de la réaction, dans les conditions où nous avons opéré, varie en raison inverse de $[I]^{1/2}$ et la cause essentielle de la décroissance de $k_{1/2}$ dans le cours de la réaction doit être cherchée dans l'accroissement de la concentration des ions I'. Si on considère que, pour deux atomes d'iode qui entrent en réaction, le nombre des ions libres I' augmente de trois ($I_3' \rightarrow 3 I'$), on peut constater effectivement que la décroissance de $k_{1/2}$ réellement observée correspond approximativement à celle qui peut être imputée à l'accroissement de la concentration des ions I'. Dans la série de mesures *a* du tableau 2,

Tableau 2.

a) C ₂ O ₄ K ₂ 1,35-m. IK 0,15-n. 48,5°				
[I]	0,10	0,050	0,025	0,0125
$k_{1/2} \cdot 10^5$	16,4	15,2	13,7	12,9
b) C ₂ O ₄ K ₂ 1,35-m. IK 0,05-n. 48,5°				
[I]	0,0125	0,00625	0,00312	0,00156
$k_{1/2} \cdot 10^5$	25	25	25,5	27
c) C ₂ O ₄ K ₂ 1,35-m. IK 0,025-n. 38,5°				
[I]	0,00625	0,00312	0,00156	
$k_{1/2} \cdot 10^5$	6,0	6,1	6,1	

les différences entre les valeurs de $k_{1/2}$ correspondent aussi à peu près à celles que laissent prévoir les différences de concentration des ions I', tandis que dans les séries *b* et *c*, ces différences de concentration qui sont notablement plus faibles, sont sans influence appréciable sur les valeurs de $k_{1/2}$, ce qui doit être attribué sans doute à l'imprécision des mesures.

Par conséquent, dans les conditions où nous avons opéré et dans la limite des erreurs expérimentales, la réaction est semimoléculaire relativement à l'iode.

Influence de la concentration de l'iodure de potassium. Nos résultats concernant cette influence sont groupés dans le tableau 3 où [IK réel] représente la concentration de l'iodure non combiné à l'iode. Elle a été obtenue simplement en retranchant la concentration moléculaire de l'iode titrable de la concentration totale de l'iodure.

On voit que, pour les concentrations étudiées, la vitesse de la réaction varie en raison inverse de la racine carrée de la concentration de l'iodure.

Tableau 3.

	C ₂ O ₄ K ₂ 1,20-m. I 0,00625-n. 48,5°			C ₂ O ₄ K ₂ 1,35-m. I 0,05-n. 48,5°			C ₂ O ₄ K ₂ 1,35-m. I 0,00625-n. 38,5°		
[IK total]	0,025	0,050	0,15	0,075	0,25	0,50	0,025	0,050	0,20
[IK réel]	0,022	0,047	0,147	0,050	0,225	0,475	0,022	0,047	0,197
$k_{1/2} \cdot 10^5$	35,0	23,5	14,0	22,0	10,8	7,0	6,0	4,05	2,1
Rapport du $k_{1/2}$. . .	1,48	1,68		2,04	1,53		1,48	2,02	
Rapport du [IK réel] ^{1/2}	1,46	1,76		2,12	1,44		1,46	2,05	

Influence de la concentration de l'oxalate. Les résultats consignés dans le tableau 4 montrent que la vitesse de la réaction est à peu

près proportionnelle à la concentration de l'oxalate. Elle croît cependant un peu plus rapidement que cette concentration, au moins quand cette dernière est forte. Nous nous sommes demandé si ce résultat est en rapport avec le changement du degré de dissociation de l'oxalate quand sa concentration varie ou avec la grandeur du champ électrique constitué par les ions. Les expériences faites avec des solutions d'oxalate et de chlorure de potassium contenant une quantité invariable de potassium (tableau 4), montrent qu'il n'en est rien. Il est à remarquer que *Griffith* et *McKeown* qui ont constaté une simple proportionnalité de la vitesse et de la concentration de l'oxalate, ont opéré avec des solutions plus diluées que les nôtres (m/6 et m/12).

Tableau 4.

IK 0,025-n., I = 0,00625-n.

C ₂ O ₄ K ₂	38,5°		48,5°					
	$k_{\frac{1}{2}} \cdot 10^5$	Rapports	$k_{\frac{1}{2}} \cdot 10^5$	Rapports	C ₂ O ₄ K ₂	ClK	$k_{\frac{1}{2}} \cdot 10^5$	Rapports
1,35-m.	6,0	2,25	38,3	2,28	1,35-m	—	38,3	2,22
0,675	2,16		16,8		0,675	2 × 0,675-m.	17,2	
0,337	—	—	8,0	2,00	0,337	6 × 0,337	7,85	1,98
0,168	—		4,0		0,168	14 × 0,168	3,95	

Influence de la température. Des valeurs de $k_{\frac{1}{2}}$ consignées dans le tableau 4 et relatives aux températures de 38,5° et 48,5°, on peut déduire la valeur du coefficient thermique. On obtient:

$$\frac{38,3}{6,0} = 6,4 \qquad \frac{16,8}{2,6} = 6,4$$

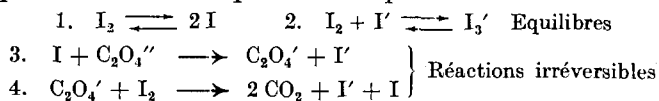
Cette valeur est très voisine de celle qui a été trouvée par *Griffith* et *McKeown* (6,3, entre 40° et 50°).

Conclusions. Dans les conditions où nous avons opéré, la vitesse de la réaction est exprimée approximativement par la relation:

$$\frac{dx}{dt} = k[\text{C}_2\text{O}_4'] \frac{[\Sigma \text{I}_2]^{\frac{1}{2}}}{[\text{I}]^{\frac{1}{2}}}$$

qui, si on considère que nos solutions contenaient un grand excès d'iodure, concorde avec la formule I de *Griffith* et *McKeown*. Cependant la vitesse croît un peu plus rapidement que la concentration de l'oxalate. Si on fait abstraction de cela, la marche de la réaction s'explique, comme *Griffith* et *McKeown* l'ont déjà remarqué, en

admettant un processus tout à fait analogue à celui que nous avons proposé pour la réaction photochimique:



La réaction photochimique se distingue de la réaction obscure en ce que sa vitesse varie en raison inverse de $[\text{I}']$ et non de $[\text{I}]^{\frac{1}{2}}$. Pour expliquer ce fait, nous avons supposé, avec *Bellenot*, que la lumière décompose les molécules I_2 , mais non les ions I_3' et, en outre, que la réaction $2\text{I} \rightarrow \text{I}_2$ est beaucoup plus lente que $2\text{I} + \text{I}' \rightarrow \text{I}_3'$.

Une autre interprétation a été proposée par *Allmand* et *Young*¹⁾ qui supposent que la lumière dissocie les ions I_3' comme les molécules I_2 , mais que la disparition de l'iode atomique se fait selon le schéma:



Il ne me paraît pas possible actuellement de choisir sûrement entre ces deux hypothèses et les faits nouveaux observés par *Griffith* et *McKeown* et par moi-même ne fournissent aucun renseignement à ce sujet. Je dois cependant reconnaître que la seconde hypothèse semble la plus probable. A la première, on peut objecter qu'il est peu vraisemblable que les molécules I_2 soient dissociées par la lumière rouge, tandis que les ions I_3' qui ont presque le même spectre d'absorption et dont la formation à partir des ions I' et des molécules I_2 n'est liée qu'à un faible effet thermique, ne seraient pas même dissociés par la lumière bleue. D'autre part, il peut, au premier abord, paraître surprenant que la réaction 6, entre les deux ions I_2' , soit plus rapide que la simple union de deux atomes d'iode en une molécule I_2 . Pour qu'il en soit ainsi, il paraît nécessaire que la concentration des ions I_2' soit beaucoup plus forte que celle des atomes libres I . Cette supposition n'est pas invraisemblable. Il est plausible que l'iode atomique ait une tendance aussi grande que l'iode moléculaire à s'unir aux ions I' et qu'ainsi, dans une solution d'iode et d'iodure, la presque totalité de l'iode atomique soit combiné aux ions I' , sous forme d'ions I_2' . Il est toutefois inattendu, s'il en est ainsi, que ce soient les atomes I et non les ions I_2' qui agissent avec les ions $\text{C}_2\text{O}_4''$, dans la réaction 3. Cela est peut-être imputable aux charges électriques des ions I_2' et $\text{C}_2\text{O}_4''$.

Entre 40° et 50° , le coefficient thermique est un peu supérieur à 6. D'après les mesures de *Dahr*, il est égal à 7 environ entre 25° et 40° , tandis que pour ce même intervalle, nous avons trouvé avec *Bellenot*, pour la photoréaction, un nombre voisin de 3, confirmé par *Allmand* et *Young*. Dans les deux cas, le processus est le même, avec cette différence que, dans la réaction thermique, c'est la chaleur qui dissocie les molécules d'iode, tandis que dans la photoréaction,

¹⁾ Faraday, 27, 515 (1931).

c'est la lumière. On pourrait donc penser que la différence entre les deux coefficients (environ 4), correspond simplement à l'accroissement de la constante de dissociation de l'iode avec la température. En réalité, il n'en est rien, comme on peut s'en convaincre en appliquant le même raisonnement à l'oxydation de l'acide iodhydrique par l'oxygène, en solution aqueuse et en présence de l'iode. Comme je l'ai montré avec *G. Nicolet*¹⁾, cette réaction s'effectue aussi dans l'obscurité et à la lumière selon le même processus. Dans les deux cas, l'iode atomique agit comme catalyseur, mais ici la différence entre les deux coefficients thermiques (1,90 et 1,18), n'est plus égale à 4, mais seulement à 0,72. Cette discordance s'explique si on considère que certaines réactions intermédiaires réversibles donnent lieu à des états d'équilibre dans l'obscurité, mais non à la lumière. C'est ce qui a lieu, par exemple, pour la réaction 5, si la disparition de l'iode atomique se fait selon le processus imaginé par *Allmand* et *Young*. Il est clair, dans ces conditions, qu'une élévation de température ne doit pas avoir, dans l'obscurité ou à la lumière, la même influence sur la vitesse de disparition de l'iode atomique et on conçoit ainsi que la différence entre les coefficients thermiques d'une réaction obscure et de la même réaction s'effectuant sous l'action de la lumière, selon le même processus, n'est pas déterminée seulement par le phénomène photochimique primaire, mais dépend aussi des réactions secondaires.

Neuchâtel, Institut de chimie de l'Université.

Abhängigkeit des Potentials in fremdionigen Elektrolyten. Beitrag zur Frage der Potentialbildung.

6. Mitteilung

von **Alfred Schmid, Willy Winkelmann und Paul Vögele.**

(10. III. 33.)

In einer Reihe von Mitteilungen²⁾ haben wir über experimentelle Untersuchungen berichtet, welche die chemischen und physikalisch-chemischen Vorgänge bei der elektromotorischen Betätigung potentialbildender Stoffe von verschiedenen Seiten zu beleuchten suchen. Diese Untersuchungen sind in keiner Weise vollständig und erschöpfend; aber das Problem wurde durch diese Orientierung nach verschiedenen Seiten hin auf eine breite Basis gestellt, sodass einer

¹⁾ J. Chim. phys. **25**, 163 (1928); Helv. **10**, 475 (1927).

²⁾ Helv. **13**, 304 (1930); **15**, 1393 (1932); **16**, 20 (1933); **16**, 22 (1933) und **16**, 366 (1933).

c'est la lumière. On pourrait donc penser que la différence entre les deux coefficients (environ 4), correspond simplement à l'accroissement de la constante de dissociation de l'iode avec la température. En réalité, il n'en est rien, comme on peut s'en convaincre en appliquant le même raisonnement à l'oxydation de l'acide iodhydrique par l'oxygène, en solution aqueuse et en présence de l'iode. Comme je l'ai montré avec *G. Nicolet*¹⁾, cette réaction s'effectue aussi dans l'obscurité et à la lumière selon le même processus. Dans les deux cas, l'iode atomique agit comme catalyseur, mais ici la différence entre les deux coefficients thermiques (1,90 et 1,18), n'est plus égale à 4, mais seulement à 0,72. Cette discordance s'explique si on considère que certaines réactions intermédiaires réversibles donnent lieu à des états d'équilibre dans l'obscurité, mais non à la lumière. C'est ce qui a lieu, par exemple, pour la réaction 5, si la disparition de l'iode atomique se fait selon le processus imaginé par *Allmand* et *Young*. Il est clair, dans ces conditions, qu'une élévation de température ne doit pas avoir, dans l'obscurité ou à la lumière, la même influence sur la vitesse de disparition de l'iode atomique et on conçoit ainsi que la différence entre les coefficients thermiques d'une réaction obscure et de la même réaction s'effectuant sous l'action de la lumière, selon le même processus, n'est pas déterminée seulement par le phénomène photochimique primaire, mais dépend aussi des réactions secondaires.

Neuchâtel, Institut de chimie de l'Université.

Abhängigkeit des Potentials in fremdionigen Elektrolyten. Beitrag zur Frage der Potentialbildung.

6. Mitteilung

von **Alfred Schmid, Willy Winkelmann und Paul Vögele.**

(10. III. 33.)

In einer Reihe von Mitteilungen²⁾ haben wir über experimentelle Untersuchungen berichtet, welche die chemischen und physikalisch-chemischen Vorgänge bei der elektromotorischen Betätigung potentialbildender Stoffe von verschiedenen Seiten zu beleuchten suchen. Diese Untersuchungen sind in keiner Weise vollständig und erschöpfend; aber das Problem wurde durch diese Orientierung nach verschiedenen Seiten hin auf eine breite Basis gestellt, sodass einer

¹⁾ J. Chim. phys. **25**, 163 (1928); Helv. **10**, 475 (1927).

²⁾ Helv. **13**, 304 (1930); **15**, 1393 (1932); **16**, 20 (1933); **16**, 22 (1933) und **16**, 366 (1933).

zusammenfassenden Betrachtung der Ergebnisse eine theoretische Ergänzung anzufügen als gerechtfertigt erscheinen mag.

Wir haben damit begonnen, die Ruhepotentiale von beliebigen Metallen (amalgamiertes Zink, Kupfer, Silber, Blei) im Grenzgebiet eigenionenarmer, neutraler Elektrolyte zu verfolgen und festgestellt, dass von einer bestimmten Konzentration der Eigenionen an die Potentiale dieser Metalle zu wenig negativ sind, dass diese Anomalie aber umso besser korrigiert wird, je mehr indifferenten Ionen im Elektrolyten vorhanden sind. Ausser dieser Konzentrationsabhängigkeit wurde weiterhin ein deutlicher spezifischer Einfluss der gegenvalenten Ionen beobachtet. — Danach haben wir die Auflösungsreaktion von Metallen in neutralen Elektrolytlösungen auf elektrochemischem Wege verfolgt und speziell beim amalgamierten Aluminium diese elektrochemische mit der entsprechenden rein chemisch verlaufenden Reaktion verglichen. Dabei haben wir bei allen elektrochemischen Vorgängen, analog wie bei den Ruhepotentialen, ebenfalls einen charakteristischen Einfluss der Konzentration und der Art der gegenvalenten Ionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. auf die Leistung der Elektroden feststellen können, während wir die rein chemische Auflösung von amalgamiertem Aluminium in neutralen Elektrolyten als von prinzipiell anderer Art erkannt haben. — Schliesslich haben wir auch bei der elektromotorischen Betätigung von Brom die gleichen Gesetzmässigkeiten wie bei den Metallen wiedergefunden.

Es ist nun die Frage, ob wir es bei diesen anscheinend übereinstimmenden Ergebnissen von sehr verschiedenen Versuchen mit ein und derselben Erscheinung zu tun haben, oder ob wir im einzelnen verschiedene Vorgänge erfasst haben.

Wenn wir das Verhalten der Metalle allein betrachten, so liegt der Gedanke nahe, dass es sich hierbei um Passivitätsphänomene handeln könnte. Wir haben in der zweiten Mitteilung auch ausgesprochen, dass sich die Ruhepotentiale der untersuchten Metalle in sehr verdünnten Elektrolyten ähnlich verhielten, als ob die Elektroden bei diesen Bedingungen passiv würden und als ob die indifferenten Ionen im Elektrolyten diese Passivität mehr oder weniger stark aufheben, d. h. die Metalle aktivieren würden. Auch die Stromdichte-Potential-Kurven dieser Metalle könnten auf Passivitätserscheinungen schliessen lassen. Aber selbst wenn man prinzipiell allen Metallen unter gewissen Bedingungen passive Eigenschaften zuerkennen wollte, so widersprechen dieser Auffassung doch verschiedene Tatsachen.

Zunächst ist es auffallend, dass die Ruhepotentiale der verschiedensten willkürlich gewählten Metalle alle ungefähr bei derselben Elektrolytkonzentration „gehemmt“ erscheinen, während die Passivität nach allen bisherigen Beobachtungen durchaus eine für jeden

Stoff individuelle Eigenschaft darstellt. Auch die Stromdichte-Potentialkurven zeigen für die verschiedenen Metalle auffallend das gleiche Verhalten, wo doch gerade bei diesen Versuchen die Individualität der einzelnen Elemente besonders deutlich zum Ausdruck kommen müsste. Vor allem muss es gezwungen erscheinen, eine solche Erklärung auch für das prinzipiell genau gleiche Verhalten der Halogene heranziehen zu wollen. Ein Beweis aber dafür, dass es sich bei unseren Versuchen nicht um passive Eigenschaften der Metalle handelt, ist das konträre Verhalten von amalgamiertem Aluminium in neutralen Elektrolyten bei elektromotorischer Betätigung einerseits und bei nicht elektrochemischer Auflösung andererseits, denn es ist nicht denkbar, dass gegenvalente Ionen im einen Fall das Aluminium „aktivieren“, im anderen aber „passivieren“ sollen.

Auch andere Erklärungsversuche, wie etwa sekundäre Einflüsse der Ionen auf die Viskosität der Lösungen, auf Diffusionsvorgänge usw., auf die schon an anderer Stelle¹⁾ eingegangen worden ist, scheitern an der Allgemeinheit der Phänomene. Alle Beobachtungen zwingen dazu, anzunehmen, dass das Hauptergebnis unserer Untersuchungen, nämlich die spezifische Wirkung der gegenvalenten Ionen, mit dem Primärvorgang selbst, mit der elektromotorischen Betätigung der Stoffe, in wesentlichem Zusammenhang steht.

Es ist an dieser Stelle notwendig, klar festzustellen, von welchen Vorgängen hier die Rede ist. Unter elektrochemischen Reaktionen schlechthin fasst man häufig sämtliche chemischen Umsetzungen zusammen, die aus einem Wertigkeitswechsel durch Übertragung von elektrischen Ladungen, vorwiegend bei Ionen, bestehen. Im engeren Sinn bezeichnet man dagegen als elektrochemische Vorgänge bekanntlich solche, die sich mit „elektrischer Energietönung“ in einer elektrochemischen Zelle abspielen, sei es bei der Lieferung elektrischer Energie die elektromotorische Betätigung in einem galvanischen Element, sei es bei Aufwendung elektrischer Energie die Elektrolyse. In diesen Fällen kommt zu der Grundbedingung, dass es sich um reine Ionenreaktionen handeln muss, eine zweite hinzu, nämlich die Lokalisierung der Reaktionen an zwei Elektroden.

Bekanntlich arbeiten nun solche Systeme praktisch nie mit der vollen elektrischen Energieausbeute, die Elektroden polarisieren sich; der Verlust an elektrischer Energie tritt dabei als Wärme auf, die sich der nach dem zweiten Hauptsatz auftretenden thermischen Energie überlagert. Soweit diese Polarisation auf reine Konzentrationsverschiebungen der an der Potentialbildung beteiligten Komponenten zurückzuführen ist, ist durch die *Nernst'sche* Formel völlige Klarheit geschaffen, nicht aber im Falle chemischer Polarisation.

¹⁾ Helv. 13, 304 (1930).

Den Ergebnissen unserer Untersuchungen zufolge scheint nun die Grösse dieser chemischen Polarisation bei der elektromotorischen Potentialbildung durch die Konzentration und eine Art „elektromotorischer Aktivität“ der gegenvalenten Ionen bedingt zu sein. Um eine maximal mögliche Umsetzung chemischer in elektrische Energie, wie sie durch den zweiten Hauptsatz quantitativ festgelegt ist, bei elektromotorischen Prozessen zu verwirklichen, muss zu den beiden oben genannten Bedingungen noch eine dritte hinzutreten, nämlich eine bestimmte Konzentration und eine bestimmte „elektromotorische Aktivität“ der gegenvalenten Ionen. Jeder Geschwindigkeit der Reaktion entspricht eine bestimmte minimale Konzentration der in einem bestimmten Grade elektromotorisch aktiven gegenvalenten Ionen, die erreicht sein muss, damit kein Verlust an zu gewinnender elektrischer Arbeit, also keine Polarisation, auftritt. Je mehr die Konzentration dieser Ionen hinter diesem bestimmten Wert zurückbleibt und je grösser die Belastung, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist, umso weiter entfernt sich die Ausbeute an zu gewinnender elektrischer Energie von ihrem maximal möglichen Wert.

Im Grenzfall würde sich also einerseits die elektrische Leistung eines galvanischen Systems beliebig steigern lassen — sofern natürlich keine anderen Komplikationen auftreten würden, — wenn die Konzentration bzw. die Aktivität der gegenvalenten Ionen bis ins Unendliche anwachsen könnte. Umgekehrt könnte ein gedachtes System mit der elektrischen Energieumsetzung 0 arbeiten, wenn es einen Elektrolyten gäbe, der keine in unserem Sinne „aktiven“ Ionen enthielte. (Dieser Fall liegt in gewissem Sinne bei der rein chemischen Auflösung eines Stoffes vor, weil hier die elektrischen Vorgänge zwangsläufig unterbunden sind, und wir sahen bei der Auflösung von amalgamiertem Aluminium, dass dann die Wirkung der Ionen im Elektrolyten eine ganz andere sein kann.) — Alle praktisch verifizierbaren galvanischen Ketten liegen zwischen diesen beiden Grenzen.

Während also die klassischen Gesetze der Elektrochemie (*Thomson-Helmholtz, Nernst*) die maximal möglichen Werte der zu gewinnenden elektrischen Arbeit bei elektrochemischen Umsetzungen formulieren, stellt unsere Hypothese von der minimal notwendigen Konzentration der „elektromotorisch aktiven gegenvalenten Ionen“, eine Ergänzung hierzu, die Bedingung dar, die erfüllt sein muss, um diese maximale Möglichkeit zu verwirklichen.

Damit hätten wir versucht, die Rolle der gegenvalenten Ionen in ihrer allgemeinen Wirkung darzutun. Es bleibt nun die Frage, wie man sich die Ursache dieser Wirkung vorzustellen hat.

Es scheint uns ausser Zweifel, dass es sich bei der Potentialbildung um einen Vorgang handelt, der sich zwischen der elektromotorisch wirksamen Substanz und den gegenvalenten Ionen abspielt und den wir deshalb mit „Halbionenreaktion“ bezeichnen. Das heisst aber, dass, in übertragenem Sinne, diese Reaktion mindestens zweiten, in manchen Fällen vielleicht auch höheren Grades sei¹⁾, im Gegensatz zu der Vorstellung, die sich aus der thermodynamischen Formulierung *Nernst's* entwickelt hat, dass nämlich die „Lösungstension“ als Ursache für eine Reaktion ersten Grades, für eine Art Selbstzerfall der Atome in Ionen und Elektronen, aufzufassen sei.

Man wird einwenden, dass dann — in einem Fall, wie z. B. beim Brom, wo nach dieser unserer Vorstellung wohl eine dimolekulare Reaktion zu erwarten wäre, — eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der Polarisierung von einer einfachen ganzzahligen Potenz der Konzentration der Ionen vorliegen müsse. Wir möchten aber dagegen einwenden, dass es sich bei diesen Vorgängen um heterogene Reaktionssysteme handelt, bei denen Adsorptionserscheinungen die einfachen Konzentrationsverhältnisse überlagern. Eine solche quantitative Nachprüfung mit Hilfe reaktionskinetischer Ansätze müsste die wahren Konzentrationen in dem „unendlich dünn“ anzunehmenden Elektrodenraum in Rechnung setzen können. Qualitativ hingegen dürften z. B. die Kurven in Abb. 14 der Mitteilung 5²⁾, welche die Abhängigkeit der Stromdichte einer Bromelektrode bei einer beliebigen Polarisierungsspannung von der Konzentration des Elektrolyten darstellen, durchaus in Einklang zu bringen sein mit der *Freundlich'schen* Adsorptionsisochore von der Form $x = a \cdot b^n$. Einer exakten Berechnung dieser Formel steht aber die Schwierigkeit entgegen, dass sich die Konstanten a und n in jedem System mit jedem Verhältnis von fester, flüssiger und gelöster Phase ändern.

Mit der Hypothese der „Halbionenreaktion“ ist nun die Grundlage zu einer neuen Vorstellung über das Wesen nicht nur der Potentialbildung, sondern notwendigerweise auch der chemischen Polarisierung stromliefernder Elektroden geschaffen. Denn während man letztere bisher damit zu erklären versucht hat, dass die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion hinter der Geschwindigkeit des Verbrauchs der von ihr gelieferten elektrischen Energie zurückbleibt, — eine Erklärung, die logischerweise nur für

¹⁾ Es seien an dieser Stelle die Arbeiten von *Centnerszwer* (Z. physik. Ch. **122**, 455 (1926); **137**, 352 (1928); [A] **141**, 167 und 297 (1929)), auf die wir z. T. schon in Mitteilung 4 eingegangen sind und in denen die Auflösung einiger Metalle als echte chemische Reaktionen höheren Grades dargestellt werden, der „Halbionenreaktion“ gegenübergestellt. Ebenso *R. Müller*, Z. El. Ch. **35**, 240 (1929).

²⁾ Helv. **16**, 366 (1933).

den Fall der maximal möglichen Grenzstromdichte genügt — ergibt sich jetzt eine Vorstellung, wodurch bei einem praktisch arbeitenden System ein Verlust an zu gewinnender Arbeit auftritt. Bevor nämlich die Grenze der Reaktionsgeschwindigkeit und damit die maximale Grenzstromdichte erreicht ist, ist die Entstehung der elektrischen Energie mangels genügender Ionenkonzentration mehr oder weniger gehemmt, wodurch reduzierte, aber zeitlich konstante Potentialwerte zustande kommen, die jenseits der durch Konzentrationspolarisation möglichen liegen. Dabei sei erwähnt, dass zwischen der maximalen Grenzstromdichte und der durch die Ionenkonzentration bedingten chemischen Polarisation ein funktioneller Zusammenhang zu bestehen scheint, der noch der Aufklärung bedarf.

Die Auffassung der Potentialbildung als „Halbionenreaktion“, die wir — dies sei noch einmal hervorgehoben — ausdrücklich nur auf potentialbildende Vorgänge angewandt wissen wollen, womit über elektrochemische Umsetzungen im weiter gefassten Sinne nichts ausgesagt sein soll, widerspricht also in keiner Weise den thermodynamisch fundierten Gesetzen über den maximal möglichen Potentialwert, sie stellt vielmehr eine Ergänzung dar, welche diese Gesetze als nur in Grenzfällen gültig erkennen lässt, vor allem aber gibt sie die Grundlage zu einer grundsätzlich neuen Vorstellung über den Mechanismus der Potentialbildung.

Basel, Phys.-chem. Institut der Universität.

Ein Beitrag zur Analyse der Azinfarbstoffe

von Rudolf Bass.

(14. III. 33.)

In vorliegender Arbeit wird der Versuch gemacht, durch Spaltungsreaktionen die Konstitution von Azinfarbstoffen aufzuklären.

Die weitgehende Verwandtschaft zwischen den Phenazinen, Phenyl-phenazinen und Phenyl-naphtho-phenazinen rechtfertigt es, nur eine dieser Untergruppen in die Untersuchungen einzubeziehen. Da die interessantesten und heute wichtigsten Azinhandelsfarbstoffe den Phenyl-naphtho-phenazinen angehören, fiel die Wahl auf diese.

Überblickt man die Arbeiten über Azinfarbstoffe, so erkennt man, dass die wenigen Abbauprobe recht einseitig durchgeführt

den Fall der maximal möglichen Grenzstromdichte genügt — ergibt sich jetzt eine Vorstellung, wodurch bei einem praktisch arbeitenden System ein Verlust an zu gewinnender Arbeit auftritt. Bevor nämlich die Grenze der Reaktionsgeschwindigkeit und damit die maximale Grenzstromdichte erreicht ist, ist die Entstehung der elektrischen Energie mangels genügender Ionenkonzentration mehr oder weniger gehemmt, wodurch reduzierte, aber zeitlich konstante Potentialwerte zustande kommen, die jenseits der durch Konzentrationspolarisation möglichen liegen. Dabei sei erwähnt, dass zwischen der maximalen Grenzstromdichte und der durch die Ionenkonzentration bedingten chemischen Polarisation ein funktioneller Zusammenhang zu bestehen scheint, der noch der Aufklärung bedarf.

Die Auffassung der Potentialbildung als „Halbionenreaktion“, die wir — dies sei noch einmal hervorgehoben — ausdrücklich nur auf potentialbildende Vorgänge angewandt wissen wollen, womit über elektrochemische Umsetzungen im weiter gefassten Sinne nichts ausgesagt sein soll, widerspricht also in keiner Weise den thermodynamisch fundierten Gesetzen über den maximal möglichen Potentialwert, sie stellt vielmehr eine Ergänzung dar, welche diese Gesetze als nur in Grenzfällen gültig erkennen lässt, vor allem aber gibt sie die Grundlage zu einer grundsätzlich neuen Vorstellung über den Mechanismus der Potentialbildung.

Basel, Phys.-chem. Institut der Universität.

Ein Beitrag zur Analyse der Azinfarbstoffe

von Rudolf Bass.

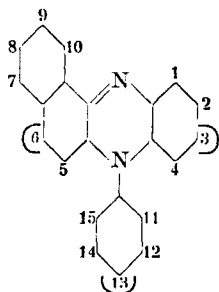
(14. III. 33.)

In vorliegender Arbeit wird der Versuch gemacht, durch Spaltungsreaktionen die Konstitution von Azinfarbstoffen aufzuklären.

Die weitgehende Verwandtschaft zwischen den Phenazinen, Phenyl-phenazinen und Phenyl-naphtho-phenazinen rechtfertigt es, nur eine dieser Untergruppen in die Untersuchungen einzubeziehen. Da die interessantesten und heute wichtigsten Azinhandelsfarbstoffe den Phenyl-naphtho-phenazinen angehören, fiel die Wahl auf diese.

Überblickt man die Arbeiten über Azinfarbstoffe, so erkennt man, dass die wenigen Abbauprobe recht einseitig durchgeführt

wurden, denn sie beschränken sich auf Körper mit Substituenten in den Stellungen 3 und 6:



Diese Versuche wiederum wurden immer so geführt, dass man beide Substituenten gleichzeitig entfernte, wodurch man wohl zu bekannten Körpern gelangte, über die ursprüngliche Lage der abgespaltenen Gruppen aber keine Gewissheit erhalten konnte.

Die Haftfestigkeit¹⁾ von Substituenten anderer Stellung zu untersuchen, wurde stark vernachlässigt. Insbesondere über das Verhalten von Substituenten in p-Stellung zum Azoniumstickstoff (13) ist nichts bekannt.

In Berücksichtigung dieser Tatsachen führte ich daher folgende Versuche durch:

1. Spaltversuche an Farbstoffen bekannter Konstitution:

- a) mit besetzten p-Stellen zum Azinstickstoff,
- b) mit anders orientierten Substituenten.

2. Spaltversuche an Farbstoffen unbekannter Konstitution.

Durch zahlreiche Versuche wurde im folgenden die Brauchbarkeit der angewandten Spaltmethoden überprüft. Die Summe der Resultate sollte dann die Frage beantworten, ob bei den Phenyl-naphtho-phenazinen, bei Beachtung eines bestimmten Untersuchungsschemas, überhaupt die Möglichkeit besteht, einen Einblick in die Konstitution des Farbstoffes zu erlangen. Vor allem wurde untersucht, ob eine allgemein anwendbare Methode es ermöglicht, zu leicht identifizierbaren Grundkörpern zu gelangen. Denn erst wenn der Azincharakter des zu untersuchenden Farbstoffes einwandfrei bewiesen werden kann, ist daran zu denken, die feinere Struktur des Körpers aufzuklären. Diesen Zweck erfüllt auch wieder nur ein allgemein anwendbares Verfahren, das zu Verbindungen führt, die in der Reihe Farbstoff → Grundkörper eine Mittelstellung einnehmen.

¹⁾ Definition siehe *F. Ebel*, *Helv.* **11**, 281 (1928).

Aber nicht nur die durch Abbau resultierenden Kernkörper sind von Wichtigkeit; durch Isolierung und Identifizierung der abgespaltenen Seitenketten sollten auch wichtige Rückschlüsse gezogen werden können. Um dies und die Isolierung der Grundkörper zu erreichen, schienen sich folgende Verfahren am besten zu eignen:

I. Erhitzen des Farbstoffes mit konz. Salzsäure im Druckrohr.

II. Längeres Erhitzen des Farbstoffes mit 60—70-proz. Schwefelsäure am Rückflusskühler.

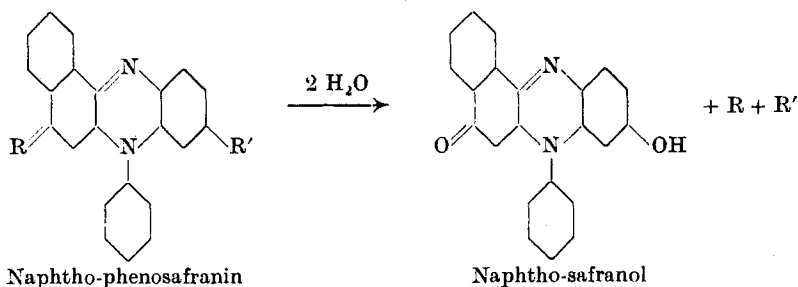
III. Reduktion des Farbstoffes mittels Zinn und Salzsäure.

Es wurden folgende Farbstoffe und Verbindungen untersucht:

1. Isorosindon.
2. Naphthosafranol.
3. Dimethyl-naphthosafraninon.
4. Neutralblau (C).
5. Wollechtsblau BL (By).
6. Basler Blau R (DH).
7. 13-Methoxy-dimethyl-isorosindulin.
8. 13-Äthoxy-dimethyl-isorosindulin.
9. 13-Acetylamino-dimethyl-isorosindulin.
10. Indocyanin BF (A).
11. Novazolsäureblau GL (Gy).

I. Erhitzen der Farbstoffe mit konz. Salzsäure im Druckrohr.

Als Beispiel für den Reaktionsmechanismus, der dieser Spaltmethode zugrunde liegt, sei die Umsetzung eines Naphtho-pheno-safranins zu Naphtho-safranol angegeben:



Dieses Schema zeigt den Reaktionsgang bei Farbstoffen mit Substituenten in p-Stellung zum Azinstickstoff. Dass es nicht ohne weiteres auch auf anders gebaute Phenyl-naphthophenazine anwendbar ist, geht aus folgenden Versuchen hervor.

Die Arbeitsweise war bei allen Farbstoffen dieselbe: Es wurde mit konz. Salzsäure und Eisessig¹⁾ im Druckrohr erhitzt. Die Aufarbeitung geschah durch Lösen in verd. Natronlauge und nachheriges Ausfällen mittels Essigsäure.

Ihrem Verhalten nach lassen sich die untersuchten Farbstoffe in zwei Gruppen einteilen. Neutralblau (C), Wollechtsblau B L (By)

¹⁾ O. Fischer und K. Arntz, B. **39**, 3811 (1906).

und Novazolsäureblau G L (Gy) bilden die eine, Basler Blau R (D H) und die in Stellung 13 substituierten Dimethyl-isorosinduline die andere Gruppe. Konnten von den erstgenannten Farbstoffen wohl definierte krystallinische Abbauprodukte erhalten werden, so gelang dies bei den übrigen nicht. Vom Novazolsäureblau GL (Gy) abgesehen, ist die Konstitution obiger Farbstoffe bekannt. Betrachtet man nun die Stellung der Substituenten im Phenyl-naphtho-phenazinkern, so erkennt man sofort den Zusammenhang zwischen Konstitution und Gruppenzugehörigkeit. Bei den Vertretern der Gruppe I sind beide p-Stellen zum Azinstickstoff besetzt, bei denen der Gruppe II hingegen nur die auf der Seite des Benzolkerns. Dies scheint aber vorerst kein Grund zu anderem Verhalten zu sein, liefert doch das auch nur in Stellung 3 substituierte Neutralblau (C) ein einheitliches Abbauprodukt. Es scheinen also nur die übrigen im ms-Phenyl- und Naphthalin-Kern befindlichen Substituenten den abweichenden Reaktionsverlauf zu verursachen.

Gruppe I. Die nach angegebenem Verfahren gewonnenen Abbauprodukte wurden alle aus Alkohol umkrystallisiert. Aus Neutralblau (C) wurden violette Säulen erhalten; Novazolsäureblau GL (Gy) und Wollechtsblau BL (By) ergaben eine in roten bis gelbbraunen Säulen und Tafeln krystallisierende Verbindung, die mit dem Aussehen des synthetisch dargestellten Naphtho-safranols durchaus übereinstimmt.

Betrachtet man das Verhalten der drei Abbauprodukte in Monohydrat, so ist die in der Wärme grüne Farbe des aus Neutralblau (C) erhaltenen Körpers auffallend; die beiden übrigen Farbstoffe und der Vergleichskörper lösen sich mit rot-violetter Farbe. Wird die Monohydratlösung durch Wasser verdünnt, so tritt bei allen zu dieser Gruppe gehörenden Verbindungen ein Farbenwechsel über Rotbraun nach Gelb ein. Da offenbar zu jeder Hauptfarbe eine bestimmte Salzstufe gehört¹⁾, kann man beim Neutralblau (C) ein grünes, zweisäuriges und ein gelbes, einsäuriges Salz unterscheiden; bei den übrigen Körpern zeigt das zweisäurige Salz violette Farbe. Das gelbe, einsäurige Salz, das schliesslich durch genügende Dissoziation erhalten wird, ist also allen hier angeführten Abbauprodukten gemeinsam. Eine Erklärung für das besondere Verhalten des Spaltproduktes aus Neutralblau (C) wird auf Grund weiterer Beobachtungen später versucht werden.

Auch bei der Untersuchung der Fluorescenz-Erscheinungen wird man in der Annahme bestärkt, dass aus Neutralblau (C) ein von den übrigen Körpern verschiedenes Abbauprodukt erhalten wird. Fluorescieren diese sowohl in alkalischer als auch in alkoholischer Lösung braungrün, so zeigt jene Verbindung in verd. Natron-

¹⁾ F. Kehrman, Ges. Abhandl. Bd. IV, S. 126.

lauge keine, in alkoholischer Lösung sehr schwache Fluorescenz. Dieses Verhalten kommt aber nach *O. Fischer* und *K. Arntz*¹⁾ dem Oxy-isorosindon, der dem Naphtho-safranол isomeren Verbindung zu. Allerdings geben genannte Autoren als Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure violett an; diese Farbe zeigt aber die vorliegende Verbindung nur in der Kälte. *O. Fischer* und *E. Hepp*²⁾ geben für das Oxy-rosindon (Naphtho-safranол) die grüne Lösungsfarbe an; später³⁾ wird diese Angabe als unrichtig bezeichnet und durch violett ersetzt. Diese widersprechenden Beobachtungen, wie sie übrigens auch bei den Angaben über die Fluorescenz zu finden sind, deuten darauf hin, dass genannte Forscher je nach den herrschenden Bedingungen die eine oder die andere isomere Verbindung vor sich hatten. All dies lässt somit Desmotropieerscheinungen vermuten.

Betrachtet man ferner die Absorptionsspektren der verschiedenen Spaltverbindungen, so muss man auch hier wieder das abweichende Verhalten des aus Neutralblau (C) erhaltenen Körpers feststellen. Die schärfsten Absorptionsbanden wurden in amyalkoholischer Lösung gefunden. Als weiterer Vergleichskörper wurde auch Isorosindon in die Untersuchungen einbezogen. Allen diesen Körpern ist die gleiche Zahl der Absorptionsbanden gemeinsam. Neben einseitiger Auslöschung im roten und violetten Spektralteil beobachtet man drei scharfe benachbarte Banden. Während sie für die Spaltprodukte des Novazolsäureblau GL (Gy), Wollechtsblau BL (By) und dem Vergleichskörper Naphtho-safranол als identisch ermittelt wurden, zeigen sich Abweichungen sowohl beim Isorosindon als auch beim Spaltkörper aus Neutralblau (C). Zu gleichen Ergebnissen gelangt man in Bor-Schwefelsäure. Über die spektroskopischen Daten gibt folgende Zusammenstellung Aufschluss:

Abbauprodukte		Hauptbande	Nebenbanden
aus Novazolsäureblau GL (Gy)	$\lambda_{\text{Amyalkohol}}$	497,0	532,1; 462,7 m μ
aus Wollechtsblau BL (By) . .	$\lambda_{\text{Amyalkohol}}$	496,4	531,7; 462,9 m μ
Naphthosafranол	$\lambda_{\text{Amyalkohol}}$	496,6	532,1; 463,5 m μ
Isorosindon	$\lambda_{\text{Amyalkohol}}$	546,8	588,9; 506,6 m μ
aus Neutralblau (C)	$\lambda_{\text{Amyalkohol}}$	502,8	514,9; 470,6 m μ

Machen es die bisherigen Untersuchungen höchst wahrscheinlich, dass die Spaltprodukte aus Neutralblau (C), Novazolsäureblau GL (Gy) und Wollechtsblau BL (By) in ihrer Bruttoformel übereinstimmen, — dass aus Neutralblau (C) der zu den übrigen Spaltverbindungen isomere Körper entsteht, ändert am Mol.-Gewicht der Verbindung

¹⁾ B. 39, 3809 (1906).

²⁾ A. 272, 322 (1892).

³⁾ A. 286, 221 (1895); Fussnote: „Durch ein Versehen war früher grün angegeben worden“.

nichts —, so erhält diese Ansicht durch die Analysenergebnisse keine neue Stütze. Betrachtet man nämlich die Analysenresultate, so findet man beim Spaltprodukt aus Novazolsäureblau GL (Gy) nur Übereinstimmung bei Annahme eines Körpers, der noch eine weitere Hydroxylgruppe enthält. Es wurde gefunden:

C 74,69 H 4,12 N 8,11% ¹⁾

daraus ergibt sich die Bruttoformel:

$C_{22}H_{14}O_3N_2$, Mol.-Gew. 354,1,

woraus sich folgende Werte errechnen lassen:

C 74,55 H 3,98 N 7,90%.

Der Beweis, dass zwei Hydroxylgruppen im Spaltkörper vorhanden sind, wurde durch Bestimmung des aktiven Wasserstoffs erbracht.

Vorgängig dieser Untersuchung musste eine besondere Trocknungsoperation vorgenommen werden, um unter allen Umständen ein wasserfreies Produkt zu erhalten. Die Substanz wurde zu diesem Zwecke während 14 Stunden bei 0,7 mm und 115° über Phosphorpentoxyd getrocknet. Es wurden 8,25% Hydroxyl, entsprechend 1,73 aktivem Wasserstoff gefunden. Da die Abbaup Verbindung sich in Anisol, in welchem die Bestimmung nach *Zerewitinoff* ausgeführt werden muss, nur schwer löst, darf angenommen werden, dass zu wenig Methan, d. h. aktiver Wasserstoff oder Hydroxyl gefunden wurde.

Mit grosser Wahrscheinlichkeit darf daher angenommen werden, dass zwei Hydroxylgruppen in der Molekel sich befinden.

Es bleibt somit nur die Möglichkeit, einen weiteren Substituenten anzunehmen, an dessen Stelle bei der Spaltung die Hydroxylgruppe getreten ist. Dem mit den übrigen Spaltverbindungen dieser Gruppe identischen Verhalten Rechnung tragend, kann für die Substitution nur eine solche Stelle in Betracht kommen, die auf den Gesamtkomplex von keinem Einfluss ist.

Es kommt hiefür vor allem der ms-Phenylkern in Frage. Auf Grund weiterer Untersuchungen wird später eine genaue Ortsangabe versucht werden.

Bei den übrigen Abbauprodukten sind die gefundenen Analysenzahlen zu hoch, sodass man versucht wäre, die Bruttoformel um eine Hydroxylgruppe zu verkleinern. Dann müsste aber das spektroskopische Bild mit dem des Isorosindons übereinstimmen, was wiederum nicht der Fall ist. Die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen geben ein ähnlich unbefriedigendes Resultat.

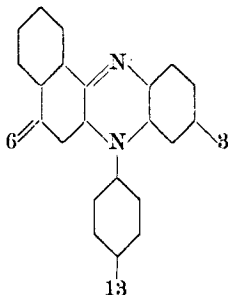
Gruppe II. Hieher gehören die Spaltverbindungen aus Basler Blau R (DH) und aus den Dimethyl-isorosindulinen mit besetzter p-Stellung zum Azoniumstickstoff.

Trotz weitgehender Variation der Versuchsbedingungen konnten keine einheitlichen Abbaukörper isoliert werden. Es scheint somit der Toluidinrest im Naphthalinkern oder die im ms-Phenylkern befind-

¹⁾ Sämtliche Mikroanalysen wurden von Hr. Dr. M. Furter im mikroanalytischen Laboratorium der E. T. H. ausgeführt.

liche Methylgruppe den störenden Einfluss auszuüben, denn im übrigen Molekelbau herrscht ja mit Neutralblau (C), das ein krystallinisches Abbauprodukt lieferte, Übereinstimmung.

Die weitem Versuche zeigten nun, dass es die besetzte p-Stelle zum Azoniumstickstoff ist, die den normalen Verlauf der Salzsäurespaltung verhindert. Es ergeben nämlich die an gleicher Stelle substituierten Methoxy- und Äthoxy-Derivate des Neutralblau (C) auch keine einheitlichen Spaltverbindungen. Die bisher in den Stellungen 3 und 6 beobachteten reaktionsfähigen Wasserstoffatome haben durch Einführung von Substituenten in der Stellung 13 diese ihre Eigenschaft eingebüsst.

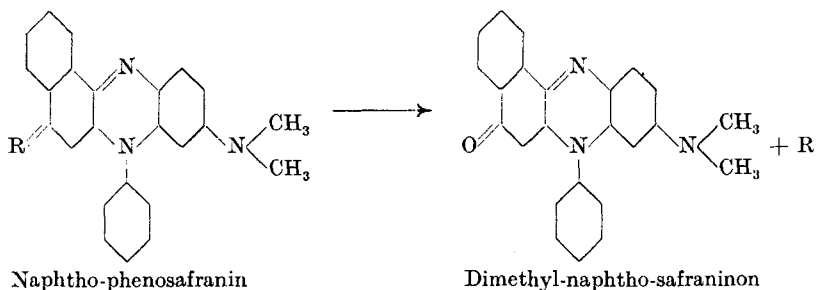


Die isolierten Körper stellen blauschwarze, amorphe Pulver dar. Sie wurden teils aus saurer Lösung mittels Lauge, teils durch schwache Säuren ausgefällt, in Alkohol gelöst und daraus durch Einengen erhalten. Es sind gar keine charakteristischen Eigenschaften festzustellen.

II. Längeres Erhitzen der Farbstoffe mit 60- bis 70-proz. Schwefelsäure am Rückflusskühler.

Diese Methode bezweckt einen partiellen Abbau der zu untersuchenden Farbstoffe. Nach dem Verhalten bei der Säurespaltung im Druckrohre zu schliessen, wird es sich auch hier vorzugsweise um die Entfernung von Substituenten der Stellen 3 und 6 handeln. Es stellt sich nun vorerst die Frage, ob eine partielle Abspaltung überhaupt eintritt und was für Substituenten davon betroffen werden. Besteht in der Haftfestigkeit der 3- und 6-Substituenten ein Unterschied, so wird ein Austausch eben dort stattfinden, wo der geringere Widerstand anzutreffen ist.

Erhitzt man nun Neutralblau (C) mit 60- bis 70-proz. Schwefelsäure bei 140—160° während 30 und mehr Stunden, so kann keine Veränderung festgestellt werden. Wird hingegen ein Farbstoff, der beide p-Stellen zum Azinstickstoff besetzt hat, derart behandelt, so erhält man einen Körper vom Naphtho-safraninon-Charakter.



Ein Versuch, mit Basler Blau R (DH) durchgeführt, lieferte keine einheitlichen Abbauprodukte, wenn die von der Ausgangsverbindung im Farbton etwas abweichenden Körper überhaupt als solche angesprochen werden können.

Somit scheint der Beweis erbracht, dass durch 60- bis 70-proz. Schwefelsäure nur Substituenten abgespalten werden, die sich im Naphthalinkern in p-Stellung zum Azinstickstoff befinden. Aus diesem besonderen Verhalten der 6-Substituenten ergibt sich als weitere Tatsache, dass die Haftfestigkeit in Stellung 3 grösser als in 6 ist.

Wie im vorhergehenden Abschnitt kann auch hier von zwei sich verschieden verhaltenden Farbstoffgruppen gesprochen werden. Die Einteilung ergibt sich ohne weiteres. Um Wiederholungen zu vermeiden, werden daher im folgenden die negativen Versuche nicht mehr beschrieben und nur solche Abbauprodukte behandelt, die aus Farbstoffen mit besetzter 3- und 6-Stelle entstanden sind. Dazu gehören die Spaltverbindungen aus:

1. Wollechtsblau BL (By),
2. Novazolsäureblau GL (Gy),
3. Indocyanin BF (A).

Zum Vergleich führe ich die Reaktionen des Dimethyl-naphtho-safraninons an.

1. Darstellung und Aussehen. Nachdem die Farbstoffe ca. 24 Stunden bei 155° am Rückflusskühler erhitzt worden waren, wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser stark verdünnt und filtriert. Das Filtrat wurde nun alkalisch gemacht und die dadurch ausfallenden Reaktionsprodukte isoliert. Konnten die Oxy-rosindone durch verdünnte Säuren ausgefällt werden, so ist bei den Naphtho-safraninonen die Basizität dazu noch zu gross. Je nach den Löslichkeitsverhältnissen wurden die Abbauprodukte zur weiteren Reinigung auf verschiedene Weise weiter behandelt.

Das aus Wollechtsblau BL (By) erhaltene Abbauprodukt wurde aus 50-proz. Alkohol mittels konz. Natronlauge in dunkelgrünen Nadeln erhalten.

Ebenfalls aus Alkohol konnte das Dimethyl-naphtho-safraninon umkrystallisiert werden; es wurde in schönen gelben Säulen gewonnen.

Als Natriumsalz wurde die aus Novazolsäureblau GL (Gy) gewonnene Spaltverbindung in prachtvollen braungrünen Würfeln isoliert. Die Krystalle zeigen starken Metallglanz und sind sehr hygroskopisch.

Dadurch wird die Krystallwasserbestimmung ausserordentlich erschwert. Es ist daher ungewiss, ob der für 3 Mol Krystallwasser recht gut stimmende Analysenwert nicht ein Zufallsresultat bedeutet.

Aus Indocyanin BF (A) konnte kein krystallinisches Abbauprodukt isoliert werden. Aus 50-proz. Alkohol, dem verd. Schwefelsäure zugesetzt worden war, wurde schliesslich ein in dunkelgrünen Flittern ausfallendes Produkt gewonnen.

2. Lösung in Schwefelsäure-Monohydrat. Die aus Novazolsäureblau GL (Gy) und Indocyanin BF (A) erhaltenen Abbauprodukte lösen sich in Monohydrat grün bis oliv-grün auf. Ebenso verhält sich das Dimethyl-naphthosafraninon. Die Lösungen zeigen starken Dichroismus; sie sind in durchfallendem Lichte tief-rot, was besonders bei Gaslicht gut zu beobachten ist.

Beim Verdünnen mit Wasser geht die grüne Lösung vorerst in gelbbraun über, um schliesslich rot zu werden. Diese Farbe entspricht also den einsäurigen Salzen. Diese Beobachtung zeigt sich auch beim Spaltprodukt aus Wollechtsblau BL (By), hingegen ist bei dieser Verbindung die Lösungsfarbe in Monohydrat blau, die durch Wasserverdünnung violett, dann rot wird.

3. Lösung in 2-n. Natronlauge. Die Abbauprodukte aus Novazolsäureblau GL (Gy) und Wollechtsblau BL (By) sind in kalter verd. Natronlauge schwer löslich. Beim Aufkochen des Gemisches tritt rote bis rot-violette Lösung ein. Durch Abkühlung fällt die Oxyverbindung wieder aus, und zwar bei jenem Körper in gelbroten Flocken, bei diesem in feinen Nadeln, die in der Durchsicht blau, in der Aufsicht rot erscheinen.

Indocyanin BF (A) liefert ein in kalter verd. Natronlauge unlösliches Produkt; erst beim Erhitzen wird eine rote Lösung erhalten, die beim Erkalten ebensolche Flocken ausscheidet.

Dimethyl-naphtho-safraninon ist sowohl in kalter als auch in warmer Natronlauge unlöslich.

4. Lösung in 95-proz. Alkohol. Während die aus Wollechtsblau BL (By) erhaltene Verbindung in Alkohol ziemlich schwer mit roter Farbe und ohne jegliche Fluoreszenz löslich ist, zeigen die Spaltprodukte aus Novazolsäureblau GL (Gy) und Indocyanin BF (A) leichte Löslichkeit. Gleiches Verhalten zeigt auch das Dimethyl-naphtho-safraninon. Bei den drei letztgenannten Körpern ist die Lösungsfarbe rot, und es tritt bei allen äusserst starke, gelbrote Fluoreszenz auf.

5. Lösung in Wasser. Wollechtsblau BL (By) liefert eine mit prachtvoll gelbroter Farbe sich lösende Verbindung, während

aus Novazolsäureblau GL (Gy) und Indocyanin BF (A) in kaltem Wasser unlösliche, in warmem mit violetter, bzw. mit gelbroter Farbe lösliche Verbindungen gewonnen wurden.

Ganz unlöslich zeigt sich das Dimethyl-naphtho-safraninon, das im Gegensatz zu den andern drei Spaltkörpern keine Sulfogruppe enthält.

6. Die spektroskopischen Untersuchungen. Die amy-lalkoholischen Lösungen zeigen die deutlichsten Absorptionsbanden. Wie bei den durch Salzsäurespaltung im Druckrohr erhaltenen Produkten wurden auch hier drei benachbarte Banden festgestellt, deren mittlere als Hauptbande, die links davon als etwas schwächere und die rechts als äusserst schwache Nebenbande zu bezeichnen sind. Eine Ausnahme macht das aus Wollechtsblau BL (By) erhaltene Abbauprodukt, das wegen seiner Unlöslichkeit in Amylalkohol nicht direkt verglichen werden kann; in wässriger Lösung hingegen sind zwei benachbarte Banden bei $\lambda_{\text{Wasser}} = 525,4$ und $569,2 \text{ m}\mu$ zu erkennen.

Die zwei übrigen zur Gruppe gehörenden Abbauverbindungen und der Vergleichskörper zeigen nicht nur in der Zahl und im Aussehen der Banden grosse Übereinstimmung; auch die Wellenlängen weisen nur geringe Unterschiede auf, so dass man sicher auf drei sehr ähnlich gebaute Körper schliessen kann. Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

Abbauprodukte		Hauptbande	Nebenbanden
aus Novazolsäureblau GL (Gy)	$\lambda_{\text{Amylalkohol}}$	514,2	550,9; 482,8 $\text{m}\mu$
aus Indocyanin BF (A) . . .	$\lambda_{\text{Amylalkohol}}$	509,3	546,2; 478,9 $\text{m}\mu$
Dimethyl-naphtho-safraninon .	$\lambda_{\text{Amylalkohol}}$	510,7	547,3; 480,2 $\text{m}\mu$

7. Analyse und Konstitution. Schon die Verbrennungen der durch Salzsäurespaltung im Druckrohr erhaltenen Körper stiessen auf Schwierigkeiten; die grosse Übereinstimmung in den übrigen Vergleichsreaktionen liess das teilweise Versagen der Analyse leichter verschmerzen. Anders verhält es sich aber bei den eben besprochenen Spaltkörpern. Liessen die bisherigen Untersuchungen wohl weitgehende Vermutungen über die Konstitution der erhaltenen Abbauverbindungen zu, so fehlte doch der direkte Beweis für ihre Richtigkeit. Die Analysenresultate sollten ihn erbringen. Teilweise gelang dies auch. In einigen Fällen wurden aber so schlecht übereinstimmende Analysenzahlen erhalten, dass man sie zur Aufstellung einer Konstitutionsformel nicht verwenden konnte.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen gehen wir nun zu den einzelnen Beispielen über:

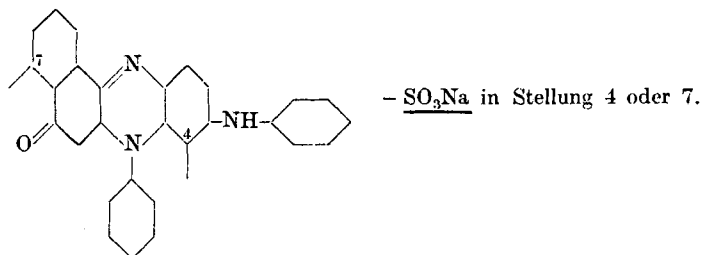
a) Abbauprodukt aus Wollechtsblau BL (By).

Dem Reaktionsverlauf entsprechend war bei der Spaltung dieses Farbstoffes Phenyl-naphtho-safraninon zu erwarten. Über das Verhalten der beiden Sulfogruppen konnte vorerst nichts ausgesagt werden.

Allgemein wird die SO_3H -Gruppe in aromatischen Sulfosäuren mittels konz. Salzsäure bei Temperaturen von 150 bis 200° durch Wasserstoff ersetzt¹⁾. Dieses Verhalten konnte bei der Salzsäurespaltung im Druckrohr sowohl beim Wollechtsblau BL (By) als auch beim Novazolsäureblau GL (Gy) einwandfrei bestätigt werden. In gewissen Fällen genügt für den Austausch schon die Behandlung mit verd. Schwefelsäure¹⁾. Daher ist bei der vorliegenden Abbaureaktion auch mit der Abspaltung einer, vielleicht auch beider Sulfogruppen des Ausgangskörpers zu rechnen. Die Analyse zeigt jedoch, dass nur ein SO_3H -Substituent eliminiert wird. Welche der beiden Gruppen unberührt geblieben ist, kann jedoch nicht entschieden werden.

Die Spektralanalyse am Platindraht ergab Natriumion; es liegt also das Natriumsalz der Sulfosäure vor.

Für den Spaltkörper kann somit folgende Strukturformel aufgestellt werden:



Die Stickstoffbestimmung ergab $\text{N} = 8,55\%$ statt der berechneten $\text{N} = 8,15\%$. Bewegt sich dieser Wert noch knapp innerhalb der Fehlergrenze, so ergab die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung viel zu tiefe Resultate. Da die Substanz sehr sorgfältig gereinigt worden war — sie wurde nach dem langwierigen Isolierungsprozess noch dreimal aus Wasser mittels Natronlauge ausgefällt und schliesslich weitere dreimal aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert — so ist der Fehler in der ausserordentlich schweren Verbrennbarkeit der Substanz zu suchen. Diese Tatsache scheint bei der Stickstoffbestimmung, dem veränderten Verbrennungsprozess entsprechend, weniger in Erscheinung zu treten.

b) Abbauprodukt aus Novazolsäureblau GL (Gy).

Die Substanz enthält mit grosser Wahrscheinlichkeit 3 Mol Krystallwasser.

Es wurden 10,22% H_2O gefunden, während sich 9,58% berechnen. Die Trocknung wurde während 14 Stunden bei 0,7 mm und 115° vorgenommen. Bei der Beurteilung

¹⁾ Siehe J. Houben: Die Methoden der organischen Chemie, Bd. 3, S. 1928. Leipzig 1930.

dieser etwas zu hoch ausgefallenen Analysenzahl darf jedoch nicht vergessen werden, dass die Substanz sehr stark hygroskopisch ist.

Aus diesem Grunde gelingt die Verbrennung nur dann, wenn die Manipulationen zwischen Trocknung und Verbrennung möglichst rasch ausgeführt werden.

Die Analyse ergab folgende Werte:

C 64,21 H 5,02 N 8,53 S 5,37%

Nach der Verbrennung zur Schwefelbestimmung blieb im Schiffchen ein rein-weißer Rückstand zurück. Die Spektralanalyse am Platindraht ergab die Anwesenheit von Natriumverbindungen.

Aus diesen Zahlen ergibt sich die Bruttoformel:



woraus sich folgende Werte errechnen lassen:

C 63,62 H 4,75 N 8,24 S 6,29%.

Bei der hier vorliegenden Molekelgrösse bestehen für die Aufstellung einer Konstitutionsformel natürlich verschiedene Möglichkeiten. Folgende Punkte lassen es jedoch wahrscheinlich erscheinen, dass dem vorliegenden Spaltkörper die später angegebene Konstitutionsformel zukommt.

1. Der bei der Salzsäurespaltung im Druckrohr erhaltene Körper beweist die Phenyl-naphtho-phenazonium-Natur des Farbstoffes.

2. Die weitgehende Ähnlichkeit mit dem Dimethyl-naphtho-safraninon, die in den besprochenen Reaktionen deutlich zum Ausdruck kommt, lässt auch auf grosse Konstitutionsähnlichkeit schliessen.

3. Die Annahme der Diäthylaminogruppe rechtfertigt sich durch die Analyseergebnisse.

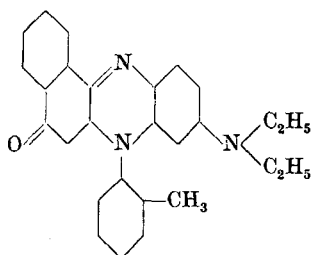
4. Was beim Spaltprodukt aus Wollechtsblau BL (By) über das Verhalten der Sulfogruppen gesagt wurde, gilt ohne weiteres auch für den vorliegenden Körper. Es ist daher ungewiss, wo die durch die Analyse nachgewiesene SO_3H -Gruppe sitzt. Im allgemeinen sind ähnliche Farbstoffe zur Erreichung guter Löslichkeit im Benzolrest des Naphtho-phenazinkerns sulfuriert. Der ms-Phenylkern scheint für die Substitution nicht in Betracht zu kommen; denn der Einfluss von Substituenten im sogenannten externen Phenyl¹⁾ ist sehr klein.

Durch das vorliegende Abbauverfahren können selbstverständlich die eventuell abgespaltenen Sulfogruppen nicht erfasst werden.

5. Um die angegebene Bruttoformel zu erreichen, fehlt noch eine Methylgruppe. Das schon Gesagte berücksichtigend, scheint als Ort hierfür nur der ms-Phenylkern in Frage zu kommen, entsprechend dem geringen Einfluss, den dieser Substituent auf den Gesamtkomplex ausübt. Stellung 13 scheidet bei der näheren Beurteilung der Haftstelle sofort aus; denn der früher bei der Spaltung von Farbstoffen mit besetzter p-Stelle zum Azoniumstickstoff beobachtete hemmende Einfluss solcher Substituenten konnte hier nicht beobachtet werden. Es ist vielmehr anzunehmen, dass zur Kondensations-erleichterung beim Azin-Ringschluss für den Substituenten die ortho-Stellung zum Stickstoffatom, d. h. die Stelle 11 gewählt wurde.

Die vorerwähnten Punkte berücksichtigend, gelangt man zu folgender Konstitutionsformel:

¹⁾ F. Kehrman, Ges. Abhandlg. Bd. IV, S. 127 und 131.



Substitutionsort der $-\text{SO}_3\text{Na}$ -Gruppe
kann nicht bestimmt werden.

Diese Formulierung würde, das bei der Salzsäurespaltung im Druckrohr Gesagte berücksichtigend, den Austausch der Methyl- gegen die Hydroxylgruppe voraussetzen. — Ob dies tatsächlich zutrifft, muss unbewiesen bleiben.

c) Abbauprodukt aus Indocyanin BF (A).

Diese Verbindung zeigt mit den beiden eben besprochenen Spaltkörpern grosse Ähnlichkeit. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen des aus Novazolsäureblau GL (Gy) erhaltenen Körpers gleich, was die Annahme einer Sulfogruppe rechtfertigt. Die grosse Ähnlichkeit des Spektrums mit dem beim Dimethyl-naphto-safraninon beobachteten, ist aus der Gegenüberstellung der beiden Messreihen ersichtlich. Unzweifelhaft liegt beiden Körpern eine sehr ähnliche Konstitution zugrunde.

Abbauprodukt		Hauptbande	Nebenbanden
aus Indocyanin BF (A) . . .	$\lambda_{\text{Amylalkohol}}$	509,3	546,2; 478,9 m μ
Dimethylnaphtosafraninon . .	$\lambda_{\text{Amylalkohol}}$	510,7	547,3; 480,2 m μ

Da es nicht gelang, den Körper in krystallinischer Form abzuscheiden, und die ausgeführten Analysen nicht brauchbare Werte lieferten, können über seine Konstitution nur obige Vermutungen ausgesprochen werden.

III. Reduktion der Farbstoffe mittels Zinn und Salzsäure.

Die Versuche führten zu keinen brauchbaren Resultaten.

Die Resultate und ihre Deutung.

Zur Klärung der Konstitutions-Frage innerhalb der Gruppe der Phenyl-naphtho-phenazine sollten hauptsächlich drei Methoden, die ein Abtasten des ganzen Fragenkomplexes zu ermöglichen versprochen, auf ihre Brauchbarkeit geprüft werden:

1. Kann durch Salzsäurespaltung im Druckrohr ein leicht identifizierbarer Grundkörper erhalten werden?
2. Kann durch längeres Erhitzen mittels 60. bis 70-proz. Schwefelsäure ein partieller Abbau des Farbstoffes erzielt werden?
3. Werden durch Reduktion mittels Zinn und Salzsäure Substituenten aus dem Farbstoffgrundkörper eliminiert und können sie isoliert werden?

Die erhaltenen Resultate ergeben auf alle Fragen sowohl positive als auch negative Antworten. Die positiven rühren von Versuchen her, die an Farbstoffen mit besetzten p-Stellen (3 und 6) zum Azinstickstoff durchgeführt wurden. Die negativen hingegen wurden durch Versuche an Farbstoffen mit anders orientierten Substituenten bedingt; insbesondere wurde bei der Spaltung die besetzte p-Stelle 13 zum Azoniumstickstoff als störend gefunden.

Betrachtet man nun das Verhalten der zur leicht spaltbaren Gruppe gehörenden Farbstoffe, so findet man, dass sie durch konz. Salzsäure im Druckrohr zu gut identifizierbaren Grundkörpern abgebaut werden, wodurch ihre Zugehörigkeit zu der Gruppe der Phenyl-naphtho-phenazonium-Farbstoffe einwandfrei bewiesen wird.

Durch 60- bis 70-proz. Schwefelsäure gelingt tatsächlich ein partieller Abbau. Er erfolgt derart, dass die Abspaltung von Substituenten nur auf der Naphthalinseite stattfindet. Die Konstitutionsermittlung dieser Körper ist schon bedeutend schwieriger.

Durch Reduktion mittels Zinn und Salzsäure konnte in allen Fällen bleibende Entfärbung erreicht werden. Einige einfach gebaute Farbstoffe ergaben den Beweis, dass diese Methode im Prinzip anwendbar ist.

Nach den untersuchten Abbauverfahren bilden sich also Grundkörper und auf der Naphthalinseite abgebaute Zwischenkörper. Hingegen können die Substituenten des Naphthalinkerns nur bei einfachen Farbstoffen identifiziert werden.

Die erste Feststellung, die man bei Betrachtung dieser Resultate machen wird, ist die, dass durch die angewandten Methoden eine ganze Anzahl von Farbstoffen nicht abgebaut werden konnte. Dazu gehören alle Verbindungen mit besetzter p-Stelle zum Azoniumstickstoff. Man kann ja diese Tatsache als vorteilhaft bezeichnen, da dadurch schon eine Unterteilung der ganzen Phenyl-naphtho-phenazoniumgruppe möglich wird. Zeigt ein Farbstoff bei der Spaltung ähnliches Verhalten wie die untersuchten 13-Derivate des Neutralblaus (C), so kann man auch auf ähnliche Konstitution schließen. Neben diesen zwei besetzten Stellen 3 und 13 können aber noch andere Substituenten vorhanden sein, wie das Beispiel des Basler Blau R (DH) es zeigt. Eine Konstitutionsermittlung solcher Farbstoffe ist daher mit den angewandten Methoden nicht ausführbar.

Ganz anderes Verhalten zeigen Farbstoffe vom Naphtho-pheno-safranin- und Isorosindulin-Typus.

Betrachtet man zunächst die bei der Salzsäurespaltung erzielten Resultate, so sieht man, dass aus allen untersuchten Farbstoffen wohl definierte Oxyverbindungen zu erhalten waren. Dadurch kann aber höchstens die Phenyl-naphtho-phenazonium-Natur

einwandfrei bewiesen werden. Weiter kann aber nicht einmal die Frage sicher beantwortet werden, ob im ursprünglichen Farbstoff beide p-Stellen zum Azinstickstoff besetzt waren, oder ob nur einseitige Substitution vorlag. Das Verhalten des Neutralblau (C) und des Isorosindons beweisen dies zur Genüge.

Weitere Substituenten können unter Umständen, sofern es keine Sulfogruppen sind, auch nachgewiesen werden. Über die Haftstelle kann aber nur in seltenen Fällen eine Vermutung geäußert werden. Als Beispiel dafür sei das aus Novazolsäureblau GL (Gy) erhaltene Abbauprodukt genannt.

War nach der vorgängigen Methode die Frage nach der ursprünglichen Besetzung der Stellen 3 und 6 nicht zu beantworten, so wird dies durch die partielle Abbaumethode mittels Schwefelsäure sicher gelingen. Kann nämlich der Farbstoff durch Salzsäurespaltung abgebaut werden — er bleibt aber bei der Schwefelsäurebehandlung unverändert — so ist nur die Stelle 3 substituiert. Diese Tatsache konnte am Neutralblau (C) gezeigt werden.

Bei Farbstoffen mit beidseitig besetzten p-Stellen zum Azinstickstoff (Naphtho-pheno-safranine) wurden durch diese Methode in den meisten Fällen auch krystallinische Körper gewonnen. Da es sich hier aber nicht wie bei den durch Salzsäurespaltung erhaltenen Verbindungen um notwendigerweise gleiche Abbaukörper handeln muss, kann die Konstitutionsermittlung nur mit Hilfe der Analyse und der vergleichenden Synthese versucht werden. Nun sind aber alle diese Körper sehr schwer verbrennbar. Das Beispiel des Wollechtsblaus BL (By) zeigt dies am deutlichsten. Auf Grund der in diesem Falle vorliegenden Analysen könnte man es bei einem unbekannten Farbstoffe kaum wagen, irgendeine Konstitutionsformel aufzustellen.

Liegen zuverlässige Analysenresultate vor, so kann man nur dann über die Substituenten der Stelle 3 mit etwelcher Sicherheit aussagen, wenn keine weiteren ähnlichen Gruppen in der Molekel vorhanden sind. Liegen Sulfogruppen vor, so können über den Ort ihrer Bindung nur Mutmassungen geäußert werden. Sind sie abgespalten worden, so ist ihre ursprüngliche Anwesenheit überhaupt nicht festzustellen. Naturgemäss kann man nach diesem Abbauprozess über den 6-Substituenten nichts erfahren.

Die Reduktionsmethode schien dazu am besten geeignet zu sein. Denn aus der Summe der abgespaltenen Substituenten, vermindert um die schon erkannten Gruppen, sollte der gesuchte 6-Substituent resultieren. Das Verfahren zeigte nur in ganz einfachen Fällen positive Resultate. Liegen aber kompliziertere Körper vor, so versagt es; denn die entstehenden harzigen Produkte verunmöglichen eine Aufarbeitung.

Da die vergleichende Synthese in dem Augenblick, da Vermutungen über einen Spaltkörper vorliegen, bei allen Abbauprozessen gute Dienste leisten kann, sei erst hier näher darauf eingegangen.

Versagt die Analyse oder erlaubt sie keinen eindeutigen Schluss, so kann nur die vergleichende Synthese zum Ziele führen. Was für grosse Vorteile die Verwendung von Vergleichskörpern mit sich bringt, konnte auch in der vorliegenden Arbeit festgestellt werden. Diese Methode ist sicher der einzige einigermaßen zuverlässige Weg, der in der Verbindung mit Abbau- und Spaltversuchen zur weitgehenden Identifizierung eines Farbstoffes führen kann. Bedingung hierfür ist aber das Vorhandensein von möglichst vielen Spaltkörpern, deren Konstitution restlos bekannt sein muss. Dazu kann aber nur systematische Bearbeitung einer Farbstoffklasse führen. Ist man aber soweit, dann erst besteht die Möglichkeit, eine Farbstoffanalyse mit Erfolg durchführen zu können.

Zusammenfassend muss gesagt werden, dass durch die angewandten Methoden wohl Einblicke in die Konstitution der Phenyl-naphtho-phenazine möglich sind, eine restlose Konstitutionsaufklärung aber ausgeschlossen erscheint.

Zürich, Org.-techn. Laboratorium der E. T. H.
Vorstand Prof. *Fierz-David*.

Über hochpolymere Verbindungen.

82. Mitteilung¹⁾.

Viskositätsmessungen an Lösungen von höhermolekularen Paraffinderivaten mit verzweigter Kette

von H. Staudinger und R. C. Bauer†²⁾.

(9. II. 33.)

Einleitung.

In einer früheren Mitteilung³⁾ wurde nachgewiesen, dass folgende einfache und wichtige Beziehung besteht zwischen der Molekellänge von hochmolekularen polymer-homologen Kohlenwasserstoffen,

¹⁾ 80. und 81. Mitteilung erscheinen demnächst in *Liebigs Annalen*.
76. Mitteilung: H. Staudinger und W. Kern, vgl. B. **66**, 373 (1933).

²⁾ Mein langjähriger Mitarbeiter verstarb plötzlich nach Fertigstellung dieser Arbeit an den Folgen einer Grippe. *St.*

³⁾ Vgl. H. Staudinger, *Helv.* **15**, 213 (1932); H. Staudinger, B. **65**, 267 (1932); vgl. auch weiter H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose. Verlag *Springer* 1932, S. 69 u. f. (Im folgenden als „Buch“ zitiert).

Da die vergleichende Synthese in dem Augenblick, da Vermutungen über einen Spaltkörper vorliegen, bei allen Abbauprozessen gute Dienste leisten kann, sei erst hier näher darauf eingegangen.

Versagt die Analyse oder erlaubt sie keinen eindeutigen Schluss, so kann nur die vergleichende Synthese zum Ziele führen. Was für grosse Vorteile die Verwendung von Vergleichskörpern mit sich bringt, konnte auch in der vorliegenden Arbeit festgestellt werden. Diese Methode ist sicher der einzige einigermaßen zuverlässige Weg, der in der Verbindung mit Abbau- und Spaltversuchen zur weitgehenden Identifizierung eines Farbstoffes führen kann. Bedingung hierfür ist aber das Vorhandensein von möglichst vielen Spaltkörpern, deren Konstitution restlos bekannt sein muss. Dazu kann aber nur systematische Bearbeitung einer Farbstoffklasse führen. Ist man aber soweit, dann erst besteht die Möglichkeit, eine Farbstoffanalyse mit Erfolg durchführen zu können.

Zusammenfassend muss gesagt werden, dass durch die angewandten Methoden wohl Einblicke in die Konstitution der Phenyl-naphtho-phenazine möglich sind, eine restlose Konstitutionsaufklärung aber ausgeschlossen erscheint.

Zürich, Org.-techn. Laboratorium der E. T. H.
Vorstand Prof. *Fierz-David*.

Über hochpolymere Verbindungen.

82. Mitteilung¹⁾.

Viskositätsmessungen an Lösungen von höhermolekularen Paraffinderivaten mit verzweigter Kette

von H. Staudinger und R. C. Bauer†²⁾.

(9. II. 33.)

Einleitung.

In einer früheren Mitteilung³⁾ wurde nachgewiesen, dass folgende einfache und wichtige Beziehung besteht zwischen der Molekellänge von hochmolekularen polymer-homologen Kohlenwasserstoffen,

¹⁾ 80. und 81. Mitteilung erscheinen demnächst in *Liebigs Annalen*.
76. Mitteilung: H. Staudinger und W. Kern, vgl. B. **66**, 373 (1933).

²⁾ Mein langjähriger Mitarbeiter verstarb plötzlich nach Fertigstellung dieser Arbeit an den Folgen einer Grippe. *St.*

³⁾ Vgl. H. Staudinger, *Helv.* **15**, 213 (1932); H. Staudinger, B. **65**, 267 (1932); vgl. auch weiter H. Staudinger, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose*. Verlag *Springer* 1932, S. 69 u. f. (Im folgenden als „Buch“ zitiert).

wie Kautschuken, Polystyrolen, und der spez. Viskosität ihrer Lösung: „Gleichkonzentrierte Lösungen von Kohlenwasserstoffen, die aus Fadenmolekeln aufgebaut sind, enthalten Molekeln gleicher Kettenlänge, falls die spez. Viskosität der Lösung die gleiche ist.“ Der spezielle Bau der Fadenmolekeln kommt dabei für die spez. Viskosität verdünnter Lösungen nicht in Betracht, sondern lediglich die Länge derselben. Es lässt sich also die spez. Viskosität einer 1,4-proz. Lösung eines Kohlenwasserstoffes berechnen, wenn die Zahl der Kettenglieder = n in der Molekel desselben bekannt ist. So ist in Benzol

$$\eta_{sp}(1,4\%) = n \times 1,3 \times 10^{-3} \quad (I)$$

wobei $1,3 \times 10^{-3}$ der Viskositätsbetrag eines Kettenkohlenstoffatoms¹⁾ in 1,4-proz. Benzollösung bei 20° ist. In Tetrachlorkohlenstoff ist nach bisherigen Messungen die spez. Viskosität von Kohlenwasserstoffen etwas grösser als in Benzol, und der Viskositätsbetrag eines Kettenkohlenstoffatoms in 1,4-proz. Lösung ist daher hier $1,5 \times 10^{-3}$.

In der Regel wurden die Viskositätsmessungen an hochmolekularen Kohlenwasserstoffen in Kohlenwasserstoffen vorgenommen, um chemische Einflüsse des Lösungsmittels auf den gelösten Stoff möglichst auszuschalten. Die Gültigkeit des Viskositätsgesetzes wurde ferner auch durch Viskositätsmessungen an Lösungen von normalen Paraffinkohlenwasserstoffen bekannten Baues bestätigt²⁾.

Die Viskositätsmessungen wurden weiter auch auf sauerstoffhaltige Verbindungen ausgedehnt, in denen Sauerstoffatome als Kettenglieder vorkommen, so auf normale Fettsäuren und ihre Ester. Dabei wurde anfangs für die Kettensauerstoffatome ein besonderer Viskositätsbetrag eingesetzt, der nach folgender Gleichung berechnet wurde:

$$\eta_{sp}(1,4\%) = m x + n y$$

Dabei ist x der Viskositätsbetrag für ein Kettensauerstoffatom und m die Zahl derselben, während n die Zahl der Kettenkohlenstoffatome und y der Viskositätsbetrag eines solchen Kettenkohlenstoffatoms ist. Es zeigte sich aber durch weitere Untersuchungen, dass der Viskositätsbetrag für ein Kettensauerstoffatom nicht stark von dem eines Kettenkohlenstoffatoms differiert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Volumen eines Sauerstoffatoms ungefähr gleich dem eines Kohlenstoffatoms resp. einer CH_2 -Gruppe ist. Weiter ist das Gewicht eines Sauerstoffatoms nicht sehr verschieden von dem der CH_2 -Gruppe, so dass man die Viskosität von Lösungen sauerstoffhaltiger Verbindungen in gleicher Weise wie die Viskosität

¹⁾ Vgl. Buch, S. 61. Dort ist $1,2 \times 10^{-3}$ angegeben. Nach neueren Berechnungen ergibt sich obiger Wert.

²⁾ H. Staudinger und R. Nodzu, B, 63, 721 (1930).

von gleichkonzentrierten Lösungen von Kohlenwasserstoffen berechnen kann. Deshalb kann man die spez. Viskosität von verdünnten Lösungen sauerstoffhaltiger Verbindungen nach Formel (I) berechnen; n stellt in diesem Fall die Zahl sämtlicher Kettenglieder dar, also der Kohlenstoffatome + Sauerstoffatome.

Eine wichtige Folgerung dieses Viskositätsgesetzes besteht darin, dass der Durchmesser der gelösten Molekeln, also deren Gewicht, auf die spez. Viskosität keinen Einfluss hat: in gleichkonzentrierter Lösung ist die spez. Viskosität von verschiedenen Stoffen, deren Molekeln gleiche Länge besitzen, dieselbe, einerlei, ob viele Molekeln geringen Durchmessers oder wenige Molekeln grösseren Durchmessers in der Lösung vorliegen. Demnach hat also die Zahl der Molekeln in der Lösung für die spez. Viskosität keine Bedeutung, wenn gleichkonzentrierte Lösungen mit gleich langen Molekeln verglichen werden. Dieses Gesetz wird durch folgendes Beispiel veranschaulicht: wenn man in dem gleichen Flüssigkeitsvolumen 100 Stäbe suspendiert, so wird dieselbe Viskosität hervorgerufen, als wenn je zwei Stäbe zu einem dickeren Stab zusammengefasst und nur 50 Stäbe in der Flüssigkeit vorhanden sind¹⁾. Diese Folgerung des Viskositätsgesetzes sagt also aus, dass Molekel-Seitenketten von normalen Paraffinen und Paraffinderivaten auf die Viskosität ihrer Lösungen ohne Einfluss sind. Wenn wir also die Viskosität von Paraffinderivaten, die Seitenketten in der Molekel besitzen, mit solchen vergleichen, die Molekeln mit normaler Kette haben, so muss die Viskosität z. B. einer 1,4-proz. Lösung in beiden Fällen die gleiche sein, falls die Zahl der Kettenglieder in der Molekel beider Verbindungen die gleiche ist.

Viskositätsmessungen an Paraffinderivaten in Benzol- oder Tetrachlorkohlenstofflösung bei 20°.

Es traf sich günstig, dass diese wichtige Schlussfolgerung auch an Paraffinderivaten wohlbekannter Konstitution²⁾ nachgeprüft werden konnte dank dem Entgegenkommen von *H. Rupe* und *E. Willi*³⁾. Von diesen Autoren wurde eine grössere Reihe von höhermolekularen Paraffinderivaten mit verzweigter Kette hergestellt und uns für Viskositätsmessungen überlassen. Es handelt sich bei diesen Verbindungen um höhermolekulare aliphatische Ester, die daraus gewonnenen Säuren, Ketone und sekundären Alkohole. Die Formeln der Verbindungen sind in der untenstehenden Tabelle angegeben. Besonders interessant war diese Gruppe, weil bei diesen Stoffen die absoluten Viskositäten von den Autoren bestimmt waren,

¹⁾ Vgl. Buch, S. 77.

²⁾ Vgl. die gleichzeitig erscheinende Mitteilung von *H. Staudinger* und *W. Kern* in den Berichten.

³⁾ Vgl. *H. Rupe* und *E. Willi*, *Helv.* **15**, 842 (1932).

so dass sich die absoluten Viskositäten der Flüssigkeiten mit den relativen der Lösungen vergleichen liessen.

Die Viskositätsmessungen wurden in der Regel in 2,8-proz. Benzol- und Tetrachlorkohlenstofflösungen durchgeführt und aus der relativen Viskosität die spez. Viskosität in 1,4-proz. Lösung berechnet. Diese Umrechnung ist gestattet, weil in diesen verdünnten Lösungen die Viskosität proportional mit der Konzentration ansteigt¹⁾. Wenn das Viskositätsgesetz auch auf diese Verbindungen mit verzweigter Kette Anwendung findet, dann muss der nach Formel (I) aus der Kettenlänge der Verbindung durch Multiplikation mit dem γ -Wert bestimmte Viskositätsbetrag mit dem in 1,4-proz. Lösung gefundenen übereinstimmen. Dies ist nach Tabelle 1 in Benzol auch der Fall²⁾. Berechnet man den γ -Wert, also den Viskositätsbetrag für ein Kettenatom nach Formel (I), so ist er annähernd konstant.

In Tetrachlorkohlenstofflösung wurde die gleiche Beziehung zwischen Kettenlänge und spez. Viskosität gefunden, wie in Benzol; nur stimmen dort die berechneten Werte nur dann mit den gefundenen überein, wenn man auch hier als γ -Wert den Betrag $1,3 \times 10^{-3}$ einsetzt³⁾, und nicht den bei Paraffinen gefundenen Betrag $1,5 \times 10^{-3}$.

Bei der Berechnung der spez. Viskosität der Säuren muss man die doppelte Zahl der Kettenatome in Rechnung setzen, die die normale Molekel besitzt⁴⁾. Denn es liegen in Lösung, wie schon frühere Viskositätsmessungen an normalen Fettsäuren zeigten, nicht die normalen, sondern die koordinativen Molekeln vor. Diese sind ähnlich wie im Krystall⁵⁾ in Form von starren, fadenförmigen

¹⁾ Vgl. Buch, S. 56.

²⁾ Geringe Abweichungen sind hier vor allem auf Messfehler zurückzuführen, da die relative Viskosität bei diesen sehr niederviskosen Lösungen nicht genügend genau bestimmt werden kann. Bei der Berechnung der relativen Viskosität wurde hier das spez. Gewicht der Lösung und des Lösungsmittels in Rechnung gesetzt. Die relative Viskosität ergibt sich also aus der Formel:

$$\eta_r = \frac{t_1 \cdot d_1}{t_0 \cdot d_0}$$

dabei bedeuten t_1 die Ausflusszeit, d_1 die Dichte der Lösung, t_0 und d_0 Ausflusszeit und Dichte des Lösungsmittels. Bei den sehr verdünnten Lösungen hochmolekularer Stoffe ist es in der Regel nicht notwendig, das spez. Gewicht zu berücksichtigen, da sich das spez. Gewicht der Lösung und des Lösungsmittels kaum unterscheiden.

³⁾ Allgemein wurde bisher die Erfahrung gemacht, dass die Viskositätsgesetze, wie oben ausgeführt, nur dann gelten, wenn der gelöste Stoff und das Lösungsmittel möglichst ähnlich sind. Bei Tetrachlorkohlenstoff treten Abweichungen auf, wenn man die spez. Viskositäten in einer homologen resp. polymer-homologen Reihe mit denen von anderen Reihen vergleicht. In einer Reihe aber, also bei Molekeln gleicher Bauart, aber verschiedener Länge, sind die Viskositätsgesetze gültig. Worauf es zurückzuführen ist, dass der γ -Wert in Tetrachlorkohlenstofflösung hier $1,3 \times 10^{-3}$ und nicht $1,5 \times 10^{-3}$ ist, lässt sich heute noch nicht entscheiden.

⁴⁾ H. Staudinger und E. Ochiai, Z. physikal. Ch. [A] **158**, 35 (1931).

⁵⁾ Müller und G. Shearer, Soc. **123**, 3156 (1923).

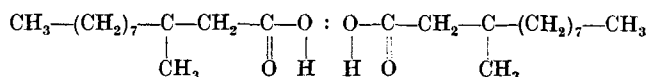
Tabelle 1.

Viskositätsmessungen an Paraffinderivaten in 2,8-proz. Benzol- und Tetrachlorkohlenstofflösung im Ostwald'schen Viskosimeter bei 20° C.

Nr.	Formel	Molekular- gew.	η	Messungen in Benzol				Messungen in CCl_4				$\eta_{\text{abs}}^{\text{Flüssigkeit}}$ $K_{\text{abs}} = \eta_{\text{abs}} \cdot 10^{-7}$
				$\eta_{\text{sp}}^{\text{rel.}}$ $\eta_{\text{sp}}^{\text{rel.}} (1,4\%)$ Mittel- werte	$\eta_{\text{sp}}^{\text{rel.}}$ $\eta_{\text{sp}}^{\text{rel.}} (1,4\%)$ Mittel- werte	$\eta_{\text{sp}}^{\text{rel.}}$ $\eta_{\text{sp}}^{\text{rel.}} (1,4\%)$ Mittel- werte	$\eta_{\text{sp}}^{\text{rel.}}$ $\eta_{\text{sp}}^{\text{rel.}} (1,4\%)$ Mittel- werte	$\eta_{\text{sp}}^{\text{rel.}}$ $\eta_{\text{sp}}^{\text{rel.}} (1,4\%)$ Mittel- werte	$\eta_{\text{sp}}^{\text{rel.}}$ $\eta_{\text{sp}}^{\text{rel.}} (1,4\%)$ Mittel- werte	$\eta_{\text{sp}}^{\text{rel.}}$ $\eta_{\text{sp}}^{\text{rel.}} (1,4\%)$ Mittel- werte	$\eta_{\text{sp}}^{\text{rel.}}$ $\eta_{\text{sp}}^{\text{rel.}} (1,4\%)$ Mittel- werte	
1.	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{C} = \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ CH_3	226	14	0,018	1,038	0,019	1,4	1,035	0,0175	1,3	0,0213	4,17
2.	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ CH_3	228	14	0,018	1,038	0,019	1,4	1,035	0,0175	1,3	0,0216	4,16
3.	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} = \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ CH_3	268	16	0,021	1,045	0,0225	1,4	1,037	0,0185	1,2	0,0405	5,64
4.	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ CH_3	270	16	0,021	1,045	0,0225	1,4	1,041	0,0205	1,3	0,0408	5,60
5.	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} = \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ CH_3	310	18	0,023	1,046	0,023	1,3	1,045	0,0225	1,3	0,0738	7,68
6.	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ CH_3	312	18	0,023	1,046	0,023	1,3	1,045	0,0225	1,3	0,0767	7,88
7.	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$ CH_3	198	12	0,016	1,035	0,0175	1,5	1,026	0,013	1,1	0,0243	6,20
8.	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$ CH_3	240	14	0,018	1,037	0,0185	1,3	1,035	0,0175	1,3	0,0448	7,78
9.	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_3$ CH_3	298	17	0,022	1,044	0,022	1,3	1,050	0,025	1,5	—	—
10.	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$ CH_3	200 ¹⁾	24	0,031	1,062	0,031	1,3	1,066	0,033	1,4	0,1420	8,88
11.	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$ CH_3	242 ¹⁾	28	0,036	1,069	0,0345	1,2	1,076	0,038	1,4	0,2695	11,5
12.	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$ CH_3	284 ¹⁾	32	0,042	1,074	0,037	1,2	1,079	0,0395	1,2	0,4889	16,2

¹⁾ Bei den Säuren, ebenso bei den Alkoholen erhält man nur dann K_{abs} -Werte, die eine ähnliche Größenordnung wie die der Kohlenwasserstoffe und Ester haben, wenn man nicht das normale, sondern das koordinative Molekulargewicht einsetzt.

Gebilden in Lösung vorhanden; unter dieser Annahme stimmt bei den Fettsäuren die gefundene Viskosität mit der berechneten überein¹⁾. Eine solche koordinative Molekel ist also z. B. für die Säure Nr. 10 folgendermassen zu formulieren:



Interessant ist ein Vergleich der spez. Viskositäten der verschiedenen Verbindungen in Lösung mit der absoluten Viskosität der flüssigen reinen Verbindungen, die von *H. Rupe* und *E. Willi* bestimmt sind. Die absolute Viskosität ändert sich mit steigendem Molekulargewicht weit stärker als die spezifische, und zwar wächst in den homologen Reihen der Kohlenwasserstoffe, Ester usw. die absolute Viskosität ungefähr proportional mit dem Quadrat des Molekulargewichts an²⁾. Es ist also

$$K_{\text{abs}} = \frac{\eta_{\text{abs}}}{M^2} \text{ } ^3).$$

Dagegen steigt die spez. Viskosität von kettenäquivalenten Lösungen nur proportional dem Molekulargewicht an⁴⁾. In Lösung ist also

$$K_{(\text{äqu})} = \frac{\eta_{\text{sp}} (\text{äqu})}{M}$$

Die Beziehungen zwischen der absoluten Viskosität der Flüssigkeiten und ihrem Molekulargewicht sind daher nicht so einfach, wie die zwischen der spez. Viskosität ihrer Lösungen und der Kettenlänge ihrer Molekeln. Es rührt dies daher, dass für die Viskosität einer Flüssigkeit nicht nur die Länge der Molekeln, sondern auch deren Gestalt und vor allem die chemische Natur von Einfluss sind⁵⁾. Vergleicht man dagegen die spez. Viskositäten verschiedener

¹⁾ Der abweichende Wert bei der höchstmolekularen Säure Nr. 12 (Tab. 1) ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass neben der koordinativen Molekel auch normale Molekeln vorliegen, dass also eine geringe Spaltung der koordinativen Molekel eingetreten ist. Auch der Alkohol Nr. 9 enthält — wie andere Alkohole — in CCl_4 -Lösung neben den normalen auch koordinative Molekeln. Über den Begriff normale und koordinative Molekeln siehe Buch, S. 5.

²⁾ *Fikentscher* und *H. Mark*, vgl. Koll. Z. **49**, 135 (1929), hatten unter der Annahme einer besonderen Solvation der Fadenmolekeln berechnet, dass auch in Lösung die Viskosität proportional dem Quadrat des Molekulargewichts zunimmt; dies ist aber nicht zutreffend.

³⁾ *R. Gartenmeister*, Z. physikal. Ch. **6**, 524 (1890). Es sollte hier die Abhängigkeit der absoluten Viskosität von der Kettenlänge, und nicht allein vom Molekulargewicht berücksichtigt werden; denn unter isomeren Verbindungen haben die mit normaler Kette, also mit der grössten Länge der Molekel, die höchste Viskosität.

⁴⁾ Vgl. *H. Staudinger*, Helv. **15**, 213 (1932); ferner Buch, S. 67.

⁵⁾ Nach *Dunstan* und *Thole*, Soc. **103**, 127 (1913), J. Chim. phys. **7**, 210 (1909), nimmt in homologen Reihen der Logarithmus der absoluten Viskosität proportional mit dem Molekulargewicht zu; man kann so die Viskosität der höheren homologen Glieder einer Reihe berechnen. Vgl. dazu *H. Rupe* und *E. Willi*, Helv. **15**, 853 (1932).

Stoffe in ein und demselben Lösungsmittel, so sind die Verhältnisse viel einfacher, weil die reaktionsfähigen Molekeln durch die indifferenten Lösungsmittelmolekeln voneinander getrennt sind. Die Versuche zeigen weiter, dass die spez. Viskosität von ungesättigten und gesättigten Verbindungen bei gleicher Kettenlänge die gleiche ist¹⁾. Zu demselben Ergebnis sind wir schon früher durch vergleichende Viskositätsmessungen an polymer-homologen²⁾ Hydro-kautschuken und Kautschuken gelangt, die ergeben haben, dass Hydro-kautschuke bei gleicher Konzentration die gleiche Viskosität der Lösung zeigen wie Kautschuke, deren Molekeln gleiche Länge haben³⁾. Daraus wurde der Schluss gezogen, dass die früheren Anschauungen über eine starke Solvation der Molekeln hochmolekularer Substanzen in Lösung unrichtig sind; denn eine ungesättigte Molekel sollte stärker solvatisiert sein als eine gesättigte, und deshalb sollten ungesättigte Produkte höhere Viskosität aufweisen als gesättigte Produkte gleicher Kettenlänge⁴⁾. Die obigen Viskositätsmessungen geben einen neuen Beweis, dass unsere Auffassung über den Lösungszustand des Kautschuks und anderer hochmolekularer Stoffe zutreffend ist. Die Solvatschicht, mit der sich diese langen Molekeln umgeben, weist bei hoch- und niedermolekularen, gesättigten und ungesättigten Verbindungen keine erheblichen Unterschiede auf und ist in der Regel monomolekular⁵⁾.

Temperaturabhängigkeit⁶⁾ der Viskosität.

Die beschriebenen Viskositätsmessungen wurden wie in anderen Fällen bei 20°, 40°, 60° ausgeführt, um die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Viskosität hochmolekularer Stoffe⁷⁾ kennen zu lernen. In verdünnten Lösungen hochmolekularer Stoffe, in denen diese molekular gelöst sind und keine Assoziationen vorliegen, ist die spez. Viskosität bei 60° nur um 10 bis 20% geringer als bei 20°. Bei den untersuchten Paraffinderivaten ist die Temperaturabhängigkeit ungefähr von der gleichen Grösse; in Benzollösung ändert

¹⁾ Vergleicht man andere physikalische Eigenschaften von gesättigten Verbindungen mit gleich gebauten ungesättigten, so erkennt man, dass z. B. Schmelzpunkt, Löslichkeit, Lichtbrechung sehr stark durch Äthylenlücken in der Molekel beeinflusst werden, während die absolute Viskosität von gesättigten und ungesättigten Verbindungen sich dagegen in der Regel nur wenig unterscheidet, wenn nur eine Doppelbindung vorhanden ist. Dagegen ist Perhydro-squalen viel viskoser als Squalen mit 6 Doppelbindungen.

²⁾ Über den Ausdruck „polymer-homolog“, der heute häufiger gebraucht wird, vgl. *H. Staudinger*, *Z. angew. Ch.* **42**, 69 (1929).

³⁾ *H. Staudinger* und *R. Nodzu*, *Helv.* **13**, 1350 (1930).

⁴⁾ Über die Annahme verschiedener Solvatschichten bei den ungesättigten und gesättigten Produkten, vgl. *H. Mark* und *E. Fikentscher*, *Koll. Z.* **49**, 135 (1929).

⁵⁾ *H. Staudinger* und *W. Heuer*, *B.* **62**, 2939 (1929).

⁶⁾ Über die Definition dieses Begriffes, vgl. *Buch*, S. 59.

⁷⁾ *Buch*, S. 59; vgl. auch *B.* **66**, S. 76 (1933).

Tabelle 2.

Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Paraffinderivaten in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff beim Erwärmen von 20° auf 40° und 60° C.

Nr.	Formel	η	Messungen in Benzol				Messungen in Tetrachlorkohlenstoff			
			η_{sp} (1,4%) Mittel- werte		Abgkt i. % η_{sp} 20°=100		η_{sp} (1,4%) Mittel- werte		Abgkt i. % η_{sp} 20°=100	
			20°	40°	60°	40°	20°	40°	60°	40°
1.	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} = \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	14	0,019	0,019	0,019	—	0,017	0,015	0,014	88
2.	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	14	0,019	0,0185	0,018	—	0,017	0,016	0,014	94
3.	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} = \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	16	0,022	0,022	0,021	—	0,019	0,016	0,013	84
4.	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	16	0,022	0,022	0,021	—	0,020	0,018	0,016	90
5.	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} = \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	18	0,023	0,023	0,022	—	0,023	0,022	0,019	96
6.	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	18	0,023	0,023	0,024	—	0,023	0,021	0,019	91
7.	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$	12	0,017	0,017	0,016	—	0,013	0,013	0,011	—
8.	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$	14	0,018	0,018	0,018	—	0,018	0,016	0,015	89
9.	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_3$	17	0,022	0,021	0,019	95	0,025	0,023	0,019	92
10.	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$	24	0,031	0,030	0,030	97	0,033	0,033	0,029	—
11.	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$	28	0,034	0,033	0,031	97	0,038	0,035	0,031	92
12.	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$	32	0,037	0,036	0,034	97	0,040	0,037	0,033	93

sich die spez. Viskosität beim Erwärmen von 20° auf 60° im Verhältnis 100 : 95, in Tetrachlorkohlenstoff im Verhältnis 100 : 80. Warum im letzteren Fall die Temperaturabhängigkeit grösser als in Benzol ist, lässt sich bisher nicht entscheiden.

Die Abnahme der spez. Viskositäten bei Temperaturerhöhung ist darauf zurückzuführen, dass die innere Reibung beim Erwärmen durch den grösseren Abstand der Molekeln voneinander geringer wird. So wird auch die absolute Viskosität der Flüssigkeiten beim Erwärmen geringer; sie ändert sich bei Temperaturerhöhung um 40° etwas mehr als die spez. Viskosität der Lösungen, und zwar im Verhältnis 100 : 60.

Tabelle 3.

Absolute Viskositäten verschiedener Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen.

		η_{abs} bei			Temp.- Abhängigkeit in % $\eta_{\text{abs}} 20^\circ = 100$	
		20°	40°	60°	40°	60°
1.	Benzol	0,006537	0,004981	0,003980	76	61
2.	Tetrachlorkohlenstoff .	0,00975	0,007456	0,005928	76	61
3.	Hexan	0,003258	0,002708	0,002288	83	70
4.	Heptan	0,004163	0,003410	0,02841	82	68
5.	Propyl-acetat	0,005854	0,004604	0,003740	79	64
6.	Methyl-propyl-keton .	0,005056	0,004096	0,003400	81	67
7.	Propionsäure ¹⁾	0,011022	0,008451	0,006736	77	61
8.	Buttersäure ¹⁾	0,015402	0,011205	0,008573	73	56
9.	Wasser	0,01009	0,00657	0,00472	65	47
10.	Propylalkohol ²⁾	0,022563	0,01405	0,00922	62	41
11.	Phenol	0,1274 ^{18,3}	0,04036 ⁴⁵	0,02559	—	20

Wir möchten nicht schliessen, ohne Herrn *H. Rupe*, der uns diese Präparate zur Verfügung gestellt hat, für dieses Entgegenkommen unseren wärmsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., Chem. Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Die Propionsäure zeigt ungefähr die gleiche Temperaturabhängigkeit wie homöopolare Verbindungen, weil die koordinativen Molekeln hier zum Unterschied von denen der Alkohole sehr beständig sind.

²⁾ Die grosse Temperaturabhängigkeit der absoluten Viskosität der Alkohole ist darauf zurückzuführen, dass in der Kälte sehr labile koordinative Molekeln vorliegen, die beim Erwärmen zerfallen.

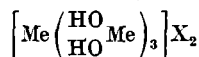
Die Struktur der basischen Salze zweiwertiger Metalle

von Walter Feitknecht.

(21. III. 33.)

Zu verschiedenen Malen wurde in dieser Zeitschrift über Untersuchungen aus der Chemie der basischen Salze berichtet¹⁾. Das Interesse war auf diese bis dahin ungenügend erforschten Stoffe gelenkt worden, weil sie im wesentlichen nur im festen Zustand auftreten und deshalb zum Studium topochemischer Reaktionen besonders geeignet schienen²⁾. Unter diesem Gesichtspunkt sehr interessant erwiesen sich einige basische Zinksalze, vor allem das Jodid und das Nitrat³⁾. Sie zeigten Umsetzungen, deren Verlauf in mancher Hinsicht an die Reaktionsweise des Graphits und der Graphitsäure⁴⁾, des Siloxens⁵⁾ und ähnlicher in neuerer Zeit viel studierter Stoffe erinnerten. Aus diesem chemischen Verhalten wurde geschlossen, dass die basischen Zinksalze wie der Graphit ein Schichtengitter besitzen, und zwar derart, dass abwechselnd Schichten von Hydroxyd- und Salzmolekeln ineinandergeschachtelt sind.

Demgegenüber werden nach der auf Werner⁶⁾ zurückgehenden Auffassung die basischen Salze als „Hexolsalze“



formuliert, indem die sechs Wassermolekeln in den Hydraten durch die drei Hydroxymolekeln ersetzt gedacht werden. Diese Auffassung stützt sich allein auf die Beobachtung, dass bei den basischen Salzen das Verhältnis von Hydroxyd zu Metallsalz sehr häufig 3:1 ist. Nach allgemeiner Erfahrung würde eine solche Konstitution ein Koordinationsgitter bedingen.

Die Frage nach der wirklichen Konstitution der basischen Salze lässt sich nur röntgenographisch entscheiden. Eine vollkommene Strukturanalyse komplizierterer Verbindungen kann nur an grösseren Krystallindividuen durchgeführt werden. Die basischen Salze treten aber fast nur mikrokrySTALLIN oder als Krystallaggregate auf, grössere wohl ausgebildete Krystalle sind nur in Ausnahmefällen zu züchten.

¹⁾ Feitknecht, *Helv.* **9**, 1018 (1926); **10**, 140 (1927); **13**, 22 (1930); **13**, 1380 (1930).

²⁾ Vgl. auch Kohlschütter, *Helv.* **12**, 525 ff. (1929); Koll. Beihefte **29**, 80 (1929).

³⁾ Feitknecht, Über topochemische Umsetzungen fester Stoffe in Flüssigkeiten. Fortschr. d. Chemie, Physik und phys. Chemie **21**, 67 (1930).

⁴⁾ Zusammenfassender Bericht U. Hofmann, *B.* **65**, 1821 (1932).

⁵⁾ Kautsky, *Z. El. Ch.* **32**, 349 (1926).

⁶⁾ *B.* **40**, 4441 (1907).

Eine genaue Strukturbestimmung begegnet also Hindernissen. Im folgenden soll ein Weg gezeigt werden, der es gestattet, wenn auch nicht die Struktur der basischen Salze vollkommen zu bestimmen, so doch ihre Konstitution im Prinzip aufzuklären¹⁾.

In einer der bereits erwähnten Arbeiten ist ausführlich über die Bildungsbedingungen, die Gleichgewichtsverhältnisse und die Zusammensetzung einer Reihe von basischen Zinksalzen berichtet worden²⁾. Bei allen Salzen wurden wohldefinierte, einfach stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen erhalten. Zum Teil existieren beim gleichen Anion zwei Verbindungen, die sich durch das Verhältnis von Zinkhydroxyd zu Zinksalz unterscheiden. Bei den folgenden Ausführungen sollen nur die hydroxydreicheren Salze berücksichtigt werden. Ihre Zusammensetzung ist bei einwertigem Anion $\text{ZnX}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$, beim zweiwertigen Sulfation $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$.

Über das basische Zinkchlorid sind inzwischen zwei weitere Arbeiten erschienen. *Holland*³⁾ hat mit Hilfe der *Schreinemakerschen* Restmethode die Zusammensetzung zu ermitteln versucht, und gibt dem hydroxydreicheren Salz die sehr unwahrscheinliche Formel $\text{ZnCl}_2 \cdot 5\text{Zn(OH)}_2$. Eine genauere Kontrolle seiner Analysenwerte zeigt aber, dass seine Daten zu ungenau sind, um überhaupt irgendwelche Schlüsse zuzulassen. *Hayek*⁴⁾ konnte die von mir gefundene Zusammensetzung $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$ bestätigen.

Alle diese Salze sind relativ leicht in mikroskopischen Krystallen von blättrigem Habitus zu erhalten. Das Chlorid, das Bromid, die instabile Modifikation des Jodids und das Sulfat sind hexagonal, die stabile Modifikation des Jodids und das Nitrat scheinen monoklin zu sein.

Ihre *Debye-Scherrer*-Diagramme zeigen eine grosse Ähnlichkeit unter sich und mit dem *Debye-Scherrer*-Diagramm des α -Zinkhydroxyds, indem gerade die intensivsten Ringe bei allen den gleichen Abstand haben (Fig. 1). Dies muss in der Ähnlichkeit des Gitteraufbaus der basischen Salze und des α -Zinkhydroxyds begründet sein. An diese Beobachtung knüpft sich die weitere Aufklärung der Struktur.

1. Ableitung des Bauprinzips der basischen Zinksalze aus *Debye-Scherrer*-Diagrammen.

Der erste Schritt zur Aufklärung der Konstitution der basischen Zinksalze war die Deutung der Struktur des α -Zinkhydroxyds. Dieses besitzt, wie a. O. ausführlicher bewiesen wurde⁵⁾, ein hexa-

¹⁾ Mitt. der Schweiz. Nat. Ges. 1932.

²⁾ Helv. 13, 22 (1930), im folgenden als I bezeichnet.

³⁾ Soc. 1930, 643. ⁴⁾ Z. anorg. Ch. 207, 41 (1932).

⁵⁾ Feitknecht, Z. Kryst. [A] 84, 173 (1932).

gonales Gitter mit einer Molekel in der Elementarzelle, gleich einer Reihe anderer Hydroxyde zweiwertiger Metalle¹⁾. In Fig. 1 ist das *Debye-Scherrer*-Diagramm unter dieser Annahme beziffert. Man erkennt, dass alle intensiven Ringe *Reflexen an Prismenflächen* entsprechen. Aus diesen berechnet sich der Abstand a der hexagonalen Elementarzelle zu 3,14 Å. Das Fehlen fast sämtlicher Reflexe an den Pyramiden und Basisflächen wurde als Folge unvollkommener Ausbildung der Krystalle gedeutet. Es lässt sich aus diesem Grunde kein genauer Wert für das Achsenverhältnis c/a angeben und auch eine vollkommene Strukturdiskussion wird verunmöglicht. Aus den Grössenverhältnissen der Elementarzelle darf geschlossen werden, dass

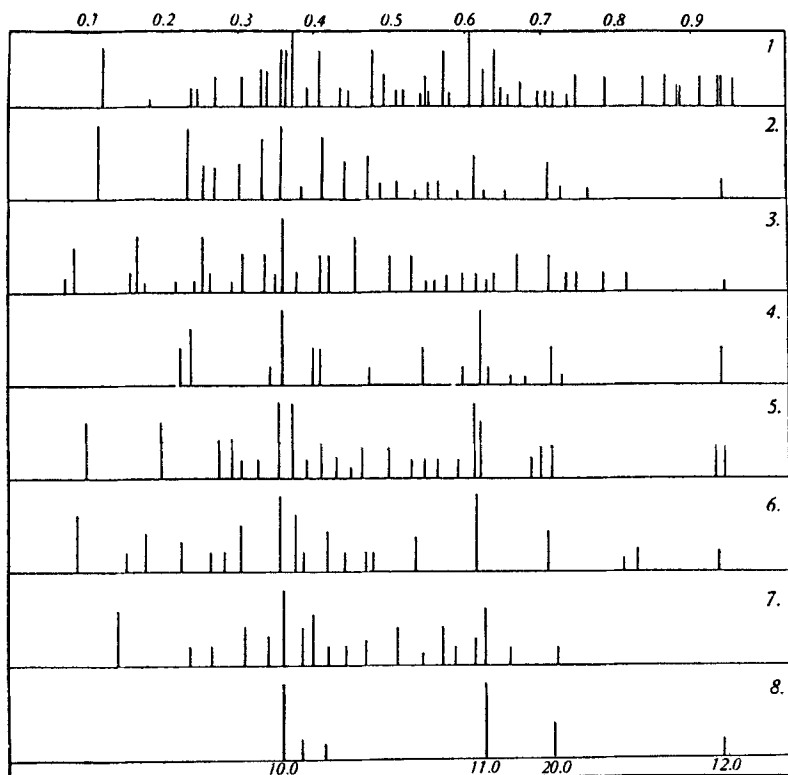


Fig. 1.

- Basische Zinksalze. 1. $\text{ZnCl}_2, 4 \text{Zn(OH)}_2$, 2. $\text{ZnBr}_2, 4 \text{Zn(OH)}_2$,
 3. $\text{ZnJ}_2, 4 \text{Zn(OH)}_2$ stab., 4. $\text{ZnJ}_2, 4 \text{Zn(OH)}_2$ instab., 5. $\text{Zn(NO}_3)_2, 4 \text{Zn(OH)}_2$
 6. $\text{ZnSO}_4, 4 \text{Zn(OH)}_2$, 7. $2 \text{ZnCO}_3, 3 \text{Zn(OH)}_2$, 8. $\alpha\text{-Zn(OH)}_2$.

Anmerkung zu den Diagrammen: Zur Wiedergabe der Röntgendiagramme wurde der \sin des Ablenkungswinkels für $\text{K}\alpha\text{-Fe}$ als Abszisse aufgetragen. Die mit Kupferstrahlung aufgenommenen Diagramme wurden auf Eisenstrahlung umgerechnet; die Höhe der Striche gibt die abgeschätzte Intensität wieder.

¹⁾ Vgl. Strukturbericht S. 163 und 193 ff.

das α -Zinkhydroxyd wie die oben erwähnten Hydroxyde zweiwertiger Metalle im C6-, d. h. im Cadmiumjodid-Typ kristallisiert.

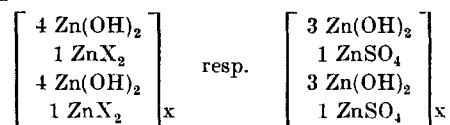
In Worten lässt sich dieses Gitter kurz wie folgt beschreiben: Es ist aufgebaut aus Schichten von Riesenmolekeln, in denen die Metallatome in einer Ebene nach einem einfachen hexagonalen Muster angeordnet sind. Zu beiden Seiten davon ist je eine Ebene, die in gleicher Anordnung die Hydroxylgruppen enthält. Der gegenseitige Abstand der Metallatome bzw. Hydroxylgruppen beträgt 3,14 Å. Der Abstand der Hydroxydschichten voneinander ist nicht vollkommen konstant und nicht genau anzugeben; er dürfte dem Wert 5 Å nahekommen.

Wie erwähnt, sind auf den Diagrammen der basischen Zinksalze die den Reflexen an den Prismenflächen entsprechenden Ringe, die durch den gegenseitigen Abstand der Zinkatome bzw. Hydroxylgruppen in den Hydroxydschichten bedingt sind, ebenfalls und meist sehr intensiv vorhanden. Das besagt, dass der gleiche Abstand auch in den basischen Salzen erhalten ist, dass also die Hydroxydschichten als solche in diesen unverändert auftreten. Als einzig mögliche Anordnung, bei der dies erfüllt ist, ergibt sich ein Krystallgebäude, bei dem abwechselnd Schichten von Hydroxyd- und Schichten von Salzmolekeln ineinandergeschachtelt sind.

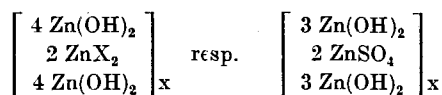
Nimmt man beispielsweise an, dass die Hydroxydschichten erhalten bleiben, dass aber bei jeder fünften Hydroxydmolekel die Hydroxylionen durch Halogen- oder Nitrationen ersetzt sind, so muss an dieser Stelle der Abstand der Metallatome vergrößert sein, das a ist dann nicht mehr ein einfacher ganzzahliger Bruchteil eines Identitätsabstandes, die entsprechenden Reflexe könnten auf dem *Debye-Scherrer*-Diagramm nicht auftreten. In ähnlicher Weise lässt sich zeigen, dass mit Ausnahme des vorgeschlagenen schichtenförmigen Baues alle übrigen einfachen Anordnungen mit den beobachteten intensiven Reflexen, die auf der Konstanz von a beruhen, unvereinbar sind.

Für die Art der Ineinanderschachtelung der Hydroxyd- und Salzsichten bleiben verschiedene Möglichkeiten offen. Es sollen hier zunächst nur die zwei einfachsten diskutiert werden.

1. Zwischen jede Hydroxydschicht ist eine Salzsicht eingelagert. Bei einwertigem Anion hat eine Salzmolekel die gleiche Flächenausdehnung wie 4, beim Sulfat wie 3 Hydroxydmolekeln. Diese Anordnung, die als Packungsart I bezeichnet werden soll, lässt sich wie folgt formulieren:



2. Es folgt auf jede zweite Hydroxydschicht eine Salzschiicht. Es haben dann 2 Salzmoiekeln die gleiche Flächenausdehnung wie 4 resp. 3 Hydroxydmolekeln. Als Formulierung für diese Packungsart II ergibt sich das Schema:



Prinzipiell sind noch weitere Anordnungen möglich, doch soll zunächst versucht werden, ob sich die *Debye-Scherrer*-Diagramme der näher untersuchten basischen Zinksalze durch eine dieser zwei einfachen deuten lassen. Es steht von vornherein nicht fest, ob stets die gleiche Packungsart vorliegt, dies muss vielmehr von Fall zu Fall entschieden werden. Die *Debye-Scherrer*-Diagramme können, wenn u. U. auch nicht vollkommen eindeutig, hierüber Auskunft geben.

Der Abstand zwischen zwei vollständigen Schichten werde mit c bezeichnet. Da bei Packungsart II die gleiche Fläche einer vollständigen Schicht doppelt so viele Molekeln enthält wie I, so muss c doppelt so gross sein. Dies kann als Ausgangspunkt für die Ermittlung der Packungsart dienen.

Der kleinst mögliche Abstand, wie er bei Packungsart I vorliegt, kann aus dem Molekularvolumen berechnet werden. Für das Volumen einer Molekel V_M erhält man, falls M das Molekulargewicht, s das spezifische Gewicht und N die *Avogadro*'sche Zahl bedeuten, die Formel:

$$V_M = \frac{M}{s \cdot N} = \frac{M \cdot 1,66}{s} \cdot 10^{-24} \quad (1)$$

Andererseits bildet bei der vorgeschlagenen Struktur eine Molekel des basischen Salzes ein Prisma, dessen Grundfläche sich aus den Gitterdimensionen der Hydroxydschichten ergibt, und dessen Höhe der gesuchte Abstand c ist. Wie sich aus Fig. 2 entnehmen lässt,

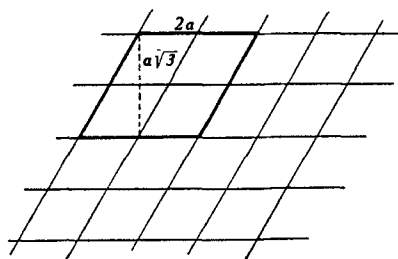


Fig. 2.

Grundfläche der Molekel von bas. Chlorid.

ist die Grundfläche dieses Prismas (das dick ausgezogene Viereck) bei einwertigem Anion, d. h. wenn sie vier Hydroxydmolekeln enthält,

$2 \cdot a^2 \cdot \sqrt{3}$, wenn $a = 3,14 \text{ \AA}$ wie früher den Abstand der Metallatome in den Hydroxydschichten bedeutet. Man erhält demnach als weitere Formel für das Volumen einer Molekel:

$$V_M = 2 \cdot a^2 \cdot \sqrt{3} \cdot c$$

und daraus den gesuchten Abstand

$$c = \frac{V_M}{2a^2 \cdot \sqrt{3}}, \quad (2)$$

wenn für V_M der nach Gleichung (1) berechnete Wert eingesetzt wird.

Für das basische Sulfat mit 3 Hydroxyd wird nach Fig. 3 die Grundfläche der Molekel

$$\frac{3 \cdot a^2 \cdot \sqrt{3}}{2}$$

und demnach

$$c = \frac{2 \cdot V_M}{3a^2 \cdot \sqrt{3}} \quad (3)$$

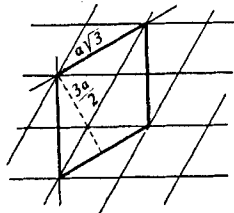


Fig. 3.

Grundfläche der Molekel von bas. Sulfat.

Bei den hexagonal krystallisierenden basischen Salzen entspricht c dem Abstand der Basisfläche (00.1) der Elementarzelle. Er muss gleich, oder ein ganzzahliges Vielfaches von dem aus dem Molekularvolumen berechneten sein und ergibt sich aus der *Bragg'schen* Beziehung

$$c = \frac{n \cdot \lambda}{2 \sin \vartheta_{(00.1)n}} \quad (4)$$

wobei $\vartheta_{(00.1)n}$ den Ablenkungswinkel und n die Ordnung der Reflexion bedeutet. Er lässt sich aus den *Debye-Scherrer*-Diagrammen ohne weiteres berechnen, wenn es gelingt, diese vollständig zu beziffern. Da auch die denkbar kleinste Zelle schon recht gross ist, kann dies mit Hilfe der *Hull'schen* Kurven nicht einwandfrei ausgeführt werden.

Es lässt sich aber vermuten, dass bei dem in Betracht gezogenen Gitterbau c dem grössten Identitätsabstand der Elementarzelle entspricht, dass also der innerste Ring von einem Reflex an der Basisfläche herrührt. Diese Annahme wird bekräftigt, wenn entsprechende Ringe für Reflexe höherer Ordnung gefunden werden. Sie darf als

bestätigt angesehen werden, wenn der oben geforderte Zusammenhang zwischen dem aus dem Molekularvolumen und dem aus dem *Debye-Scherrer*-Diagramm erhaltenen c erfüllt ist.

Für einige der basischen Zinksalze wurde das c in angegebener Weise aus der Dichte¹⁾ und aus den Röntgenaufnahmen ermittelt. Im folgenden sollen die bei den einzelnen Salzen gewonnenen Ergebnisse und die daraus gezogenen Konsequenzen kurz besprochen werden.

2. Näheres über den Bau der basischen Zinksalze.

a) Das basische Zinkchlorid ($\text{ZnCl}_2, 4 \text{ Zn(OH)}_2$).

Für die Dichte dieses Salzes wurde 3,292 erhalten. Nach Formel (1) ergibt sich daraus bei einem Molekulargewicht von rund 534 $V_M = 269 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ und nach Formel (2) $c = 7,92 \text{ Å}$.

Wie erwähnt, ist die Annahme begründet, dass der innerste Ring der *Debye-Scherrer*-Diagramme einem Reflex niedriger Ordnung an (00.1) entspricht. Es lässt sich voraussehen, dass falls c einen grössern als den kleinstmöglichen Wert von Packungsart I hat, bei Verwendung von Kupfer- oder Eisenstrahlen die Ablenkung I. Ordnung so gering ist, dass der entsprechende Ring so nahe am Primärstrahl liegt, dass er nicht mehr vermessen werden kann. Der innerste Ring kann dann von einem Reflex II. oder sogar III. Ordnung dieser Fläche herrühren. Um dies festzustellen, nimmt man dafür zunächst den höchsten in Betracht kommenden Wert an (also III) und sieht nach, ob für die nächstfolgende höhere Ordnung ebenfalls ein Ring auf dem Diagramm vorkommt. Ist dies nicht der Fall, so prüft man das Gleiche mit der nächst niedrigen Ordnung.

Tabelle 1.

Berechnung von c aus dem Röntgendiagramm bei bas. Chlorid.

Nr. des Ringes	$\sin \vartheta_{(\text{Fe})}$	Indices	Intensität	c
1	0,123	00.2	st.	15,78 Å
2	0,183	00.3	s. sch.	15,90
4	0,246	00.4	sch.	15,78
6	0,306	$\left\{ \begin{array}{l} 00.5 \\ 22.2 \end{array} \right\}$	m.	15,85
				c im Mittel = 15,84 Å

In dieser Weise lässt sich der innerste Ring des Diagramms des basischen Chlorids als (00.1) II. Ordnung beziffern, der nächste als (00.1) III. Ordnung, und für sämtliche weiteren Ordnungen bis zur fünften finden sich entsprechende Ringe. In Tabelle 1 sind

¹⁾ Die Dichtebestimmungen wurden in freundlicher Weise von Herrn cand. chem. E. Ammann ausgeführt, der über grosse Erfahrung bei präzisen Dichtemessungen verfügt.

für diese Ringe die sin. der Ablenkungswinkel, sowie die daraus berechneten c angegeben. Der mittlere Wert ist genau doppelt so gross wie das aus der Dichte berechnete c , womit die Zuordnung der betreffenden Ringe zu Reflexionen an (00.1) als bestätigt betrachtet werden kann.

Mit Hilfe der Kenntnis von c gelingt eine vorläufige Bestimmung der Grösse der Elementarzelle. Nehmen wir für das a des basischen Chlorids den kleinstmöglichen Wert, nämlich wie früher begründet, zweimal den Wert des a des Zinkhydroxyds, also 6,28 Å, so wird das Achsenverhältnis c/a ungefähr 2,5. Unter dieser Annahme gelingt aber die Bezifferung des Films mit Hilfe der *Hull*'schen Kurven nicht befriedigend. Sie lässt sich durchführen, wenn a doppelt so gross, c/a also 1,25 angenommen wird. Unter diesen Annahmen gestatten allerdings die *Hull*'schen Kurven nur die Indizierung der ersten 6 Linien, so dass dem Befund noch einige Unsicherheit anhaftet. Als mit dem *Debye-Scherrer*-Diagramm in Übereinstimmung stehende Werte für die Grösse der Elementarzelle ergeben sich:

$$a = 12,56 \quad c = 15,84.$$

Diese Zelle enthält acht Molekeln ZnCl_2 , 4 $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Da der röntgenographisch bestimmte Wert von c doppelt so gross ist, wie der kleinst mögliche, so spricht dies dafür, dass Packungsart II vorliegt. Der Schluss ist zwar nicht eindeutig, der grössere Wert von c kann auch so zustande kommen, dass die Elementarzelle zwei Schichten der Packungsart I enthält. Die geringe Intensität von (00.3) (vgl. Tab. 1) spricht eher für diese zweite Annahme, doch kann die Frage röntgenographisch nur durch Aufnahme von Drehkrystalldiagrammen abgeklärt werden.

Da, wie unten gezeigt wird, beim basischen Bromid, Nitrat und Sulfat Packungsart I vorliegt, scheint auch für das Chlorid diese Struktur wahrscheinlicher. Es soll deshalb geprüft werden, ob sie aus räumlichen Gründen möglich ist.

Aus der Zunahme von c beim Übergang vom Hydroxyd zum basischen Chlorid lässt sich der für die Zink- und Chlorionen zur Verfügung stehende Raum berechnen. Leider ist beim α -Zinkhydroxyd c nicht genau anzugeben¹⁾. Aus einigen sehr schwachen Ringen des *Debye-Scherrer*-Diagramms wurde geschlossen, dass c/a ca. 1,6 sei. Ein Vergleich mit den isomorphen Hydroxyden mit ungefähr gleichen Gitterdimensionen lässt diesen Wert als etwas zu hoch erscheinen; als wahrscheinlicher ergibt sich 1,5. Unter dieser Annahme erhält man für das c des α -Zinkhydroxyds 4,7 Å. Zieht man diesen Wert vom c des basischen Chlorids ab, so bleiben für die Dicke der Zinkchloridschicht rund 3,2 Å. Der Durchmesser des Chlorions, das als das weitaus grössere bestimmend ist, wird von *Goldschmidt* und von

¹⁾ *Feitknecht*, Z. Kryst. [A] **84**, 173 (1932).

*Pauling*¹⁾ übereinstimmend zu 3,6 Å angegeben. Im vorliegenden Fall hat man zweifellos kein ideales Ionengitter, das Chlorion dürfte sich vielmehr in einem stark deformierten Zustand befinden und abgeplattet sein, ebenso dürften auch die Hydroxylionen eine Deformation erleiden. Es scheint so die Zwischenschicht genügend Platz für die Chlorionen zu bieten.

Da auf vier Molekeln der Hydroxydschicht nur eine Salzmolekel kommt, erweckt dies auf den ersten Blick den Eindruck, dass die Salzsicht nur sehr dünn besetzt sei. Es ist aber zu berücksichtigen, dass in letzterer sämtliche Atome in der gleichen Ebene liegen, während sie bei den Hydroxydschichten auf drei verteilt sind. Über die Anordnung der Zink- und Chlorionen in dieser Schicht lässt sich vorläufig nichts Sicheres aussagen, und so lassen sich auch die Abstände nicht genau bestimmen. Eine rohe Abschätzung kann vorgenommen werden, wenn berücksichtigt wird, dass das basische Chlorid hexagonal kristallisiert. In diesem Fall bilden bei der einfachsten Anordnung die Chlorionen ein Netz von Sechsecken, in deren Mitte sich die Zinkionen befinden. Bei dieser Verteilung erhält man für den Abstand zweier Chlorionen 3,62 Å, was also ziemlich genau dem Durchmesser eines Chlorions entspricht. Der Abstand Zn-Cl ist gleich gross. Bei der Kleinheit des Zinkions beansprucht dieses nicht den ganzen Raum, ein Teil davon steht also den deformierten, d. h. plattgedrückten Chlorionen zur Verfügung. Aus diesen Überlegungen folgt, dass die Dimensionen der Zink- und Chlorionen gerade dem in der Zwischenschicht verfügbaren Raum entsprechen und Packungsart I erweist sich aus räumlichen Gründen als zulässig.

b) Das basische Zinkbromid ($\text{ZnBr}_2, 4 \text{ Zn(OH)}_2$).

Die Dichte dieses Salzes ist 3,660, das Molekulargewicht rund 623. Daraus ergibt sich für $V_M = 283 \cdot 10^{-24}$ und nach Formel (2) $c = 8,25$ Å.

Zur röntgenographischen Bestimmung des c diene ein mit Kupferstrahlung aufgenommener Film. Wendet man die beim Chlorid erläuterte Methode an, so findet man, dass der innerste Ring einem Reflex I. Ordnung an (00.1) entspricht. In Tabelle 2 sind die Ablenkungswinkel und die sich daraus berechnenden Abstände für die auf dem Film beobachteten Reflexe verschiedener Ordnung zusammengestellt. Im Mittel ergibt sich $c = 8,25$ Å in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem aus der Dichte berechneten Wert.

Aus diesem Befund geht eindeutig hervor, dass Packungsart I vorliegt.

Der Abstand c ist beim Bromid um 0,33 Å grösser als beim Chlorid. Dies entspricht ziemlich genau dem Unterschiede der Durch-

¹⁾ V. M. Goldschmidt, B. 60, 1263 (1927).

messer der Brom- und Chlorionen, der nach *Goldschmidt* 0,30 Å beträgt. Die grössere Raumbeanspruchung des Bromions wird demnach so ausgeglichen, dass das Gitter in der Richtung der *c*-Achse aufgeweitet wird, und zwar gerade um den Betrag, den man nach den Dimensionen der Halogenionen zu erwarten hat.

Tabelle 2.

Berechnung von *c* aus dem Röntgendiagramm bei bas. Bromid.

Nr. des Ringes	$\sin \vartheta_{(\text{Cu})}$	Indices	Intensität	<i>c</i>
1	0,093	00.1	st.	8,28 Å
2	0,186	00.2	s. st.	8,28
7	0,280	00.3	st.	8,25
12	0,375	00.4	m.	8,22
17	0,449	00.5	sch.	8,22
				<i>c</i> im Mittel = 8,25 Å

c) Das basische Zinkjodid (ZnJ_2 , 4 $\text{Zn}(\text{OH})_2$).

Aus mikroskopischen und röntgenographischen Beobachtungen wurde seinerzeit geschlossen, dass das basische Jodid in zwei verschiedenen Modifikationen auftritt, einer hexagonalen und einer monoklinen oder triklinen. Inzwischen hat sich aus weiteren Versuchen, vor allem auch durch Verfeinerung der röntgenographischen Versuchstechnik ergeben, dass die Verhältnisse komplizierter sind, als ursprünglich angenommen wurde, und dass zwischen der instabilsten und der stabilsten Modifikation noch Zwischenstufen existieren. Hier soll vorläufig von diesen Einzelheiten abgesehen und die Frage nur soweit behandelt werden, als sie zum allgemeinen Problem der Konstitution der basischen Salze in Beziehung steht.

Die ausgeprägte Polymorphie ist darauf zurückzuführen, dass der in der Schichtebene für die Jodionen zur Verfügung stehende Raum zu eng ist und sich diese nur bei sehr starker Deformation in derselben Weise wie die Chlor- und Bromionen, also nach Packungsart I einlagern können. Nach den Berechnungen von S. 435 kann bei einfachster hexagonaler Anordnung der Halogenionen in den Schichten ihr gegenseitiger Abstand nur 3,62 Å betragen, während der Durchmesser der Jodionen 4,4 Å beträgt¹⁾. Das basische Jodid ist, in der Ausdrucksweise *Goldschmidt's*²⁾, das Endglied einer morphotropen Reihe.

Das in I erwähnte Präparat, das durch Umsetzen von Oxyd bei 150° erhalten und als hexagonal angesprochen worden war, kann mit ziemlicher Sicherheit als die nach Packungsart I gebaute Modifikation angesehen werden. Obschon das Produkt nach mikroc-

¹⁾ *Goldschmidt*, B. 60, 1270 (1927).

²⁾ ib. S. 1283.

skopischem Befund aus gut ausgebildeten Krystallblättchen, resp. Aggregationen von solchen besteht, gibt es auch ohne Zerkleinerung ein Röntgendiagramm mit wenig zum grossen Teil verbreiterten Ringen von geringer Intensität. Trotz des krystallinischen Aussehens liegt also eine unvollkommen ausgebildete Gitterstruktur vor.

Die „Hydroxydreflexe“ treten stark hervor. Die von Reflexion an der Basisfläche herrührenden Ringe lassen sich nicht so einwandfrei ermitteln, wie beim Chlorid und Bromid, weil der erste sich nicht aus der diffusen Schwärzung um den Durchstosspunkt des Primärstrahles hervorhebt, und weil infolge der unvollkommenen Ausbildung der Krystalle erfahrungsgemäss die höhern Ordnungen rasch an Intensität abnehmen und nicht mehr beobachtbar sind. Nimmt man den innersten beobachtbaren Ring als 00.2 an, so erhält man für c ca. 8,7 Å, also einen um ca. 0,45 Å grösseren Wert als beim Bromid, dies entspricht wieder ziemlich genau der Differenz der Ionendurchmesser.

Der gleichen Modifikation scheint auch das beim Verdünnen von konzentrierter oxydhaltiger Jodidlösung ausfallende basische Salz zu entsprechen. Es ist hochdispers und gibt ein Röntgendiagramm, auf dem neben den Hydroxydringen nur wenige breite verwaschene Zonen sind, ist also sehr unvollkommen krystallisiert. Die innerste dieser Zonen entspricht einem Gitterabstand von im Mittel 8,7 Å, scheint also von der Basisfläche herzurühren.

In Übereinstimmung mit der unvollständigen Ausbildung der Krystalle dieser Modifikation entspricht auch die Zusammensetzung nicht genau der Formel $\text{ZnJ}_2, 4 \text{ Zn(OH)}_2$, sondern die Produkte enthalten stets einen Überschuss an Hydroxyd.

Die stabile Modifikation gibt ein sehr linienreiches Diagramm, das unter den intensivsten Linien wieder die „Hydroxydreflexe“ hat (Fig. 1). Die Hydroxydschichten sind also auch hier unverändert erhalten geblieben. Die Lage der übrigen Ringe deutet aber auf eine kompliziertere Packungsart, als den oben diskutierten. Diese soll vorläufig nicht näher besprochen, sondern nur die Frage untersucht werden, wie unter Erhaltung der hexagonalen Struktur der Hydroxydschichten die niedrig symmetrische Gesamtstruktur des Krystalls zustande kommen kann.

Wie in Arbeit I gezeigt, kann unter gewissen Bildungsbedingungen die stabile Modifikation in langgestreckten vierseitigen Blättchen auftreten, deren Kanten Winkel von 135° und 45° miteinander einschliessen (vgl. Fig. 4). Nach dem optischen Verhalten sind sie dem monoklinen oder triklinen System zuzuordnen. Da die Hydroxydschichten offenbar in der Blättchenebene parallel gelagert sind, und gleichwertige Gitterpunkte senkrecht übereinander liegen, scheidet das triklone System aus, es kommt also nur das monokline in Frage. In der üblichen Bezeichnungsweise wird dann die Richtung senkrecht

zur Blättchenebene (also die c -Achse des Hydroxyds und des basischen Chlorids) zur b -Achse. Als a - und c -Achsen sind zwei Blättchenkanten zu wählen, sie schliessen den stumpfen Winkel $\beta = 135^\circ$ miteinander ein.

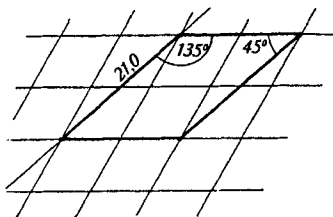


Fig. 4.

Zusammenhang des monoklinen Achsenkreuzes des stabilen basischen Jodids mit demjenigen der hexagonalen Hydroxydschichten.

Da im Gitter des basischen Jodids die hexagonale Symmetrie der Hydroxydschichten noch erhalten ist, muss die Herabminderung der Gesamtsymmetrie auf der besondern Art der Einlagerung des Jodids beruhen. Dabei bleiben aber die kristallographischen Richtungen der Hydroxydschichten ausgezeichnete Richtungen im neuen Gitter, und die neuen Achsen müssen eine rationale Beziehung dazu haben. Um diese ausfindig zu machen, wird am besten das neue monokline Achsenkreuz auf das hexagonale gelegt, so dass z. B. die eine monokline Achse (a) mit einer hexagonalen zusammenfällt, die zweite monokline (c) muss dann einer hexagonalen Richtung $hk.0$ entsprechen. In Fig. 4 ist dies geschehen und man sieht (die dick ausgezogenen Geraden umschliessen die Grundfläche einer Molekel), dass c identisch ist mit 21.0. Die monokline Struktur des basischen Jodids ist also durchaus mit der Unveränderlichkeit der Hydroxydschichten verträglich.

d) Das basische Zinknitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 4 \text{ Zn}(\text{OH})_2$).

Obschon das basische Nitrat monoklin krystallisiert, kann zur Berechnung der Höhe der Molekel diese wie beim Chlorid und Bromid als Prisma, dessen Grundfläche durch die Dimensionen des Vierecks von Fig. 2 gegeben ist, angenommen werden, da ja auch bei diesem die Hydroxydschichten im Gitter unverändert erhalten sind. Für die Dichte wurde 3,116 gefunden, das Molekulargewicht ist, mit Berücksichtigung der zwei Molekeln Krystallwasser rund 623; daraus ergibt sich für $V_M = 332 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ und nach Formel 2) $c = 9,77 \text{ Å}$.

Nach der beim Chlorid erläuterten Methode lässt sich der innerste Ring des *Debye-Scherrer*-Diagramms als ein Reflex I. Ordnung an der Schichtenfläche deuten. Wie Tabelle 3 zeigt, finden sich auch entsprechende Reflexe höherer Ordnung, und für den Abstand erhält man im Mittel 9,89 Å, in befriedigender Übereinstimmung mit dem aus der Dichte berechneten Wert.

Tabelle 3.

Berechnung von c aus dem Röntgendiagramm bei bas. Nitrat.

Nr. des Ringes	$\sin \theta_{(\text{Cu})}$	Indices	Intensität	c
1	0,078	00.1	s. st.	9,85 Å
2	0,156	00.2	st.	9,85
5	0,233	00.3	m.	9,90
10	0,309	00.4	sch.	9,95
c im Mittel = 9,89 Å				

Die Zelle enthält also auch hier nur eine Molekelschicht, es kommt demnach einzig Packungsart I in Frage. Aus obigem Wert und aus den Dimensionen des Zinkhydroxydgitters erhält man für die Dicke der Nitratschicht 5,2 Å; dies dürfte dem von den Nitrationen und den Krystallwassermolekeln beanspruchten Raum angemessen sein.

In I wurde aus der Form und dem optischen Verhalten der Krystalle das basische Nitrat als mono- oder triklin angesprochen. Aus den gleichen Gründen wie beim Jodid kommt nur das monokline System in Frage. Wie dort entspricht die Richtung senkrecht zur Blättchenebene der b -Achse (beim Chlorid und Bromid ist die entsprechende Richtung c -Achse).

Am häufigsten tritt das basische Nitrat in Tafeln von rhombischer Form auf; die Winkel betragen 97° und 83° (vgl. Fig. 5). Der stumpfe soll als monokliner Achsenwinkel β angenommen werden, die ihn einschliessenden Kanten entsprechen dann den Achsen a und c und zwar sei die längere als a bezeichnet.

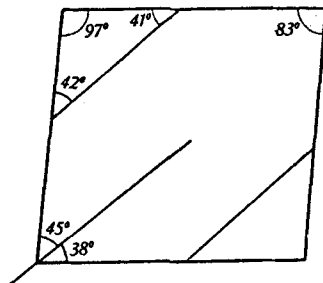


Fig. 5.

Formen der Krystallblättchen des basischen Nitrats.

Unter gewissen Bildungsbedingungen treten sechsseitige Blättchen auf, die so aus den ersten hervorgegangen gedacht werden können, dass durch zwei neu hinzutretende Flächen die stumpfen Ecken abgeschnitten werden. Sie schliessen mit den a/c -Achsen Winkel von 41° resp. 42° ein (vgl. Fig. 5).

In gleicher Weise wie bei der stabilen Modifikation des basischen Jodids kann der Zusammenhang des neuen Gitters mit dem hexagonalen Bau der Hydroxydschichten durch Auflegen des monoklinen Achsenkreuzes auf das hexagonale gefunden werden. Legt man die eine monokline Achse in eine niedrig indizierte hexagonale Richtung, so muss auch die zweite einer solchen mit rationalen Indices entsprechen. In Fig. 6 ist $a_{\text{mon.}}$ mit $a_{\text{hex.}}$ zur Deckung gebracht. Aus der Figur liest man ab, dass $c_{\text{mon.}}$ mit 52.0 des hexagonalen Systems zusammenfällt. Sie schneidet auf jeder fünften hexagonalen Gittergeraden einen identischen Punkt; der entsprechende Abstand ist der kleinstmögliche Wert von c der monoklinen Elementarzelle.

Um a der monoklinen Elementarzelle zu erhalten, können die zwei weitem bei den sechsseitigen Blättchen auftretenden Flächen benutzt werden. Machen wir die einfachste Annahme und geben diesen Flächen die Symbole 101 resp. $\bar{1}01$, so finden wir auf graphischem Wege (vgl. Fig. 6) für das Achsenverhältnis $a : c = 1 : 0,965$. Auf's hexagonale Hydroxydgitter bezogen entspricht diese Fläche der niedrig indizierten dichtbesetzten Gitterebene 21.0 (vgl. Fig. 6).

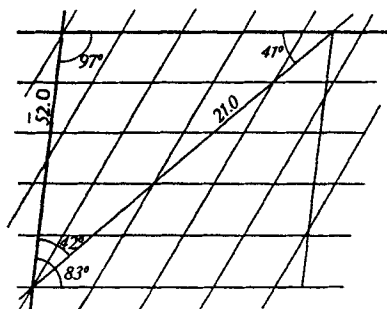


Fig. 6.

Zusammenhang des monoklinen Achsenkreuzes des basischen Nitrats mit demjenigen der hexagonalen Hydroxydschichten.

Aus diesem Achsenverhältnis und dem oben als kleinstmöglichem c angegebenen Wert erhält man (auf graphischem Weg, vgl. Fig. 6) für $a_{\text{mon.}} = 4,5 a_{\text{Hydr.}}$. Da aber $a_{\text{mon.}}$ ein ganzes Vielfaches von $a_{\text{Hydr.}}$ sein muss, so sind die obigen Werte zum mindesten zu verdoppeln. Unter dieser Annahme resultiert eine Zelle, die 90 Hydroxyd- und demnach 22,5 Molekeln von basischem Nitrat enthält, sie kann demnach nicht der Elementarzelle entsprechen. a und c sind nochmals zu verdoppeln; die so erhaltene Elementarzelle zählt 90 Molekeln basisches Nitrat und hat die Achsenabstände:

$$a = 56,4 \text{ \AA}, b = 9,9 \text{ \AA}, c = 54,6 \text{ \AA}.$$

Eine etwas kleinere Elementarzelle erhält man, wenn $a : c = 1 : 0,87$, d. h. wenn das dem kleinstmöglichen c entsprechende $a = 5$

statt wie oben = $4,5 a_{\text{Hydr.}}$ angenommen wird. Die oben als 101 gesetzte Fläche wird dann 10 0 9. Diese Zelle enthält 50 Molekeln basisches Salz und die Achsenabschnitte sind: $a = 31,4$ $b = 9,9$, $c = 27,3$. Bemerkenswert ist, dass bei dieser Zelle die Auslöschungsrichtung der längern Diagonale entspricht.

Die monoklinen Formen des basischen Nitrats lassen sich demnach bis in die Details aus der hexagonalen Struktur der unveränderten Hydroxydschichten ableiten. Die Eigensymmetrie der Nitratschicht weicht aber so stark von der der Hydroxydschicht ab, dass eine sehr grosse Elementarzelle resultiert.

e) Das basische Zinksulfat ($\text{ZnSO}_4, 3 \text{ Zn(OH)}_2$).

Die Dichte des basischen Sulfats mit 4 Molekeln Krystallwasser wurde zu 2,779 gefunden; bei einem Molekulargewicht von 530,6 wird $V_M = 316,5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. Zur Berechnung von c ist, da auf ein Sulfat 3 Hydroxyde kommen, Formel (3) anzuwenden, die Berechnung ergibt: $c = 12,38 \text{ Å}$.

Ähnlich wie beim basischen Jodid geben auf verschiedene Weise hergestellte basische Sulfate etwas abweichende Röntgendiagramme. Der Grund mag z. T. auf der verschiedenen Ausbildungsform der Krystalle¹⁾, z. T. auf verschiedenem Wassergehalt beruhen, nebstdem mögen aber auch bei gleichem Wassergehalt kleine Verschiedenheiten des Gitters dafür verantwortlich sein. Es soll hier von dieser Variabilität abgesehen werden und zur röntgenographischen Ermittlung von c ein durch Hydrolyse von Zinksulfatlösung mit Harnstoff hergestelltes, aus grossen dünnen Krystallblättchen bestehendes Produkt, das gleiche, an dem auch die Dichtebestimmung ausgeführt wurde, herangezogen werden.

Die innersten Ringe liegen ausserordentlich nahe am Durchstosspunkt des Primärstrahles, so dass die aus ihnen gewonnenen Abstände keine grosse Genauigkeit aufweisen. Deutet man den innersten Ring als Reflex an der Basisfläche, so findet sich ein entsprechender allerdings sehr schwacher Reflex II. Ordnung. Der mittlere Wert für $c = 12,4 \text{ Å}$ ist in guter Übereinstimmung mit dem aus der Dichte gewonnenen. Die Elementarzelle ist demnach nur eine Molekelschicht dick, und es liegt also Packungsart I vor. Die Aufweitung des Gitters ist rund $7,7 \text{ Å}$, es dürfte dies den Dimensionen der eingelagerten Molekeln angemessen sein.

Versucht man die weitem Linien des Röntgendiagramms zu beziffern, so gelingt es nur, wenn eine grosse Elementarzelle mit mindestens 16 Molekeln $\text{ZnSO}_4, 3 \text{ Zn(OH)}_2$ angenommen wird; das a dieser Zelle misst $21,8 \text{ Å}$.

¹⁾ Vgl. Böhm und Ganter, Z. Kryst. **69**, 17 (1928).

f) Basisches Zinkcarbonat ($2 \text{ ZnCO}_3, 3 \text{ Zn(OH)}_2$).

Als weiteres basisches Zinksalz wurde ein technisches Zinkcarbonat von der Zusammensetzung $2 \text{ ZnCO}_3, 3 \text{ Zn(OH)}_2$, also dem Hydrozinkit entsprechend, zur röntgenographischen Untersuchung herangezogen. Auch diese Verbindung, bei der das Verhältnis von Salz zu Hydroxyd ein ganz anderes ist, gibt ein Diagramm, bei dem die „Hydroxydreflexe“ die intensivsten sind (Fig. 1). Es muss demnach einen analogen Bau haben wie die übrigen basischen Zinksalze. Beim Vorliegen von Packungsart I würden in der Carbonatschicht 2 Molekeln auf 3 in der Hydroxydschicht kommen; dies bedingt einen grossen Schichtenabstand, so dass der entsprechende Reflex I. Ordnung zu nahe am Durchstosspunkt des Primärstrahles liegt, um beobachtet werden zu können. Deutet man den innersten Ring als einen Reflex II. Ordnung an den Schichtenebenen, so berechnet sich daraus der Abstand zu 13,9 Å.

Es sind demnach alle bis dahin röntgenographisch untersuchten basischen Zinksalze auch bei sehr wechselndem Verhältnis von Salz zu Hydroxyd, nach dem eingangs postulierten Prinzip gebaut.

3. *Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften der basischen Zinksalze.*

Im folgenden soll kurz auf einige Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften der basischen Salze hingewiesen werden. In vielen Punkten bedürfen diese Fragen noch weiterer Klärung und es ist beabsichtigt, bei späterer Gelegenheit im einzelnen ausführlicher darauf einzugehen.

1. Es ist schon verschiedentlich darauf hingewiesen worden, dass die besprochenen basischen Zinksalze einen blättrigen Habitus aufweisen. Diese Ausbildungsform ist charakteristisch für Schichtengitter. Näher auf die Einzelheiten der beobachteten Formen und Aggregationen und ihre genetischen Zusammenhänge einzugehen muss einer besonders Mitteilung vorbehalten bleiben.

2. In I wurde aus der kontinuierlichen Wasserabgabe und aus dem optischen Verhalten, das die Krystalle dabei zeigen, geschlossen, dass das Krystallwasser in den basischen Zinksalzen zeolithartig gebunden ist; dies wird auch durch die Röntgendiagramme bestätigt. Eine derartige Wasserbindung findet man bei Gittern, denen ein Gerüst zu Grunde liegt, das in bestimmten Richtungen Verschiebungen erleiden kann, ohne zusammenzubrechen. Bei den basischen Zinksalzen ist das Wasser offenbar in den Zwischenschichten eingelagert. Beim Entwässern bleiben die Dimensionen der Hydroxydschichten erhalten, es wird nur ihr Abstand geringer. Nebstdem können sich auch die Salzionen verschieben und eine Veränderung der

Lage und Intensität gewisser Röntgenlinien bedingen, wie dies z. B. beim Sulfat der Fall ist.

3. Für die Zusammensetzung der meisten basischen Salze werden eine ganze Reihe von Formeln angegeben, z. B. für das basische Zinkchlorid allein deren dreizehn¹⁾. Es darf als gesichert gelten, dass im Gleichgewicht für jedes Salz nur ein bis zwei stöchiometrisch einfach zusammengesetzte Verbindungen beständig sind. Abweichende Ergebnisse bei Untersuchungen, die sich auf Gleichgewichte beziehen, sind auf mangelnde Versuchstechnik zurückzuführen²⁾. Bei den präparativen Arbeiten ist ein Teil der widersprechenden Resultate durch ungeeignete Isoliermethoden verursacht, vor allem wurde vielfach nicht auf die grosse Zersetzlichkeit geachtet. Aber auch wenn von diesen Arbeiten abgesehen wird, bleibt eine Reihe von Befunden, die dartun, dass sich unter Umständen, auch bei Innehaltung wohldefinierter Bedingungen, Produkte bilden, bei denen das Verhältnis von Hydroxyd zu Salz kein einfach stöchiometrisches ist. In I wurden speziell beim Chlorid derartige Salze beschrieben, und zwar sowohl solche, deren Chloridgehalt zwischen dem der beiden basischen Chloride liegt³⁾, wie solche, die mehr wie vier Molekeln Hydroxyd enthalten.

Diese Stoffe sind bis dahin entweder als triviale Gemische von Hydroxyd mit basischem Salz definierter Zusammensetzung, oder als „feste Lösungen“ aufgefasst worden. Der enge Zusammenhang zwischen der Struktur der basischen Salze und der des Hydroxyds spricht stark dafür, dass es sich nicht um gewöhnliche physikalische Gemische handelt. Es lassen sich zwei Arten denken, wie das überschüssige Hydroxyd in das Gitter des basischen Salzes eingebaut ist:

a) Die Salzionen der Zwischenschichten sind teilweise durch Hydroxylionen ersetzt. Eine derartige Mischkrystallbildung ist offenbar nur dort möglich, wo Salz- und Hydroxylionen ungefähr die gleichen Dimensionen haben, wie z. B. beim Chlorid.

b) Die Krystalle sind unterteilt in kleine Bezirke vom Bau des basischen Salzes und damit sind verwachsen und gleich orientiert Bereiche von reinem Hydroxyd. In diesen Gebilden bleiben die Gitterabstände in den Schichtenebenen konstant, nicht dagegen in der Richtung senkrecht dazu, es resultieren so unvollkommen ausgebildete Krystalle.

Soweit aus den wenigen Röntgendiagrammen, die von basischen Zinksalzen wechselnder Zusammensetzung vorliegen, Schlüsse zulässig sind, können beide Arten auftreten.

¹⁾ Vgl. *Gmelin*, 8. Aufl., System-Nummer 32, S. 175.

²⁾ Vgl. z. B. *Holland*, Soc. 1930, 643.

³⁾ Dass *Hayek*, Z. anorg. Ch. 207, 41 (1932), diese basischen Salze wechselnder Zusammensetzung nicht erhielt, ist darauf zurückzuführen, dass er seine Untersuchungen auf die Gleichgewichte beschränkte, während es sich bei obigen Produkten um instabile Zwischenstufen handelt.

Die *Debye-Scherrer*-Diagramme hydroxyreicher Chloride zeigen gegenüber dem des normalen basischen Salzes beträchtliche und charakteristische Unterschiede, die darin bestehen, dass die Intensitätsverhältnisse mehrerer Ringe verschoben sind, vor allem sind die Hydroxydreflexe intensiver, und nebstdem treten einige neue Ringe auf. Es muss hier eine Veränderung des Gitters nach der ersten Art stattgefunden haben.

Die Diagramme von hydroxyreichem Jodid dagegen zeigen fast nur noch die „Hydroxydringe“. Es muss also hier ein Krystallgebäude vorliegen, bei dem nur die Abstände in den Schichtenebenen konstant sind, also so wie es unter b) charakterisiert wurde. Dies würde einem Zustand besonderer Art entsprechen, der zwischen dem amorphen und krystallisierten steht, und bei dem die Bausteine nur in bestimmten Richtungen feste Gitterabstände haben.

Eine analoge Struktur ist für das α -Zinkhydroxyd vorgeschlagen worden¹⁾. Es wurde damals erwähnt, aber als für die Struktur unwesentlich erachtet, dass das α -Hydroxyd nie ganz rein erhalten werden konnte. Nach dem vorhergehenden ist es wahrscheinlich, dass der undefinierte Wert des Schichtebenenabstandes c durch den Salzgehalt verursacht ist, und dass in Wirklichkeit im α -Hydroxyd eine derartige feste Lösung vorliegt, bei der allerdings die Hydroxydmenge sehr stark überwiegt. Es scheint der geringe Gehalt an basischem Salz die Hydroxydblöcke zusammenzukitten, und dadurch das Auftreten dieser sonst äusserst instabilen Modifikation zu ermöglichen. Die Verunreinigungen werden so zu einem wesentlichen Bestandteil dieser Substanz, da sie allein ihre Existenzfähigkeit bedingen, und falls sie fehlen oder entfernt werden, andere stabilere Gitteranordnungen angestrebt werden.

4. Es ist eingangs darauf hingewiesen worden, dass seinerzeit auf Grund des chemischen Verhaltens den basischen Salzen ein Schichtengitter zugeschrieben wurde, wie es sich nun auf Grund der Röntgendiagramme bestätigt hat. Bei vielen Umsetzungen in wässriger Lösung beginnt der chemische Angriff nur an den Blättchenkanten und schreitet von hier aus nach dem Innern fort, während senkrecht zur Blättchenebene fast keine Reaktion stattfindet; es werden also die Salzionen aus der Zwischenschicht herausgelaugt, oder durch andere ersetzt, während die Hydroxydschichten unverehrt ins neue Gitter eingebaut werden.

Als besonders charakteristische Reaktionen wurde die Auslaugung von basischem Jodid durch Wasser und die Umsetzung des basischen Nitrats mit Zinkchlorid erwähnt. Diese Reaktionen können fast beliebig vermehrt werden. So setzt sich basisches Zinknitrat mit

¹⁾ Feitknecht, Z. Kryst. [A] 84, 173 (1932).

einer ganzen Reihe von Chloriden zweiwertiger Metalle um, und basisches Zinkjodid reagiert mit den Nitraten und Sulfaten der gleichen Metalle; dabei entstehen vollkommene Pseudomorphosen. Es soll weiter unten über die Struktur und die chemische Natur der dabei entstehenden Substanzen noch einiges mitgeteilt werden.

4. *Nachweis analoger Strukturen bei basischen Salzen anderer zweiwertiger Metalle.*

Da alle untersuchten basischen Salze des Zinks nach dem vorgeschlagenen Prinzip gebaut sind, ist es naheliegend, nachzusehen, ob dies auch bei basischen Salzen anderer zweiwertiger Metalle, vor allem bei denjenigen, deren Hydroxyde wie α -Zinkhydroxyd im C 6-Typ krystallisieren, der Fall ist. In Betracht kommen hauptsächlich die basischen Salze von Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan und Magnesium, die anscheinend unter Gleichgewichtsbedingungen vorwiegend die Zusammensetzung $\text{MeX}_2 \cdot 3 \text{ Me(OH)}_2$ aufweisen und ferner diejenigen von Cadmium, bei denen das Verhältnis von Salz zu Hydroxyd vorwiegend 1:1 ist.

Der Nachweis, dass ein Schichtengitter mit unveränderten Hydroxydschichten vorliegt, kann wieder so erbracht werden, dass auf den *Debye-Scherrer*-Diagrammen der basischen Salze die „Hydroxydringe“, d. h. die Reflexe, die von den Prismenflächen des Hydroxyds herrühren, auftreten. Da die Gitterdimensionen der Hydroxyde bekannt sind, lässt sich die Lage der Hydroxydringe zum voraus berechnen. Von den leicht zugänglichen Hydroxyden wurden zudem Röntgendiagramme aufgenommen, mit Hilfe der *Hull*'schen Kurven beziffert und die Lage der von den Prismenflächen herrührenden Ringe ermittelt; so wurde ein direkter Vergleich mit den Diagrammen der basischen Salze ermöglicht.

Es wurden zur Orientierung eine ganze Reihe basischer Salze dieser Metalle hergestellt und Röntgendiagramme davon aufgenommen, ohne vorläufig ihre Zusammensetzung zu ermitteln. Je nach Umständen kamen verschiedene Darstellungsmethoden in Anwendung. Zunächst wurde die bei der Darstellung der basischen Zinksalze in ausgedehntem Masse benutzte Umsetzung von Oxyd resp. Hydroxyd mit Salzlösungen herangezogen. In den Fällen, wo die Hydroxyde leicht Sauerstoff aufnehmen, erwies es sich vorteilhafter, die basischen Salze durch langsame Hydrolyse einer Salzlösung mit Harnstoff darzustellen¹⁾. Diese Methode versagte ebenfalls öfters, weil sich die aus dem Harnstoff entstehende Kohlensäure zu basischem Carbonat umsetzte. An Stelle des Harnstoffs konnte Magnesiumhydroxyd als Mittel zur langsamen Hydrolyse mit Vorteil angewendet werden. Schliesslich wurden auch basische Salze herangezogen, die durch

¹⁾ Vgl. *Kohlschütter und Labanukrom*, Koll. Beihefte **29**, 80 (1929).

Fällen von Salzlösung mit ungenügenden Mengen Natronlauge erhalten worden waren.

Um mit wenig Aufwand ein Bild von der Verbreitung des Schichtenbaues, gewissermassen einen Querschnitt durch das ganze Gebiet der in Betracht kommenden basischen Salze zu geben, seien die Röntgendiagramme einerseits einer Reihe basischer Kobaltsalze, andererseits der basischen Sulfate der oben erwähnten Metalle mitgeteilt. Die theoretisch berechneten Abstände für die Reflexe an den Prismenflächen des Hydroxyds ($h0.0$ und $hk.0$) sind unter den betreffenden Linien vermerkt. Da die basischen Salze eine grössere Elementarzelle besitzen, 10.0 des Hydroxyds demnach einem $h0.0$ resp. $hk.0$ beim basischen Salz entspricht, wobei h grösser als eins, so können bei der auf den mitgeteilten Diagrammen gewählten Bezeichnungsweise die h auch gebrochene Zahlen sein.

a) Die Röntgendiagramme einiger basischer Kobaltsalze sind in Fig. 7 zusammengestellt. Die vier ersten lassen den Zusammenhang mit der Struktur des Hydroxyds ohne weiteres erkennen. Beim basischen Nitrat treten überhaupt nur die drei Reflexe auf, die den Flächen 10.0 , 11.0 und 20.0 des Hydroxyds entsprechen. Diese Substanz hat also ein unvollkommenes Gitter von der Art des α -Zinkhydroxyds und der basischen Zinkjodide wechselnder Zusammensetzung.

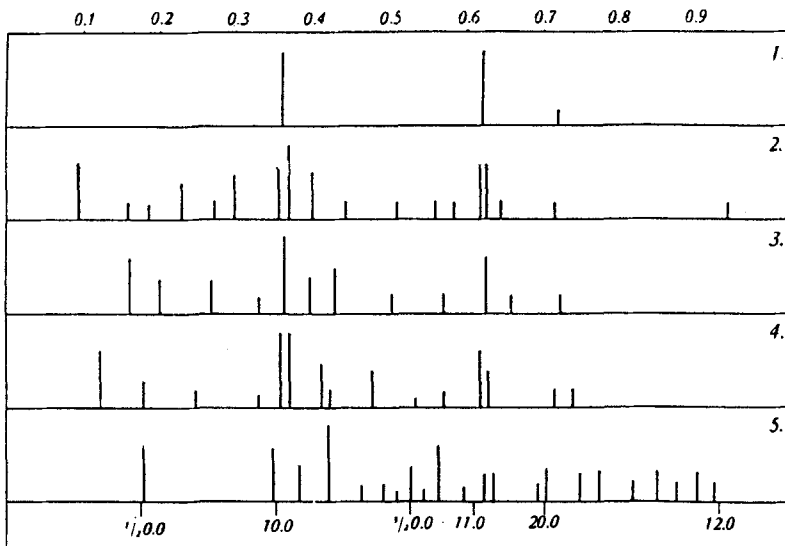


Fig. 7.

Basische Kobaltsalze. 1. Bas. Kobaltnitrat, 2. Bas. Kobaltsulfat,
3. Bas. Kobaltcarbonat, 4. Bas. Kobaltchlorid durch Fällung,
5. Bas. Kobaltchlorid durch langsame Hydrolyse.

Das Diagramm des basischen Sulfats zeigt weitgehende Ähnlichkeit mit dem des basischen Zinksulfats. Beim basischen Carbonat sind die Ablenkungswinkel der Hydroxydringe etwas grösser als bei den übrigen basischen Kobaltsalzen, was auf eine geringe Kontraktion der Hydroxydschichten hindeutet.

Vom basischen Chlorid sind zwei verschiedene Diagramme wiedergegeben. Das eine stammt von einem grünen Präparat, das durch Fällen von Chloridlösung mit einer ungenügenden Menge Natronlauge erhalten wurde. Da es sich um ein hochdisperses unvollkommen krystallisiertes Produkt handelt, sind die Ringe verbreitert. Berücksichtigt man, dass aus diesem Grunde nur die intensivsten Ringe hervortreten, so ergibt sich sehr gute Übereinstimmung mit dem Diagramm des basischen Zinkchlorids.

Basische Chloride, die durch Umsetzen von Hydroxyd mit Kobaltchloridlösung im Schmelzrohr bei 250°, oder durch langsame Hydrolyse von Chloridlösung mit Harnstoff erhalten wurden, gaben beide ein Diagramm, das sich vom ersten wesentlich unterscheidet, und das keine so eindeutige Beziehung zum Hydroxyddiagramm aufweist. Es ist zwar auch eine Folge von Ringen, die sich als 10.0, 11.0 und 20.0 beziffern lassen, vorhanden, doch zeichnen sie sich nicht durch besondere Intensität aus und entsprechen einem erheblich kleinern Ablenkungswinkel als die „Hydroxydringe“ der übrigen basischen Kobaltsalze. Möglicherweise liegt hier ein nach anderm Prinzip gebautes Gitter vor.

Der Gitterabstand a der Kobalhydroxydschichten berechnet sich aus den Diagrammen des basischen Sulfats und des gefällten basischen Chlorids zu 3,13 Å, aus dem des basischen Carbonats zu 3,09 Å. An einem Kobalhydroxyddiagramm wurde er zu 3,17 Å bestimmt, während *Natta* und *Reina*¹⁾ dafür $3,19 \pm 3$ Å angeben. Ob diese geringe Differenz zwischen dem a der basischen Salze und dem des Hydroxyds reell ist und auf einer kleinen Kontraktion der Hydroxydschichten bei der Bildung der basischen Salze zurückzuführen ist, soll vorläufig dahingestellt bleiben.

b) Die Röntgendiagramme der basischen Sulfate.

Die Diagramme des basischen Zink- und Kobaltsulfats sind früher besprochen worden (Fig. 1 und 7). In Fig. 8 sind die Diagramme der basischen Sulfate der übrigen Metalle, deren Hydroxyde im C 6-Typ krystallisieren, wiedergegeben.

Das basische Nickelsulfat gibt ein Diagramm, das fast nur „Hydroxydringe“ enthält. Zwei weitere sehr intensive Reflexe sind nach der gewählten Bezeichnungsweise mit $\frac{1}{6}\frac{1}{6} \cdot 0$ und $\frac{1}{3}\frac{1}{3} \cdot 0$ zu beziffern. Nimmt man wie beim basischen Zinksulfat eine Elemen-

¹⁾ Atti r. accad. Lincei [6] 4, 48 (1926).

tarzelle an, bei der der Hydroxydreflex 10.0 zu 11.0 (4) wird, so erhalten diese zwei Ringe die Indices 10.0 und 10.0 (2). Aus dem Fehlen fast aller übrigen Reflexe ist auf ein unvollkommenes Gitter zu schliessen. Auch die übrigen basischen Nickelsalze zeigen ein sehr geringes Krystallisationsvermögen.

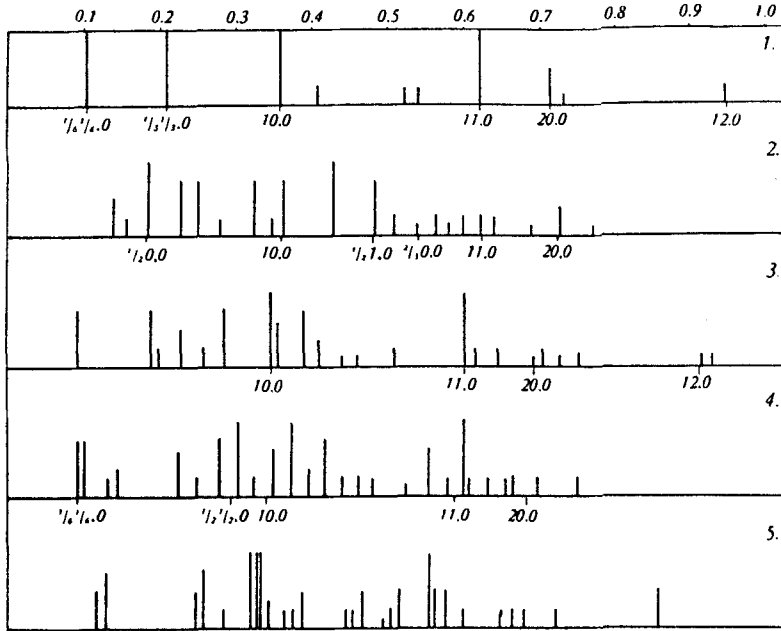


Fig. 8.

Basische Sulfate. 1. Bas. Nickelsulfat, 2. Bas. Magnesiumsulfat, 3. Bas. Eisen(II)sulfat, 4. Bas. Mangan(II)sulfat, 5. Bas. Cadmiumsulfat, instab.

Für den Abstand a der Elementarzelle des Hydroxyds findet man aus dem Ablenkungswinkel obiger Reflexe 3,11 Å, während Natta¹⁾ dafür den Wert 3,07 Å angibt. An einem selber hergestellten Diagramm von Nickelhydroxyd wurde er ebenfalls zu 3,11 Å berechnet.

Basisches Eisen(II)sulfat wurde als mikrokristallines Pulver von dunkelgrüner Farbe durch Hydrolyse der Sulfatlösung mit Magnesiumoxyd erhalten. Sein Röntgendiagramm zeigt in der Linienverteilung Ähnlichkeit mit denjenigen der basischen Sulfate des Kobalts und des Zinks, es dürfte demnach Packungsart I vorliegen. Aus den „Hydroxydringen“ erhält man für a des Eisen(II)hydroxyds 3,23 Å in guter Übereinstimmung mit dem von Natta und Casazza²⁾ gefundenen Wert von 3,24 Å.

¹⁾ Natta, Atti r. accad. Lincei [6] 2, 495 (1925).

²⁾ Natta und Casazza, Atti r. accad. Lincei [6] 5, 803 (1927).

Basisches Mangan(II)sulfat wurde in ähnlicher Weise erhalten wie das basische Eisen(II)sulfat; es bildete schwach bräunlich gefärbte hexagonale Blättchen. Das Röntgendiagramm zeigt eine grössere Anzahl intensiver Ringe, und so treten die Hydroxydreflexe nicht so deutlich hervor, wie auf den bis dahin besprochenen Diagrammen. Sieht man von der Intensität ab und berücksichtigt nur die Lage der Ringe, so ergibt sich auch hier eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Diagramm des basischen Kobaltsulfats. Für das a des Mangan(II)hydroxyds ergibt sich 3,23 Å, während es nach *Aminoff*¹⁾ 3,34 Å beträgt, und bei einem selber hergestellten Diagramm von gefällttem Mangan(II)hydroxyd 3,29 Å gefunden wurde. Basisches Mangan(II)sulfat, das beim Fällern von Mangan(II)sulfatlösung mit einer ungenügenden Menge Natronlauge erhalten wird, ergibt genau das gleiche Diagramm wie das oben erwähnte krystallisierte Salz. Es scheint bei der Bildung des basischen Sulfats eine geringe Kontraktion der Hydroxydschichten stattzufinden.

Auch beim basischen Magnesiumsulfat lässt das Röntgendiagramm nicht so ohne weiteres auf Schichtenstruktur schliessen, weil die Hydroxydringe ebenfalls nicht besonders stark hervortreten. Aber auch hier zeigt die Berechnung, dass sie vorhanden sind und dass einige weitere intensive Ringe als Reflexe an Prismenflächen gedeutet werden können. Für a ergibt sich 3,10 Å in sehr guter Übereinstimmung mit *Levi* und *Ferrari*²⁾, die dafür den gleichen Wert angeben.

Beim Umsetzen von Cadmiumhydroxyd in Cadmiumsulfatlösung werden zwei verschiedene Formen von basischem Sulfat erhalten, zuerst bilden sich sechseckige Blättchen, die sich sehr rasch weiter in Sphärolithe umwandeln. Beide Modifikationen geben ein charakteristisches Röntgendiagramm, auf dem die „Hydroxydringe“ deutlich hervortreten, besonders intensiv sind sie bei der instabilen Modifikation. Für a wurde aus dem Diagramm der instabilen Modifikation 3,47 Å erhalten in guter Übereinstimmung mit dem von *Natta*³⁾ gefundenen Wert von 3,47 Å.

5. Gemischt basische Salze.

Die engen strukturellen Beziehungen, die zwischen den besprochenen basischen Salzen bestehen, lassen eine gegenseitige isomorphe Vertretbarkeit, die Existenzmöglichkeit gemischt basischer Salze vermuten. Bei den Hydroxyden der entsprechenden Metalle haben *Natta* und *Passerini*⁴⁾ Mischkrystallbildung in mehreren Fällen nachgewiesen.

¹⁾ *Aminoff*, Geol. Förr. Stockholm Förr. 41, 407 (1919); vgl. auch *Ewald* und *Hermann*, Strukturbericht 1913—1928.

²⁾ *Atti r. accad. Lincei* [5] 33, 397 (1921).

³⁾ *Atti r. accad. Lincei* [6] 2, 495 (1925).

⁴⁾ *G.* 18, 597 (1928).

Es sind zweierlei Arten von gemischt basischen Salzen zu erwarten: 1. Das Hydroxydgerüst besteht vollständig aus Schichten mit gleichem Metallion, in den Salzsichten ist dieses ganz oder teilweise durch ein anderes ersetzt. 2. Auch die Hydroxydschichten bestehen aus einer Mischung verschiedener Metallionen.

1. Gemischt basische Salze der ersten Art können bei den in Abschnitt 3 beschriebenen topochemischen Umsetzungen entstehen. Es wurde dort erwähnt, dass basisches Zinknitrat und Zinkjodid mit Kobalt- oder Nickelsalzlösungen reagieren, wobei das Zinksalz aus der Zwischenschicht heraustritt und durch Kobalt- resp. Nickelsalz ersetzt wird. Die so erhaltenen Produkte sind noch nicht analytisch untersucht, doch spricht der ganze Bildungsvorgang dafür, dass die Zinkhydroxydschichten intakt bleiben, dass in diesen Salzen also höchstens ein Kobalt- resp. Nickelatom auf vier Zinkatome vorhanden sein kann. Die Röntgendiagramme bestätigen, dass die Struktur der so erhaltenen gemischt basischen Salze ganz oder weitgehend gleich der des entsprechenden reinen Zinksalzes ist.

Die Umsetzungsprodukte von basischem Zinknitrat mit Kobalt- oder Nickelchlorid sind blass bläuliche resp. grünliche Pseudomorphosen nach dem Ausgangsmaterial, in denen der neue Stoff in relativ grossen vollkommen orientierten Krystallblättchen dicht aggregiert ist. Die Röntgendiagramme sind vollkommen identisch mit dem des basischen Zinkchlorids, eine Wiedergabe erübrigt sich deshalb. Das Zinkchlorid in den Zwischenschichten kann demnach unter vollkommener Erhaltung der Struktur durch Kobalt- resp. Nickelchlorid ersetzt werden.

Basisches Zinknitrat setzt sich in den Lösungen des Sulfats und Nitrats von Kobalt oder Nickel nicht um, wohl aber das basische Zinkjodid.

Die Umsetzungsprodukte in den Nitratlösungen sind blassbläulich resp. grünlich und zeigen vollkommen die äussere Form des Ausgangsmaterials. Die sechsseitigen Blättchen sind in einzelne auslöschende Sektoren unterteilt, es liegen also orientierte Aggregate grösserer monokliner Kryställchen vor. Die Röntgendiagramme sind unter sich und mit dem des basischen Zinknitrats sehr ähnlich (vgl. Fig. 9). Der Ersatz des Zinknitrats durch die Nitate von Kobalt oder Nickel erfolgt auch hier ohne wesentliche Änderung der Struktur.

Bei der Reaktion von basischem Zinkjodid mit den Sulfatlösungen von Kobalt und Nickel entstehen schwach rosa resp. grünlich gefärbte Produkte, die wieder vollkommen pseudomorph nach dem Ausgangsmaterial sind. Die Röntgendiagramme der zwei sind unter sich sehr ähnlich, zeigen aber beträchtliche Unterschiede

gegenüber dem in Fig. 1 wiedergegebenen Diagramm des basischen Zinksulfats (Fig. 9). Dies steht zweifellos im Zusammenhang mit der schon erwähnten Variabilität des Gitters der basischen Sulfate.

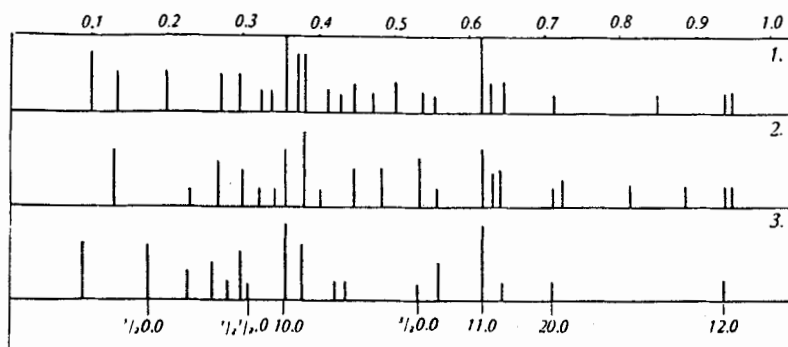


Fig. 9.

Gemischt basische Salze. 1. Bas. Zink-Nickel-Nitrat, 2. Bas. Zink-Kobalt-Sulfat aus bas. Zinkjodid, 3. Bas. Zink-Kobalt-Sulfat durch Hydrolyse mit Harnstoff.

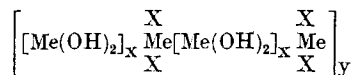
2. Die schon erwähnten isomorphen Mischungen von Zink- und Kobalt- resp. Nickelhydroxyd erhielten *Natta* und *Passerini* durch Fällen von Salzlösungen, die beide Ionen enthielten. Es ist deshalb zu vermuten, dass bei der langsamen und unvollkommenen Hydrolyse solcher Lösungen mit Harnstoff gemischt basische Salze entstehen, bei denen auch in den Schichten die Zinkionen durch Kobalt- resp. Nickelionen ersetzt sind.

Zur Orientierung wurden Lösungen, die Zink- und Kobalt- resp. Nickelsulfat in äquimolekularen Mengen enthielten mit Harnstoff erwärmt. Es schieden sich dabei blass rosa resp. grünlich gefärbte hexagonale Blättchen aus, die beide Metallionen enthielten. Die Röntgendiagramme sind unter sich und mit denen des Zink- und Kobaltsulfats ähnlich (Fig. 9). Es dürfte sich bei diesen Stoffen um gemischt basische Salze der zweiten Art handeln.

6. Komplexchemische Auffassung der basischen Salze und röntgenographisch ermittelte Konstitution.

Die orientierende Übersicht über eine grössere Anzahl von einfachen und gemischt basischen Salzen zeigt, dass diese in der überwiegenden Zahl den diskutierten Schichtenbau aufweisen. In einem derartigen Krystallgebäude lassen sich keine Gruppen oder Ionen von der Konstitution $[\text{Me}(\text{Me}(\text{OH})_2)_x]^{+}$ abgrenzen, wie dies der schematischen Übertragung der Erfahrungen an Hydraten und Ammoniakaten entsprechen würde; die Auffassung der basischen Salze als „Hexolsalze“ muss demnach fallen gelassen werden.

Es bleibt dann die Frage zu prüfen, ob sich die vorgeschlagene Struktur in anderer Weise im Sinne der Komplexchemie deuten lässt. Da besteht allerdings die Möglichkeit, die basischen Salze als mehrkernige Komplexverbindungen aufzufassen und sie beispielsweise zu formulieren:



Aber gerade diese Formulierung lässt erkennen, dass gegenüber den mehrkernigen Komplexverbindungen im Sinne *Werner's* ein wesentlicher Unterschied besteht. Bei den basischen Salzen können keine Molekeln mit 2, 3 oder mehr Kernen abgegrenzt werden, die Zahl der Kerne ist vielmehr unbestimmt, d. h. sie ist gegeben durch die im ganzen Krystall, resp. einem Gitterblock vorhandenen Schichteneinheiten.

Damit ist ein Punkt berührt, auf den schon verschiedentlich hingewiesen wurde, nämlich dass die basischen Salze als solche nur im festen Zustand existieren¹⁾. Der Begriff der Molekel, der sich aus der kinetischen Theorie der Materie ableitet, und der auch den *Werner'schen* Anschauungen zu Grunde liegt, verliert für die vorliegenden Verbindungen seinen Wert: es lassen sich keine Gruppen bezeichnen, die als Molekeln oder komplexe Ionen gelten könnten. Das Wesentliche ist nicht die Bindung zwischen zentralem Metallion und Hydroxyd, wie dies nach der komplexchemischen Auffassung sein müsste, sondern es sind die unveränderten Hydroxydschichten, die das Gerüst für den Krystall und damit die Verbindung abgeben.

Die Vorzüge, die diese Auffassung für die Deutung der chemischen Eigentümlichkeiten der basischen Salze bietet, sind bereits in Abschnitt 3 erwähnt worden. Es sei nur nochmals hervorgehoben, dass die sehr häufig beobachtete wechselnde Zusammensetzung, das Versagen des Gesetzes der konstanten Proportionen, eine direkte Folge dieser Struktur ist und nicht mehr als eine unliebsame Erscheinung, sondern als eine wesentliche und charakteristische Eigenschaft dieser Substanzen aufgefasst werden muss.

Die Grundvorstellung, dass das Wesen der besprochenen Struktur darin besteht, dass ein Teil der Bausteine das Gerüst abgibt, in das die übrigen unter entsprechender Anpassung eingebettet sind, wird sich zweifellos auch auf die basischen Salze übertragen lassen, die bis jetzt nicht in das einfache Schema eingefügt werden

¹⁾ Dies gilt für die hier behandelten basischen Salze zweiwertiger Metalle. Beim Aluminium haben *Treadwell* und *Zürcher*, *Helv.* **15**, 980, (1932), sowie *Jander* und *Winkel*, *Z. anorg. Ch.* **200**, 257 (1931), die Existenz basischer Salze in Lösung nachgewiesen.

konnten, wie die z. B. erwähnte zweite Modifikation des Kobaltchlorids, wie die früher beschriebenen basischen Magnesiumchloride und wie die basischen Kupfersalze. Damit ergibt sich eine enge Analogie der basischen Salze mit andern Stoffen, die als solche ebenfalls nur im festen Zustand existieren, wie den Silikaten, bei denen, wie die Strukturuntersuchungen ergeben haben, die Kieselsäure das Gerüst bildet, und den organischen hochpolymeren Verbindungen.

Zusammenfassung.

1. Auf Grund von *Debye-Scherrer*-Diagrammen wird nachgewiesen, dass die folgenden basischen Zinksalze, nämlich das Chlorid, das Bromid, das Jodid, das Nitrat, das Sulfat und das Carbonat in der Weise gebaut sind, dass abwechselnd Schichten von Hydroxyd von der gleichen Konfiguration und mit gleichem Abstand der Zinkionen wie im α -Zinkhydroxyd und Schichten des betreffenden Salzes ineinander geschachtelt sind. Die im einzelnen aus röntgenographischen Daten berechneten Gitterdimensionen stimmen gut mit den aus der Dichte gewonnenen überein. Für einige der Salze werden vorläufige Angaben über die Grösse der Elementarzelle gemacht. Beim Chlorid und Bromid entspricht die Aufweitung des Gitters dem Durchmesser der Halogenionen. Die beobachteten Krystallformen lassen sich in einfacher Weise auf den Gitterbau zurückführen.

2. Eine Reihe chemischer Eigenschaften kann mit dieser Struktur in Zusammenhang gebracht werden:

a) Das Krystallwasser ist in den Zwischenschichten zeolithartig gebunden; bei seinem Austritt nimmt einfach der Schichtenabstand ab, ohne dass das Gitter zusammenbricht.

b) Die Erscheinung, dass die basischen Salze sehr oft nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzt sind, beruht darauf, dass das Hydroxyd leicht an das ähnlich gebaute basische Salz orientiert angelagert wird. Es entstehen unvollkommen ausgebildete Krystalle, die einen besondern Zustand repräsentieren, der zwischen dem amorphen und krystallisierten liegt und bei dem die Bausteine nur in zwei Richtungen feste Abstände besitzen.

c) Die basischen Zinksalze setzen sich in vielen wässrigen Lösungen topochemisch um, wobei der Angriff nur entlang den Schichtebenen erfolgt, nicht aber senkrecht dazu.

3. Auf Grund von *Debye-Scherrer*-Diagrammen wird nachgewiesen, dass der vorgeschlagene Bautyp bei basischen Salzen eine weite Verbreitung hat. So wird er beim basischen Sulfat, Nitrat, Carbonat und Chlorid des Kobalts festgestellt, ferner bei den basischen Sulfaten von Magnesium, Nickel, Eisen(II), Mangan(II) und Cadmium.

4. Es wird auf die Existenzmöglichkeit zweier Arten von gemischt basischen Salzen hingewiesen, einer ersten, bei der die Hydroxydschichten ein und dasselbe Metallion enthalten, und nur in den Zwischenschichten isomorphe Vertretung stattfindet, und einer zweiten, bei der auch in den Hydroxydschichten die Metallionen sich gegenseitig ersetzen können. Es wurden mehrere solcher gemischt basischer Salze des Zinks mit Nickel und Kobalt hergestellt.

5. Es wird gezeigt, dass die basischen Salze nicht, wie *Werner* vorgeschlagen, als „Hexolsalze“ aufgefasst werden können, und dass sich im Gitter keine begrenzten Ionen oder Molekelgruppen zusammenfassen lassen, dass vielmehr ein Teil der Bausteine, die Hydroxydschichten, das Gerüst abgeben, in das die übrigen eingelagert sind.

Bern, Chemisches Institut der Universität.

Die Reduktionsprodukte des Di-styryl-dinitro-benzols und des Di-styryl-trinitro-benzols

(11. Mitteilung über Isatogene¹)

von Paul Ruggli, A. Zimmermann und W. Heitz.

(21. III. 33.)

Durch Kondensation von 4,6-Dinitro-1,3-xylol mit zwei Mol Benzaldehyd entsteht²) das 1,3-Di-styryl-4,6-dinitro-benzol (I); in analoger Weise liefert Trinitro-m-xylol bei der Kondensation mit Benzaldehyd 1,3-Di-styryl-2,4,6-trinitro-benzol (IX). In Fortsetzung unserer Studien über Isatogene und Indole suchen wir diese Ausgangsmaterialien in erweitertem Masse zu Ringschlüssen heranzuziehen, welche nach den bisherigen Ergebnissen nicht nur zu einfachen Isatogenen und Indoxylanen, sondern auch zu Derivaten des Benzo-dipyrrols³) führen können. Zur Aufklärung verschiedener Fragen war dabei auch die Darstellung der Reduktionsprodukte der obengenannten Nitrokörper erforderlich, und zwar sowohl der Produkte einer totalen wie einer partiellen Reduktion.

Die Teilreduktion von Di- und Poly-nitrokörpern wird gewöhnlich mit alkoholischem Ammoniumsulfid ausgeführt. Nun ist aber das Di-styryl-dinitro-benzol (I) in Alkohol fast unlöslich und ein grosser Teil der beiden Gase (Schwefelwasserstoff und Ammoniak) entweicht bei derartigen Reaktionen ungenutzt. „Indifferent“ Lösungsmittel dürften wegen ihres geringen Lösungsvermögens für Ammoniumsulfid kaum in Frage kommen;

¹) 10. Mitteilung *Helv.* **16**, 69 (1933).

²) *W. Borsche*, *A.* **386**, 359, 369 (1911); *P. Ruggli*, *A. Zimmermann* und *R. Thoway*, *Helv.* **14**, 1253 (1931). ³) *Helv.* **16**, 69 (1933).

4. Es wird auf die Existenzmöglichkeit zweier Arten von gemischt basischen Salzen hingewiesen, einer ersten, bei der die Hydroxydschichten ein und dasselbe Metallion enthalten, und nur in den Zwischenschichten isomorphe Vertretung stattfindet, und einer zweiten, bei der auch in den Hydroxydschichten die Metallionen sich gegenseitig ersetzen können. Es wurden mehrere solcher gemischt basischer Salze des Zinks mit Nickel und Kobalt hergestellt.

5. Es wird gezeigt, dass die basischen Salze nicht, wie *Werner* vorgeschlagen, als „Hexolsalze“ aufgefasst werden können, und dass sich im Gitter keine begrenzten Ionen oder Molekelgruppen zusammenfassen lassen, dass vielmehr ein Teil der Bausteine, die Hydroxydschichten, das Gerüst abgeben, in das die übrigen eingelagert sind.

Bern, Chemisches Institut der Universität.

Die Reduktionsprodukte des Di-styryl-dinitro-benzols und des Di-styryl-trinitro-benzols

(11. Mitteilung über Isatogene¹)

von Paul Ruggli, A. Zimmermann und W. Heitz.

(21. III. 33.)

Durch Kondensation von 4,6-Dinitro-1,3-xylol mit zwei Mol Benzaldehyd entsteht²) das 1,3-Di-styryl-4,6-dinitro-benzol (I); in analoger Weise liefert Trinitro-m-xylol bei der Kondensation mit Benzaldehyd 1,3-Di-styryl-2,4,6-trinitro-benzol (IX). In Fortsetzung unserer Studien über Isatogene und Indole suchen wir diese Ausgangsmaterialien in erweitertem Masse zu Ringschlüssen heranzuziehen, welche nach den bisherigen Ergebnissen nicht nur zu einfachen Isatogenen und Indoxylanen, sondern auch zu Derivaten des Benzo-dipyrrols³) führen können. Zur Aufklärung verschiedener Fragen war dabei auch die Darstellung der Reduktionsprodukte der obengenannten Nitrokörper erforderlich, und zwar sowohl der Produkte einer totalen wie einer partiellen Reduktion.

Die Teilreduktion von Di- und Poly-nitrokörpern wird gewöhnlich mit alkoholischem Ammoniumsulfid ausgeführt. Nun ist aber das Di-styryl-dinitro-benzol (I) in Alkohol fast unlöslich und ein grosser Teil der beiden Gase (Schwefelwasserstoff und Ammoniak) entweicht bei derartigen Reaktionen ungenutzt. „Indifferent“ Lösungsmittel dürften wegen ihres geringen Lösungsvermögens für Ammoniumsulfid kaum in Frage kommen;

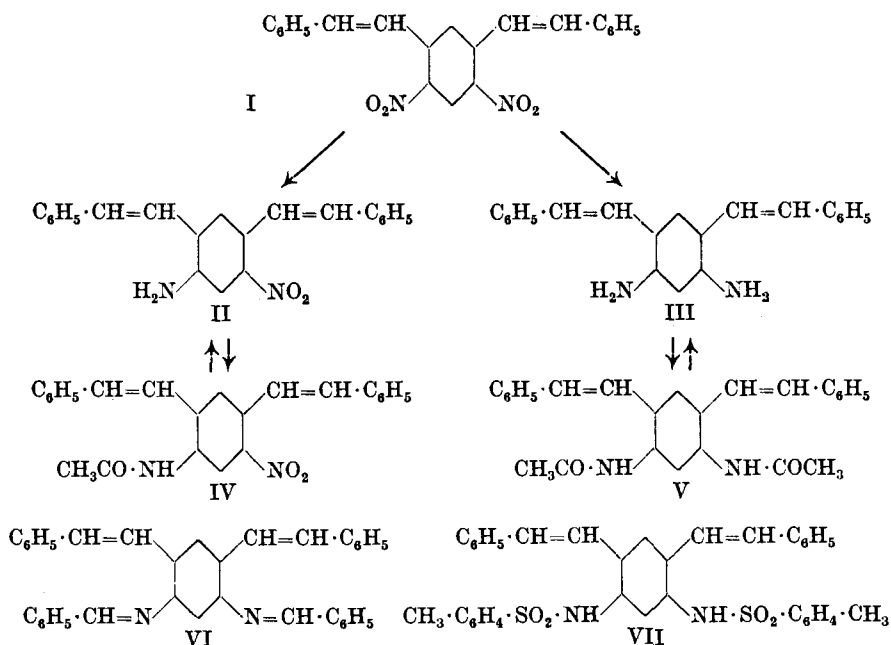
¹) 10. Mitteilung *Helv.* **16**, 69 (1933).

²) *W. Borsche*, *A.* **386**, 359, 369 (1911); *P. Ruggli*, *A. Zimmermann* und *R. Thoway*, *Helv.* **14**, 1253 (1931). ³) *Helv.* **16**, 69 (1933).

wir versuchten daher zunächst, den Alkohol durch das viel bessere Lösungsmittel Pyridin zu ersetzen; auch wurde gelegentlich an Stelle des Ammoniaks eine kleine Menge des weniger flüchtigen Piperidins genommen. Schwefelwasserstoff allein wirkt auf die Pyridinlösung kaum ein. Die Verwendung von Pyridin mit einer Spur Piperidin gelang wohl bei der Teilreduktion einfacher Beispiele wie Trinitro-toluol, bietet aber dort keine Vorteile vor Alkohol. Bei den oben genannten komplizierteren Nitrokörpern trat die Reaktion bei dieser Ausführungsform zwar sehr lebhaft ein, führte aber zu starker Harzbildung. Auch die Teilreduktion mit Phenylhydrazin bewährte sich nicht. So kehrten wir wieder zu dem altbewährten alkoholischen Ammoniumsulfid zurück, das auch die hier vorliegenden Substanzen trotz ihrer Schwerlöslichkeit rasch angriff und zur Bildung der gewünschten Teilreduktionsprodukte führte. Der milde Verlauf der Reaktion ist hier notwendig.

Reduktion des 1,3-Di-styryl-4,6-dinitro-benzols (I).

Die Teilreduktion wurde mit alkoholischem Ammoniumsulfid bei 50° durchgeführt und gab das 1,3-Di-styryl-4-nitro-6-amino-benzol (II) in dunkelroten Nadeln. Besonders rein erhält man dieselben, wenn man die Substanz zunächst in die gelbe Acetylverbindung (IV) überführt und diese mit alkoholischem Kaliumhydroxyd spaltet.



Die Totalreduktion zum 1,3-Di-styryl-4,6-diamino-benzol (III) war schon von W. Borsche¹⁾ mit Stannochlorid in Eisessig-Chlorwasserstoff mit mässiger Ausbeute durchgeführt worden. Auch wir erhielten mit dieser Methode mässige und wechselnde Resul-

¹⁾ A. 386, 361 (1911).

tate, bis wir feststellten, dass sich das Diamin durch katalytische Reduktion der Dinitroverbindung mit Wasserstoff und Nickelkatalysator auch in grossen Ansätzen quantitativ darstellen lässt. Wir haben es durch ein Diacetylderivat (V), ein Di-toluolsulfo-derivat (VII) und die (schon von *Borsche* erhaltene) Dibenzalverbindung (VI) charakterisiert.

Reduktion des 1,3-Di-styryl-2,4,6-trinitro-benzols (IX).

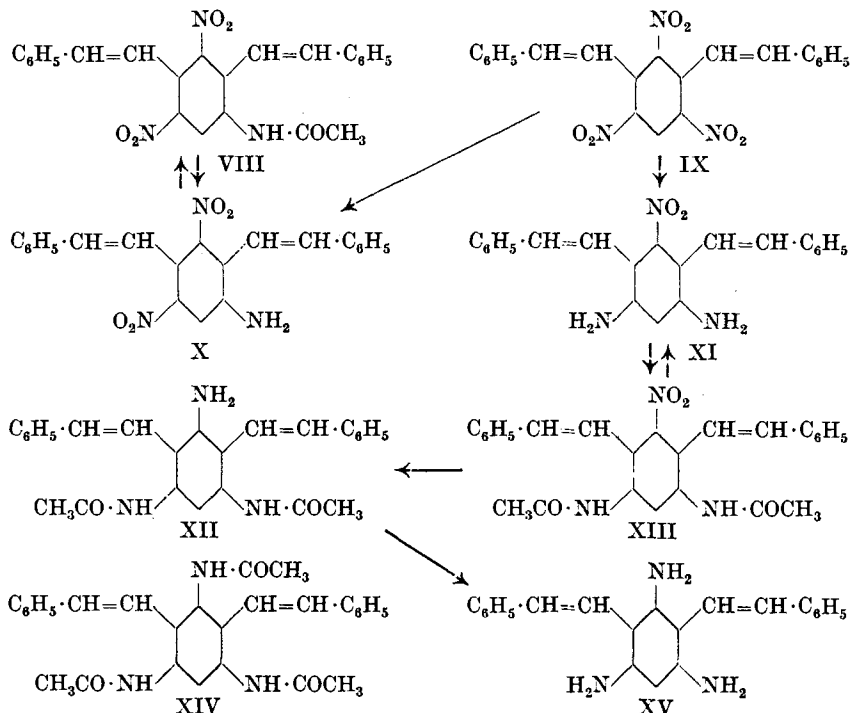
Die Teilreduktion dieser Trinitro-verbindung mit Ammoniumsulfid verläuft erheblich lebhafter als die der Dinitroverbindung und muss langsam und vorsichtig ausgeführt werden. Auch dann lässt sich die Harzbildung nicht vermeiden, so dass die Ausbeute an krystallisierten Produkten — neben dem reichlich krystallisierenden Schwefel — bescheiden ist. Die Reduktion mit Ammoniumsulfid greift nur die „seitenständigen“ Nitrogruppen an, welche offenbar der Einwirkung leichter zugänglich sind, und führt zum gelbbraunen Dinitro-amino-derivat (X) und, falls man die Reaktion etwas weiter gehen lässt, daneben zum braunroten Nitro-diamino-derivat (XI). Beide werden über ihre Acetylderivate (VIII und XIII) gereinigt bzw. getrennt, da sich diese ihrer höheren Schmelzpunkte wegen besser von dem hartnäckig anhaftenden Schwefel befreien lassen. Sie werden durch alkoholisches Kaliumhydroxyd wieder verseift.

Bei der katalytischen Reduktion des Di-styryl-trinitrobenzols (IX) mit Wasserstoff und Nickelkatalysator nach *H. Rupe*¹⁾ konnte man in Analogie zum Verhalten des Dinitrokörpers an eine totale Reduktion der drei Nitrogruppen denken. In Wirklichkeit werden hierbei aber nur zwei Nitrogruppen zu Amino reduziert, während die dritte intakt bleibt. Da die „seitenständigen“ Nitrogruppen, wie aus dem Verhalten der Verbindung I hervorgeht, leicht katalytisch reduzierbar sind, kann die intakt gebliebene Nitrogruppe nur die „mittlere“ sein. Ihre Indifferenz gegen diese Art der Hydrierung beruht offenbar auf einem schützenden Einfluss der zwei in o-Stellung stehenden Styrylgruppen.

Das so erhaltene 1,3-Di-styryl-2-nitro-4,6-diamino-benzol (XI) ist identisch mit dem oben beschriebenen Diamin, welches bei der Reduktion mit Ammoniumsulfid als zweites Produkt entstand; es ist aber durch die katalytische Reduktion natürlich viel leichter und reiner in grösseren Mengen darzustellen. Es diente auch für die weitere Reduktion zum Triamin XV. Die dritte Nitrogruppe, welche bisher beständig war, lässt sich nämlich leicht mit Zinkstaub und Eisessig zur Aminogruppe reduzieren, so dass man eine

¹⁾ *H. Rupe, A. Akermann und H. Takagi, Helv. 1, 452 (1918).*

Amino-di-acetamino-Verbindung (XII) erhält, die bei weiterer Acetylierung in das Di-styryl-tri-acetamino-benzol (XIV) übergeht.



Die Verseifung der Amino-di-acetamino-Verbindung (XII) mit alkoholischem Kaliumhydroxyd verläuft ziemlich langsam und ergibt das freie Di-styryl-triamino-benzol XV in beständigen gelblichen Nadeln.

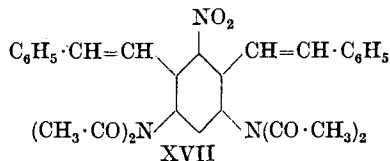
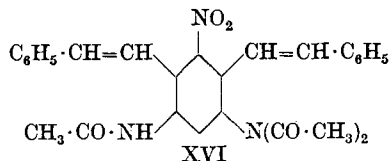
Erwähnt sei schliesslich noch, dass das beschriebene 1,3-Di-styryl-2-nitro-4,6-di-acetamino-benzol (XIII) bei längerer Acetylierung zwei Acetylgruppen an einem Stickstoffatom aufnimmt. Es geht dabei in eine Triacetyl-diamino-Verbindung (XVI) und weiter in eine Tetraacetyl-diamino-Verbindung (XVII) über¹⁾. Mit zunehmender Acetylierung sinkt der Schmelzpunkt, während die Löslichkeit ansteigt, wodurch die Produkte leicht trennbar sind. Bei $\frac{3}{4}$ -ständiger Nachacetylierung war das Verhältnis Tri: Tetra = etwa 9:1, nach 4-stündiger etwa 1:1, nach 10-stündiger 1:9. Durch gelinde Behandlung mit Alkali werden die „überschüssigen“ Acetyl-

¹⁾ Ob die echte Gruppe $-\text{N}\begin{matrix} \text{CO}\cdot\text{CH}_3 \\ \text{CO}\cdot\text{CH}_3 \end{matrix}$ oder eine isomere Gruppierung

$-\text{N}=\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 \end{matrix}$ vorliegt, soll hier nicht diskutiert werden.

gruppen leicht wieder abgespalten und das Di-styryl-nitro-di-acet-amino-benzol zurückgebildet.

Die neuen Substanzen bieten verschiedene Möglichkeiten zur Ausführung von Ringschlussversuchen, über deren Ergebnisse wir bald zu berichten hoffen.



Experimenteller Teil.

1,3-Di-styryl-4-nitro-6-amino-benzol (2,4-Di-styryl-5-nitro-anilin) (Formel II.)

10 g feingepulvertes Di-styryl-dinitro-benzol¹⁾ werden in einem weiten starkwandigen Reagensglas in 35 cm³ Alkohol suspendiert und etwa 35 Minuten lang ein flotter Strom von Schwefelwasserstoff und zugleich ein langsamerer Strom von Ammoniakgas eingeleitet. Nach 15 Minuten ist fast alles gelöst. Wenn die Temperatur von selber auf 60° steigt, was vorübergehend günstig ist, wird sie durch gelinde Kühlung auf 50° gemässigt. Sie steigt dann nur noch wenig und fällt gegen Ende des Versuches ab. Man lässt über Nacht stehen, wobei ein Teil des Alkohols verdunstet, und saugt den dunkelroten Niederschlag ab. Die Ausbeute beträgt im Mittel 7 g, doch enthält das Rohprodukt noch eine erhebliche Menge elementaren Schwefel.

A) Direkte Reinigung. Die erste Reinigung wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol vorgenommen, wobei man darauf achten muss, dass die Substanz nicht zusammenschmilzt, da sie sich sonst schwerer löst. Man übergiesst sie mit der zehnfachen Menge 65° warmem Alkohol, rührt und erwärmt nochmals vorsichtig auf dem Wasserbad. Nach dem Abfiltrieren von Schwefel und andern Verunreinigungen krystallisieren beim Reiben dunkelrote Krystalle. Die zweite Reinigung erfolgt durch Lösen in kaltem Chloroform (5 cm³ auf 1 g), Filtrieren und allmähliches Versetzen mit der doppelten Menge Petroläther unter Reiben. Zur Analyse wurde die letztere Behandlung noch zweimal vorgenommen, worauf die Substanz annähernd rein war und den Smp. 107° zeigte. Die ganz reine Substanz vom Smp. 111° wird über das Acetylderivat gewonnen.

B) Reinigung über die Acetylverbindung (IV). Je 3 g des Nitro-amins, das zweckmässig durch Krystallisation aus Alkohol vorgereinigt ist, werden unter Wasserkühlung mit 15 cm³ Essigsäure-

¹⁾ Vgl. Helv. 14, 1253 (1931).

anhydrid verrührt und einige Stunden stehen gelassen. Nach Absaugen und Waschen mit Alkohol erhält man 2,5 g, deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisieren auf 235° steigt. Das Umkrystallisieren erfolgt aus viel Eisessig oder aus einer Nitrobenzol-Xylol-Mischung, worin die Substanz leichter löslich ist.

4,315 mg Subst. gaben 11,925 mg CO₂ und 2,05 mg H₂O

4,210 mg Subst. gaben 0,2970 cm³ N₂ (15°, 701 mm)

C₂₄H₂₀O₃N₂ Ber. C 75,00 H 5,20 N 7,30%

Gef. „ 75,40 „ 5,32 „ 7,71%

In konz. Schwefelsäure löst sich das Acetylderivat wie auch das freie Nitro-amin mit dunkelblauer Farbe, die bald in Grün übergeht.

Zur Spaltung werden 2 g reines Acetylderivat in 30 cm³ Äthylalkohol mit 0,9 g Kaliumhydroxyd (in Form einer titrierten methylalkoholischen Lösung) drei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten und Reiben krystallisieren 1,4 g freies Di-styryl-nitro-amino-benzol, die nach mehrstündigem Stehen abgesaugt werden. Aus der Mutterlauge erhält man meist noch 0,2 g unverändertes Acetylderivat.

Das Nitro-amin ist in dieser gereinigten Form schwerer löslich. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus der 25-fachen Menge Alkohol schmilzt es scharf und konstant bei 111°.

4,575 mg Subst. gaben 12,91 mg CO₂ und 2,195 mg H₂O

3,73 mg Subst. gaben 0,2774 cm³ N₂ (15°, 701 mm)

C₂₂H₁₈O₂N₂ Ber. C 77,19 H 5,26 N 8,19%

Gef. „ 76,98 „ 5,37 „ 8,12%

1,3-Di-styryl-4,6-diamino-benzol (Formel III).

a) Darstellung durch Reduktion mit Stannochlorid¹⁾. 14,9 g fein gepulvertes Di-styryl-dinitro-benzol wurden mit 10% mehr als der berechneten Menge Stannochlorid in Eisessig-Chlorwasserstoff unter Rühren mit dem Thermometer auf 40° erwärmt, worauf die Temperatur von selber langsam auf 75° stieg. Endlich wurde noch 5 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Die abgesaugten und mit 20 cm³ Eisessig gewaschenen Krystalle wurden allmählich mit 80 cm³ Wasser angeteigt und nach Eiszusatz mit 50 cm³ konz. Natronlauge verrührt, wodurch die Zinnverbindungen grösstenteils gelöst wurden. Nach Absaugen und Waschen hinterblieb eine hellbraune zerreibliche Masse, die nach dem Trocknen an der Luft wiederholt mit Alkohol-Essigester oder Benzol ausgekocht wurde, wobei zunächst vorwiegend Harze in Lösung gingen. Dann wurde der Rückstand nochmals alkalisch gemacht, auf Ton von Wasser befreit und gab nun aus Essigester 2 bis 3 g gelbe Krystalle des Amins, die mit dem Produkt der folgenden Hydrierung identisch waren.

b) Darstellung durch katalytische Reduktion. Die Hydrierung erfolgte mit dem von *H. Rupe*²⁾ beschriebenen Nickelkatalysator. Wesentlich ist, dass die Substanz nochmals aus Eisessig umkrystallisiert ist, da nur aus Benzol krystallisierte Präparate

¹⁾ Vgl. *W. Borsche*, A. **386**, 361 (1911).

²⁾ *Helv.* **1**, 452 (1918); wir danken Herrn Professor *H. Rupe* sowie Fräulein Dr. *M. Schärer* für ihren Rat bei der Hydrierung.

ungünstige Resultate ergaben. Wichtig ist ein genügend grosser Gasraum; die Schüttelflasche darf nur zu einem Drittel gefüllt sein. Im übrigen können wir die von *H. Rupe* und seinen Mitarbeitern gemachte Erfahrung bestätigen, dass in Essigester allein keine nennenswerte Hydrierung eintritt; Alkohol und etwas Wasser müssen zugegen sein.

90 g reines Di-styryl-dinitro-benzol (I) werden in einer 5 Liter fassenden Schüttelflasche mit 1 Liter Essigester, 500 cm³ Alkohol und 140 cm³ Wasser übergossen und im Kohlendioxydstrom etwa 100 g frisch reduzierter Nickelkatalysator (abgewogen 120 g nicht reduzierter Katalysator, auf Tonpulver niedergeschlagen) zugegeben. Nach Verdrängung des Kohlendioxyds durch Wasserstoff wird bei Zimmertemperatur und geringem Wasserstoff-Überdruck auf der Maschine geschüttelt, wobei sich die Flüssigkeit am Anfang gelinde erwärmt. Trotz einer nur spärlichen Lösung verläuft die Reaktion sehr glatt. In 2¾ bis 3 Stunden ist bei gutem Katalysator die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen und die Reaktion kommt praktisch zum Stillstand.

Nach beendigter Reaktion wird die hellbraune, stark grün fluoreszierende Flüssigkeit vom Katalysator abgesaugt; letzterer ist mit gelben Krystallen desamins durchsetzt. Das Filtrat wird bis zur beginnenden Krystallisation abdestilliert, das Amin (21,5 g vom Smp. 199°) abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet. Die Mutterlauge gibt beim weiteren Eindunsten noch 7 g eines etwas klebrigen Präparates, das durch Verreiben mit Alkohol gereinigt oder zur Acetylierung verwendet wird.

Der Katalysator wird zweimal mit 600 bzw. 500 cm³ Essigester ausgekocht, wobei das Destillat der Hydrierungsflüssigkeit mit verwendet wird. Die heiss abgesaugten Flüssigkeiten geben nach teilweisem Abdestillieren und schliesslich Verdunsten noch insgesamt 44 g, grösstenteils in sehr reinem Zustande. Die Gesamtausbeute beträgt 72,5 g statt der berechneten 72,8 g, ist also nahezu quantitativ.

Die Substanz wird am besten aus Alkohol-Essigester (Verhältnis 3 : 1) umkrystallisiert; sie lässt sich auch gut aus Benzol krystallisieren. Unsere Präparate schmolzen bei 201° (*W. Borsche*: 204°). In kaltem Eisessig löst sich das Amin ziemlich leicht und wird durch Wasser schön gefällt. In heissem Eisessig löst es sich mit roter (!) Farbe. Beim Übergiessen mit Nitrobenzol zeigt das feste Amin eine intensiv rotbraune „Chinhydronfärbung“. Giesst man heisse benzolische Lösungen von Diamin und der zugehörigen Dinitroverbindung (I) zusammen, so entsteht eine braune Färbung; beim Erkalten krystallisieren aber beide Substanzen getrennt.

$C_{22}H_{20}N_2$	Ber. C 84,59	H 6,46	N 8,98%
	Gef. „ 84,59	„ 6,46	„ 9,15%

Di-acetyl-derivat (Formel V). 3 g Diamin werden mit 12 cm³ Essigsäure-anhydrid verrieben, wobei die Temperatur von selbst auf 50° steigt und ein weisslicher Krystallbrei entsteht. Dieser wird nach 10 Minuten (ohne Filtration) mit 100 cm³ kochendem Eisessig übergossen und durch nochmaliges Aufkochen vollständig gelöst. Beim Erkalten scheiden sich 2,75 g farblose Nadeln ab, die nach weiterem zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig konstant bei 284—286° schmelzen. Sie krystallisieren auch sehr schön aus Nitrobenzol.

3,980 mg Subst. gaben 11,480 mg CO₂ und 2,270 mg H₂O

3,580 mg Subst. gaben 0,2357 cm³ N₂ (20°, 709 mm)

C₂₆H₂₄O₂N₂ Ber. C 78,75 H 6,10 N 7,07%

Gef. „ 78,69 „ 6,38 „ 7,15%

Die Spaltung des Di-acetyl-derivates verläuft gut beim Kochen mit Salzsäure. 1,5 g Di-acetyl-derivat wurden mit 10 cm³ Alkohol und 20 cm³ konz. Salzsäure 2½ Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei die Veränderung äusserlich kaum sichtbar war. Nach dem Erkalten wurde die abgesaugte Substanz in Alkohol gelöst und mit Wasser und Ammoniak gefällt. Sie zeigte nun wieder die charakteristische grüne Fluoreszenz und ergab nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Essigester das freie Diamin.

Di-toluolsulfo-derivat. 1 g Diamin wurden mit einer auf -12° gekühlten Lösung von 1 g p-Toluol-sulfochlorid in 8 cm³ Pyridin übergossen, wobei die Temperatur trotz Kühlen mit Kältemischung auf +10° stieg, während sich die Substanz auflöste. Nach Abkühlung auf 0° wurde nochmals eine kalte Lösung von 1 g Toluol-sulfochlorid in 8 cm³ Pyridin zugesetzt. Nach Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur wurde die Flüssigkeit in 80 cm³ 10-proz. Salzsäure eingerührt, wobei sich ein hellgelber Niederschlag abschied. Nach Absaugen und Trocknen auf Ton erhielt man roh 3 g, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 30 und 25 cm³ Eisessig scharf und konstant bei 233° schmolzen.

4,160 mg Subst. gaben 10,595 mg CO₂ und 2,085 mg H₂O

3,840 mg Subst. gaben 0,1740 cm³ N₂ (17°, 714 mm)

18,135 mg Subst. gaben 13,890 mg BaSO₄

C₃₆H₃₂O₄N₂S₂ Ber. C 69,64 H 5,20 N 4,51 S 10,33%

Gef. „ 69,48 „ 5,61 „ 5,01 „ 10,52%

1,3-Di-styryl-2,4,6-trinitro-benzol (Formel IX).

Die Darstellung erfolgte im wesentlichen nach W. Borsche¹⁾, indem 100 g Trinitrom-xylol mit 160 cm³ Benzaldehyd und 400 cm³ Amylalkohol unter Zusatz von 6 cm³ Piperidin 3 Stunden im Paraffinbad am Steigrohr gekocht wurden. Das über Nacht erstarrte Kondensationsprodukt wog nach dem Absaugen 120 g; Rohsmp. 125—128°. Das Amylalkohol-Filtrat hinterliess nach Entfernung von Amylalkohol und Benzaldehyd mit Wasserdampf einen öligen Rückstand, der beim Stehen ebenfalls erstarrte und noch 20 g eines unreinen Produktes ergab, das getrennt aufgearbeitet wurde.

Zur Reinigung der Hauptmenge (120 g) bewährte sich am besten ein Verreiben mit 170 cm³ Aceton. Die nach Absaugen verbleibenden hellgelben Krystalle (86 g) zeigten bereits den Smp. 144—146°, nach Umkrystallisieren aus 430 cm³ Eisessig den richtigen Smp. 148°.

¹⁾ A. 386, 370 (1911).

Aus der Acetonlösung wurden 30 g eines etwas klebrigen Produktes erhalten, die mit dem oben erwähnten Rückstand der Wasserdampfdestillation (20 g) vereinigt aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Sie zeigten dann erst den Smp. 130° und wurden daher erneut der Trennung mit Aceton unterworfen. Die gesamte Ausbeute beträgt 50% der Theorie. Man kann die Rohprodukte auch durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig trennen, doch bevorzugen wir Aceton.

Reduktion des 1,3-Di-styryl-2,4,6-trinitro-benzols mit Ammoniumsulfid. 1,3-Di-styryl-2,4-dinitro-6-amino-benzol (X) und 1,3-Di-styryl-2-nitro-4,6-diamino-benzol (XI). Acetylderivate VIII und XIII.

Diese Reduktion erfordert einige Übung, da bei unvorsichtigem Arbeiten grössere Mengen Harz entstehen. Lässt man die Reduktion nach der 1. Methode so vorsichtig wie möglich verlaufen, so wird nur eine Nitrogruppe reduziert und die Dinitro-monoamino-verbindung (X) kann durch Acetylierung als Mono-acetylderivat (VIII) und teilweise als Diacetyl-derivat (mit der Gruppe $-\text{N}(\text{COCH}_3)_2$) gefasst werden. Lässt man die Reduktion nach der 2. Methode nur wenig lebhafter verlaufen, so erhält man nebeneinander die Dinitro-amino- und die Nitro-diamino-verbindung (XI).

1. Methode. 5 g gepulvertes Di-styryl-trinitro-benzol wurden in 18 cm^3 Alkohol suspendiert und langsam Schwefelwasserstoff (2 Blasen pro Sekunde) eingeleitet. Zugleich liess man Ammoniakgas so langsam wie möglich eintreten. Die Temperatur stieg in 10 bis 15 Minuten auf 45° ; dann hielt man sie durch Eintauchen in Wasser auf 40 bis 45° . Nach 45 Minuten wurde der Versuch unterbrochen und der braune Niederschlag nach zwei Stunden abgesaugt. Nach Trocknen auf Ton wurden die erhaltenen 3,7 g braunes Pulver acetyliert. Hierzu wurden sie mit 3 cm^3 Essigsäure-anhydrid verrieben, worauf die Temperatur auf 30° stieg, und bei beginnendem Temperaturabfall vorsichtig erwärmt. Bei 80° setzte unter Lösung eine spontane Reaktion ein, wodurch die Masse ins Sieden kam. Nach Erkalten wurden die orangegelben Krystalle der Dinitro-acetaminoverbindung (VIII) abgesaugt (Essigsäure-anhydrid-Mutterlauge siehe unten).

Die bei 4 Versuchen erhaltenen Krystalle der Acetaminoverbindung wogen zusammen 6,7 g. Sie wurden durch Verreiben mit 20 cm^3 Schwefelkohlenstoff von dem reichlich beigemengten Schwefel befreit. Der Rückstand (3,3 g) wurde aus 10 cm^3 Nitrobenzol umkrystallisiert und nach Absaugen der Krystalle die Mutterlauge mit dem doppelten Volum Alkohol versetzt. So erhielt man 2,1 g Substanz, deren Smp. 190° nach nochmaligem Waschen mit Schwefelkohlenstoff und Umkrystallisieren aus Alkohol-Essigester auf 208° stieg. Intensiv gelbe verfilzte Nadeln.

4,300 mg Subst. gaben 10,615 mg CO_2 und 1,800 mg H_2O

4,150 mg Subst. gaben $0,3704 \text{ cm}^3$ (14° , 712 mm)

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_3$ Ber. C 67,35 H 4,68 N 9,94%

Gef. „ 67,13 „ 4,43 „ 9,79%

Die oben erwähnte, bei der Acetylierung verbleibende Essigsäure-anhydrid-Mutterlauge wurde mit Alkohol versetzt und stehen gelassen. Dabei krystallisierten 2,7 g eines braunen Pulvers, das sich von der einfachen Acetaminoverbindung durch grössere Löslichkeit unterscheidet. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus 10, 8 und 6 cm³ Eisessig bestand es aus olivbraunen Krystallen vom Smp. 175°. Die Analyse zeigte, dass hier ein Diacetyl-derivat der Mono-aminoverbindung vorlag.

4,455 mg Subst. gaben 10,865 mg CO₂ und 1,660 mg H₂O

C₂₈H₂₁O₆N₃ Ber. C 66,22 H 4,49%

Gef. „ 66,53 „ 4,17%

Die Struktur wurde dadurch bestätigt, dass die Substanz leicht in das gewöhnliche Monoacetylderivat übergeführt werden konnte, wenn man sie in warmem Alkohol suspendierte und einige Tropfen 10-proz. Natronlauge zugab.

2. Methode. Die Reduktion der Trinitroverbindung wurde ähnlich wie vorher, aber mit etwas schnellerem Gasstrom ausgeführt, so dass die Temperatur schon in 5 Minuten auf 40 bis 50° stieg. Auch hier wurde die Reaktion durch gelinde Kühlung gemässigt. Die dünne gelbe Suspension ging dabei zuerst in einen braunen Brei über, der leicht die Einleitungsröhren verstopfte, aber später wieder dünnflüssiger wurde. Der Versuch wurde nach 50 Minuten unterbrochen. Nach Stehen über Nacht, wobei etwas Alkohol verdunstete, wurde der braune Niederschlag abgesaugt und auf Ton getrocknet; 5,3 g.

Die Trennung der Produkte, welche auch hier noch viel Schwefel enthalten, erfolgt wieder am besten über die Acetylderivate. Die 5,3 g werden mit nur 3 cm³ Essigsäure-anhydrid unter Kühlung verrieben. Wenn die lebhafte Reaktion unter teilweiser Lösung vorüber ist, erwärmt man unter weiterem Rühren mit dem Thermometer kurz auf 100°. Nach Erkalten wird abgesaugt und mit wenigen cm³ kaltem Eisessig nachgewaschen. Die feste Substanz (A) enthält das Acetylderivat der Nitro-diamino-verbindung (XIII), das Filtrat (B) dasjenige der Dinitro-amino-verbindung (VIII).

Diacetylderivat (XIII) des 1,3-Di-styryl-2-nitro-4,6-diamino-benzols. Die abgesaugte Substanz (A) wird auf Ton getrocknet und zur Entfernung der Hauptmenge Schwefel mit 20 cm³ Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Die 2,6 g schmutziggelben Krystalle vom Rohschmelzpunkt 230—240° werden aus 13 cm³ Nitrobenzol und dann aus 60 cm³ Eisessig umkrystallisiert. Sie lassen sich auch aus Amylalkohol umlösen. In Xylol, Alkohol und Essigester sind sie schwerlöslich. Da sie hartnäckig Schwefel zurückhalten, werden sie nochmals mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und aus Eisessig umkrystallisiert. Sie zeigen dann den Smp. 270° und erweisen sich durch Analyse und Mischprobe als identisch mit

dem Nitro-diacetamino-produkt (XIII), welches zweckmässiger und in ganz reiner Form mit dem Smp. 276° aus dem unten beschriebenen, durch katalytische Reduktion des Trinitrokörpers entstehenden Nitro-diamin erhalten wird.

Acetylderivat (VIII) des 1,3-Di-styryl-2,4-dinitro-6-amino-benzols. Das oben erwähnte Filtrat (B) wurde zur Zerlegung des Essigsäure-anhydrids mit Alkohol verdünnt. Nach einigem Stehen bildete sich ein braungelber Niederschlag, der nach Absaugen auf Ton getrocknet und durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff von Schwefel befreit wurde. Die verbleibenden 1,2 g wurden wiederholt aus Eisessig und Alkohol-Essigester (1:2) umkrystallisiert, wobei meistens eine nochmalige Extraktion von anhaftendem Schwefel mit Schwefelkohlenstoff eingeschaltet wurde. Smp. 203°. Analyse vgl. oben.

1,3-Di-styryl-2-nitro-4,6-diamino-benzol (Formel XI). Das Acetylderivat vom Smp. 270° gab bei der Verseifung mit alkoholischem Kaliumhydroxyd (vgl. weiter unten) kupferglänzende braunrote flache Nadeln oder Blättchen vom Smp. 175,5° aus Alkohol.

4,250 mg Subst. gaben 11,570 mg CO₂ und 2,110 mg H₂O
 4,045 mg Subst. gaben 0,4263 cm³ N₂ (15°, 712 mm)
 C₂₂H₁₉O₂N₃ Ber. C 73,92 H 5,36 N 11,76%
 Gef. „ 74,27 „ 5,56 „ 11,70%

Verseifung des Acetylderivates vom Smp. 203° zu freiem Dinitro-amin (X). 1,5 g Acetylderivat wurden in 100 cm³ Alkohol suspendiert und mit 6 cm³ 26-proz. methylalkoholischem Kaliumhydroxyd versetzt. Die hellgelbe Suspension löste sich mit oranger Farbe und wurde bei einstündigem Kochen am Rückfluss dunkler braun. Beim Erkalten krystallisierten hellbraune Nadeln, 1,1 g = 85% der Theorie. Sie waren in heissem Amylalkohol, Eisessig, Xylol und kaltem Nitrobenzol gut löslich und wurden zur Analyse fünfmal aus Alkohol, Toluol, Amylalkohol, Eisessig und wieder Alkohol umkrystallisiert. Gelbbraune verfilzte Nadeln, die den Smp. 171—172° zeigten.

4,040 mg Subst. gaben 10,130 mg CO₂ und 1,640 mg H₂O
 4,170 mg Subst. gaben 0,4067 cm³ N₂ (16°, 712 mm)
 4,375 mg Subst. gaben 0,4239 cm³ N₂ (15°, 721 mm)
 C₂₂H₁₇O₄N₃ Ber. C 68,20 H 4,40 N 10,85%
 Gef. „ 68,40 „ 4,54 „ 10,80; 10,89%

Katalytische Reduktion von 1,3-Di-styryl-2,4,6-trinitro-benzol zu 1,3-Di-styryl-2-nitro-4,6-diamino-benzol (XI). Acetylderivat (XIII).

60 g feingepulvertes Di-styryl-trinitro-benzol (IX) werden mit einer Mischung von 650 cm³ Essigester, 250 cm³ Alkohol und 80 cm³ Wasser übergossen und mit 90 g Nickelkatalysator¹⁾ nach *H. Rupe*

¹⁾ Das Gewicht bezieht sich auf das mit Nickelhydroxyd beladene Tonpulver.

in einer Hydrierungsapparatur mit Wasserstoff geschüttelt. Die Aufnahme verläuft anfangs flott (in einer Stunde 12 Liter) und nimmt dann ab, um schliesslich nach Aufnahme von etwa 12 Atomen Wasserstoff pro Mol Substanz stehen zu bleiben, was einer Reduktion von zwei Nitrogruppen zu Amino entspricht.

Die vom Katalysator abgesaugte olivbraune Flüssigkeit wird in mehreren Schalen auf etwa 150 cm³ eingedunstet, worauf die dunklen etwas verharzten Krystalle abgesaugt werden. (Die Mutterlauge enthält Schmieren, die auch beim Acetylieren nicht krystallisieren). Einzelne ausgesuchte Anteile der Krystallmasse lassen sich wohl durch Umkrystallisieren aus Alkohol direkt reinigen, Smp. 172°. Zweckmässiger ist es aber, die ganze Masse zu acetylieren. Auch käme eine Isolierung in Form des gut krystallisierenden Benzalderivates in Frage, das beim Kochen mit wenig Benzaldehyd ausfällt.

Die ganze Masse wurde in drei Anteilen mit je 30 cm³ Essigsäure-anhydrid vorsichtig erwärmt. Bei 80° trat eine spontane Reaktion unter Aufkochen ein, nach deren Beendigung die Substanz beim Erkalten zu einer grauweissen Krystallmasse erstarrte. Diese wurde abgesaugt, mit Alkohol verrieben und nach erneutem Absaugen auf dem Wasserbad getrocknet. So wurden 33 g Acetylderivat erhalten, die roh bei 263° schmolzen. 2 g wurden zur Analyse zweimal aus 60 und 50 cm³ Eisessig umkrystallisiert; sie zeigten dann den konstanten Smp. 276°. Dieses 1,3-Di-styryl-2-nitro-4,6-diacetamino-benzol gab keine Depression mit dem oben erwähnten, bei 270° schmelzenden Acetylderivat aus der Ammoniumsulfid-Reduktion, nur war es nach Schmelzpunkt und Analyse reiner als jenes.

4,380 mg Subst. gaben 11,345 mg CO₂ und 2,095 mg H₂O

4,475 mg Subst. gaben 0,3802 cm³ N₂ (15°, 708 mm)

C₂₆H₂₃O₄N₃ Ber. C 70,72 H 5,25 N 9,52%

Gef. „ 70,66 „ 5,35 „ 9,28 %

Die Produkte, welche bei längerer Dauer der Acetylierung dieser Substanz entstehen, sind am Schlusse der Arbeit beschrieben.

Verseifung zu 1,3-Di-styryl-2-nitro-4,6-diamino-benzol (XI). 1 g Acetylderivat wird mit 20 cm³ Alkohol und 1 g Kaliumhydroxyd (in Form von methylalkoholischem Kaliumhydroxyd, vierfaches der berechneten Menge) eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Die Substanz geht sogleich in Lösung; die hellgelbe Lösung wird langsam hellbraun. Nach Erkalten werden 0,68 g (ber. 0,72 g) Krystalle vom Rohsmp. 173° erhalten, die aus 30 cm³ Alkohol umkrystallisiert bei 175° schmelzen. Bronze glänzende braunrote Blättchen.

4,350 mg Subst. gaben 11,825 mg CO₂ und 2,210 mg H₂O

4,475 mg Subst. gaben 0,4704 cm³ N₂ (16°, 712 mm)

C₂₂H₁₉O₂N₃ Ber. C 73,92 H 5,36 N 11,76%

Gef. „ 74,16 „ 5,69 „ 11,63%

1,3-Di-styryl-2-amino-4,6-di-acetamino-benzol (Formel XII).

3 g Di-styryl-2-nitro-4,6-di-acetamino-benzol (XIII) wurden in 30 cm³ Eisessig kochend gelöst und dann innerhalb 15 Minuten bei 100 bis 110° 3,6 g Zinkstaub eingetragen. Nach nochmaligem Aufkochen wurde heiss abgesaugt, der Zinkschlamm noch mit 15 cm³ Eisessig ausgekocht und beide Filtrate unter Rühren in kaltes Wasser gegossen. Durch Absaugen wurden 2,4 g der Aminoverbindung erhalten, die aus Eisessig, Alkohol, wenig Nitrobenzol von 180° und endlich wieder aus Eisessig und Alkohol umkrystallisiert wurde. Verfilzte gelbe Nadelchen, deren Schmelzpunkt konstant bei 230° lag.

4,235 mg Subst. gaben 11,685 mg CO₂ und 2,335 mg H₂O

4,090 mg Subst. gaben 0,3778 cm³ N₂ (16°, 709 mm)

4,120 mg Subst. gaben 0,3920 cm³ N₂ (16°, 713 mm)

C₂₆H₂₅O₂N₃ Ber. C 75,87 H 6,13 N 10,21%
Gef. „ 75,27 „ 6,03 „ 10,18; 10,54%

1,3-Di-styryl-2,4,6-tri-acetamino-benzol (Formel XIV).

1 g 1,3-Di-styryl-2-amino-4,6-di-acetamino-benzol (voriges Präparat) werden zur Einführung der dritten Acetylgruppe mit 25 cm³ Essigsäure-anhydrid übergossen und zum Kochen gebracht, wobei alles in Lösung geht und die Flüssigkeit von selber eine halbe Minute im Sieden bleibt. Dabei fallen farblose Nadeln aus, und beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei.

Nach Absaugen, Verreiben mit Alkohol und Trocknen auf dem Wasserbad erhält man 1 g Substanz, die aus 20 cm³ Eisessig, 10 cm³ Nitrobenzol und wieder Eiessig umkrystallisiert werden. Farblose verfilzte Nadelchen, die oberhalb 290° braun, bei 320° schwarz werden und unscharf bei etwa 334° schmelzen.

4,060 mg Subst. gaben 10,965 mg CO₂ und 2,250 mg H₂O

4,710 mg Subst. gaben 0,4091 cm³ N₂ (17°, 708 mm)

4,315 mg Subst. gaben 0,3533 cm³ N₂ (16°, 709 mm)

C₂₈H₂₇O₃N₃ Ber. C 74,14 H 6,00 N 9,27%
Gef. „ 73,68 „ 6,20 „ 9,52; 9,02%

1,3-Di-styryl-2,4,6-triamino-benzol (Formel XV).

0,5 g 1,3-Di-styryl-2-amino-4,6-di-acetamino-benzol (einmal umkrystallisiertes Präparat des acetylierten Produktes aus der katalytischen Reduktion der Trinitroverbindung) werden mit 5 cm³ Alkohol übergossen und nach Zusatz von 0,37 g Kaliumhydroxyd (in Form von konz. methylalkoholischem Kaliumhydroxyd) am Rückflusskühler gekocht. Die Substanz löst sich in der Hitze in etwa zwei Minuten auf, wird aber ziemlich langsam verseift. Nach 16-stündigem Kochen krystallisieren schon in der Wärme dunkelbraune Nadeln. Nach Erkalten wird die Flüssigkeit mit wenigen Tropfen Eisessig neutralisiert. Die in guter Ausbeute erhaltenen Krystalle werden abgesaugt. Sie sind zunächst noch dunkelbraun;

nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von wenig Essigester und Sorboid-Kohle erhält man gelbliche Nadeln vom Smp. 161°.

4,610 mg Subst. gaben 13,645 mg CO₂ und 2,620 mg H₂O

4,650 mg Subst. gaben 0,5326 cm³ N₂ (18°, 711 mm)

C₂₂H₂₁N₃ Ber. C 80,69 H 6,47 N 12,84%

Gef. „ 80,74 „ 6,36 „ 12,56%

Höhere Acetylierungsprodukte (XVI) und XVII) aus 1,3-Di-styryl-2-nitro-4,6-di-acetamino-benzol (XIII).

a) $\frac{3}{4}$ -stündige Nachacetylierung. 5 g Di-acetamino-derivat vom Smp. 276° brauchten zum Lösen in der Hitze 100 cm³ Essigsäure-anhydrid. Nach 45 Minuten langem Kochen krystallisierte die Substanz nicht mehr; sie war also in ein leichter lösliches Produkt übergegangen. Nach Zerlegung des Essigsäure-anhydrids mit der doppelten Menge Wasser wurde beim Reiben eine pulvrige Substanz erhalten, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig (die Mutterlauge vgl. unten) grünstichig hellgelbe Nadelchen vom konstanten Smp. 224° lieferte, deren Analyse am besten auf eine Triacetyl-diamino-verbindung (XVI) + 1 Mol Eisessig stimmt.

4,490 mg Subst. gaben 10,995 mg CO₂ und 2,175 mg H₂O

4,015 mg Subst. gaben 0,2872 cm³ N₂ (16°, 713 mm)

C₃₀H₂₀O₇N₃ Ber. C 66,27 H 5,38 N 7,73%

Gef. „ 66,80 „ 5,42 „ 7,93%

Mit der Analyse ist auch die isomere Formel eines Additionsproduktes aus 1 Mol Ausgangsmaterial + 1 Mol Essigsäure-anhydrid vereinbar, doch bevorzugen wir erstere Formel, weil beim Erhitzen auf 130° Eisessig in annähernd berechneter Menge entweicht, ohne dass der Schmelzpunkt geändert wird.

0,7749 g Subst. verloren bei 130° 0,0778 g anstatt 0,0856 g = 91% der Theorie.

Zerlegung: 0,2 g Substanz wurden mit 10 cm³ Alkohol aufgekocht und mit 3 Tropfen 10-proz. Natronlauge versetzt; nach kurzem Kochen und Erkalten wurde das Ausgangsmaterial (die Di-acetamino-verbindung) vom Smp. 276° zurückerhalten.

In den oben erwähnten, beim Umkrystallisieren verbliebenen Eisessig-Mutterlaugen suchten wir nach dem leichter löslichen wahren Tetraacetyl-diamino-produkt (XVII). Durch Füllen mit Wasser wurde eine Substanz gewonnen, die wieder hauptsächlich aus den Krystallen vom Smp. 224° bestand, aus denen sich aber mit Alkohol eine kleine Menge des unten beschriebenen Tetraacetylderivates vom Smp. 150° ausziehen liess.

b) 4-stündige Nachacetylierung. Über diesen Versuch kann kurz gesagt werden, dass er zur Hälfte die oben beschriebene, bei 224° schmelzende Triacetyl-diamino-verbindung (+ 1 Mol Eisessig) gab, zur andern Hälfte die unten beschriebene Tetraacetyl-diamino-verbindung, welche durch ihre leichte Löslichkeit in heissem Alkohol von jener getrennt wurde.

c) 10-stündige Nachacetylierung. 2 g der Di-acetamino-verbindung (XIII) wurden mit 40 cm³ Essigsäure-anhydrid 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach Eingiessen in Wasser und Zerlegung des Anhydrids erhielt man 2,5 g Substanz vom Rohsmp. 125—130°, die im Gegensatz zu den vorigen gelben Produkten

farblos waren. Beim Auskochen mit 20 cm³ Alkohol blieben nur 0,2 g gelbes Triacetyl-derivat zurück, während aus dem Alkohol die Hauptmenge als Tetraacetyl-diamino-derivat in farblosen Blättchen vom Smp. 150° krystallisierte.

3,980 mg Subst. gaben 10,005 mg CO₂ und 1,865 mg H₂O

3,280 mg Subst. gaben 0,2382 cm³ N₂ (13°, 719 mm)

C₃₀H₂₇O₆N₃ Ber. C 68,54 H 5,18 N 8,00%
Gef. „ 68,51 „ 5,24 „ 8,20%

Die leichte Abspaltbarkeit der „überschüssigen“ Acetylgruppen zeigte folgender Versuch: 0,1 g Substanz wurden in 5 cm³ heissem Alkohol gelöst und mit 3 Tropfen 10-proz. Natronlauge versetzt. Die farblose Lösung wurde orange und beim Erkalten krystallisierte eine Substanz, die beim erneuten Kochen grösstenteils ungelöst blieb. Sie wurde nach Erkalten abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, worauf sie den Smp. 274° zeigte und mit der Di-acetamino-verbindung vom Smp. 276° durch die Mischprobe identifiziert wurde.

Basel, Anstalt für organische Chemie.

Zur Kenntnis der kolloiden Kieselsäure II

von W. D. Treadwell und W. König.

(22. III. 33.)

Kürzlich haben wir gezeigt, dass reine hydratische Kieselsäure durch Elektrolyse einer Natriummetasilicatlösung mit einer Quecksilberkathode und einer rotierenden Platinanode erhalten werden kann, sofern durch eine geeignete Zirkulationsvorrichtung dafür gesorgt wird, dass die Kathode dauernd frisches Quecksilber zugeführt erhält. Zur Regeneration des Quecksilbers wurde bei unserer Versuchsanordnung das amalgamierte Metall durch eine Zentrifugalpumpe abgesaugt und in feiner Verstäubung durch eine mit Kohlendioxyd gesättigte Lösung hindurch, die beständig erneuert wurde, gegen ein zylindrisches Platinblech von 200 cm² geschleudert, wodurch die Zersetzung des Amalgams wesentlich beschleunigt wird.

1. *Der Verlauf der Elektrolyse* ist nun so charakteristisch, dass er an Hand einer graphischen Darstellung kurz beschrieben werden soll.

Anode: Eine rotierende Platinscheibe von 16 cm² einseitiger Oberfläche, Tourenzahl 300 pro Minute.

Kathode: Eine kreisförmige Quecksilberfläche von 57 cm². Abstand von der Kathode 3—4 mm.

Elektrolyt: 150 cm³ 0,5-m. Na₂SiO₃.

Beginn der Elektrolyse mit 2,8 Amp. und 4,3 Volt Badspannung. Als Stromquelle dient eine 8 Volt Batterie mit einem konstant gehaltenen Vorschaltwiderstand. In Fig. 1

farblos waren. Beim Auskochen mit 20 cm³ Alkohol blieben nur 0,2 g gelbes Triacetyl-derivat zurück, während aus dem Alkohol die Hauptmenge als Tetraacetyl-diamino-derivat in farblosen Blättchen vom Smp. 150° krystallisierte.

3,980 mg Subst. gaben 10,005 mg CO₂ und 1,865 mg H₂O

3,280 mg Subst. gaben 0,2382 cm³ N₂ (13°, 719 mm)

C₃₀H₂₇O₆N₃ Ber. C 68,54 H 5,18 N 8,00%
Gef. „ 68,51 „ 5,24 „ 8,20%

Die leichte Abspaltbarkeit der „überschüssigen“ Acetylgruppen zeigte folgender Versuch: 0,1 g Substanz wurden in 5 cm³ heissem Alkohol gelöst und mit 3 Tropfen 10-proz. Natronlauge versetzt. Die farblose Lösung wurde orange und beim Erkalten krystallisierte eine Substanz, die beim erneuten Kochen grösstenteils ungelöst blieb. Sie wurde nach Erkalten abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, worauf sie den Smp. 274° zeigte und mit der Di-acetamino-verbindung vom Smp. 276° durch die Mischprobe identifiziert wurde.

Basel, Anstalt für organische Chemie.

Zur Kenntnis der kolloiden Kieselsäure II

von W. D. Treadwell und W. König.

(22. III. 33.)

Kürzlich haben wir gezeigt, dass reine hydratische Kieselsäure durch Elektrolyse einer Natriummetasilicatlösung mit einer Quecksilberkathode und einer rotierenden Platinanode erhalten werden kann, sofern durch eine geeignete Zirkulationsvorrichtung dafür gesorgt wird, dass die Kathode dauernd frisches Quecksilber zugeführt erhält. Zur Regeneration des Quecksilbers wurde bei unserer Versuchsanordnung das amalgamierte Metall durch eine Zentrifugalpumpe abgesaugt und in feiner Verstäubung durch eine mit Kohlendioxyd gesättigte Lösung hindurch, die beständig erneuert wurde, gegen ein zylindrisches Platinblech von 200 cm² geschleudert, wodurch die Zersetzung des Amalgams wesentlich beschleunigt wird.

1. *Der Verlauf der Elektrolyse* ist nun so charakteristisch, dass er an Hand einer graphischen Darstellung kurz beschrieben werden soll.

Anode: Eine rotierende Platinscheibe von 16 cm² einseitiger Oberfläche, Tourenzahl 300 pro Minute.

Kathode: Eine kreisförmige Quecksilberfläche von 57 cm². Abstand von der Kathode 3—4 mm.

Elektrolyt: 150 cm³ 0,5-m. Na₂SiO₃.

Beginn der Elektrolyse mit 2,8 Amp. und 4,3 Volt Badspannung. Als Stromquelle dient eine 8 Volt Batterie mit einem konstant gehaltenen Vorschaltwiderstand. In Fig. 1

ist der zeitliche Verlauf der Stromstärke A , der Badspannung V , der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung $[p_H]$ und die Polarisation P unmittelbar nach Stromunterbrechung angegeben. Die Polarisation wurde mit einem Präzisionsvoltmeter von 512 Ohm innerem Widerstand momentan nach der Öffnung des Stromes gemessen.

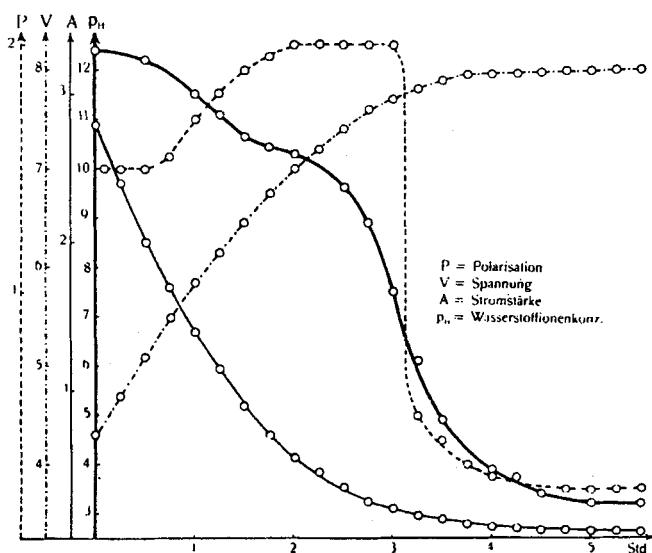


Fig. 1.

Wie aus Fig. 1 zu ersehen ist, nimmt die Stromstärke am Anfang der Elektrolyse nahezu linear ab. In gleichem Mass steigt hierbei infolge der Zunahme des Widerstandes im Elektrolyten die Badspannung an. In diesem Bereich der Elektrolyse, also etwa während der ersten 1,5 Stunden, erfolgt die Abscheidung des Natriums mit über 90% Stromausbeute.

Die Acidität p_H steigt in zwei deutlichen Stufen bis zum Endwert von 3,2. Dieser Aciditätsverlauf entspricht demjenigen einer Titration von Natriummetasilicat mit Salzsäure: Der erste Potentialsprung erscheint bei $p_H = 11,33$, wo nach der Analyse des Elektrolyten 50% des Natriums entfernt sind. Dies entspricht also der vollendeten Bildung des Disilicats. Hier zeigt auch die Polarisation einen charakteristischen Anstieg, welcher offenbar bedingt ist durch die positiver werdenden Anodenpotentiale, entsprechend der raschen Zunahme der Acidität des Elektrolyten an dieser Stelle.

Die Mitte des zweiten grossen Potentialsprunges der Polarisation liegt bei $p_H = 6,5$, genau an der Stelle, wo auch die Acidität ihren charakteristischen steilen Anstieg aufweist. Unmittelbar vor diesem Potentialsprung verläuft die Natriumabscheidung noch mit einer Stromausbeute von etwa 90%; weiterhin nimmt sie dann stetig ab, ohne jedoch einen sprunghaften Abfall zu zeigen. Es scheint daher, dass der grosse Sprung in der Polarisation nicht allein durch

die Verarmung des Elektrolyten an Natriumion bedingt ist. Ganz in der Nähe der hier herrschenden Acidität ($p_H = 6,6$), nämlich bei $p_H = 5,8$, erreicht, wie weiter unten noch gezeigt werden soll, die Kieselsäure ihre optimale Gelatinierungsgeschwindigkeit. Es wäre also wohl möglich, dass der beobachtete, schroffe Abfall der Polarisation durch eine Deckschichtenbildung auf der Anodenseite begünstigt wird.

2. Prüfung der Kieselsäure auf Chlorion.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der hydratischen Kieselsäure hat ein Natriumsilicat gedient, welches wir durch Auflösung von reinster gefällter Kieselsäure in reiner Natronlauge von genau bestimmter Konzentration erhalten haben. Die hierzu verwendete Kieselsäure war durch sechsmaliges Fälln von reinem Wasserglas mit konz. Salzsäure und Lösen in Natronlauge gereinigt worden. Die erhaltene, schneeweiße Gallerte wurde auf dem Wasserbad solange mit destilliertem Wasser digeriert, bis der Abguss vollständig chloridfrei war. Nun wurde der Chloridgehalt der Gallerte auch noch direkt geprüft in der folgenden Weise:

2 g des getrockneten, fein gepulverten Gels, welches noch 14,93% Wasser enthielt, wurden in 19,5 cm³ 3-n. NaOH gelöst, dann mit 5 cm³ 0,1-n. AgNO₃ versetzt und hierauf 3 mal mit 7 cm³ chemisch reiner Flusssäure (36-proz.) abgedampft. Die hierzu verwendete Flusssäure war aus dem käuflichen, chemisch reinen Präparat durch 2-malige Destillation hergestellt worden. Die erste Destillation bei Zusatz von Permanganat, um Spuren von organischer Substanz zu zerstören; die zweite Destillation bei Zusatz von Silberoxyd, um Spuren von Chlorion vollständig zurückzuhalten.

Durch das Abrauchen des Alkalisilicats mit Flusssäure wird die freie Kieselsäure vollständig als Tetrafluorid verflüchtigt, während das Alkali als Silicofluorid, und vorhandenes Chlorion als Silberchlorid zurückbleiben. Der Eindampfückstand wurde nun mit wenig verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und mit 0,1 g elektrolytisch hergestellten Cadmiumflittern auf dem Wasserbad erwärmt, wodurch das Silberchlorid leicht vollständig reduziert wird. Nach dem Abfiltrieren vom gebildeten Silber und dem ungelösten Cadmium wurde die schwefelsaure Lösung, welche ein Volumen von ca. 10 cm³ besass, elektrometrisch mit 0,01-n. AgNO₃ und einer Silberchloridelektrode als Vergleichspotential unter lebhafter Rührung titriert¹⁾.

Das Ergebnis der Titration von 2 g des Gels und von 50 cm³ unserer 0,5-m. Kieselsäure ($p_H = 3,2$) ist aus Fig. 2 zu ersehen. Die diesbezüglichen Titrationskurven beginnen bei ca. 0 Millivolt und verlaufen ohne Wendepunkt, sie zeigen also keine messbaren Mengen von Chlorion an. Zur Kontrolle wurde in beiden Fällen ein Blindversuch ausgeführt, bei welchem den Proben je 1 cm³ 0,01-n. NaCl zugefügt wurde. Wie aus Fig. 2 zu ersehen ist, wird das zugesetzte Chlorid bei der Titration genau wiedergefunden. Nach diesen Bestimmungen enthält 1 g unseres Kieselsäuregels, das für die Herstellung der Säure verwendet wurde, unter $1,06 \times 10^{-5}$ g Cl'; der Gehalt

¹⁾ Einzelheiten der Versuchsanordnung siehe bei W. König, Diss. E. T. H. 1932.

an Chlorion in 50 cm³ unserer 0,5-m-Kieselsäure (p_H = 3,2) ist noch kleiner.

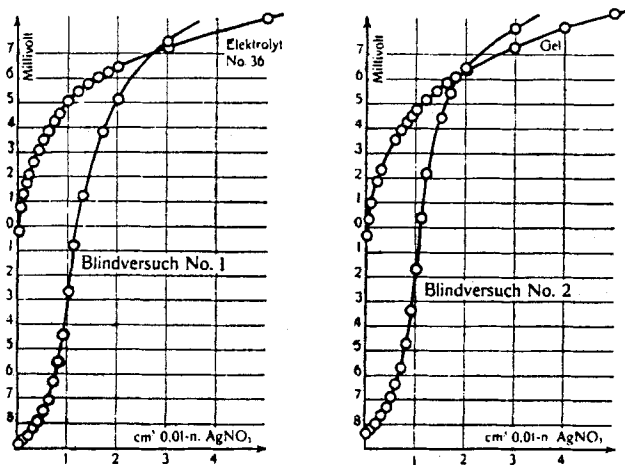


Fig. 2.

3. Prüfung der Kieselsäure auf Natriumion.

Beim Eindampfen eines Alkalichlorid-, Nitrat- oder Silicat-haltigen Kieselsäuregels mit reiner Flussäure auf dem Wasserbad hinterbleibt das Alkali in der Form von Alkalisilicofluorid, welches nach dem Trocknen bei 110—130° genau gewogen werden kann. Mit dieser Methode haben wir den Verlauf der Entsalzung des Alkalisilicats messend verfolgt, und auch die Reinheit des Endproduktes, der Kieselsäure, vom p_H = 3,2 geprüft.

10 cm³ der 0,5-m. Na₂SiO₃-Lösung, welche zu den Elektrolysen diente, ergab beim Eindampfen mit Flussäure statt der berechneten Menge von 0,9403 g einen Rückstand von 0,9384 g Na₂[SiF₆]. Die kleine Differenz von 1,9 mg ist lediglich auf die Unsicherheit bei der Abmessung der Natronlauge, welche zur Herstellung der Silicatlösung verwendet wurde, zurückzuführen. In der Folge haben wir mit dem empirisch bestimmten Anfangswert von 0,9384 g Na₂[SiF₆] gerechnet. Im Verlauf der Elektrolyse wurden von Zeit zu Zeit Proben von je 10 cm³ entnommen zur Bestimmung ihres Alkaligehaltes. Aus Tabelle 1 ist der Verlauf der Entsalzung mit der entsprechenden Änderung der Acidität der Lösung zu ersehen.

Tabelle 1.

p _H	Na ₂ [SiF ₆] in g	$\frac{0,9384 - x}{x}$	p _H	Na ₂ [SiF ₆] in g	$\frac{0,9384 - x}{x}$
12,45	0,9384	0,0000	10,10	0,0868	9,8110
12,40	0,6989	0,3426	9,00	0,0320	28,325
12,36	0,5610	0,6727	8,40	0,0240	38,100
12,30	0,4923	0,9061	7,90	0,0204	45,000
11,50	0,3433	1,7335	7,40	0,0158	58,390
11,00	0,2600	2,6034	6,30	0,0090	103,26
10,875	0,2081	3,5095	3,70	0,0050	186,70
10,60	0,1360	5,9000	3,20	0,0000	∞

Die Prüfung der vollständig entsalzten Kieselsäure (vom $p_H = 3,2$) ergab beim Abrauchen von 50 cm^3 der 0,5-m. Lösung mit Flussäure keinen wägbaren Rückstand und zeigt, dass die elektrolytische Zersetzung von reinem Natriumsilicat mit der Quecksilberkathode eine Kieselsäure von hoher Reinheit zu liefern vermag.

Die letzte Spalte der Tabelle stellt das molekulare Verhältnis $\text{Na}_2\text{SiO}_3 : \text{H}_2\text{SiO}_3$ in der Lösung dar.

4. *Gelatinierungszeit der elektrolysierten Silicatlösungen.*

Die teilweise entsalzten Kieselsäure-Lösungen sind durch ihren Silicat- und Kieselsäuregehalt und ihre Acidität definiert; ausserdem in sehr charakteristischer Weise durch die Zeit, welche sie zur vollständigen Gelatinierung benötigen.

Zur Bestimmung der Gelatinierungszeit, welche sich im Bereich von 1—110 Stunden bewegte, wurden 20 Reagenzgläser in einem Stativ befestigt und mit Proben von je 5 cm^3 der 0,5-m. Kieselsäure beschickt, die im Verlauf einer Elektrolyse erhalten wurden. Zur Bestimmung ihrer Acidität wurden die Proben mit geeigneten Indikatoren versetzt (im wesentlichen Sulfonphthaleine und Methylrot). Die Reagenzgläser wurden sofort nach der Beschickung mit Stickstoff gefüllt und zugeschmolzen. Durch Vergleich mit ungefärbten Proben konnte festgestellt werden, dass die zugesetzten Indikatoren die Gelatinierungszeit etwas verkürzen, ohne jedoch das Gesamtbild der Gelatinierung zu verzerren. Von Zeit zu Zeit wurde der Grad der Gelatinierung durch seitliche Neigung des Stativs, in welchem die Reagenzgläser befestigt waren, geprüft. Auf diese Weise wurden die sämtlichen Proben in gleicher Weise beansprucht. In Fig. 3 sind die Ergebnisse dieser Bestimmungen in Funktion der Acidität dargestellt. Die Kurve zeigt ein ausgesprochenes Minimum der Gelatinierungszeit (50 Minuten) bei $p_H = 5,8$. Der Anstieg der Kurve auf der sauren Seite ist bedeutend steiler als auf der alkalischen. Die vollständig entsalzte Kieselsäure von $p_H = 3,2$ benötigt 110 Stunden zu ihrer Gelatinierung. Auf der alkalischen Seite ist bald nach $p_H = 7$, also bei der beginnenden Bildung von Disilicat, die Peptisation der Gallerte schon so weit fortgeschritten, dass die untersuchten 0,5-m. Kieselsäure-Lösungen nicht mehr zu gelatinieren vermögen.

Während die alkalihaltigen Gallerten bis zu solchen mit der maximalen Gelatinierungsgeschwindigkeit bei $p_H = 5,8$ vollkommen klar erstarren und meist auch nach jahrelangem Stehen unverändert bleiben (sehr geringe Tendenz zur Absonderung von Lösung), neigen die stärker sauren Kieselsäuren zu trübem Erstarren und nachheriger Absonderung von Lösung, verbunden mit einer erheblichen Schrumpfung der Gallerte.

Nach unsern theoretischen Vorstellungen ist dieses Verhalten verständlich: Nach Überschreitung des Neutralpunktes auf die saure Seite zu setzt die rasche Bildung der *Pauli'schen Acidosole* ein¹⁾. Für das Wachsen derselben bestehen zunächst nur beschränkte

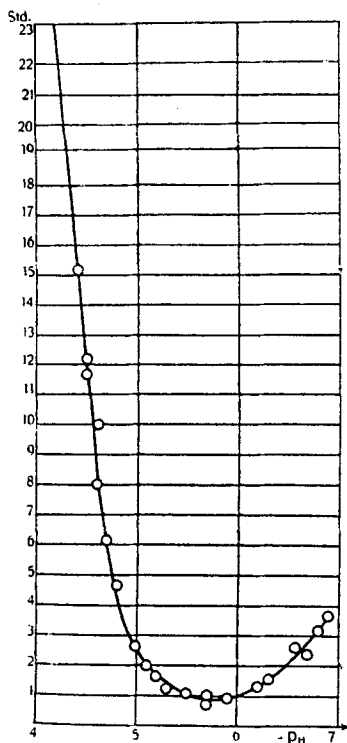


Fig. 3.

0,015 mg SiO_2 in 1 cm^3 . Zur Bestimmung dieser kleinen Kieselsäuremengen in Proben von wenigen cm^3 benützten wir die Molybdänblauprobe von *Oberhausen* und *Schormüller*²⁾.

1–10 cm^3 der zu prüfenden Kieselsäure-Lösung mit einem Gehalt an Kieselsäure im Bereich von $1,2 \times 10^{-2}$ bis 2,4 mg SiO_2 werden mit 10 cm^3 reiner, frisch bereiteter Ammoniummolybdatlösung versetzt, schwach erwärmt und dann vorsichtig mit Salzsäure bis $\text{pH} = 4$ angesäuert. Vorhandene Kieselsäure zeigt sich hierbei durch die Bildung der schwachgelben Heteropolysäure $\text{SiO}_2 \cdot 12 \text{MoO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ an. Diese wird nun durch Zusatz von 5 cm^3 frisch bereiteter 5-proz. Stannochloridlösung in 2-n. Natronlauge zu Molybdänblau reduziert. Nach der Verdünnung auf 50 cm^3 wird die Menge der Kieselsäure an Hand von Vergleichsfärbungen mit bekannten Lösungen kolorimetrisch bestimmt.

5. Änderung der Acidität der Kieselsäuresole.

An allen untersuchten Kieselsäure-Lösungen konnte bis zu ihrer Gelatinierung und darüber hinaus eine stetige Abnahme der

¹⁾ Vgl. *Wo. Pauli* und *E. Valkó*, Elektrochemie der Kolloide.

²⁾ *Z. anorg. Ch.* **178**, 381 (1929).

Möglichkeiten wegen der Ladung der Teilchen. Nur die günstigsten Möglichkeiten kommen wesentlich in Betracht, die Punkte, an denen die Vernetzung der Kieselsäureketten eintreten kann, sind also gut definiert und führen daher zu einer sauberen und stabilen Vernetzung. Bei weiterem Fortschreiten nach der sauren Seite hin stösst man dann bald (bei $\text{pH} = 5,8$) auf das Maximum der Gelatinierungsgeschwindigkeit. Von da an erstarren die Gelatinen mit zunehmender Trübung und neigen später zur Absonderung von Wasser. Das Verwachsen der Kieselsäureketten erfolgt in diesem Aciditätsgebiet mehr in der Form zufälliger Häufungen, so dass die Vernetzung entsprechend unvollständiger werden muss.

An einer reinen Kieselsäure, die ca. $\frac{3}{4}$ Jahre im vollkommen verschlossenen Gefäss gestanden hatte, wurde die ausgesonderte Lösung untersucht. Sie enthielt nur noch $0,25 \times 10^{-3}$ -m. Kieselsäure, d. h.

Acidität durch kolorimetrische Prüfung mit Farbindikatoren festgestellt werden. Der grösste Teil der Änderung erfolgt erst nach der Gelatinierung und kam nach etwa 260 Tagen praktisch zum Stillstand. In Fig. 4 sind diese Aciditätsverschiebungen graphisch dargestellt. Wie man sieht, erfolgen dieselben der anfänglichen Acidität proportional, ein Befund, der nach der theoretischen Betrachtung unter 4. sehr einleuchtend ist.

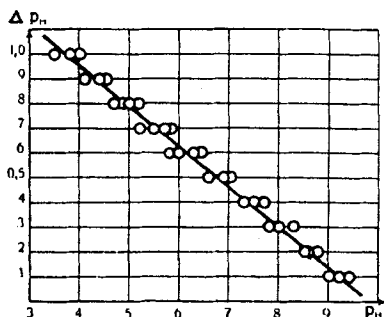


Fig. 4.

6. Koagulationsversuche mit Eiweiss.

Wie schon durch die Versuche von *Mylius* und *Groschuff*¹⁾ gezeigt worden ist, erlangt die Kieselsäure bei ihrer Polymerisation die Fähigkeit, Eiweiss zu fällen.

Wir versuchten nun den Punkt, an welchem die Koagulation des Eiweiss im Verlauf der elektrolytischen Darstellung der Kieselsäure einsetzt, möglichst genau zu bestimmen.

Zu dem Zweck wurde das Eiklar von frischen Hühnereiern auf das 5fache Volumen mit Wasser verdünnt, dann zur Entfernung der vorhandenen Trübung in der Ultrazentrifuge geklärt. Hierauf wurde die noch ganz schwach opalisierende Flüssigkeit im Schnelldialysator entsalzt.

Zur Prüfung der Kieselsäure wurden im Verlauf der Elektrolyse Proben von je 10 cm³ entnommen und mit dem gleichen Volumen Eiweisslösung versetzt. Die entstehende Trübung wurde nun im Stufenphotometer von *Zeiss* unter Verwendung des von der Firma gelieferten Milchglaskörpers No. 61 als Vergleichstrübung gemessen. Wegen der Unterschiede im Farbton erfolgte die Beobachtung mit dem roten Farbfilter.

Tab. 2 zeigt die Änderung der Trübung im Verlauf der Elektrolyse einer 0,5-m. Na₂SiO₃-Lösung im Vergleich mit der Aciditätsänderung der Lösung. In Fig. 5 sind die Messungen graphisch dargestellt. Die ausgezogene Linie stellt die Trübungskurve dar. Die Trommelteile sind der Trübung umgekehrt proportional. Die gestrichelte Linie in Fig. 5 stellt den zeitlichen Verlauf der Aciditätsänderung der Lösung dar.

¹⁾ B. 39, 116 (1906).

Tabelle 2.
Koagulation von Eiweiss.

Zeit der Elektrolyse in Min.	p _H	Blende B des Nephelo- meters	Trübung empirisch 10 ³ /B
0	12,45	14	71,5
15	12,35	20,5	48,8
45	11,11	28	35,7
67,5	10,65	28	35,7
75	10,50	28	35,7
105	10,20	20	50,0
127,5	9,85	14	71,5
150	9,05	12	83,3
165	8,40	11	91,0
202,5	6,30	5	200
210	5,60	4	250
217,5	4,90	3,2	313
232,5	4,35	2	500

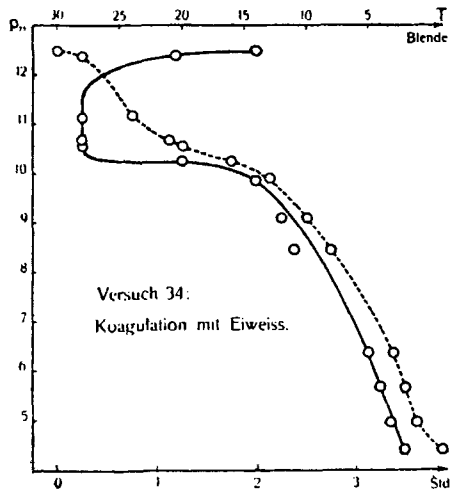
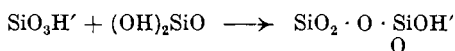


Fig. 5.

Wie aus Fig. 5 zu ersehen ist, ergab die ursprüngliche Natrium-silicat-Lösung mit dem Eiweiss bereits eine deutliche Trübung, die von einer spurensweisen Suspension in der Silicatlösung herrührte. Diese Trübung verschwand aber schon nach kurzer Elektrolyse bei etwa $p_H = 12$, also noch im stark alkalischen Gebiet, offenbar durch kataphoretische Fällung der Suspension an der Anode. Im Bereich des Disilicatsprunges geht die verbleibende Trübung dann auf einen minimalen Wert zurück, der dann zwischen $p_H = 12$ und 10,2 praktisch konstant bleibt.

Bei der weiteren Zunahme der Acidität setzt dann aber ein rapider Anstieg der Trübung ein, woraus zu ersehen ist, dass im Aciditätsgebiet oberhalb von $p_H = 10$ die Bildung der Oligokieselsäuren in charakteristischer Weise einsetzt. Von dieser Acidität an zeigen sich dann auch bald Differenzen im Verlauf der acidimetrischen Titrationskurve: Die Verdrängung der Kieselsäure aus dem Metasilicat durch Salzsäure und die Neutralisation der reinen Kieselsäure mit Lauge verlaufen oberhalb dieser Acidität nicht mehr genau reversibel.

Es entspricht nun ganz unserer Auffassung von der Polymerisation von Hydroxyden durch Bildung von Sauerstoffbrücken, dass diese zwischen „sauern und neutralen Hydroxylen“ am ehesten eintritt, hier z. B. nach:



Danach scheint es einleuchtend, dass die Oligokieselsäuren in dem Aciditätsgebiet charakteristisch auftreten, wo Salz- und Säureform der Kieselsäure beide in relativ hoher Konzentration vorhanden sind.

7. Titration der Kieselsäure mit Natronlauge.

30 cm³ vollständig entsalzte 0,5-m. Kieselsäure ($p_H = 3,2$) wurden bei Abschluss von Kohlendioxyd unter kräftiger Rührung zunächst mit 0,1-n. NaOH titriert. Schon nach Zusatz von 1 cm³ der Lauge ist $p_H = 6,04$ erreicht. Hier tritt rasche Verdickung der Lösung ein, welche ohne Rührung zur Gelatinierung führt. Nach Zusatz von weitem 3 cm³ 0,1-n. NaOH ist bereits $p_H = 7$ erreicht, die Lösung ist hierbei durch Peptisation wieder dünnflüssig geworden. Weiterhin steigt nun die Pufferungskapazität der Kieselsäure beträchtlich an. Bis $p_H = 9,6$ (Laugezusatz 12 cm³ 0,1-n. NaOH) wurde die Titration mit der verdünnten Lauge fortgesetzt, und hierauf weiter mit 1-n. Lauge titriert, bis bei $p_H = 11,8$ der Disilicat-sprung auftritt.

Die Ergebnisse der Titration sind in Tabelle 3 und Fig. 6 dargestellt, woselbst der erste Teil der Titrationskurve bis zur Gelatinierung noch in grösserem Masstab gezeichnet ist.

Das Bemerkenswerte der Titration besteht darin, dass die hohe Acidität zu Beginn derselben nur einer sehr kleinen Konzentration entspricht, da schon die ersten Tropfen der Lauge bis nahe zum Neutralpunkt hin neutralisieren. Im Bereich der Gelatinierung zeigt sich dann eine vorübergehende Verlangsamung des Anstiegs der Kurve, also eine vermehrte Pufferwirkung. Der weiter folgende Anstieg der Titrationskurve verläuft von $p_H = 7$ an etwa so, wie wenn eine Säure von der Konstante $K = 10^{-9,3}$ neutralisiert würde, die aber im Verlaufe der weitem Titration stetig bis $K = 10^{-11,1}$

abnimmt. Etwa bei $p_H = 11,8$ mündet diese abnormale Titrationskurve dann in das reversible Silicat-Disilicat-Gleichgewicht. Bei der Annäherung an diesen Punkt wird offenbar die alkalische Peptisation der Oligokieselsäuren beendet.

Tabelle 3.

Potentiometrische Titration von 30 cm ³ 0,5-m. Kieselsäure-Lösung vom $p_H = 3,2$ mit 0,1-n. und n. NaOH.				
cm ³ 0,1-n.	p_H	cm ³ n.		p_H
		Zugabe	eff. cm ³	
0,0	3,20			
0,1	4,10	0,0	1,2	9,60
0,2	4,85	0,5	1,7	10,00
0,4	5,53	1,0	2,2	10,32
0,5	5,73	1,5	2,7	10,60
0,8	5,97	2,0	3,2	10,85
1,0	6,04	3,0	4,2	11,24
1,5	6,12	4,0	5,2	11,50
2,0	6,20	5,0	6,2	11,66
2,5	6,34	6,0	7,2	11,78
3,0	6,70	7,0	8,2	12,20
4,0	7,00	9,0	10,2	12,43
5,0	7,42	11,0	12,2	12,58
6,0	7,89	13,0	14,2	13,64
8,0	8,65	15,0	16,2	13,69
10,0	9,20	18,2	17,0	12,71
12,0	9,60	20,0	21,2	12,76

Weiter titriert mit 1-n.

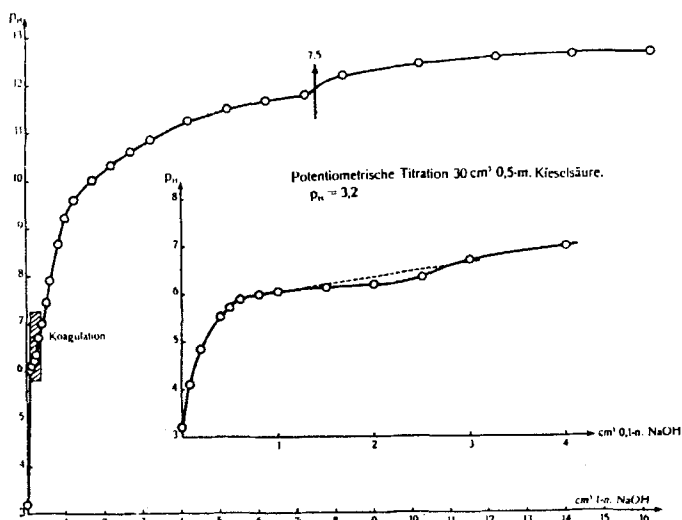


Fig. 6.

Der Reaktionsverlauf bei der Neutralisation ist danach recht kompliziert: Die Kieselsäure, von welcher ausgegangen wird, ist ein *Pauli*'sches Acidosol. Der erste Laugezusatz neutralisiert in rascher Reaktion die Wasserstoffionen der Kolloidsäure. Dadurch wird die Vernetzung der Kieselsäureketten begünstigt. Durch den weitem Laugezusatz erfolgt der Abbau des Netzes durch Peptisation. Hierbei greifen die Hydroxydionen die Kieselsäureketten offenbar willkürlich an verschiedenen Stellen an, am reichlichsten an den Oxydhydraten mit der höchsten Hydratation. Bei $p_H = 11,8$ endlich mündet dann der beschriebene Abbau in das reversible Silicat-Disilicat-Gleichgewicht.

Laboratorium für anorganische Chemie,
Eidgen. technische Hochschule, Zürich.

Sur l'utilisation de quelques dérivés azoïques de l'oxyquinoléine dans l'analyse chimique minérale

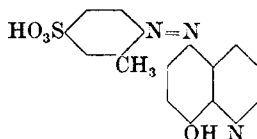
par Grégoire Gutzeit et Robert Monnier.

(Deuxième communication)

(23. III. 33.)

III. SUR UN RÉACTIF SPÉCIAL DES IONS MERCURIQUES.

La p-(4')-sulfo-o-tolyl-5-azo-o-(8)oxyquinoléine (sulfo-tolazoxine)



préparée par copulation de la p-sulfo-o-toluidine sur l'o-oxyquinoléine, est un colorant brun orangé, donnant dans l'alcool éthylique et méthylique une solution orange.

En milieu nitrique, les sels mercuriques provoquent un virage au vermillon. Les sels palladeux réagissent très faiblement, lorsque ce cation se trouve en forte concentration ($> 10\%$). Les anions Cl' gênent la réaction des ions mercuriques. La réaction est spéciale, mais peu sensible, comme l'indiquent les chiffres ci-dessous, donnant la sensibilité:

(Nitrate mercurique dans une solution 20% d'acide nitrique)	
Limite de perceptibilité à la touche	100 γ Hg $^{++}$
Limite de dilution à la touche	1/200
Limite de perceptibilité en godets	1500 γ Hg $^{++}$
Limite de dilution en godets	1/200

Der Reaktionsverlauf bei der Neutralisation ist danach recht kompliziert: Die Kieselsäure, von welcher ausgegangen wird, ist ein *Pauli*'sches Acidosol. Der erste Laugezusatz neutralisiert in rascher Reaktion die Wasserstoffionen der Kolloidsäure. Dadurch wird die Vernetzung der Kieselsäureketten begünstigt. Durch den weitem Laugezusatz erfolgt der Abbau des Netzes durch Peptisation. Hierbei greifen die Hydroxydionen die Kieselsäureketten offenbar willkürlich an verschiedenen Stellen an, am reichlichsten an den Oxydhydraten mit der höchsten Hydratation. Bei $p_H = 11,8$ endlich mündet dann der beschriebene Abbau in das reversible Silicat-Disilicat-Gleichgewicht.

Laboratorium für anorganische Chemie,
Eidgen. technische Hochschule, Zürich.

Sur l'utilisation de quelques dérivés azoïques de l'oxyquinoléine dans l'analyse chimique minérale

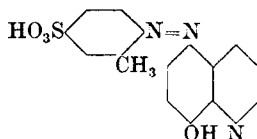
par Grégoire Gutzeit et Robert Monnier.

(Deuxième communication)

(23. III. 33.)

III. SUR UN RÉACTIF SPÉCIAL DES IONS MERCURIQUES.

La p-(4')-sulfo-o-tolyl-5-azo-o-(8)oxyquinoléine (sulfo-tolazoxine)



préparée par copulation de la p-sulfo-o-toluidine sur l'o-oxyquinoléine, est un colorant brun orangé, donnant dans l'alcool éthylique et méthylique une solution orange.

En milieu nitrique, les sels mercuriques provoquent un virage au vermillon. Les sels palladeux réagissent très faiblement, lorsque ce cation se trouve en forte concentration ($> 10\%$). Les anions Cl' gênent la réaction des ions mercuriques. La réaction est spéciale, mais peu sensible, comme l'indiquent les chiffres ci-dessous, donnant la sensibilité:

(Nitrate mercurique dans une solution 20% d'acide nitrique)	
Limite de perceptibilité à la touche	100 γ Hg $^{++}$
Limite de dilution à la touche	1/200
Limite de perceptibilité en godets	1500 γ Hg $^{++}$
Limite de dilution en godets	1/200

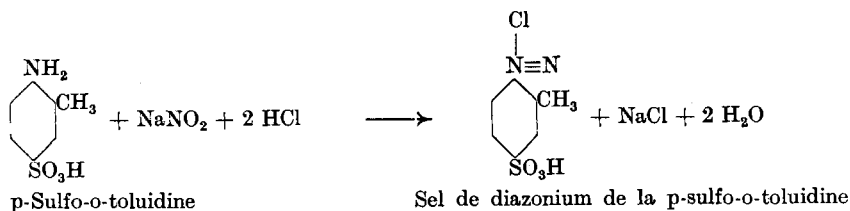
Technique. La solution à examiner est évaporée à sec avec de l'acide nitrique concentré, puis reprise par une solution à environ 20% de cet acide. Pour l'essai à la touche, on humecte un papier-filtre avec une solution concentrée et fraîchement préparée du réactif dans l'alcool méthylique, on laisse sécher un instant, et on touche avec une goutte de la liqueur à analyser (tache de référence avec de l'acide nitrique 20%). Une coloration rose indique la présence des ions mercuriques.

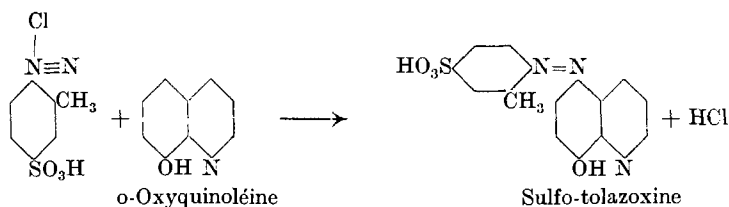
En godets, on mélange quelques gouttes ($0,3 \text{ cm}^3$) avec $0,5 \text{ cm}^3$ du réactif. Un virage au vermillon décèle le mercure.

Préparation du réactif. On chauffe à 180° environ un mélange de 20 gr. d'o-toluidine et de 11 gr. d'acide sulfurique concentré (66° Bé.). La pâte épaisse qui se forme au début devient plus fluide et homogène. On ajoute alors à chaud 2 gr. d'acide oxalique. La masse gonfle. On chauffe encore quelques instants, et on verse sur une tôle de fer, qu'on maintient à une température de $+180^\circ$ environ dans une étuve pendant 7 heures. Après refroidissement, on pulvérise le gâteau ainsi obtenu, qu'on fait bouillir avec 1200 cm^3 d'eau. On alcalinise avec un lait de chaux. On ajoute alors 12 gr. d'acide chlorhydrique (HCl 30%). Le dérivé sulfonique précipite après refroidissement dans la glace. On laisse reposer 12 heures et on filtre. Par concentration du filtrat, on reprécipite encore du dérivé sulfonique, qu'on ajoute au premier. On lave le produit obtenu avec du benzène, et on le sèche dans le vide. On a ainsi préparé la p-sulfo-o-toluidine.

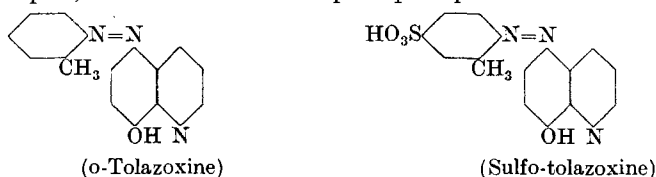
Pour diazoter celle-ci, on prend 7 gr. du produit sec (ou 9 gr. du produit humide) qu'on dissout dans 35 cm^3 d'une solution de carbonate de sodium à 10%. On refroidit dans la glace, on ajoute 9 cm^3 d'acide chlorhydrique à 20%, et on verse en quelques minutes 12 cm^3 d'une solution à 20% de nitrite de sodium.

D'autre part, on dissout 5 gr. d'o-oxyquinoléine dans la soude caustique 2-n. On verse cette solution sur le sel de diazonium en refroidissant soigneusement. Le colorant précipite. On alcalinise, si la masse est encore acide, on agite, laisse reposer; on filtre, lave à l'eau tiède, et on sèche. On prépare une solution concentrée dans l'alcool éthylique bouillant (pour éliminer les chlorures), on l'évapore à sec, et on reprend par l'alcool méthylique chaud.



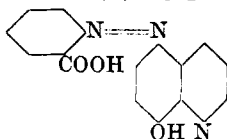


Note. — L'o-tolyl-5-azo-o-(8)-oxyquinoléine (o-tolazoxine), préparée par copulation en milieu alcalin (NaOH) de l'oxine sur le sel de diazonium de l'o-toluidine, réagit, en milieu acide, avec toute une série d'ions, soit Hg^{++} , MoO_4^{--} , Pd^{++} et faiblement avec Cu^{++} et V^{+++} . On constate encore que l'introduction d'un groupe sulfo, en position para, rend un réactif donné plus spécifique.



IV. SUR UN RÉACTIF SPÉCIFIQUE DES IONS PALLADEUX.

L'o-carboxy-phenyl-5-azo-o-(8)oxyquinoléine (o-carbazoxine)



préparée par copulation de l'acide o-aminobenzoïque sur l'o-oxyquinoléine, est un colorant brun-noir, à reflets métalliques bleuâtres. Sa solution alcoolique est rouge-foncé. En milieu chlorhydrique, l'anion complexe chloroxymolybdique $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{OCl}_3]^{--}$ donne un virage au violet.

En milieu nitrique, les sels mercuriques provoquent un précipité violet, les sels cuivriques un virage au rouge pourpre, les sels palladeux un précipité bleu-violet très net et caractéristique (après quelques instants). A la touche, les ions palladeux provoquent une tache bleu-vif typique. Les anions Cl^- gênent dans ce cas. Voici la sensibilité des diverses réactions.

Mercure (Hg^{++} en solution 20% HNO_3)

Limite de perceptibilité à la touche	200 γ Hg^{++}
Limite de dilution à la touche	1/100
Limite de perceptibilité en godets	3000 γ Hg^{++}
Limite de dilution en godets	1/100

Cuivre (Cu^{++} en solution 20% HNO_3)

Limite de perceptibilité à la touche	200 γ Cu^{++}
Limite de dilution à la touche	1/100
Limite de perceptibilité en godets	300 γ Cu^{++}
Limite de dilution en godets	1/1000

Molybdène ($[\text{MoOCl}_5]'$ en sol. 20% HCl)

Limite de perceptibilité à la touche	200 γ Mo
Limite de dilution à la touche	1/100
Limite de perceptibilité en godets	3000 γ
Limite de dilution en godets	1/100

Nickel (Ni^{++} en sol. 20% HNO_3)

Limite de perceptibilité à la touche	20 γ Ni^{++}
Limite de dilution à la touche	1/1000
En godets:	rien

Palladium (Pd^{++} en solution 20% HNO_3)

Limite de perceptibilité à la touche	1 γ Pd^{++}
Limite de dilution à la touche	1/20000
Limite de perceptibilité en godets	15 γ
Limite de dilution en godets	1/20000

Les ions Ag^+ , Bi^{+++} , As^{+++} , Co^{++} et les chromates donnent de très légers virages vers le rouge, en godets. A la touche, ces ions ne réagissent pas.

Technique. a) Pour déceler à la touche les ions Hg^{++} , Cu^{++} , Ni^{++} et Pd^{++} on évapore à sec la solution à examiner avec de l'acide nitrique concentré, puis on reprend par une solution à environ 20% de cet acide. On humecte un papier-filtre avec une goutte de solution alcoolique du réactif, on laisse sécher un instant, et on touche avec une goutte de la liqueur à examiner.

Hg^{++} — tache rose violacé

Cu^{++} — tache rouge carmin

Ni^{++} — anneau rouge

Pd^{++} — tache violette, avec anneau bleu (après quelques instants)

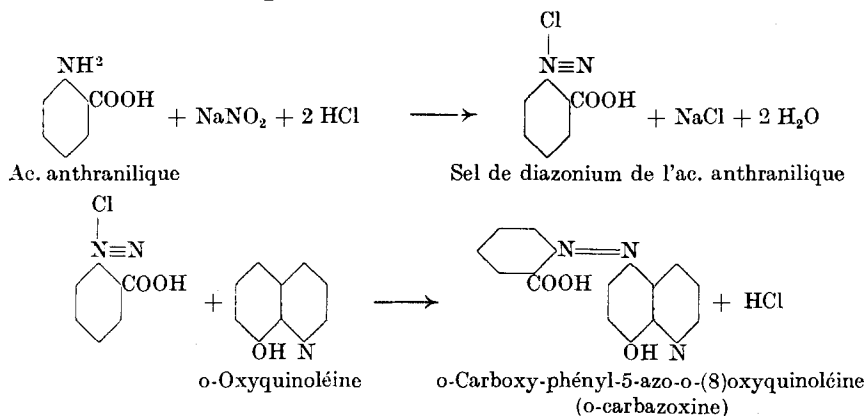
(Pour déceler l'ion $[\text{MoOCl}_5]'$, on évapore à sec au bain-marie la solution à examiner avec de l'acide chlorhydrique concentré, en présence de grenaille de zinc ou de poudre de magnésium. On reprend par l'acide chlorhydrique dilué. On procède ensuite comme ci-dessus, et on obtient, en présence de molybdène, un anneau violet.)

b) Pour déceler à la touche les ions palladeux en présence d'autres cations, on évapore à sec la solution à examiner avec de l'acide nitrique concentré, on calcine au rouge sombre, on reprend, après refroidissement, par l'acide nitrique chaud à 20% environ, on décante (on filtre), on dissout dans la liqueur un grain de sulfite de sodium, et on touche un papier-filtre imprégné du réactif. Un anneau bleu indique le palladium.

Préparation du réactif: On dissout 5 gr. d'acide o-aminobenzoïque (anthranilique) dans un peu d'eau avec 6 à 8 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré. On diazote avec 12 cm^3 d'une solution de nitrite de sodium à 20% en refroidissant.

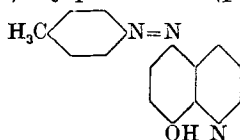
D'autre part, on dissout 5 gr. d'o-oxyquinoléine dans la soude caustique 2-n. On verse cette solution sur le sel de diazonium en refroidissant soigneusement. Le colorant est soluble dans la solution alcaline. En acidulant par l'acide chlorhydrique, on obtient un

précipité, que l'on filtre, lave rapidement avec le moins d'eau possible, et sèche sur assiette poreuse.



V. SUR UN RÉACTIF SPÉCIFIQUE DES ANIONS CHLOROXYMOLYBDIQUES.

La p-tolyl-5-azo-o-(8)oxyquinoléine (p-tolazoxine)



préparée par copulation de la p-toluidine sur l'o-oxyquinoléine, est un colorant brun-violet, donnant dans l'alcool une solution rouge-orangé foncé.

En milieu nitrique, les ions mercuriques donnent un précipité violet-rouge, les ions cuivriques un précipité violet, les ions palladeux un précipité brun-violet.

Le colorant, avec l'acide nitrique, donne un précipité vert-olive. On observe de faibles réactions avec les ions de l'argent, du bismuth, du ruthénium, de l'osmium, de l'iridium, de l'arsenic (As^{+++}), du nickel et avec les chromates. Ce sont des précipités bruns, ne donnant aucune réaction à la touche, très peu caractéristiques.

En milieu chlorhydrique, le molybdène sous forme d'anion (MoOCl_2) donne un précipité violet. Comme, d'autre part, la présence de l'anion Cl^- masque les réactions des ions Hg^{++} et Pd^{++} , le réactif est, dans ces conditions, et en l'absence d'une trop grande quantité de cuivre (moins de 5%) spécifique du molybdène.

Voici la sensibilité du réactif:

Mercure [Hg^{++}] (solution nitrique 20%)

Limite de perceptibilité à la touche	20 γ Hg^{++}
Limite de dilution à la touche	1/1000
Limite de perceptibilité en godets	300 γ
Limite de dilution en godets	1/1000

Cuivre (Cu⁺⁺) (solution nitrique 20%)

Limite de perceptibilité à la touche	2000 γ Cu ⁺⁺
Limite de dilution à la touche	1/10
Limite de perceptibilité en godets	3000 γ
Limite de dilution en godets	1/100

Palladium (Pd⁺⁺) (solution nitrique 20%)

Limite de perceptibilité à la touche	20 γ Pd ⁺⁺
Limite de dilution à la touche	1/1000
Limite de perceptibilité en godets	300 γ
Limite de dilution en godets	1/1000

Chloroxymolybdates [MoOCl₅]['] (solution chlorhydrique 20%)

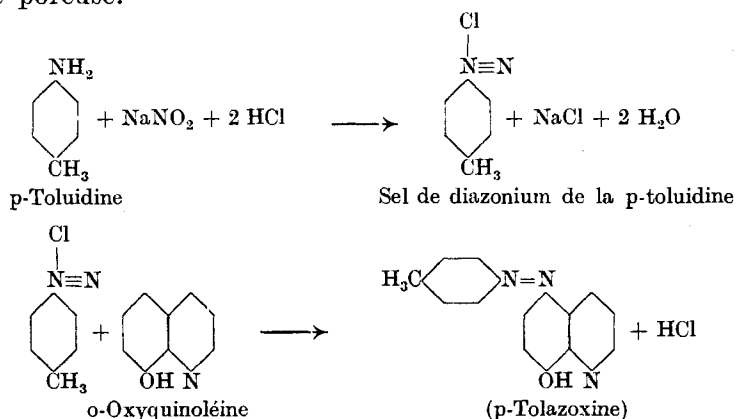
Limite de perceptibilité à la touche	20 γ Mo
Limite de dilution à la touche	1/1000
Limite de perceptibilité en godets	3000 γ
Limite de dilution en godets	1/100

Technique. Pour déceler à la touche le molybdène sous forme de l'anion complexe [MoOCl₅]['], obtenu par réduction d'une solution chlorhydrique de molybdate alcalin, on évapore à sec la liqueur à examiner, au bain-marie, avec de l'acide chlorhydrique et quelques grains de zinc ou de poudre de magnésium. On reprend par l'acide chlorhydrique à 20%.

On imprègne un papier-filtre avec une solution alcoolique du réactif, et on touche avec la liqueur à examiner. Une tache violette ou un anneau de même couleur décèle le molybdène.

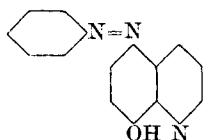
Préparation du réactif. On ajoute 10 cm³ d'acide chlorhydrique conc. à 4 gr. de p-toluidine. Après dilution avec 40 cm³ d'eau, on chauffe, pour dissoudre le produit (peu soluble). Après refroidissement dans la glace, on diazote avec 12 cm³ d'une solution à 20% de nitrite de sodium.

D'autre part, on dissout 5 gr. d'o-oxyquinoléine dans la soude caustique 2-n. On verse cette solution sur le sel de diazonium froid. Le colorant précipite aussitôt. On filtre, on lave et on sèche sur assiette poreuse.



VI. SUR UN RÉACTIF SPÉCIFIQUE DES IONS MERCURIQUES,
CUIVRIQUES ET PALLADEUX.

La phényl-5-azo-o-(8)oxyquinoléine (phénazoxine)



préparée par copulation de l'aniline sur l'o-oxyquinoléine est un colorant brun, donnant une solution rouge dans l'alcool.

En milieu nitrique, les ions mercuriques donnent un précipité violet, les ions cuivriques un précipité brun, avec un virage au rouge de la liqueur, les ions palladeux un précipité violet, les ions du nickel un virage au violet.

En milieu chlorhydrique, le molybdène, comme chloroxy-molybdate $[MoOCl_5]''$ donne un vague virage au violet. En outre, réagissent très faiblement les ions Au^{+++} et Zn^{++} .

Voici les sensibilités de ce réactif:

Hg^{++} (solution nitrique 20%)

Limite de perceptibilité à la touche	5 γ Hg
Limite de dilution à la touche	1/4000
Limite de perceptibilité en godets	100 γ
Limite de dilution en godets	1/200

Cu^{++}

Limite de perceptibilité à la touche	20 γ Cu
Limite de dilution à la touche	1/1000
Limite de perceptibilité en godets	3000 γ
Limite de dilution en godets	1/100

Pd^{++}

Limite de perceptibilité à la touche	5 γ Pd
Limite de dilution à la touche	1/4000
Limite de perceptibilité en godets	3000 γ
Limite de dilution en godets	1/100

Ni^{++}

Limite de perceptibilité à la touche	20 γ Ni
Limite de dilution à la touche	1/1000
Limite de perceptibilité en godets	3000 γ Ni
Limite de dilution en godets	1/100

$[MoOCl_5]''$

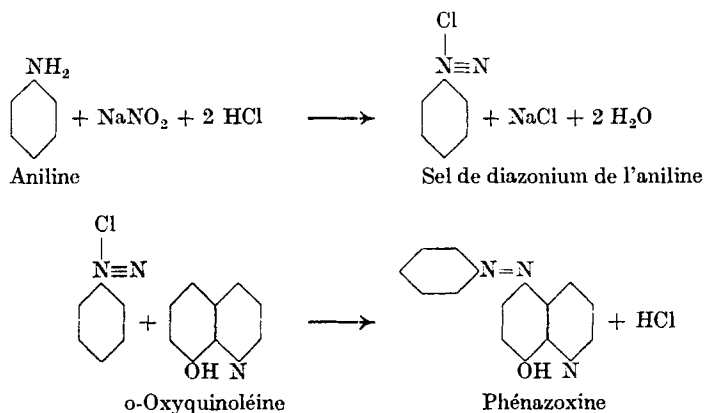
très peu sensible (30000 γ en godets)

Technique. Pour déceler à la touche les ions Hg^{++} , Cu^{++} , Pd^{++} et Ni^{++} , on met une goutte de la liqueur nitrique à essayer, exempte d'anion Cl' , sur un papier-filtre, imbibé de réactif.

Une calcination préalable au rouge sombre permet l'élimination du mercure. L'anion tartrique masque Cu^{++} , Pd^{++} , Ni^{++} . L'anion Cl' masque Hg^{++} et Pd^{++} .

Préparation du réactif. 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré sont mélangés avec 3,2 gr. d'aniline pour former le chlorhydrate. On dissout celui-ci par addition de 50 gr. environ de glace. On refroidit fortement. On ajoute alors 25 cm³ d'une solution à 20% de nitrite de sodium.

D'autre part, on dissout 5 gr. d'o-oxyquinoléine dans la soude caustique 2-n. On verse cette solution sur le sel de diazonium soigneusement refroidi. Le colorant précipite. On laisse reposer, filtre, lave et sèche sur assiette poreuse.



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

Sur l'utilisation de quelques dérivés azoïques de l'oxyquinoléine dans l'analyse chimique minérale

par Gr. Gutzeit et R. Monnier.

(Troisième communication)

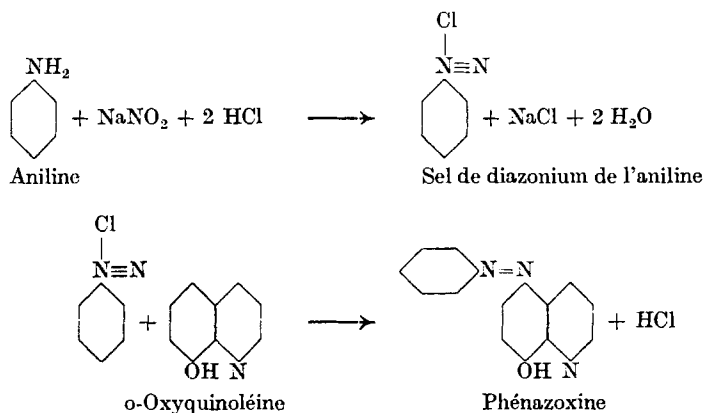
(23. III. 33.)

VII. RÉACTIONS D'UNE SÉRIE DE NOUVEAUX DÉRIVÉS AZOÏQUES DE L'O-OXYQUINOLÉINE EN MILIEU NETTEMENT ACIDE.

Dans les tableaux synoptiques ci-après on trouvera consignées les réactions positives de 16 dérivés azoïques de l'oxine. Outre les ions indiqués dans le tableau, nous avons encore étudié les réactions des sels de cadmium, sélénium, tellure, platine, étain, uranium, aluminium, titane, thorium, niobium, tantale, glucinium, yttrium, magnésium, qui ont été constamment négatives.

Préparation du réactif. 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré sont mélangés avec 3,2 gr. d'aniline pour former le chlorhydrate. On dissout celui-ci par addition de 50 gr. environ de glace. On refroidit fortement. On ajoute alors 25 cm³ d'une solution à 20% de nitrite de sodium.

D'autre part, on dissout 5 gr. d'o-oxyquinoléine dans la soude caustique 2-n. On verse cette solution sur le sel de diazonium soigneusement refroidi. Le colorant précipite. On laisse reposer, filtre, lave et sèche sur assiette poreuse.



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

Sur l'utilisation de quelques dérivés azoïques de l'oxyquinoléine dans l'analyse chimique minérale

par Gr. Gutzeit et R. Monnier.

(Troisième communication)

(23. III. 33.)

VII. RÉACTIONS D'UNE SÉRIE DE NOUVEAUX DÉRIVÉS AZOÏQUES DE L'O-OXYQUINOLÉINE EN MILIEU NETTEMENT ACIDE.

Dans les tableaux synoptiques ci-après on trouvera consignées les réactions positives de 16 dérivés azoïques de l'oxine. Outre les ions indiqués dans le tableau, nous avons encore étudié les réactions des sels de cadmium, sélénium, tellure, platine, étain, uranium, aluminium, titane, thorium, niobium, tantale, glucinium, yttrium, magnésium, qui ont été constamment négatives.

On constatera que le groupement azo-o-(8)oxyquinoléine est spécifique des ions mercuriques, cuivriques, palladeux et du molybdène (sous forme de molybdate ou du complexe $[\text{MoOCl}_5]''$) si toutefois on fait exception, en ce qui concerne ce dernier ion, des composés copulés sur les dérivés de la α -naphtylamine, et la p-sulfo-o-tolyl-azo-(8)oxyquinoléine.

Remarquons que la position para des groupes sulfo rend un réactif donné nettement plus spécifique. D'une façon générale, il semble que des groupements polaires en position para tendent vers un résultat semblable.

Notons encore que la présence de l'anion Cl' masque les réactions des ions mercuriques et palladeux, et gêne quelque peu celles des ions cuivriques et nickелеux. L'anion tartrique masque ou gêne, par formation de complexes stables, les réactions des ions chloroxy-molybdiques, cuivriques, palladeux et nickелеux. En présence des fluorures alcalins, aucun de ces ions ne donne de réaction.

D'une façon générale, on voit qu'un réactif à groupement spécifique donné (ici l'azo-o-oxyquinoléine), n'acquiert pas de réactions nouvelles (avec de nouveaux ions) par substitution de radicaux divers. Le seul effet que l'on peut obtenir dans ce cas, est une amélioration de la spécificité, par suppression ou forte diminution de la sensibilité, d'une ou de plusieurs réactions parmi celles qui sont propres au groupement spécifique considéré.

Au point de vue pratique, on peut, étant donné un réactif, l'améliorer par des procédés synthétiques, soit au point de vue de sa sensibilité, soit à celui de sa spécificité, sans créer, toutefois, des réactions nouvelles.

Liste des abréviations employées dans le tableau:

- L. P. = limite de perceptibilité,
- L. D. = limite de dilution,
- γ = 0,000 001 gr.,
- G. = en godets
- T. = à la touche,
- ppté = précipité,
- r.d.p. = rien de particulier.

Laboratoires de Chimie analytique et laboratoires de
Chimie théorique et technique de l'Université de Genève.

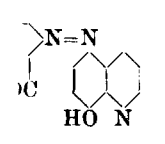
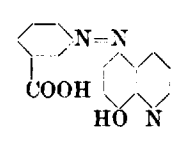
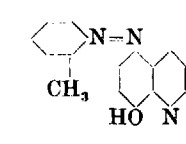
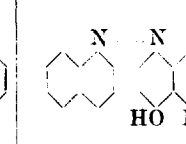
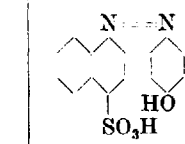
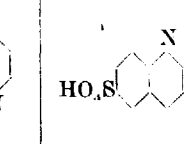
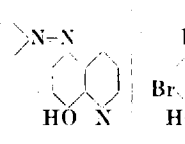
[illegible]

[illegible]

Réactions, en milieu fortement acide, de quelques nouveaux dérivés azoïq

Réactif N°			V		I		IX		X		XVI		XV		XII		XIII	
Nom du réactif			phényl-5-azo-8-oxyquinoléine		p-sulfophényl-5-azo-8-oxyquinoléine		p-oxyphényl-5-azo-8-oxyquinoléine		p-tolyl-5-azo-8-oxyquinoléine		p-aminophényl-5-azo-8-oxyquinoléine		p-acétyl-amino-phényl-5-azo-8-oxyquinoléine		p-carboxyphényl-5-azo-8-oxyquinoléine		o-carboxyphényl-5-azo-8-oxyquinoléine	
Formule du réactif																		
Caractères du réactif	Poudre		brun foncée		brune claire		brune-noire		noire		brune foncée		noire		brune-noire		brune-noire à reflets métalliques rouge foncée	
	Solution alcoolique		rouge		brune		brun foncée		orangée foncée		brune orangée		brune foncée		brune-rouge foncée			
	Acide nitrique à 20%	G	faible ppté. et décoloration		rien		ppté. brun		ppté. vert olive		virage brun orangé		brun orangé		léger ppté. brun		rien	
		T	bleu pâle		rien		vert pâle		vert olive		rien		décoloration		anneau brun		faible tache brun	
	Poud. + H ₂ SO ₄ conc.		violet foncé		brun foncé		rouge violet		rouge violet		brun violet		brun violet		bleu		rouge	
Acide chlorhydrique à 40%	G	virage brun-noir		brun violet		violet foncé		violet		virage brun violet brun		virage brun violet brun		virage au rouge lie de vin rose		virage au rouge rubis rose		
	T	bleu		anneau brun		violet foncé		violet foncé										
Ions étudiés			en godet	à la touche	en godet	à la touche	en godet	à la touche	en godet	à la touche	en godet	à la touche	en godet	à la touche	en godet	à la touche	en godet	à la touche
1	Argent cation Ag ⁺ en solut. nitrique à 20%	Réact.	faible ppté. brun	rien	rien	rien	rien	rien	virage au brun-jaune	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	ppté. rougeâtre	rien
2	Plomb cation Pb ⁺⁺ en solut. nitrique à 20%	Réact.	rien	rien	rien	rien	gris faible r. d. p.	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	ppté. brun	rien	rien	rien
3	Thallium cations Tl ⁺ et Tl ⁺⁺ en solut. nitrique à 20%	Réact.	rien	rien	léger virage vers l'orange	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien
4	Mercure cation Hg ⁺⁺ en solut. nitrique à 20%	Réact.	ppté. violet, liqueur rose	tache violette	ppté. rouge vif	tache rouge violet	virage et ppté. violet	tache violette très nette	ppté. violet	tache violette nette	ppté. violet	tache violette nette	ppté. violet	tache violette	ppté. violet	tache violette, anneau brun	ppté. violet	tache violette, anneau brun
Sensibilité			L. P. L. D.	100 γ 1/200	5 γ 1/1000	75 γ 1/500	50 γ 1/400	300 γ 1/1000	20 γ 1/1000	300 γ 1/1000	20 γ 1/1000	300 γ 1/1000	20 γ 1/1000	300 γ 1/1000	20 γ 1/1000	3000 γ 1/100	20 γ 1/1000	3000 γ 1/100
5	Cuivre cation Cu ⁺⁺ en solut. nitrique à 20%	Réact.	ppté. brun, liqueur rouge	tache violette faible	virage au rouge, ppté. brun	tache rouge vif	virage et ppté. vert-noir	tache vert-noire	ppté. violet	tache vert foncé, peu nette	virage orangé rouge	tache rouge	virage rouge	tache rouge	faible ppté. rouge	tache violacée faible	virage au rouge rubis	tache violacée
Sensibilité			L. P. L. D.	3000 γ 1/100	20 γ 1/1000	300 γ 1/1000	200 γ 1/100	300 γ 1/1000	200 γ 1/100	3000 γ 1/100	2000 γ 1/10	3000 γ 1/100	200 γ 1/100	3000 γ 1/100	20 γ 1/1000	3000 γ 1/100	20 γ 1/1000	300 γ 1/1000
6	Vanadium cation V ⁺⁺⁺ en solut. nitrique à 20%	Réact.	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	virage net au brun	rien	faible virage au brun	rien
Sensibilité			L. P. L. D.															
7	Bismuth cation Bi ⁺⁺⁺ en solut. nitrique à 20%	Réact.	faible virage au violet	inutilisable	rien	rien	rien	rien	virage au brun	rien	rien	rien	rien	rien	faible virage au brun	tache brune faible	faible virage au rouge	tache rouge
8	Tungstène anion WO ₄ ^{''} en solut. nitrique à 20%	Réact.	rien	rien	rien	rien	rien	faible violet (r. d. p.)	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien
9	Molybdène anion (MoOCl ₆) ^{''} en solut. chlorhydrique à 20%	Réact.	virage au violet faible	tache violette très faible	ppté. brun	rien	ppté. violet net	tache vert olive foncée	virage au violet très net	tache violacée	virage rouge net	tache rouge bordeaux	virage net au rouge	tache bordeaux nette	faible virage au violet	vague tache violette	virage très net au violet	tache violette
Sensibilité			L. P. L. D.			300 γ 1/1000		3000 γ 1/100	200 γ 1/100	3000 γ 1/100	20 γ 1/1000	3000 γ 1/100	200 γ 1/100	3000 γ 1/100	20 γ 1/1000	3000 γ 1/100	200 γ 1/100	3000 γ 1/100
10	Ruthénium cation Ru ⁺⁺⁺ en solut. régale à 20%	Réact.	rien	rien	rien	rien	ppté. brun r. d. p.	rien	ppté. brun r. d. p.	liseré foncé r. d. p.	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien

ivés azoïques de l'o-(8)-oxyquinoléine. (Tableaux synoptiques)

XIII		XIV		IV		VIII		III		VI		VII		XI		II	
boxyphényl-5-oxyquinoléine		m-carboxyphényl-5-azo-8-oxyquinoléine		o-tolyl-5-azo-8-oxyquinoléine		p-sulfo-o-tolyl-5-azo-8-oxyquinoléine		α-naphtyl-5-azo-8-oxyquinoléine		p-sulfo-α-naphtyl-5-azo-8-oxy-quinoléine		7-sulfo-α-naphtyl-5-azo-8-oxy-quinoléine		phénylène-p-disazo-5-bis-oxyquinoléine		phényl-5-azo-5,7-dibromo-8-oxy-quinoléine	
																	
brune-noire ets métalliques uge foncée		noire, reflets métalliques bleus brune-rouge foncée		brune brune foncée		rougeâtre jaune-brune		brune orangée		brune-rouge orangée		brun foncé orangée foncée		noire à reflets métalliques brune foncée		brune rouge orangée	
rien		léger ppté. brun		virage au vert		rien		rien		rien		léger ppté. brun		virage brun		rien	
e tache brune		anneau brun		décoloration		rien		rien		rien		verte, décoloration		rien		rien	
rouge		bleu		brun-rouge		rouge vif		bleu foncé		violet foncé		violet foncé		violet		brun-rouge	
age au rouge rubis rose		brun (virage) tache brune		vire vers le brun foncé faible anneau vert		rien		rien		rien		brun foncé (virage) rien		virage brun brun		rien	
en	à la touche	en godet	à la touche	en godet	à la touche	en godet	à la touche	en godet	à la touche	en godet	à la touche	en godet	à la touche	en godet	à la touche	en godet	à la touche
ré. âtre	rien	ppté. brun- noir	rien	léger ppté. brun foncé	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien
en	rien	ppté. brun	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien
en	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien
ré. let	tache violette faible, anneau brun	ppté. brun	violet faible	ppté. brun	tache brune	virage net au vermillon (rouge)	tache rose faible	virage rouge- violacé	anneau rose faible	faible virage rose	faible tache rose (anneau)	ppté. brun- violet	tache brune	virage au violet	anneau mauve faible	ppté. violet	tache violette peu nette
0 γ 100	200 γ 1/100	3000 γ 1/100	20 γ 1/1000	1500 γ 1/200	5 γ 1/4000	1500 γ 1/200	100 γ 1/200	3000 γ 1/100	200 γ 1/100	30000 γ 1/10	200 γ 1/100	1500 γ 1/200	100 γ 1/200	3000 γ 1/100	20 γ 1/1000	3000 γ 1/100	200 γ 1/100
age au uge bis	tache rouge- violette nette	vague virage au rouge- brun	anneau rose brun peu caractér.	ppté. brun	tache rouge peu nette	rien	rien	ppté. brun, liqueur violacée	rien	rien	rien	ppté. jaune, virant au brun	anneau violet faible	virage au brun rouge	anneau rose	virage faible au violet	rien
0 γ 1000	200 γ 1/100	3000 γ 1/100	200 γ 1/100	3000 γ 1/100	200 γ 1/100							3000 γ 1/100	200 γ 1/100	3000 γ 1/100	200 γ 1/100		
ble age u un	rien	faible virage au brun	rien	virage au brun foncé	anneau brun faible, pas caractér.	rien	rien	virage au violet	faible tache violette peu caractér.	rien	rien	faible virage au brun	tache brune- orangée, peu caractér.	rien	rien	rien, puis ppté. brun	rien
ble age u uge	tache rouge faible	rien	rien	3000 γ 1/100 léger virage au rose	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien
en	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien
age et u let	tache faible violette	faible ppté. brun, peu caractér.	tache verdâtre, peu caractér.	ppté. brun	tache brune nette	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	virage au brun- orangé	anneau rose	ppté. brun	rien
0 γ 100	200 γ 1/100	6000 γ 1/50	400 γ 1/50	3000 γ 1/100	200 γ 1/100									300 γ 1/100	200 γ 1/100		
en	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	rien	faible ppté. brun	rien

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XXIII¹⁾. Über den Parachor und die Kompressibilität höhergliedriger Kohlenstoffringe

von L. Ruzicka, H. A. Boekennoogen und H. J. Edelman.

(24. III. 33.)

Bei verschiedenen Untersuchungsreihen hatte es sich herausgestellt, dass die Kohlenstoffringe mit niedriger Gliederzahl sowohl in chemischer wie in physikalischer Beziehung, im Vergleich zu den aliphatischen Verbindungen, sehr oft ein abnormales Verhalten zeigen, das nach Erreichung einer gewissen Gliederzahl wieder dem der aliphatischen Verbindungen gleich, bzw. sonst ein normales wird. Es sei da an die Beständigkeit, die Molekularrefraktion, das Molekularvolumen, das spezifische Gewicht, den Schmelzpunkt, den Molekelbau (ermittelt durch die Röntgenstrahlenanalyse), sowie die Verbrennungswärme erinnert²⁾. In dieser Abhandlung sind die bisherigen Resultate der Bestimmung des Parachors und der Kompressibilität mitgeteilt und im Anschluss an die eben genannten Untersuchungen Vergleiche mit dem Verhalten der analogen aliphatischen Verbindungen angestellt.

A. Parachor

(bearbeitet von H. A. Boekennoogen).

Wenn man den Parachor durch die vereinfachte Gleichung von *Sugden*³⁾ als

$$P = \frac{M}{D} \cdot \gamma^{1/4}$$

darstellt, unter Vernachlässigung des Dampfdrucks, so kann dieser Wert als ein durch Einführung der Oberflächenspannung (γ) verfeinertes Molekularvolumen aufgefasst werden. Die Molekularvolumina der verschiedenen Kohlenstoffringe kann man am besten miteinander vergleichen, wenn man sie durch die Zahl der Ringglieder dividiert, wobei der auf eine CH_2 -Gruppe entfallende Betrag des Molekularvolumens erhalten wird. Diese Werte nehmen vom Maximum bei den kleinen Ringen mit steigender Gliederzahl kontinuierlich ab und bleiben etwa vom Zehnring ab konstant, wobei der Wert des Molekularvolumens einer aliphatischen CH_2 -Gruppe erreicht wird (etwa 16,3). Beim Parachor ist ein ähnliches Verhalten zu erwarten,

¹⁾ XXII. Mitt. Helv. **16**, 162 (1933).

²⁾ Helv. **9**, 499 (1926); **13**, 1152, 1185 (1930); **15**, 8 (1932); **16**, 155, 162 (1933).

³⁾ Vgl. besonders dessen zusammenfassende Darstellung in Buchform, *The Parachor and Valency*, London, 1930.

wie sich aus den bisherigen Messungen bei den 3- bis 7-gliedrigen Ringsystemen ergibt. Nach *Sugden* setzt sich der Parachor aus atomaren und strukturellen Konstanten zusammen. Für die Doppelbindung ist letzterer Betrag = 23,2, für den Dreiring = 16,7, den Vierring = 11,6, den Fünfring = 8,5, den Sechsring = 6,1¹⁾ und den Siebenring = 6,0²⁾. Da diese für die Ringe angegebenen „Konstanten“ nur an wenigen oder manchmal sogar nur an einem Beispiele bestimmt wurden, so können sie nur als annähernde Werte betrachtet werden bei einer Genauigkeit von schätzungsweise etwa ± 2 bis 3.

Wir haben bei 5 höhergliedrigen Ringverbindungen den Parachor ermittelt. Die Oberflächenspannung wurde nach der Steighöhenmethode nach den Angaben von *Richards*, *Speyers* und *Carver*³⁾ bestimmt. Die jeweils bei mehreren Temperaturen ausgeführten Messungen und die gefundenen Parachorwerte sind in der Tabelle 1

Tabelle 1 (Parachor).

Substanz	t	d _t	γ_t (dyn/cm)	P gef.	P gef. Mittel- wert	P ber.	Ring- kon- stante
1. Cyclo-octan	17,0°	0,8318	30,17	315,9			
	61,2°	0,7947	25,35	316,6	316,3	312,0	+4,3
2. Cyclo-octanon	45,9°	0,9348	33,45	324,4			
	60,4°	0,9261	32,00	323,9			
	79,2°	0,9105	30,08	324,4	324,2	321,0	+3,2
3. Methyl-cyclo-pentadecan	20,3°	0,8593	32,11	621,3			
	34,5°	0,8475	30,68	622,7			
	60,9°	0,8337	28,56	621,9			
	79,2°	0,8227	27,11	622,3	622,1	624,0	-2,0
4. 1-Methyl-cyclo-pentadecan-3-on (Muscon) .	21,1°	0,9194	34,52	628,1			
	35,1°	0,9107	33,23	628,1			
	60,4°	0,8952	31,07	628,3	628,2	633,0	-4,8
5. Cyclo-heptadecen-(9)-on-(1) (Zibeton)	60,6°	0,8993	32,77	650,7			
	79,2°	0,8882	31,12	650,3	650,5	661,0	-10,5

zusammengestellt. Zur Berechnung der Ringkonstante wurde die Differenz zwischen dem gefundenen Mittelwert und dem aus den Atomkonstanten berechneten Parachor gebildet (vgl. letzte Kolonne der Tabelle 1). Man sieht danach, dass also erwartungsgemäss die

¹⁾ *Sugden*, l. c. S. 38.

²⁾ *Vogel*, Soc. **1928**, 2018. 6,0 ergibt sich, wenn man von dem, von *Vogel* indirekt bestimmten, Wert des Parachors des Cyclo-heptans (279,0) den für diesen Kohlenwasserstoff aus den Atomkonstanten berechneten Wert (273,0) abzieht.

³⁾ *Am. Soc.* **46**, 1196 (1924).

Ringkonstanten mit steigender Zahl Ringglieder kontinuierlich abnehmen und beim 15- und 17-gliedrigen Ring sogar einen negativen Wert annehmen. Ob allerdings die für den Acht- und Fünfehring erhaltenen Ringkonstanten, die höchstens 1% des ganzen Parachorwertes betragen, reell oder aber = 0 sind, muss dahingestellt bleiben, da nach *Sugden*¹⁾ bei isomeren Verbindungen der Parachor um etwa 1% schwankt. Man kann also aus unseren Messungen vorläufig nur folgern, dass der Parachor, ähnlich wie auch das Molekularvolumen, etwa oberhalb des 8-gliedrigen Ringes den gleichen Betrag annimmt wie bei den aliphatischen Verbindungen. Die etwas grössere Abweichung beim Zibeton kann in diesem Zusammenhange nicht gut mitberücksichtigt werden, da der Anteil der Doppelbindung in diesem Falle wohl kaum genau abgeschätzt werden kann.

B. Kompressibilität

(bearbeitet von H. J. Edelman).

Verfolgt man in der Reihe der Ringverbindungen die Werte des spezifischen Gewichts und des Molekularvolumens mit steigender Gliederzahl, so hat man zwei auffallende Tatsachen festzustellen. Die erste ist das starke Ansteigen des spezifischen Gewichtes bis zu einem Maximum, das in der Reihe der Ketone beim 10-gliedrigen und in der Reihe der Kohlenwasserstoffe beim 14-gliedrigen Ring liegt. Diese Erscheinung kann durch die Annahme erklärt werden, dass bei diesen Verbindungen den einzelnen Atomen ein geringerer Schwingungsraum zukommt, als bei den aliphatischen Analoga oder den ganz hochgliedrigen Ringsystemen²⁾. Die zweite Tatsache betrifft die Abnahme des Molekularvolumens vom Maximum beim Dreiring bis etwa zum 8- bis 9-gliedrigen Ring, von wo ab der gleiche konstante Betrag erreicht wird wie bei den aliphatischen Verbindungen. Auch diese Erscheinung wird durch eine Besonderheit des Molekelbaus bedingt sein müssen²⁾. Es war nun von Interesse zu sehen, wie sich die Ringverbindungen bei der Kompression durch hohen Druck verhalten, da zu erwarten war, dass die Ringe, die sich bezüglich Dichte und Molekularvolumen von den aliphatischen Verbindungen unterscheiden, wohl auch in der Kompressibilität Unterschiede aufweisen werden.

Zur Bestimmung der Kompressibilitätskoeffizienten wurde ein Apparat benützt, der ursprünglich von *Th. W. Richards* und *Stull*³⁾ angegeben wurde und an dem *E. Cohen*⁴⁾ und seine Mitarbeiter kleine

¹⁾ l. c. S. 33 und 34.

²⁾ Vgl. dazu besonders *M. Stoll* und *G. Stoll-Comte*, *Helv.* **13**, 1185 (1930).

³⁾ Publication no. 7 (1903) and no. 76 (1907) of the *Carnegie Institution* of Washington.

⁴⁾ *Z. physikal. Ch.* **84**, 41 (1913); *Piezochemie kondensierter Systeme*, Leipzig, 1919, S. 27; siehe auch *Moesveld*, *Z. physikal. Ch.* **105**, 444 (1923) und *Diss. Hardons*, Utrecht 1928.

Änderungen angebracht haben. Zum Unterschied von den bisherigen, bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführten Messungen, mussten wir bei etwas erhöhter Temperatur arbeiten, um ein Erstarren der zu untersuchenden flüssigen Substanzen¹⁾, deren Schmelzpunkt nicht sehr weit von der Zimmertemperatur entfernt ist, zu verhindern. Man hat dabei zu beachten, dass das Öl, welches in der Apparatur den Druck überträgt, bei höherer Temperatur dünner wird, was zu Undichtigkeiten der Kompressionsbombe führen kann. Durch Anwendung eines genügend schweren Öls an Stelle des gewöhnlich benutzten Petroleums kann man bei 45° gut arbeiten und Drucke bis 750 Atm. anwenden, ohne das Erstarren der von uns untersuchten Substanzen befürchten zu müssen.

Das Füllen des Piezometers geschah bei Zimmertemperatur, wobei das Quecksilbervolumen so bemessen sein musste, dass der Kontakt bei 45° erst bei etwa 400 Atm. unterbrochen wurde. Damit man mit einer genügenden Anzahl nicht zu kleiner Druckintervalle arbeiten konnte, wurden die Messungen bei 100 Atm. begonnen, was so erreicht wurde, dass das Quecksilberniveau des Piezometers in einem Wasserbade von 45° eingestellt wurde. Das Zufügen der Substanz geschah nachher bei Zimmertemperatur. Die gemessenen Druckintervalle waren ungefähr 100 Atm. Das Manometer trug eine Teilung in Einheiten von 5 Atm. Die Unterschiede zwischen Doppelbestimmungen waren etwa ½%, also innerhalb der Ablesefehler.

Gearbeitet und gerechnet wurde nach dem Verfahren von *Moesveld* (l. c.), wobei man den mittleren Kompressibilitätskoeffizienten bequem ausrechnen kann, wenn die Quecksilbermengen so gewählt werden, dass die Druckintervalle fast gleich gross sind. Um vergleichbare Zahlen zu bekommen, berechnet man den mittleren molekularen Kompressibilitätskoeffizienten (β_{mol}) nach der Formel

$$\beta_{\text{mol}} = \frac{M}{d} \cdot \beta$$

(β = mittlerer Kompressibilitätskoeffizient bezogen auf die Volumeneinheit, M = Mol.-Gew., d = spezif. Gew.)

Gemessen haben wir das Methyl-cyclo-pentadecan und das 1-Methyl-cyclo-pentadecan-3-on (Muscon), und zwar wurden diese Körper an Stelle der einfacheren nicht methylierten Verbindungen gewählt, da sie bei Zimmertemperatur flüssig sind. Zum Vergleich führten wir auch Bestimmungen mit Cyclo-hexan und Cyclo-hexanon aus. Dass die bei methylierten Verbindungen erhaltenen Werte mit denen eine normale Kette aufweisender Analoga vergleichbar sind, folgt aus Untersuchungen von *Th. W. Richards*²⁾, wonach die bei n-Octan und Methyl-heptan gemessenen intermediären Kompressibilitätskoeffizienten nur ganz unwesentlich voneinander abweichen.

¹⁾ Nach *Th. W. Richards*, Am. Soc. **38**, 989 (1916), erstarrt Cyclo-hexan etwas oberhalb 300 Atm. schon bei 20°.

²⁾ Am. Soc. **34**, 971 (1912).

Richards bestimmte die Kompressibilität beider Kohlenwasserstoffe zwischen 97 und 294 Atm. und zwischen 294 und 490 Atm. Um einen einfachen Vergleich mit den weiter unten angeführten Zahlen zu ermöglichen, kann man die von *Richards* in Megabaren angegebenen Werte nach *Moesveld* in die mittleren Kompressibilitätskoeffizienten umrechnen. Man erhält so:

Octan $\beta \cdot 10^6 = 118,3 - 50 \times 10^{-3} \text{ p}$ und $\beta_{\text{mol}} \cdot 10^3 = 19,2 - 8,1 \times 10^{-3} \text{ p}$

Methylheptan $\beta \cdot 10^6 = 121,7 - 50 \times 10^{-3} \text{ p}$ und $\beta_{\text{mol}} \cdot 10^3 = 19,8 - 8,1 \times 10^{-3} \text{ p}$

In der Tabelle 2 geben wir die von uns gefundenen mittleren Kompressibilitätskoeffizienten, die im Intervall von 0 bis p Atm. gültig sind.

Tabelle 2.

Verbindung	Mol.-Gew.	d_4^{45}	Mittlerer Kompressibilitätskoeffizient	
			$\beta \times 10^6$	$\beta_{\text{mol}} \times 10^3$
Cyclo-hexan	84	0,7547	$117,7 - 32 \times 10^{-3} \text{ p}$	$13,1 - 3,6 \times 10^{-3} \text{ p}$
Cyclo-hexanon	98	0,9256	$69,4 - 14 \times 10^{-3} \text{ p}$	$7,35 - 1,5 \times 10^{-3} \text{ p}$
Methyl-cyclo-pentadecan	224	0,8431	$69,7 - 16 \times 10^{-3} \text{ p}$	$18,5 - 4,2 \times 10^{-3} \text{ p}$
Muscon (1-Methyl-cyclo-pentadecan-3-on) . . .	238	0,9046	$64,3 - 15 \times 10^{-3} \text{ p}$	$16,9 - 3,9 \times 10^{-3} \text{ p}$

Die Werte der Ketone lassen sich vorläufig mangels vergleichbarer Untersuchungen in der aliphatischen Reihe nicht diskutieren. Man kann nur feststellen, dass sowohl bei den Kohlenwasserstoffen, wie auch den Ketonen der mittlere Kompressibilitätskoeffizient mit steigender Ringgliederzahl abnimmt. Die Kompressibilitätskoeffizienten der cyclischen Kohlenwasserstoffe kann man dagegen gut vergleichen mit denjenigen der aliphatischen normalen Kohlenwasserstoffe, von denen uns ausser den von *Richards* bestimmten und oben angegebenen Werten eine ganze Reihe von durch *Bartoli*¹⁾ ausgeführten Messungen zur Verfügung stehen. Da sich die Werte von *Bartoli* auf ganz kleine Druckintervalle (weniger als 1 Atm.) beziehen, so liegen in denselben mittlere Kompressibilitäten vor, die mit unseren und den *Richards*'schen von uns umgerechneten Werten direkt vergleichbar sind, wenn man bei den letzteren einfach den Ausdruck für die Druckabhängigkeit fortlässt und nur die jeweils erstgenannte Zahl berücksichtigt. Die mittleren Kompressibilitätskoeffizienten für n-Hexan bis n-Hexadecan sind nach *Bartoli* folgende:

Zahl der C-Atome . .	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$\beta \times 10^6$. .	159	134	121	113	105	97	92	87	83	79	75
$\beta_{\text{mol}} \times 10^3$.	20,8	19,6	19,7	20,2	20,5	20,5	20,9	21,2	21,6	21,8	22,0

Zunächst stellen wir fest, dass die Werte bei Octan mit denen nach *Richards* befriedigend übereinstimmen. Während also die mittleren molekularen Kompressibilitätskoeffizienten in der aliphatischen

¹⁾ Rend. Lomb. 2, 28 (1896).

Reihe mit steigendem Molekulargewicht fast konstant bleiben bzw. nur unbedeutend zunehmen, fällt der geringe Wert (13,1) beim Cyclo-hexan stark auf. Dass der Koeffizient beim Methyl-cyclo-pentadecan (18,5) sich dem aliphatischen Durchschnittswert (etwa 21) schon ziemlich nähert, ist auf Grund der übereinstimmenden Molekularvolumina verständlich. Es wäre wohl verfrüht, auf eine genauere Diskussion der Kompressibilität des Sechsrings einzugehen, da man dazu wohl auch die noch unbekannten Kompressibilitäten der anderen kleinen Ringsysteme mitberücksichtigen sollte. Man kann vorläufig nur vermuten, dass die Ursachen des relativ zu grossen Molekularvolumens und der geringen Kompressibilität beim Sechsring in der Hauptsache die gleichen sind. Es ist ohne weiteres verständlich, dass sich bei einer aliphatischen Verbindung und bei einem sehr grossen Ring (z. B. oberhalb des 20-Ringes) die Kohlenstoffatome zweier benachbarter annähernd paralleler Ketten durch Kompression leichter nähern können als beim Sechsring, der infolge des fortlaufenden Zusammenhangs der wenigen Kohlenstoffatome relativ starr ist. Besonders deutlich wird dieser Unterschied, wenn man nach *Stoll* und *Stoll-Comte*¹⁾ annimmt, dass zwischen den Ringgliedern eines kleinen Ringes kein Platz für den Schwingungsraum der Wasserstoffatome ist und diese den Ring vollständig von aussen umgeben, während bei einem grossen Ring (etwa oberhalb des 16-Ringes) gerade so wie bei den aliphatischen Verbindungen die Kohlenstoffkette von allen Seiten, also auch innerhalb des Ringes, mit Wasserstoffatomen umgeben ist.

Die Ergebnisse der Kompressibilität der Ringe stimmen also mit denen aller anderen Untersuchungsreihen überein. Es wäre von Interesse, diese Untersuchungen weiter auszudehnen, soweit sich eben Verbindungen finden lassen, die bei hohem Druck und etwa 50° noch flüssig bleiben.

Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Prof. *E. Cohen* danken für die Freundlichkeit, mit der er uns die für die Messungen nötigen Apparate zur Verfügung stellte, und Herrn Dr. *Moesveld* für wertvolle Ratschläge bei der experimentellen Arbeit und den Rechnungen.

C. Bemerkung zu den Verbrennungswärmen cyclischer Verbindungen.

In unserer kürzlich erschienenen Abhandlung²⁾ haben wir auch den „auffallend geringen Wert“ der Verbrennungswärme des Methyl-tetramethylens nach *Zubow-Swientoslawsky* erwähnt, der nur wenig höher liegt als beim isomeren Cyclo-pentan. Herr Dr. *Fr. Richter*, Berlin, hat uns in freundlicher Weise darauf aufmerksam gemacht, dass schon *Rosanow* und *Filipow*³⁾ festgestellt hatten, dass der von *Zubow* verbrannte Kohlenwasserstoff tatsächlich hauptsächlich aus Cyclo-pentan bestand.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgen. Techn. Hochschule
Zürich und *van't Hoff*-Laboratorium der Universität Utrecht.

¹⁾ Vgl. besonders die Ringmodelle in *Helv.* **13**, 1195 (1930). ²⁾ *Helv.* **16**, 167 (1933).

³⁾ *Beilstein-Ergänzungswerk V*, 5 (1930); vgl. auch *Fr. Richter*, *Chem. Reviews*, **10**, 385 (1932).

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XXIV¹⁾.

Über den 23-gliedrigen Kohlenstoffring

von L. Ruzicka und M. Stoll.

(23. III. 33.)

Es waren mehrere Gründe, die uns bewogen, nach unserer Cyclisierungsmethode den 23-gliedrigen Kohlenstoffring herzustellen. In der Tabelle (siehe weiter unten) der physikalischen Eigenschaften der cyclischen Kohlenwasserstoffe befindet sich eine Lücke zwischen dem 22- und 26-Ring und in derjenigen der cyclischen Ketone zwischen dem 21- und 29-Ring. Von den dazwischen liegenden Ringsystemen sind die Schmelzpunkte aller Kohlenwasserstoffe und Monoketone mit gerader Gliederzahl bekannt, nicht dagegen Dichte und Lichtbrechung, die seinerzeit nur bei den in grösserer Menge vorrätig gewesenen Diketonen bestimmt wurden²⁾. Ferner sei hervorgehoben, dass zwischen dem 21- und 29-gliedrigen Kohlenstoffring wohl alle Ringsysteme mit gerader, aber kein einziges mit ungerader Anzahl Ringglieder bekannt sind³⁾. Zur genaueren Ermittlung der Gesetzmässigkeiten, die den Verlauf der Änderungen der physikalischen Eigenschaften in der homologen Reihe der Polymethylenringe angeben, war daher die eingehendere Untersuchung eines weiteren ungeradzahligen Gliedes zwischen dem 20- und dem 30-Ring sehr erwünscht.

Der Grund, warum so wenige ungeradzahlige Ringsysteme mit mehr als 20 Ringgliedern bekannt sind, liegt in der schwierigen Zugänglichkeit der als Ausgangsmaterial nötigen Dicarbonsäuren. Es ist dabei daran zu erinnern, dass man die Kohlenstoffringe mit gerader Anzahl Ringgliedern in ununterbrochener Reihe bis einschliesslich zum 34-Ring⁴⁾, ausgehend von den Diketonen, gewinnen konnte, die neben den Monoketonen mit halber Gliederzahl entstehen⁵⁾. Die höchsten durch Cyclisierung einer Dicarbonsäure gewonnenen Monoketone waren die des 21- und des 29-Ringes. Wir haben nun gerade den 23-Ring hergestellt, weil die dazu als Ausgangsmaterial nötige, bisher noch nicht bekannte Dokosan-1,22-dicarbonsäure über die Elektrolyse des Natriumsalzes des Brassylsäure-monomethylesters (I) in grösserer Menge leichter zugänglich sein sollte, als die homologen Dicarbonsäuren mit ähnlichem Mole-

¹⁾ XXIII. Mitt. Helv. **16**, 487 (1933).

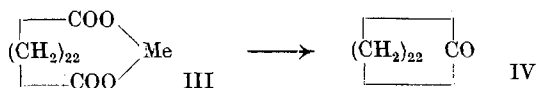
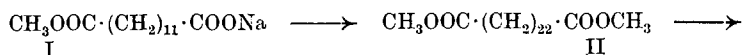
²⁾ Vgl. die tabellarische Zusammenstellung derselben in Helv. **13**, 1160 (1930).

³⁾ Helv. **13**, 1152 (1930).

⁴⁾ Vgl. eine spätere Mitteilung über das letztere Ringsystem.

⁵⁾ Helv. **11**, 496 (1928).

kulargewicht. Der Dimethylester dieser Dicarbonsäure (II) konnte so in der Tat in guter Ausbeute bereitet werden bei Durchführung der Elektrolyse in methylalkoholischer Lösung¹⁾. Die trockene Destillation des Cersalzes (III) ergab in etwa 2-proz. Ausbeute²⁾ das gesuchte Cyclotricosanon (IV), das in üblicher Weise über das Semicarbazon gereinigt wurde. Durch Reduktion nach *Clemmensen* bereiteten wir daraus auch das Cyclo-trikosan.



Die physikalischen Daten der beiden Derivate des 23-Ringes sind zusammen mit denen der anschliessenden Homologen³⁾ in folgender Tabelle zusammengestellt:

Anzahl der Ringglieder	Cycl. Kohlenwasserstoffe				Cycl. Ketone			
	Smp.	d ₄ ²⁰	EM _D	$\frac{M}{d}$ pro Ringglied	Smp.	d ₄ ²⁰	EM _D	$\frac{M}{d}$ pro Ringglied
21	—	—	—	—	46°	0,894	− 0,12	16,4
22	46°	0,850	− 0,24	16,5	32°	—	—	—
23	49°	0,849	− 0,70	16,5	39°	0,890	− 0,56	16,4
24	47°	—	—	—	36°	—	—	—
26	42°	0,847	+ 0,32	16,5	42°	—	—	—
28	48°	0,846	+ 0,55	16,55	50°	—	—	—
29	47°	0,851	—	16,45	47°	0,887	− 0,61	16,3

In den beiden wichtigsten Daten, dem spezifischen Gewicht und dem Molekularvolumen, schliesst sich also der 23-Ring genau an die nächsten Ringsysteme an. Weniger regelmässig ist dagegen der Verlauf der Werte beim Schmelzpunkt und der Molekularrefraktion, aber auch hier zeigen die beiden Derivate des 23-Rings keine nennenswerten Abweichungen⁴⁾.

¹⁾ Vgl. dazu auch Helv. II, 1178 (1928).

²⁾ Dies ist allgemein die Grössenordnung der Ausbeute der Ringsysteme etwa vom 20-Ring ab aufwärts.

³⁾ Die Daten derselben sind entnommen aus den Tabellen in Helv. 13, 1158 ff. (1930).

⁴⁾ Es ist anzunehmen, dass die nur in geringer Substanzmenge zugänglichen 20 bis 29-gliedrigen Ringverbindungen nicht in allen Fällen absolut rein waren und somit die Abweichungen des Schmelzpunktes und der Lichtbrechung bedingten, welche letztere wieder den unregelmässigen Verlauf der Molekularrefraktion zur Folge hat. Die letztgenannten beiden Daten werden nämlich durch Verunreinigungen stärker beeinflusst als das spezifische Gewicht.

Bemerkenswert ist noch, dass es uns nicht gelungen ist, aus den hochsiedenden Nebenprodukten von der trockenen Destillation des Cersalzes das dimolekulare Diketon des 46-Ringes zu fassen. Da es möglich war, in analoger Weise alle Diketone, angefangen vom 18- bis zum 34-gliedrigen Ring, in rund 1-proz. Ausbeute zu isolieren, so wird es von Interesse sein, die Grenze der Bildungsfähigkeit der Kohlenstoffringe unter diesen Bedingungen noch weiter experimentell zu prüfen. Es wird auch zu untersuchen sein, ob sich nicht der 46-Ring oder ein davon wenig abweichender doch noch bildet, wenn man von der entsprechenden Dicarbonsäure ausgeht, da die Beständigkeit eines Monoketons wohl grösser ist als die des Diketons mit gleicher Zahl Kohlenstoffatomen.

Experimenteller Teil.

Brassylsäure-monomethylester.

3,3 kg Brassylsäure-dimethylester wurden in 3,3 Liter Methylalkohol gelöst und dazu in der Kälte 3,4 Liter methylalkoholische Kalilauge (enthaltend 100 g Kaliumhydroxyd pro Liter) innert 10 Stunden unter Rühren eingetropft (= $\frac{1}{4}$ der zur vollständigen Verseifung notwendigen Menge). Aus dem Gemisch wurde sodann der Methylalkohol mit Wasserdampf abdestilliert, der Rückstand wurde mit Wasser auf etwa 20 Liter verdünnt und mit Benzol extrahiert. Es wurden so 1,9 kg Brassylsäure-dimethylester zurückgewonnen.

Die wässrige Lösung wurde in der Wärme und unter gutem Rühren mit 10-proz. Salzsäure angesäuert, und zwar in der Weise, dass stufenweise immer der vierte Teil der zur vollständigen Neutralisation notwendigen Menge Säure zugegeben wurde. Durch diese partielle Ausfällung bewirkte man zunächst die Abscheidung der schwächeren Säuren, also der Monoestersäure, welche auf diese Weise in fast reinem Zustand erhalten werden konnte. Während die 1. und 2. Fällung aus fast ganz reinem Monoester bestanden, enthielt die 3. Fällung schon etwas Brassylsäure beigemischt. Die 4. Fällung bestand zu über 50% aus Dicarbonsäure.

Die drei ersten Fällungen wurden zusammen aus Petroläther umkrystallisiert, wobei man die Estersäure sofort in schönen, rein weissen Blättchen erhielt. Der Schmelzpunkt lag bei 49—50°. Die erhaltene Menge war 760 g.

Für $C_{14}H_{20}O_4$	Ber. Säurezahl 222	Esterzahl 222
Gef. „	214,5	„ 216,5

Die Mutterlaugen des Monoesters wurden zusammen mit der abgeschiedenen Brassylsäure verestert und zusammen mit dem regenerierten Dimethylester erneut der partiellen Verseifung unterworfen. Nach dreimaliger Wiederholung wurden auf diese Weise 1600 g reiner Monoester erhalten.

Elektrolyse des Brassylsäure-monomethylesters und Darstellung der Dokosan-1,22-dicarbonsäure.

Zu einer Lösung von 20 g Natrium in 10 Liter absolutem Methylalkohol wurde 1 kg reiner Brassylsäure-monomethylester gegeben. Die erhaltene, klare Lösung wurde in Portionen von 800 cm³ der Elektrolyse unterworfen.

Als Anode diente ein Platinblech von 24 cm² einseitiger Oberfläche, welches sich zwischen zwei Eisenkathoden befand (Abstand 3 mm). Die Spannung betrug zu Beginn der Elektrolyse 30 Volt und die Stromstärke 6 Ampère. Aber schon nach ganz kurzer Zeit stieg die Spannung auf 50—60 Volt und die Stromstärke sank entsprechend auf 2—3 Ampère. Jede Portion wurde daher nur mit ca. 16—18 Ampèrestunden behandelt, wonach man den während der Elektrolyse in feinen Blättchen ausgeschiedenen Dokosan-1,22-dicarbonsäure-dimethylester abfiltrierte und das Filtrat von neuem mit ca. 18 Ampèrestunden behandelte. Als Reaktionstemperatur wurde die des siedenden Lösungsmittels gewählt.

Die abgeschiedenen Krystalle wurden in Benzol gelöst und daraus einmal umkrystallisiert. Sie schmolzen bei 68—70°. Die Mutterlaugen wurden zusammen mit den filtrierten und mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösungen des Elektrolyten in saure und neutrale Teile getrennt. Letztere erstarrten und wurden aus Benzol umkrystallisiert. Es wurden so im gesamt 475 g reiner bei 68—70° schmelzender Dokosan-1,22-dicarbonsäure-dimethylester erhalten. Die 163 g Substanz aus der Mutterlauge wurden bei 1 mm Druck destilliert. Man erhielt dabei folgende drei Fraktionen:

1) 90—100°, 13 g, 2) 100—110°, 82 g, 3) 110—250°, 52 g.

Die Fraktion 2 bestand aus dem ω -Dodecensäure-methylester.

Die Verseifung des Dokosan-1,22-dicarbonsäure-dimethylesters geschah durch eintägiges Kochen mit 3,5 Liter 10-proz. alkoholischem Kali. Nach dem Abdestillieren des Alkohols mit Wasserdampf wurde mit Schwefelsäure in der Hitze angesäuert und hierauf die ausgeschiedene Säure mit heissem Benzol extrahiert. Die Säure krystallisiert aus diesem Lösungsmittel als rein weisses Pulver und zeigt sofort den richtigen Smp. von 128—130°. Die Ausbeute betrug 415 g.

Die bei der Aufarbeitung des Dokosan-diester erhaltenen sauren Teile, welche also den unverbrauchten Brassylsäure-monoester enthalten mussten, wurden aus Petroläther umkrystallisiert. Man konnte so noch 130 g reinen Brassylsäure-monomethylester zurückgewinnen. Die Ausbeute bei der Elektrolyse betrug demnach 60% der Theorie.

Darstellung des Cyclo-tricosanons.

480 g Cersalz der Dokosan-dicarbonsäure wurden in der üblichen Weise der trockenen Destillation im Vakuum unterworfen. Die

Destillation wurde bei 10 mm bis über 500° fortgesetzt, so dass auch die hochsiedenden Produkte abdestilliert wurden.

Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, wobei 7,3 g ungelöst blieben. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieben 227 g eines grünbraunen Öls. Durch fraktionierte Destillation wurde es in folgende Fraktionen zerlegt:

- 1) 90—180° (15 mm), 50 g, weiter bei 0,1 mm: 2) 120—150°, 25 g. 3) 150—185°, 64 g. 4) 185—240°, 40 g. 5) 240—280°, 20 g. 6) 280—335°, 17 g.

Fraktion 3 krystallisierte zum Teil. Man filtrierte die gut ausgebildeten Krystalle ab und setzte sie, wie auch das Filtrat, mit alkoholischer Semicarbazid-acetatlösung um. Die Krystalle lieferten 5,9 g Semicarbazon vom Smp. 111—118°¹⁾. Das Filtrat lieferte 16,8 g Semicarbazon vom Smp. 154—170°.

Fraktion 4, welche in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich ist, lieferte bei der Behandlung mit Semicarbazid-acetatlösung 5,1 g Semicarbazon, welches nach dem Waschen mit Petroläther bei 118—155° schmolz. Aus den Mutterlaugen konnten beim Versetzen mit Sodalösung noch 5 g Semicarbazon gewonnen werden, welches einen Smp. von 166—170° zeigte.

Durch oftmaliges Umkrystallisieren wurden schliesslich 2,1 g eines in schönen Blättchen krystallisierenden Semicarbazons erhalten, welches den konstanten Smp. von 174—176° aufwies.

3,724 mg Subst. gaben 9,98 mg CO₂ und 3,965 mg H₂O

C₂₄H₄₇ON₃ Ber. C 73,15 H 12,08%
Gef. „ 73,09 „ 11,90%

1,3 g reinstes Semicarbazon wurden mit 15-proz. Salzsäure auf dem Wasserbad verseift. Die ölige Schicht wurde in Äther aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterblieb das Keton als farbloses Öl, welches beim Erkalten sofort erstarrte. Es siedete bei 175—177° (0,02 mm). Der Smp lag bei 38,5—39°.

3,437 mg Subst. gaben 10,30 mg CO₂ und 4,05 mg H₂O

C₂₃H₄₄O Ber. C 81,95 H 13,18%
Gef. „ 81,75 „ 13,19%

$d_4^{43} = 0,8761$, daraus ber. mittels $d = 0,0006^2$) $d_4^{20} = 0,890$, $n_D^{43} = 1,4626$,

M_D Ber. für C₂₃H₄₄O = 106,22, Gef. = 105,66

Aus Alkohol krystallisierte das Keton in schönen Blättchen, deren Schmelzpunkt aber nicht höher war als der des Destillats.

Es konnten 10,7 g Semicarbazon gewonnen werden, welche einen Smp. von 164—170° aufwiesen, was etwa 8 g reinem Keton entspricht. Die Ausbeute bei der Cyclisation, bezogen auf die Dicarbonsäure, beträgt also ca. 2%.

¹⁾ Wohl das Semicarbazon des Methyl-dokosyl-ketons.

²⁾ Helv. 13, 1157 (1930).

Die beiden höchstsiedenden Fraktionen (5 und 6) wurden in der früher bei der Herstellung des Cyclo-triakontan-1,16-dions beschriebenen Weise¹⁾ verarbeitet, ohne dass es dabei gelang, ein entsprechendes Di-semicarbazon zu isolieren. Ferner wurden die Rückstände von der Cersalzzersetzung mit Äther extrahiert. Auch aus diesem Extrakt war die Gewinnung eines Diketons nicht möglich.

Cyclo-trikosan.

0,8 g Cyclo-trikosanon wurden mit 8 g amalgamiertem Zink und 5 g konz. Salzsäure, unter gleichzeitigem Durchleiten eines kräftigen Chlorwasserstoffstromes, während 9 Stunden im Ölbad unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von Wasser wurde das Reaktionsprodukt mit Äther herausgelöst. Es enthielt kein unverändertes Keton, da bei der Behandlung mit Semicarbazid-acetatlösung nicht die geringste Spur eines Semicarbazons erhalten wurde. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden etwa 0,7 g rohes Cyclo-trikosan erhalten. Nach einstündigem Erwärmen über Natrium wurde das Rohprodukt im Hochvakuum abdestilliert. Bei einer zweiten Destillation ging die Hauptmenge unter 0,1 mm Druck bei etwa 177° über. Der Schmelzpunkt lag bei 49—50°.

$$d_4^{55} = 0,8305, \quad d_4^{64} = 0,8259, \text{ daraus ber. } \Delta d = 0,00051 \text{ und } d_4^{20} = 0,849,$$

$$n_D^{56} = 1,4558, \quad M_D \text{ für } C_{23}H_{46} \text{ Ber.} = 106,21, \text{ Gef.} = 105,52.$$

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. M. Furtler ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule, Zürich, und Laboratorium der Firma
M. Naef & Co. A.-G., Genf.

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XXV²⁾.

Über die Einführung einer dreifachen Bindung in den 15- und den 17-gliedrigen Kohlenstoffring

von L. Ruzicka, M. Hürbin und H. A. Boekennoogen.

(24. III. 33.)

Es ist bisher noch kein Kohlenstoffring, der eine dreifache Bindung enthalten würde, bekannt geworden. Faworsky und Boshowsky³⁾ zeigten, dass es nicht möglich ist, in den Sechsring eine dreifache Bindung einzuführen. Markownikoff⁴⁾ erhielt zwar bei der

¹⁾ Helv. **13**, 1157 (1930).

²⁾ XXIV. Mitt. Helv. **16**, 493 (1933).

³⁾ A. **390**, 122 (1912).

⁴⁾ J. pr. [2] **49**, 430 (1894); A. **327**, 67 (1903).

Die beiden höchstsiedenden Fraktionen (5 und 6) wurden in der früher bei der Herstellung des Cyclo-triakontan-1,16-dions beschriebenen Weise¹⁾ verarbeitet, ohne dass es dabei gelang, ein entsprechendes Di-semicarbazon zu isolieren. Ferner wurden die Rückstände von der Cersalzzersetzung mit Äther extrahiert. Auch aus diesem Extrakt war die Gewinnung eines Diketons nicht möglich.

Cyclo-trikosan.

0,8 g Cyclo-trikosanon wurden mit 8 g amalgamiertem Zink und 5 g konz. Salzsäure, unter gleichzeitigem Durchleiten eines kräftigen Chlorwasserstoffstromes, während 9 Stunden im Ölbad unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von Wasser wurde das Reaktionsprodukt mit Äther herausgelöst. Es enthielt kein unverändertes Keton, da bei der Behandlung mit Semicarbazid-acetatlösung nicht die geringste Spur eines Semicarbazons erhalten wurde. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden etwa 0,7 g rohes Cyclo-trikosan erhalten. Nach einstündigem Erwärmen über Natrium wurde das Rohprodukt im Hochvakuum abdestilliert. Bei einer zweiten Destillation ging die Hauptmenge unter 0,1 mm Druck bei etwa 177° über. Der Schmelzpunkt lag bei 49—50°.

$$d_4^{55} = 0,8305, \quad d_4^{64} = 0,8259, \text{ daraus ber. } \Delta d = 0,00051 \text{ und } d_4^{20} = 0,849,$$

$$n_D^{56} = 1,4558, \quad M_D \text{ für } C_{23}H_{46} \text{ Ber.} = 106,21, \text{ Gef.} = 105,52.$$

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. M. Furtler ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule, Zürich, und Laboratorium der Firma
M. Naef & Co. A.-G., Genf.

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XXV²⁾.

Über die Einführung einer dreifachen Bindung in den 15- und den 17-gliedrigen Kohlenstoffring

von L. Ruzicka, M. Hürbin und H. A. Boekennoogen.

(24. III. 33.)

Es ist bisher noch kein Kohlenstoffring, der eine dreifache Bindung enthalten würde, bekannt geworden. Faworsky und Boshowsky³⁾ zeigten, dass es nicht möglich ist, in den Sechsring eine dreifache Bindung einzuführen. Markownikoff⁴⁾ erhielt zwar bei der

¹⁾ Helv. **13**, 1157 (1930).

²⁾ XXIV. Mitt. Helv. **16**, 493 (1933).

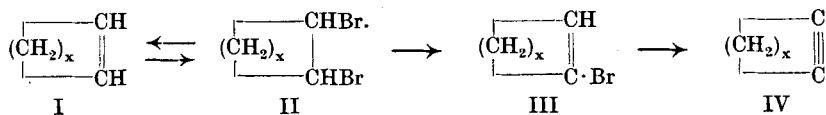
³⁾ A. **390**, 122 (1912).

⁴⁾ J. pr. [2] **49**, 430 (1894); A. **327**, 67 (1903).

Einwirkung von alkoholischem Kali auf 1,2-Dibrom-cycloheptan in ganz geringer Ausbeute einen Kohlenwasserstoff C_7H_{10} , den er als Cyclo-heptin bezeichnete, ohne aber die Konstitution desselben irgendwie bewiesen oder auch nur wahrscheinlich gemacht zu haben¹⁾. Uns selbst ist es nach dieser Methode nicht gelungen, in den Achtring eine Acetylenbindung einzufügen. Aus Tetraedernmodellen lässt sich übrigens ein solcher Kohlenstoffring nur dann aufbauen, wenn er wenigstens 10 Ringglieder aufweist, da die dreifache Bindung die Lagerung von 4 Kohlenstoffatomen in einer geraden Linie bedingt.

In der heterocyclischen Reihe wurden einige hochgliedrige Ringsysteme mit einer dreifachen Bindung beschrieben, von denen besonders die von *Ruggli*²⁾ hergestellten 12- bis 17-gliedrigen Systeme erwähnenswert sind, deren Konstitution zwar nicht streng bewiesen ist, die aber stereochemischen Prinzipien nicht widersprechen.

Da der 10-Ring und die darauf folgenden nächsten Ringsysteme zu schwer zugänglich sind, und daher als Ausgangsmaterial für synthetische Versuche in dieser Richtung vorläufig nicht in Betracht kommen, so gingen wir von den am leichtesten zugänglichen 15-, 17- und 30-gliedrigen höheren Kohlenstoffringen aus. Es wurden so die durch Anlagerung von Brom an Cyclo-pentadecen und Cyclo-heptadecen (I) hergestellten Bromide (II) zunächst mit alkoholischer Lauge am Rückfluss gekocht, wobei teilweise Bromabspaltung eintritt unter Rückbildung des Ausgangskohlenwasserstoffs und teilweise Abspaltung von 1 Mol Bromwasserstoff unter Entstehung eines ungesättigten Bromkörpers mit einem direkt an der Doppelbindung sitzenden Bromatom (III). Letztere Verbindungen spalten das zweite Mol Bromwasserstoff nur schwer ab, vollständig erst beim Erhitzen mit alkoholischer Lauge auf etwa 150—170° unter Druck. Wir haben die Bromwasserstoffabspaltung deshalb in zwei getrennten Operationen vorgenommen, da sonst das teilweise zurückgebildete Ausgangsmaterial von dem als Endprodukt erwartetem Acetylenkohlenwasserstoff, die beide flüssig sind und annähernd den gleichen Siedepunkt aufweisen, kaum zu trennen gewesen wäre.



Da für die erhaltenen Endprodukte auch die Konstitution eines Allen- oder eines Butadienkohlenwasserstoffs in Betracht käme, so legten wir Wert darauf, die Struktur durch Abbau einwandfrei festzulegen. Bei der Ozonisation kann nur aus Kohlenwasserstoffen

¹⁾ Willstätter, A. **317**, 204 (1901) konnte dagegen einen solchen Kohlenwasserstoff überhaupt nicht fassen.

²⁾ A. **392**, 92 (1912); **399**, 174 (1913).

der Formel IV die Dicarbonsäure mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome gebildet werden, während die eben genannten Isomeren dabei um ein oder zwei Glieder ärmere Abbauprodukte hätten liefern müssen. Da die Ozonisation der aus Cyclo-pentadecen bzw. Cyclo-heptadecen gewonnenen Endprodukte tatsächlich in guter Ausbeute Pentadecan-1,15-disäure bzw. Heptadecan-1,17-disäure ergab, so folgt daraus eindeutig, dass wir das Cyclo-pentadecin sowie das Cyclo-heptadecin in den Händen hatten.

Es war dann noch von Interesse zu sehen, ob die dreifache Bindung im 15- oder 17-Ring eine wesentliche Änderung im räumlichen Bau des Ringsystems zur Folge hat. Am einfachsten ist eine Auskunft in dieser Beziehung zu erhalten, wenn man die spezifischen Gewichte der gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe sowie der eine Äthylen- oder eine Acetylenbindung enthaltenden Analoga vergleicht mit denjenigen der entsprechenden aliphatischen Kohlenwasserstoffe. Da in der aliphatischen Reihe nicht alle normalen Verbindungen aus den drei Gruppen (vgl. 1—3 in der Tabelle unten) bei genau gleichem Bau und mit 15 oder 17 Kohlenstoffatomen bekannt sind, so zogen wir die entsprechenden Verbindungen mit 14, 16 und 18 Kohlenstoffatomen heran, und zwar handelt es sich um die Äthylenderivate mit endständiger Doppelbindung und die Acetylenkohlenwasserstoffe mit der Endigung $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{C}$. In der folgenden Tabelle sind ausser den spezifischen Gewichten¹⁾ (d_4^{20}) noch die Differenzen zwischen den Werten der vertikalen Kolonnen angegeben, sowie in der letzten Kolonne noch die Differenz zwischen dem gesättigten Kohlenwasserstoff und dem mit der dreifachen Bindung.

Dichten (d_4^{20}) von n-Kohlenwasserstoffen.

Zahl C-Atome	Klasse	1. Gesättigt	Diff. zwischen 1 und 2	2. Unge-sättigt	Diff. zwischen 2 und 3	3. Acetylen-bind.	Diff. zwischen 1 und 3
14	aliphat.	0,764	0,006	0,770	0,026	0,796	0,032
16	„	0,774	0,006	0,780	0,024	0,804	0,030
18	„	0,779	0,010	0,789	0,019	0,808	0,029
15	cycl.	0,860	0,012	0,872	0,012	0,884	0,024
17	„	0,853	0,013	0,866 ²⁾	0,019	0,885	0,032

Man sieht also daraus, dass die Unterschiede zwischen den gesättigten und den Acetylenkohlenwasserstoffen in der aliphatischen

¹⁾ Die Werte für die aliphatischen Verbindungen sind dem „Beilstein“ entnommen, bzw. aus den dort angegebenen mittels der üblichen Temperaturkoeffizienten umgerechnet.

²⁾ Dieser Wert ist geschätzt nach dem Unterschied zwischen den 15- und 17-gliedrigen gesättigten und ungesättigten Ringverbindungen, der 0,013-0,014 beträgt. *Helv.* **13**, 1158—9 (1930).

und der cyclischen Reihe fast genau die gleichen sind. Etwas grösser ist dagegen die Mannigfaltigkeit in den Unterschieden zwischen der ungesättigten und der gesättigten Reihe einerseits und der ungesättigten und der Acetylenreihe andererseits, aber auch in dieser Beziehung besteht kein allgemeiner und durchgreifender Unterschied zwischen den aliphatischen und cyclischen Verbindungen. Man kann also feststellen, dass im Bau des 15- und 17-gliedrigen Kohlenstoffringes die Acetylenbindung keine besondere Änderung im Bau der Molekel zur Folge hat, was sich übrigens auch auf Grund von aus Kohlenstofftetraedern aufgebauten Modellen gut verstehen lässt.

Es wurde dann weiter versucht, in dem zwei Doppelbindungen enthaltenden Dreissigring, dem Cyclo-triakonta-1,16-dien¹⁾, in der eben beschriebenen Weise zwei Acetylenbindungen einzuführen. Das Dibrom-cyclo-triakonta-dien war glatt zu gewinnen, die weitere Bromwasserstoffabspaltung ging dagegen erst bei so hoher Temperatur vor sich, dass gleichzeitig Verharzung des Kohlenwasserstoffs eintrat.

Schliesslich versuchten wir noch, in den 15-Ring ein Paar konjugierter Doppelbindungen einzuführen und in den 30-Ring deren zwei Paare. Ausgegangen wurde im ersten Falle vom 1,2-Dibrom-cyclo-pentadecan und im zweiten vom 1,2,16,17-Tetrabrom-cyclo-tridecan²⁾. Beim Erhitzen dieser Bromverbindungen mit Dimethylamin und Versetzen der entstandenen basischen Umsetzungsprodukte mit Methyljodid erhielt man wohl die erwarteten quartären Ammoniumjodide, die mit Silberoxyd aber keine bromfreien Körper lieferten.

Experimenteller Teil.

1-Brom-cyclo-pentadecen-(1).

7,7 g Cyclo-pentadecen wurden in 40 cm³ Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit einer Auflösung von 2 cm³ Brom in 20 cm³ Schwefelkohlenstoff versetzt. Es wurde dann im Vakuum bei 30° eingedampft und das dickflüssige hellbraune Öl mit 100 cm³ einer 5-proz. alkoholischen Kalilauge zunächst gelinde und dann 2 Stunden am kochenden Wasserbade erhitzt, wobei sich reichliche Mengen Natriumbromid abschieden. Den Alkohol destillierte man mit Wasserdampf ab und zog den Rückstand mit Äther aus. Nach der fraktionierten Destillation bei 0,25 mm zeigten die einzelnen Fraktionen folgenden Bromgehalt:

- | | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 1) 116—120°, 1,6 g, nicht analysiert | 2) 120—124°, 2,4 g, 10,5% Br |
| 3) 124—128°, 2,0 g, 21,5% Br | 4) 128—130°, 0,8 g, 27,0% Br |
| 5) 130—132°, 0,5 g, 27,4% Br | 6) 132—135°, 1,1 g, nicht analysiert |
| $C_{15}H_{27}Br$ Ber. Br 27,87% | |

¹⁾ Es könnte da auch das 1,15-Dien vorliegen bzw. ein Gemisch der beiden Kohlenwasserstoffe. Vgl. dazu Helv. 14, 1321 (1931).

²⁾ Es könnte hier auch die 1,2,15,16-Tetrabromverbindung bzw. ein Gemisch der beiden Isomeren vorliegen. Vgl. dazu Anm. 1, diese Seite.

Es zeigt sich also, dass bei der Behandlung mit Kalilauge nicht nur Bromwasserstoff, sondern teilweise auch Brom abgespalten wird. Ob daneben teilweise auch schon 2 Mol Bromwasserstoff abgespalten werden, kann nicht einwandfrei festgestellt werden, da sich bei der energischen Behandlung der tieferen Fraktionen (mit geringem Bromgehalt) mit alkoholischer Lauge kein einheitlicher Kohlenwasserstoff isolieren liess.

Cyclo-penta-decin.

4,4 g Brom-cyclo-pentadecen wurden im Bombenrohr mit 5 g fein gepulvertem Kaliumhydroxyd und 30 cm³ Alkohol 4 Stunden auf 150° erhitzt. Da sich das aufgearbeitete Produkt so noch als bromhaltig erwies, wurde die gleiche Behandlung nochmals 15 Stunden bei 170—175° durchgeführt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols nahm man in Äther auf und destillierte das nun bromfreie Öl über Kalium, wobei alles bei 150—154° (10 mm) siedete. Nach nochmaliger Destillation über Kalium wurde die bei 158—159° (14 mm) siedende Hauptfraktion analysiert.

2,831 mg Subst. gaben 9,045 mg CO₂ und 3,24 mg H₂O

C₁₅H₂₈ Ber. C 87,29 H 12,71%
Gef. „ 87,14 „ 12,81%

$d_4^{21} = 0,8843$, $n_D^{21} = 1,4910$, M_D Ber. für C₁₅H₂₈ | $\bar{=}$ 67,26, Gef. = 67,53, $EM_D = + 0,27$

Das dickflüssige Öl krystallisierte auch nach monatelangem Stehen nicht.

Hydrierung. Das Cyclo-penta-decin nimmt in Essigesterlösung in Gegenwart von Platinosyd in einer Stunde genau 2 Mol Wasserstoff auf. Das Hydrierungsprodukt färbt sich nicht mehr beim Zusatz von Tetranitro-methan. Es siedet bei 125° (2 mm), erstarrt vollständig und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 61°. Die Mischprobe mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden Cyclo-pentadecan zeigt keine Depression.

Ozonisation. 1,2 g Cyclo-penta-decin wurden in 20 cm³ Kohlenstofftetrachlorid mit Ozon gesättigt. Nach Zusatz von 20 cm³ Wasser wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Gemisch eine Stunde am Rückfluss gekocht. Das mit Äther ausgezogene Spaltungsprodukt erstarrte vollständig und wurde mit Diazomethan verestert. Nach der Destillation im Hochvakuum krystallisierte man den Ester einmal aus Methylalkohol um, wonach er bei 43—44° schmolz und mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden reinen Dimethylester der Pentadecan-1,15-disäure¹⁾ keine Schmelzpunktsdepression zeigte.

C₁₇H₃₂O₄ Ber. C 67,94 H 10,74%
Gef. „ 68,07 „ 10,68%

¹⁾ Ph. Chuit, Helv. 9, 273 (1926).

Die bei der Verseifung erhaltene Säure war gleichfalls nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch mit der bei 111° schmelzenden Pentadecan-1,15-disäure¹⁾.

$C_{15}H_{26}O_4$	Ber. C 66,12	H 10,37%
	Gef. „ 66,21	„ 10,50%

1-Brom-cyclo-heptadecen-(1).

Als Ausgangsmaterial wurde Zibetan²⁾ (Cyclo-heptadecen) benutzt. Die Verarbeitung geschah in der oben beim Cyclo-pentadecen beschriebenen Weise. Aus 4,5 g Zibetan erhielt man schliesslich folgende Fraktionen (bei 0,2 mm):

1) 130—134°, 0,6 g, 2) 130—138°, 1,6 g, $d_4^{19} = 0,981$, 15,1% Br,

3) 138—142°, 2,0 g, 4) 142—145°, 1,0 g, $d_4^{19} = 1,077$, 22,8% Br

$C_{17}H_{31}Br$ Ber. Br 25,4%

Beim Fraktionieren einer grösseren Menge des Gemisches erhielt man schliesslich ein bei 147—150° (0,5 mm) siedendes, dickes Öl mit $d_4^{19} = 1,090$, das nach dem Vergleich mit der Dichte der oben analysierten Fraktionen annähernd reines Brom-cyclo-heptadecen sein musste.

Cyclo-hepta-decin.

3,4 g Brom-cyclo-heptadecen wurden mit 5 g Kaliumhydroxyd und 30 cm³ absolutem Alkohol im Bombenrohr 5 Stunden auf 150° und dann noch 14 Stunden auf 180° erhitzt. Das bromfreie Umsetzungsprodukt wurde über Kalium destilliert, wonach die Hauptmenge bei 127—128° (0,25 mm) siedete. Das ölige Produkt erstarrte auch bei langem Stehen nicht.

2,980 mg Subst. gaben 9,525 mg CO₂ und 3,44 mg H₂O

$C_{17}H_{30}$	Ber. C 87,09	H 12,91%
	Gef. „ 87,19	„ 12,92%

$d_4^{22} = 0,8840$, $n_D^{22} = 1,4869$, M_D Ber. für $C_{17}H_{30}$ \equiv 76,40, Gef. = 76,22, $EM_D = 0,18$

Ozonisation. Gearbeitet wurde in der oben beim Cyclopenta-decin beschriebenen Weise. Durch Veresterung des Spaltprodukts mit Diazomethan, Schütteln mit Sodalösung und Destillieren bei 0,5 mm wird eine bei 170—180° siedende Hauptfraktion erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei etwa 52° schmilzt und mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden Dimethylester der Heptadecan-1,17-disäure³⁾ gemischt keine Depression des Schmelzpunktes zeigt.

$C_{19}H_{36}O_4$	Ber. C 69,50	H 11,00%
	Gef. „ 69,40	„ 10,86%

Die nach der Verseifung dieses Esters gewonnene Säure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 119° und war nach der Mischprobe mit Heptadecan-1,17-disäure³⁾ identisch.

¹⁾ Ph. Chuit, Helv. 9, 273 (1926).

²⁾ Helv. 10, 695 (1927).

³⁾ Ph. Chuit, Helv. 9, 275 (1926).

Dibrom-cyclo-triakonta-dien.

Das Cyclo-triakonta-dien wurde nach der früher beschriebenen Methode hergestellt¹⁾. Die Absättigung dieses Kohlenwasserstoffs mit Brom geschah in der oben beim Cyclo-pentadecen angegebenen Weise. Das rohe Bromierungsprodukt von 5 g Cyclo-triakonta-dien erhitzte man mit 70 cm³ 10-proz. alkoholischer Kalilauge 18 Stunden am Rückfluss. Nach dem Abblasen des Alkohols mit Wasserdampf zog man mit Chloroform aus und destillierte bei 0,2 mm: die erhaltenen Fraktionen erstarrten bald vollständig. Deren Siedepunkt lag zwischen etwa 240—260°. Die erste und die letzte Fraktion wurden aus Essigester umkrystallisiert, wonach man bei 95—105° und bei 63—69° schmelzende Krystalle erhielt, deren Bromgehalt 27,6 bzw. 27,3% war (ber. für C₃₀H₅₄Br₂ = 27,8% Br). Versuche, daraus durch oftmaliges Umlösen ein schärfer schmelzendes Produkt zu erhalten, scheiterten. Es lag wohl ein Gemisch isomerer Dibromkörper vor.

Es ist nicht gelungen, daraus ein bromfreies Produkt zu erhalten. Bei 30-stündigem Erhitzen mit alkoholischem Kaliumhydroxyd auf 180° und Destillieren des Einwirkungsproduktes entstand ein bromhaltiges Gemisch. Beim Steigern der Temperatur bei der Einwirkung von alkoholischer Lauge bis auf 220° war die Hauptmenge zu einem nicht destillierbaren Harz polymerisiert, während sich das geringe Destillat als bromhaltig erwies.

Cyclo-pentadecenyl-trimethyl-ammoniumjodid.

4,2 g Cyclo-pentadecen wurden in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom gesättigt. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels und des überschüssigen Broms erhaltene Produkt erhitzte man mit einer Lösung von 6 g Dimethylamin in 25 cm³ Benzol im Bombenrohr 5 Stunden auf 140—150°. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen und wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Der salzsaure Extrakt wurde mit Lauge alkalisch gemacht, die abgeschiedene Base zog man mit Äther aus und versetzte sie nach dem Verdampfen des Äthers in Acetonlösung mit Methyljodid. Die sofort entstandene krystalline Fällung (1,6 g) filtrierte man ab und krystallisierte sie zweimal aus Aceton um. Der Schmelzpunkt lag bei etwa 230° unter starker Zersetzung.

3,503 mg Subst. gaben 7,033 mg CO₂ und 2,905 mg H₂O

7,376 mg Subst. gaben 0,235 cm³ N₂ (21°, 727 mm)

C₁₈H₃₆NJ Ber. C 54,94 H 9,23 N 3,55%

Gef. „ 54,76 „ 9,28 „ 3,53%

Dieses Salz ist in Wasser unlöslich. Es ist nicht gelungen, durch Umsetzen desselben in alkoholischer oder wässrig-alkoholischer Lösung durch Schütteln oder Erwärmen mit frisch gefälltem Silberoxyd ein halogenfreies Produkt zu erhalten.

¹⁾ Helv. 14, 1333 (1931).

Di-jodmethylat des Tetramethyl-diamino-cyclo-triakonta-diens.

6 g Cyclo-triakonta-dien wurden in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom gesättigt und das Bromierungsprodukt mit einer Lösung von 8 g Dimethylamin in 30 cm³ Benzol 7 Stunden von 130 bis 150° erhitzt. Die Base wurde genau gleich, wie im vorigen Abschnitt beschrieben ist, isoliert, und nach dem Auflösen in 20 cm³ Aceton mit 5 g Methyljodid versetzt. Das abgeschiedene Salz (Ausbeute 6—10%) schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 256°.

3,560 mg Subst. gaben 7,17 mg CO₂ und 2,92 mg H₂O

3,443 mg Subst. gaben 0,120 cm³ N₂ (21°, 724 mm)

C₃₆H₇₂N₂J₂ Ber. C 54,93 H 9,23 N 3,60%

Gef. „ 54,93 „ 9,18 „ 3,85%

Auch hier liess sich beim Umsetzen mit Silberoxyd kein halogenfreies Produkt gewinnen.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. M. Furter ausgeführt.

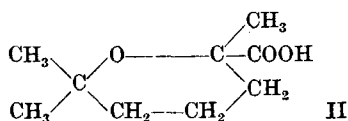
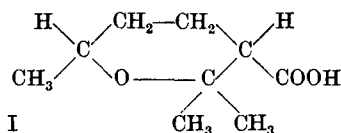
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule in Zürich.

Über α- und β-Cinensäure

von H. Rupe und Heinrich Hirschmann.

(27. III. 33.)

α-Cinensäure, eine schön krystallisierende Substanz vom Smp. 83—84°, wurde von dem einen von uns durch Erhitzen der Cineolsäure mit Wasser unter Druck auf 160—165° erhalten und später in Gemeinschaft mit mehreren Mitarbeitern ausführlich untersucht. Wir gaben ihr zuerst die Konstitutionsformel I,



doch musste diese Formel später geändert werden, als es gelang, die gleiche Säure synthetisch aus Methyl-heptenon darzustellen¹⁾. Der Körper wäre demnach als 2, 6, 6-Trimethyl-tetrahydro-pyran-carbonsäure(2) zu bezeichnen, II, doch möchten wir vorschlagen, die alten bequemen Benennungen zu belassen. Vor kurzem konnten Rupe und Lang²⁾ α-Cinensäure noch auf einem anderen Wege gewin-

¹⁾ Rupe und Schlochoff, B. 38, 1503 (1905).

²⁾ Rupe und Lang, Helv. 12, 1137 (1929).

Di-jodmethylat des Tetramethyl-diamino-cyclo-triakonta-diens.

6 g Cyclo-triakonta-dien wurden in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom gesättigt und das Bromierungsprodukt mit einer Lösung von 8 g Dimethylamin in 30 cm³ Benzol 7 Stunden von 130 bis 150° erhitzt. Die Base wurde genau gleich, wie im vorigen Abschnitt beschrieben ist, isoliert, und nach dem Auflösen in 20 cm³ Aceton mit 5 g Methyljodid versetzt. Das abgeschiedene Salz (Ausbeute 6—10%) schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 256°.

3,560 mg Subst. gaben 7,17 mg CO₂ und 2,92 mg H₂O

3,443 mg Subst. gaben 0,120 cm³ N₂ (21°, 724 mm)

C₃₆H₇₂N₂J₂ Ber. C 54,93 H 9,23 N 3,60%

Gef. „ 54,93 „ 9,18 „ 3,85%

Auch hier liess sich beim Umsetzen mit Silberoxyd kein halogenfreies Produkt gewinnen.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. M. Furter ausgeführt.

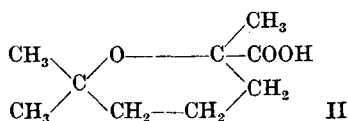
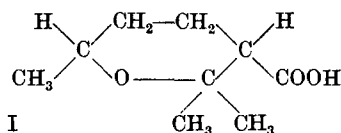
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule in Zürich.

Über α- und β-Cinensäure

von H. Rupe und Heinrich Hirschmann.

(27. III. 33.)

α-Cinensäure, eine schön krystallisierende Substanz vom Smp. 83—84°, wurde von dem einen von uns durch Erhitzen der Cineolsäure mit Wasser unter Druck auf 160—165° erhalten und später in Gemeinschaft mit mehreren Mitarbeitern ausführlich untersucht. Wir gaben ihr zuerst die Konstitutionsformel I,



doch musste diese Formel später geändert werden, als es gelang, die gleiche Säure synthetisch aus Methyl-heptenon darzustellen¹⁾. Der Körper wäre demnach als 2, 6, 6-Trimethyl-tetrahydro-pyran-carbonsäure(2) zu bezeichnen, II, doch möchten wir vorschlagen, die alten bequemen Benennungen zu belassen. Vor kurzem konnten Rupe und Lang²⁾ α-Cinensäure noch auf einem anderen Wege gewin-

¹⁾ Rupe und Schlochoff, B. 38, 1503 (1905).

²⁾ Rupe und Lang, Helv. 12, 1137 (1929).

nen: an Methylheptenon wurde Acetylen angelagert, und Oxydation des auf solche Weise entstandenen Acetylen-carbinols lieferte direkt α -Cinensäure.

Eine zweite, isomere Säure, die β -Cinensäure, eine flüssige Verbindung, wurde schon früher von *Rupe* und *Ronus*¹⁾ unter den beim Erhitzen der Cineolsäure entstandenen Substanzen aufgefunden (Sdp. 12 mm 124,5—125°). Die Trennung von der α -Säure wurde vermittels der Calciumsalze durchgeführt, das Calciumsalz der β -Säure ist in Wasser 6-mal leichter löslich als das entsprechende Salz der α -Säure. Später hat *H. Altenburg*²⁾ eine andere Methode zur Trennung der beiden Säuren angewendet, indem er die Eigenschaft der β -Säure benützte, bei der Einwirkung von Alkohol und Chlorwasserstoff einen chlorfreien Ester zu geben, während α -Säure den Ester einer chlorhaltigen, 30—35° höher siedenden Säure lieferte. Wir haben jetzt wieder die Methode der Trennung der beiden Säuren durch die Calciumsalze als sehr bequem verwendet. *Rupe* und *Ronus*³⁾ fanden ferner, dass Cineolsäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure von 10% unter Druck auf 160—165° in β -Cinensäure umgewandelt wird, und des weiteren, dass auch die α -Säure selbst beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck fast vollkommen in β -Säure umgelagert wird. Mit *Altenburg*⁴⁾ konnte dann die Darstellung der β -Cinensäure bedeutend vereinfacht werden: Cineolsäure geht durch Kochen mit Schwefelsäure von 30% in β -Cinensäure über. Welcher Art ist nun die Isomerie dieser beiden Cinensäuren?

So lange wir der α -Säure die ältere Formel zuerteilten, hielten wir die beiden Verbindungen für stereoisomer im Sinne einer cis- und trans-Stellung einer CH₃-Gruppe und des Carboxyls. Aber die neue, richtige Formel lässt eine derartige Erklärung nicht zu. Die Formel der Cinensäure enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, für die Isomerie der beiden Säuren kommt indes diese Tatsache nicht in Betracht.

α -Säure	β -Säure
Smp. 83—84° (aus Petroläther)	flüssig
Sdp. 245—247° Sdp. 14 mm 127,5-129,5°	Sdp. 12 mm 127—128°
Leitfähigkeit:	
$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 70,03$	11,44
Äthylester:	
Sdp. 10 mm 89—90°	Sdp. 12 mm 92—93°
Methylester:	
Sdp. 14 mm 86—89°	Sdp. 11 mm 89°

¹⁾ *Rupe* und *Ronus*, B. 34, 2200 (1901).

²⁾ *Rupe* und *H. Altenburg*, B. 41, 3952 (1908).

³⁾ *Rupe* und *Ronus*, loc. cit. S. 2204.

⁴⁾ *Rupe* und *Altenburg*, loc. cit. S. 3953.

Wird die Säure in methylalkoholischer Lösung mit trockenem Salzsäuregas behandelt, so entsteht ein chlorierter Methylester.

Calciumsalz: enth. 2 Mol H_2O ; b. 17° in 460 Tln. H_2O lösl.

Silbersalz: in Wasser leicht löslich, lichtempfindlich.

p-Brom-phenacylester:

Smp. $98-99^\circ$

In methylalkoholischer Lösung mit trockenem Salzsäuregas behandelt, entsteht der reine Methylester.

enth. 2 Mol H_2O ; b. 17° in 74,4 Tln. H_2O lösl.

unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser. In vollkommen trockenem Zustande lichtbeständig.

Smp. 66°

Einwirkung von Bromwasserstoff:

Beide Säuren geben dasselbe Monobromid. Die Ausbeute betrug bei der α -Säure 86%, bei der β -Säure war sie quantitativ, doch hängt das vielleicht mit der verschiedenen Darstellungsweise zusammen. β -Säure wurde in wässriger, rauchender Bromwasserstoffsäure behandelt, während die Bromierung der α -Säure in einer Lösung von kaltgesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff durchgeführt wurde.

Es wurde nun als neue Tatsache gefunden, dass beide Säuren in Form der Ester Verbindungen mit Ferrocyan- und Ferri-cyanwasserstoffsäure liefern, also sich wie richtige Oxyde verhalten. Beide addieren die Komplexsäuren nicht ganz quantitativ, aber in ungefähr gleicher Ausbeute. Beim Schütteln mit diesen Reagentien blieb bei beiden stets etwas Ester unverändert, was entweder mit der Schwerlöslichkeit der Ester in Wasser oder vielleicht mit der Löslichkeit der Ferrocyanwasserstoffverbindungen zusammenhängt. Also auch bei diesen Reaktionen verhalten sich beide Körper gleich.

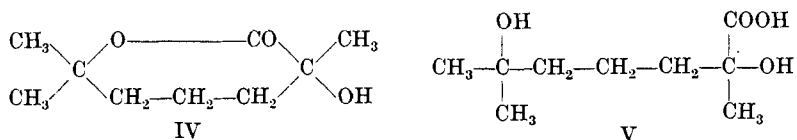
Es sollte jetzt versucht werden, andere Derivate der beiden Säuren herzustellen mit womöglich verschiedenem Verhalten, da die Ester die gleichen Siedepunkte besitzen. Daher wäre es wünschenswert gewesen, die Säurechloride zu kennen, doch haben wir bisher noch keine brauchbare Methode zur Erreichung dieses Zieles gefunden, auch unter den subtilsten Bedingungen kam es immer zur Verschmierung und sogar zur Verkohlung.

Von *Rather* und *Reid*¹⁾ ist vor einiger Zeit ein hübsches Verfahren zur Charakterisierung von Säuren gefunden worden, darauf beruhend, dass ihre p-Brom-phenacylester leicht dargestellt werden können durch Einwirkung von p-Brom- ω -acetophenon-bromid auf die Salze der Säuren. Es ergab sich nun, dass α - und β -Cinensäure ganz verschiedene Brom-phenacylderivate liefern (α = Smp. $98-99^\circ$, β = 66° , Misch-Schmelzpunkt lag zwischen 50 und 60°).

Wir haben früher geglaubt, die eine der beiden Säuren, die β -Säure, sei ein Oxylacton IV, aber die genauen Analysen des Calcium-, Magnesium- und Silbersalzes sprachen gegen diese An-

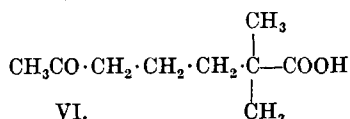
¹⁾ *Rather* und *Reid*, Am. Soc. **41**, 75 (1919); *Judefind* und *Reid*, Am. Soc. **42**, 1043 (1920).

nahme¹⁾, ebenso das gleiche Verhalten gegenüber Ferrocyanwasserstoff, denn der Ester der entsprechenden Säuren würde nicht mit Ferrocyanwasserstoffsäure reagieren, oder aber er müsste vorher in Cinensäure-ester übergehen. Dies, d. h. die Formel der dem Lacton entsprechenden Dioxysäure V, ist ja auch die Formel der



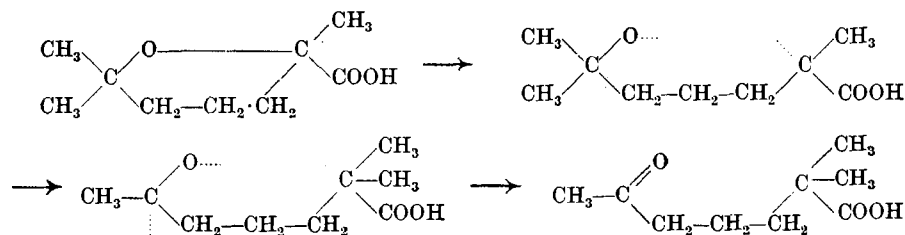
„Cinogensäure“, 1,5-Dioxy-1,5-dimethyl-heptylsäure, welche beim Destillieren leicht in α -Cinensäure übergeht, aber nicht in ein Lacton²⁾.

Es wäre noch zu überlegen, ob beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht eine CH_3 -Wanderung sich vollzogen habe. Eine solche ist tatsächlich schon von *Rupe* und *Liechtenhan*³⁾ gefunden worden. α -Cinensäure geht beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure in 2 Verbindungen über, Hauptmenge ist die



δ -Acetyl- α -dimethyl-n-valeriansäure VI,

deren Konstitution genau festgestellt werden konnte. Die damals für diesen Vorgang gegebene Erklärung möchten wir jetzt wie folgt abändern:



Es ist nun sehr bemerkenswert, dass β -Cinensäure, wie wir jetzt gefunden haben, genau das gleiche Umwandlungsprodukt mit konz. Schwefelsäure liefert (der Siedepunkt ist derselbe, ebenso der Schmelzpunkt des Semicarbazones, der Misch-Schmelzpunkt mit einem früheren Präparate stimmt überein). Ferner entstand neben dieser Ketosäure dasselbe Lacton, das schon früher von *Rupe*

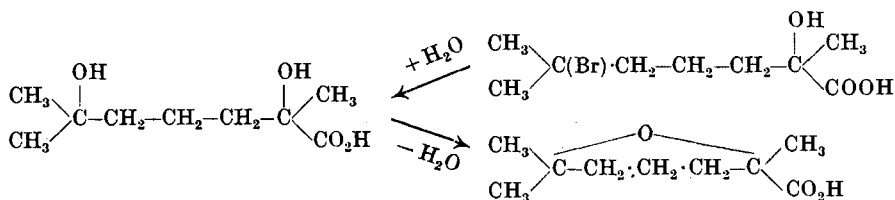
¹⁾ *Rupe* und *Bleischmidt*, J. pr. [2] **96**, 59 (1917).

²⁾ *Rupe* und *Ronus*, B. **34**, 2200 (1901).

³⁾ *Rupe* und *Liechtenhan*, B. **41**, 1282 (1908).

und *Liechtenhan* als Nebenprodukt neben der Ketosäure erhalten worden war, in fast derselben Ausbeute. Beide Säuren geben demnach mit Schwefelsäure dieselben Abbauprodukte.

Es ist schon früher mehrfach festgestellt worden, dass beide Cinensäuren, die α - und die β -Säure, dasselbe Bromderivat liefern, wenn man sie mit Bromwasserstoff behandelt. Diese Arbeiten wurden von uns genau nachgeprüft, sie konnten vollkommen bestätigt werden; die α -Säure wurde jetzt, wie die β -Säure, mit wässrigem Bromwasserstoff in Reaktion gebracht, während sie früher nur mit Eisessig-Bromwasserstoff behandelt worden war. Das schön krystallisierende Bromid liefert beim Kochen mit Magnesiumoxyd und Wasser die oben erwähnte Cinogensäure (Dioxy-dimethyl-heptylsäure), welche bei der trockenen Destillation unter vermindertem Drucke in α -Cinensäure übergeht.



Man ist also in der Lage, die β -Cinensäure über dieses Bromderivat leicht in die α -Säure überzuführen. Wir haben auch diese Reaktion genau nachgeprüft und konnten die älteren Befunde durchaus bestätigen. α -Säure anderseits (siehe oben) wird durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in β -Säure verwandelt.

Da unsere Untersuchungen der letzten Zeit ergaben, dass beide Säuren mit ungleicher Geschwindigkeit von Oxydationsmitteln angegriffen werden, eine Erscheinung, die früher von uns übersehen oder nicht richtig gewürdigt worden ist, so hoffen wir, bald weitere Mitteilungen über diese isomeren Säuren machen zu können.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Cineolsäure.

Die von *Wallach* und *Gildemeister* beschriebene Darstellungsmethode¹⁾ wurde wie folgt vereinfacht:

Ein ca. 5 Liter fassender Rundkolben, der mit Rührwerk, Kugelhühler und Tropftrichter versehen war, wurde auf dem Wasserbad mit einer Lösung von 210 g Kaliumpermanganat in 3,2 Liter Wasser beschickt und erwärmt. Unter intensivem Röhren gab man dann portionenweise im Verlauf von einer halben Stunde 42 g Cineol hinzu und liess das Rührwerk im Gange, bis die Farbe des Permanganats vollständig verschwunden war. Die Oxydation war nach 3½ bis 4 Stunden beendet. Nun wurde die Lösung, die noch etwas unverändertes Cineol enthielt, heiss abgenutscht, der Braunstein

¹⁾ A. 246, 268 (1888).

mit heissem Wasser gut ausgewaschen und das Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad eingedampft. Zur Beschleunigung dieser Operation wurde über der Schale ein rasch rotierender Propeller angebracht. War die Lösung so weit konzentriert, dass sich das Kaliumsalz der Cineolsäure auszuscheiden begann, liess man erkalten und fällte die Cineolsäure mit konz. Salzsäure aus. Sie fiel zum grössten Teil sofort als krystallinisches Pulver aus, das schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser ein reines Produkt lieferte. Die Ausbeuten betrugen durchschnittlich etwa 30 g Cineolsäure aus 42 g Cineol, entspr. 50%.

Trennung von α - und β -Cinensäure mit Hilfe der Calciumsalze.

Statt wie früher die Trennung mittelst der Veresterung des Gemisches von α - und β -Cinensäure, wie es beim Kochen der Cineolsäure mit 30-proz. Schwefelsäure entstand, durchzuführen, bedienten wir uns mit gutem Erfolg der Trennung über die Calciumsalze der beiden Säuren. Zu diesem Zwecke lösten wir 50 g des α, β -Cinensäuregemisches in 3 Litern Wasser, neutralisierten mit Ammoniak und gaben etwas mehr als die berechnete Menge Calciumchlorid, in wenig Wasser gelöst, hinzu; dann wurde wenige Minuten aufgeköcht. Die noch heisse Lösung wurde filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft, bis sich auf der Oberfläche eine Salzkruke gebildet hatte. Es wurde wiederum abfiltriert, der Filterrückstand mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und das Filtrat weiter eingedampft. Diese Operation wurde solange wiederholt (3- bis 4-maliges Abfiltrieren genügte), bis die letzten Spuren von α -Säure aus der Lösung beseitigt waren. Die Prüfung wurde derart vorgenommen, dass jeweils eine Probe des ausgewaschenen Filterrückstandes mit verdünnter Salzsäure angesäuert wurde, worauf die α -Säure fest ausfiel und nach Isolierung identifiziert wurde. Aus 50 g α, β -Cinensäuregemisch wurden ca. 40 g reines β -cinensaures Calcium erhalten.

α -Cinensäure-methylester.

10 g α -Cinensäure wurden mit einem kleinen Überschuss von n. Natronlauge (2,5 g festes NaOH, ber. 2,3 g) abgesättigt. Zu dieser alkalischen Lösung wurde die auf ca. 2 Mol berechnete Menge Methylsulfat (15 g) hinzugefügt und kräftig durchgeschüttelt. Eine Erwärmung konnte nicht festgestellt werden. Man schüttelte über Nacht, und nach 15 Stunden hatte sich eine dichte Ölschicht, der Ester, abgeschieden. Das Gemisch wurde nun während 30 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten die freie Säure durch Zusatz eines kleinen Alkaliüberschusses vom gebildeten Ester abgetrennt. Der Ester wurde in Äther aufgenommen, mit dem ätherischen Extrakt der wässrig-alkalischen Lösung vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Verjagen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert:

Sdp._{10–11mm} 86,5–120°, die Hauptfraktion ging zwischen

86,5–90° über. Ausbeute = 5 g.

Rückstand ca 1 g.

Der wässrig-alkalische Teil wurde auf dem Wasserbad eingedampft und mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei ca. 3 g nicht umgesetzte α -Cinensäure zurückgewonnen werden konnten.

Ferrocyanwasserstoffverbindungen der Ester der beiden Säuren.

1. Versuch mit β -Cinensäure-methylester: Zu einer konz. Lösung von 15 g Kaliumferrocyanid gab man das doppelte Volumen an konz. Salzsäure und liess darauf so lange Wasser hinzutropfen, bis sich der Niederschlag von Ferrocyanwasserstoffsäure eben gelöst hatte. Man goss nun 5,2 g des reinen β -Cinensäuremethylesters dazu. Sofortige Bildung eines Niederschlages, dessen Ausfällung durch einstündiges Schütteln vervollständigt wurde. Die Ferrocyanwasserstoffverbindung wurde abgenutscht, auf Ton gestrichen und über Nacht im Vakuumexsikkator getrocknet. Blassblauer Niederschlag in einer Ausbeute von 7,5 g entspr. 64%.

Zersetzung: In verdünnter Natronlauge löst sich der Niederschlag sofort auf unter Abscheidung des Methylesters, der mit Äther extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet wurde. Nach dem Verdunsten des Äthers auf dem Wasserbad hinterblieb ein Rückstand von 3,2 g.

Saures Filtrat vom Ferrocyankörper: Nach dem Alkalisieren und Ausäthern blieben nach dem Verjagen des getrockneten Lösungsmittels 1,5 g Methylester als Rückstand. Von den angewandten 5,2 g Ester konnten also im ganzen 4,7 g regeneriert werden.

2. Versuch, durchgeführt mit 10 g Methylester und 20 g Kaliumferrocyanid. Nach dem Trocknen im Exsiccator wurde der Niederschlag gewogen: Ausbeute 14 g = 60%.

Das saure Filtrat wurde mit Benzol erschöpfend extrahiert. Nach dem Verdampfen des über Magnesiumsulfat getrockneten Lösungsmittels hinterblieben etwa 2 g eines braun gefärbten Öles. Das alkalisch ausgeätherte Filtrat hinterliess nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels keinen Rückstand.

Die Ferrocyanwasserstoffsäureverbindung wurde in Wasser gelöst, mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Rückstand nach dem Verjagen des getrockneten Lösungsmittels: 7 g Methylester.

2. Versuch mit α -Cinensäure-methylester.

4,5 g des Esters wurden in eben beschriebener Weise in die Ferrocyanwasserstoffsäureverbindung verwandelt. Der so erhaltene, getrocknete Niederschlag wog 5 g und entsprach einer Ausbeute von 50%.

Das mit Benzol extrahierte Filtrat ergab einen Esterrückstand von 1,5 g. *Aus dem alkalisch gemachten* und ausgeätherten Filtrat war kein organischer Rückstand mehr enthalten.

Aus den 5 g der Ferrocyanwasserstoffverbindung konnten 2,5 g Methylester zurückgewonnen werden.

Versuche zur Darstellung krystallisierter Derivate der α - und β -Cinensäure.

a) p-Brom- ω -brom-acetophenon und Natriumsalz der α -Säure:

1,62 g α -Cinensäure wurden in 7 cm³ Wasser mit 0,53 g Soda (äquival. Menge) neutralisiert und auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Dann wurden 1,78 g p-Brom- ω -brom-acetophenon, gelöst in 15 cm³ Alkohol von 63% und 10 cm³ Alkohol von 95%, zugesetzt und auf dem Wasserbad unter Rückfluss eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich das Reaktionsprodukt in blassgelben, blättrigen Krystallen aus, die aus Petroläther umkrystallisiert wurden. Smp. 98—99°. Ausbeute: 70% der Theorie.

0,1952 g Subst. gaben 0,0998 g AgBr.

C₁₇H₂₁O₄Br Ber. Br 21,65 Gef. Br 21,76%.

b) p-Brom- ω -brom-acetophenon und Calciumsalz der β -Säure:

1,91 g β -Cinensäures Calcium, gelöst in 15 cm³ Alkohol von 63%, wurden mit 2,78 g p-Brom- ω -brom-acetophenon, gelöst in 30 cm³ siedendem Alkohol von 95% und 15 cm³ Wasser, unter Rückfluss 1½ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei das Reaktionsprodukt zum Teil auskrystallisierte. Nach Abnutschen und Trocknen wurde ein Rohprodukt von 2,5 g (= 67% der Theorie) erhalten. Aus Ligroin umkrystallisiert, bildeten sich weisse Krystalle vom Smp. 66°.

0,2855 g Subst. gaben 0,1454 g AgBr

C₁₇H₂₁O₄Br Ber. Br 21,65 Gef. Br 21,67%

Der Mischschmelzpunkt der beiden Derivate lag zwischen 50 und 60° (Sinterung).

Die Versuche zur Darstellung der Säurechloride der α - und β -Cinensäure verliefen alle ergebnislos. Weder mit Phosphoroxychlorid, noch mit Phosphortrichlorid, noch mit Thionylchlorid unter verschiedenen Verhältnissen konnte ein Säurechlorid erhalten werden, auch unter den subtilsten Bedingungen trat entweder Verschmierung oder Verkohlung ein.

Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf β -Cinensäure.

25 g β -Cinensäure wurden in kleinen Portionen in 250 g reine, konzentrierte, in Kältemischung gekühlte Schwefelsäure (d = 1,84) eingetragen. Es entstand eine dickflüssige, durchsichtig hellbraune Lösung mit schwachem Geruch nach Schwefeldioxyd. War die gesamte β -Cinensäure in die Schwefelsäure eingetragen, so wurde der Kolben aus dem Kältegemisch herausgenommen, mit einem Calciumchloridrohr verschlossen und während 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde auf Eis gegossen und dreimal mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Sodalösung 3 Stunden lang ausgeschüttelt.

Der sodaalkalische Teil wurde mit Salzsäure angesäuert und wiederum erschöpfend mit Äther extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung wurde der braune Rückstand im Vakuum destilliert. Das Destillationsprodukt, die δ -Acetyl- α -dimethyl-valeriansäure, Formel VI, geht als farbloses Öl über und siedet unter 11 mm zwischen 164—176°. Ausbeute: 8,6 g.

Um während der Destillation die Bildung weisser Nebel zu verhindern, wurde durch die Kapillare Kohlendioxyd eingeleitet.

Im Destillierkölbchen hinterblieb nur ein minimier, zähflüssiger, dunkelbrauner Rückstand.

Rupe und *Liechtenhan*¹⁾ erhielten aus dem Abbau von 30 g α -Cinensäure 10 g einmal destillierte Ketosäure vom Sdp. 164—175° unter 11 mm.

Semicarbazon der Ketosäure.

Etwas mehr als die berechnete Menge Semicarbazid-chlorhydrat wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und bis zur alkalischen Reaktion mit Soda versetzt. Dann wurde mit der alkalischen Lösung der Ketosäure vereinigt und 12 Stunden stehen gelassen. Durch vorsichtiges Ansäuern wurde das Semicarbazon vollständig ausgefällt. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, bildet es grosse, farblose, flächenreiche Krystalle vom Smp. 164—165°.

Eine Mischprobe mit dem s.Zt. von *H. Rupe* und *Liechtenhan* dargestellten Semicarbazon der gleichen Ketosäure ergab keine Depression des Schmelzpunktes.

Der von der sodaalkalischen Lösung abgetrennte ätherische Teil wurde nach dem Trocknen über geglühtem Magnesiumsulfat, und nach dem Verjagen des Äthers ebenfalls der Destillation im Vakuum unterworfen. Die Hauptmenge ging unter 16 mm Druck bei 103,5° als dickflüssiges Öl über, das in der Vorlage paraffinähnlich erstarrte und aus Ligroin in wohlausgebildeten, anscheinend rhombischen Krystallen erhalten wurde. Ausbeute: 3,5 g, Smp. 51°. Dieser Körper ist das Lacton, dem wir vor längerer Zeit (*R.* und *L.*) die sehr wahrscheinliche Formel eines Lactons der 1,3-Dimethyl-1-oxy-hexahydrobenzoesäure-(3) gaben. Der Rückstand im Destillierkölbchen war nicht nennenswert.

Rupe und *Liechtenhan* erhielten s. Zt. aus 30 g α -Cinensäure 4,3 g desselben Lactons, das einen Sdp. von 102—114° unter 11 mm Druck zeigte. Die beiden Körper stimmen in Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt miteinander überein.

Molekulargewichtsbestimmung²⁾ der beiden Cinensäuren:

a) 0,2280 g α -Cinensäure, 15,5660 g Aceton, Siedepunkterhöhung 0,14°;

b) 0,3192 g β -Cinensäure, 15,2078 g Aceton, Siedepunkterhöhung 0,22°;

$C_9H_{16}O_3$ Ber. Mol.-Gew. 172

Gef. „ „ 181,2; 165,5.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf α -Cinensäure.

Zur Darstellung der Bromwasserstoffverbindung wurde nach der von *Rupe* und *Ronus* ausgearbeiteten Vorschrift verfahren. 2,5 g fein gepulverte α -Cinensäure wurden in der gerade genügenden Menge Eisessig gelöst und mit bei 0° gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff (ca. 20 cm³) vermischt. Nach 48-stündigem Stehen im Eisschrank hatte sich ein Teil der gebromten Säure in hübschen Krystallen ausgeschieden. Nach dem Ausgiessen auf zerstoßenes Eis wurde das Bromid sofort abgesogen, mit Eiswasser gewaschen und nach dem Trocknen im Exsiccator aus Äther-Ligroin umkrystallisiert. Die Gesamtausbeute aus 2,5 g α -Cinensäure betrug 3,2 g.

¹⁾ B. 41, 1282 (1908).

²⁾ Ausgeführt mit dem von *Rupe* und *Wassiliëff* beschriebenen Apparate, Helv. 11, 713 (1928).

Einwirkung von Bromwasserstoff auf β -Cinensäure und ihre Überführung in Cinogensäure (1,5-Dimethyl-1,5-dioxy-heptylsäure) sowie in α -Cinensäure.

15 g frisch destillierte β -Cinensäure wurden mit 45 cm³ bei 0° gesättigter wässriger Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr 2 Stunden lang im Wasserbad auf 56° erwärmt und darauf 48 Stunden im Eisschrank stehen gelassen. Das Bromid schied sich krystallin an den Rohrwandungen aus. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Eiswasser und Trocknen im Exsikkator betrug die Gesamtausbeute an Bromid 22 g = 100%. Das Produkt stimmte mit dem aus α -Säure gewonnenen in der Krystallform und im Schmelzpunkt genau überein. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

Das Bromid wurde in der von *Rupe* und *Altenburg* beschriebenen Weise mit Magnesiumcarbonat und Wasser eine Stunde lang gekocht, heiss filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbad auf ca. $\frac{1}{10}$ Volumen konzentriert. Dann wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und einigemal mit Essigester extrahiert. Nach dem Verdunsten des mit geglühtem Magnesiumsulfat getrockneten Essigesters hinterblieb die Cinogensäure (Formel V) als dickflüssiges, schwach gelbliches Öl, das nach 24-stündigem Stehen und Reiben mit dem Glasstab zu einem Krystallbrei erstarrte.

Die Krystalle wurden mit wenig Wasser ausgewaschen, um sie von den öligen Beimengungen zu befreien. Aus Chloroform umkrystallisiert, erhielt man die Cinogensäure in prächtigen, weissen Nadelchen vom Smp. 106—107°. Der Schmelzpunkt eines Gemisches dieser Säure mit einer Probe, die s. Zt. von *Rupe* und *Ronus* dargestellt worden war, zeigte keine Depression. Die Ausbeute an Cinogensäure betrug ca. 7 g.

Die Überführung in die α -Säure wurde mit 4 g Cinogensäure vorgenommen. Die Umwandlung erfolgte, wie früher schon beschrieben, spontan bei der Destillation der Säure unter vermindertem Druck. Die Ausbeute an destillierter Säure, die in allen Eigenschaften mit der α -Cinensäure übereinstimmte, betrug 2,5 g. Aus dem minimalen Kölbchenrückstand konnte durch Behandlung mit Sodalösung und Ansäuern mit verdünnter Salzsäure noch etwas α -Cinensäure, wenn auch nur in geringer Menge (ca. 0,1—0,2 g) isoliert werden.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Über Hemmung der Aminolyse am Kohlekontakt

von K. Wunderly.

(29. III. 33.)

O. Warburg und *E. Negelein*¹⁾ haben gezeigt, dass die Oxydation von Aminosäuren, wie Cystin, Leucin, Tyrosin u. a. mit Sauerstoff bei Körpertemperatur durch Blutkohle katalysiert wird. Zur Messung gelangte dabei der Sauerstoffverbrauch in Abhängigkeit von der Schütteldauer. Die Versuchsanordnung (*Barcroft*-Manometer) erlaubte nur kleine Stoffmengen (10 cm³ 0,1-proz. Lösungen der Aminosäuren), so dass eine erschöpfende Analyse der Oxydationsprodukte nicht in Frage kam. Es wurde deshalb angenommen, dass dem Sauerstoffverbrauch jeweils totale Verbrennung zugrunde lag. Später haben *O. Warburg* und *W. Brefeld*²⁾ gefunden, dass an Stickstoff gebundenes Eisen die Wirksamkeit der Kohle bedingt, und dass man dieses Eisen durch Blausäure vergiften oder mit Pyrophosphat³⁾ komplex binden kann, so dass es nahezu unwirksam wird. Aus diesen Arbeiten ging hervor, dass erstens die Inaktivierung von Blutkohle mit Blausäure die Adsorptionskraft der Kohle nicht beeinflusst und dass zweitens eine Aminosäure wie etwa Leucin, wenn an solcher vergifteter Kohleoberfläche adsorbiert, gegenüber Sauerstoff beständig bleibt. Dieser letztere Umstand machte es interessant zu prüfen, ob auch eine vergiftete Kohle jene hydrolytischen Vorgänge katalysiert, die von *E. Baur* und *K. Wunderly* als Aminolyse bezeichnet worden waren. Wohl hatte ich kürzlich⁴⁾ gezeigt, dass auch an einer extrem entgasten Kohle die Aminolyse beinahe unverändert stattfindet; aber noch exakter als dieses etwas umständliche Verfahren mussten die Versuche an vergifteter Kohle den Beweis erbringen, dass es sich bei der Aminolyse um reine Hydrolyse handelt. In der Tat gelang es, die Aminolyse ungehemmt durchzuführen an einer Kohle, welche solchermassen vergiftet war.

Damit war der exakte Nachweis geliefert, dass weder solcher Sauerstoff, der schon von vornherein an der Kohle adsorbiert war, noch solcher, der etwa während des Versuches durch die Flüssigkeit diffundierte, oxydierend wirken konnte oder überhaupt teilnahm an dem mit Aminolyse bezeichneten Vorgang.

1) *Bioch. Z.* **113**, 257 (1921); **165**, 203 (1925).

2) *Bioch. Z.* **145**, 461 (1924); **142**, 68 (1923).

3) *Arch. ges. Physiol. (Pflüger's)* **200**, 203 (1923).

4) *K. Wunderly*, *Helv.* **15**, 721 (1932).

Versuche an mit Blausäure vergifteter Kohle.

Die Blausäure-Konzentration 0,002-n. wurde absichtlich so gewählt, dass sie, entsprechend den Versuchen von *M. Gradwohl*¹⁾, die Oxydation völlig hemmt. Dieser Verfasser konnte, in Übereinstimmung mit *Ph. Ellinger* und *Landsberger*²⁾ dartun, dass bei zunehmender Alkaleszenz eine Oxydationssteigerung eintritt. Diesem Umstande konnte ich dadurch begegnen, dass ich als Aminosäure die Asparaginsäure wählte. Ihre 1-proz. Lösung zusammen mit jenen Stoffen, welche die Kohle an die Lösung abgibt, bringt diese nach kurzer Zeit auf ein $p_H = 3,15$. Die Bestimmung der Blausäure wurde nach der Methode von *Liebig*³⁾ vorgenommen und der Ammoniakgehalt des Filtrates von der Kohle durch Destillation aus alkalisch gemachter Lösung in 0,02-n. H_2SO_4 bestimmt. Wie früher wurde stets als Kohle Carbo animalis *Kahlbaum* 02155 verwendet. Dem Literkolben, der das reagierende System (Kohle plus Lösung) enthielt, war ein längeres Glasrohr aufgesetzt, welches zum Thermostat herausreichte und an seinem oberen Ende in ein Natronkalkrohr mündete. Die Temperatur des Luftthermostaten konnte auf $\pm 0,2^\circ$ eingestellt werden. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle I enthalten, zugleich mit denjenigen der

Versuche an mit Schwefelwasserstoff vergifteter Kohle.

Dass auch dieses Gas zufolge Bildung von Schwefeleisen sehr vollständig die Sauerstoffübertragung durch Eisenspuren unterbindet, hatte *E. Negelein*⁴⁾ an Atmungsversuchen mit Hefezellen gezeigt. Die Schwefelwasserstofflösungen wurden jodometrisch eingestellt und, gleich wie die Blausäurelösungen, unmittelbar nach Herstellung zur Aminolyse verwendet. Nachfolgende Tabelle zeigt durch Vergleich des Ergebnisses in destilliertem Wasser, dass weder Blausäure noch Schwefelwasserstoff auf die Aminolyse von Einfluss sind.

Tabelle I.

150 g/L Kohle 69 Std. 80% 10 g/L d. l-Asparaginsäure		NH ₃ Mol/L	N-Umsatz in % der Einwaage
Lösung:	dest. Wasser	0,035	46,7
0,002-n.	an HCN	0,035	46,4
0,01-n.	„ HCN	0,035	46,4
0,002-n.	„ H ₂ S	0,035	46,4
0,01-n.	„ H ₂ S	0,035	46,3

¹⁾ *M. Gradwohl*, Bioch. Z. **219**, 136 (1930).

²⁾ *Ph. Ellinger* und *Landsberger*, Z. physiol. Ch. **123**, 264 (1922); *Ph. Ellinger*, ebenda **116**, 266 (1921).

³⁾ *Treadwell*, Lehrb. d. analyt. Ch. II. S. 614, 7. Aufl. (1917); weiteres bei *E. Negelein*, Bioch. Z. **100**, 230 (1919).

⁴⁾ *E. Negelein*, Bioch. Z. **165**, 203 (1925).

Vor den Versuchen hatte ich mich davon überzeugt, dass Blausäure- bzw. Schwefelwasserstoff-Lösungen die Adsorption der Asparaginsäure an der Kohle nicht herabmindern. Zu diesem Zwecke wurden je 5 g Kohle mit obigen Lösungen und 1 % an Asparaginsäure 15' bei 12° geschüttelt. Darauf wurde im Filtrat von der Kohle durch Titration mit 0,1-n. NaOH und Phenolphthalein als Indikator die nichtadsorbierte Asparaginsäure festgestellt. Es zeigt sich, dass keine messbare Verdrängungsadsorption eintritt.

Nach derselben Methode wurde zu Vergleichszwecken die Adsorption von Bernsteinsäure, Fumarsäure und Äpfelsäure gemessen. Die angegebenen Zahlen sind die Mittel von drei Proben.

Tabelle II.

0,5-proz. Säurelösung + 5 g Kohle 15' bei 12° geschüttelt	% Säure adsorbiert
Asparaginsäure	61,9
Äpfelsäure	92,8
Bernsteinsäure	96,0
Fumarsäure	98,0

Diese Zahlen stimmen gut überein mit denjenigen von *E. J. Miller*¹⁾ an einer aschefreien Kohle. Die hydrophilen Gruppen NH₂ und OH machen die Verbindung weniger adsorptionsfähig, während der ungesättigte Charakter diese Eigenschaft erhöht. Da ich als Reaktionsprodukte der Aminolyse von Asparaginsäure an Kohle unter anderem die Oxy Säuren Milchsäure und Äpfelsäure festgestellt habe²⁾, liesse sich denken, dass eine Adsorptionskatalyse im Sinne von *W. D. Bancroft*³⁾ vorläge. Danach würde dasjenige System katalytisch in seiner Entstehung bevorzugt, dessen Produkte besonders stark adsorbierbar sind. Diese Theorie würde besonders auf den Fall des Glycocols anzuwenden sein, welches nach den Angaben von *E. J. Miller*⁴⁾ kaum adsorbiert wird. Daher könnte die von *E. Baur*⁵⁾ 1922 aufgefundene Aminolyse des Glycocols nicht etwa als „orientierte Adsorption“ der Aminosäuremolekeln⁶⁾ aufgefasst werden. Aber auch die Adsorption des Reaktionsproduktes (der Oxy Säure) ist nicht massgebend, wie weiter unten gezeigt wird.

1) *E. J. Miller*, Phys. Chem. **36**, 2967 (1932).

2) *K. Wunderly*, Helv. **16**, 80 (1933).

3) erwähnt von *Wo. Ostwald*, Koll. Beih. **32**, 89 (1930).

4) loc. cit.

5) Helv. **5**, 825 (1922).

6) *G. Berger*, R. **50**, 377 (1931); *H. R. Kruyt*, Z. El. Ch. **35**, 541 (1929); *H. S. Taylor*, Z. physikal. Ch. **125**, 341 (1927).

Versuche mit Natriumphosphat.

O. Warburg und Sakuma¹⁾ sowie O. Meyerhof und K. Matsuoka²⁾ haben gezeigt, dass die Oxydation von Aminosäuren an Tierkohle durch Zusatz von Pyrophosphat zufolge der Komplexsalzbildung mit Eisen gehemmt, ja bei geeignetem p_H -Wert und Konzentration völlig aufgehoben wird. Bei Versuchen, die methodisch gleich angelegt waren wie diejenigen mit Blausäure, erhielt ich erst bei sehr beträchtlicher Pyrophosphat-Konzentration eine leichte Hemmung des aminolytischen Effektes.

Tabelle III.

150 g/L Kohle 69 Std. 80° 10 g/L d, l-Asparaginsäure	NH ₃ Mol/L	N-Umsatz in % der Einwage
Lösung: dest. H ₂ O	0,035	46,7
0,002-n. an Na ₄ P ₂ O ₇	0,035	46,4
0,01-n. „ „	0,035	46,5
0,05-n. „ „	0,028	37,1

Dass auch der eigentliche Chemismus der Aminolyse, so wie er in meinen früheren Arbeiten³⁾ festgestellt wurde, durch die Zugabe von Blausäure, Schwefelwasserstoff und Natriumpyrophosphat sich nicht ändert, wurde jeweils durch eine erschöpfende Analyse festgestellt. Die gefundenen Werte blieben innerhalb der Versuchsfehlergrenze.

Aminolyse in Gegenwart oberflächenaktiver Stoffe.

Die Adsorbierbarkeit solcher Stoffe durch verschiedene Adsorbentien ist von L. Michaelis und P. Rona⁴⁾ bearbeitet worden, während O. Warburg⁵⁾ ihre atemungshemmende Wirkung bestimmte. Für unsere Versuche war die Wasserlöslichkeit und das Molekulargewicht massgebend. Wenn letzteres von demjenigen der untersuchten d, l-Asparaginsäure (1 Mol = 133) nicht sehr verschieden war, durfte man, entsprechend den Anschauungen, wie sie E. Landt⁶⁾ und H. Herbst⁷⁾ entwickelt haben, annehmen, dass nicht nur grosse Teile der aktiven Kohleoberfläche, sondern gerade die für die Adsorption der betr.

¹⁾ Arch. Ges. Physiol. (*Pflüger's*) **200**, 203 (1923).

²⁾ Bioch. Z. **150**, 1 (1924).

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Bioch. Z. **102**, 268 (1920); L. Michaelis, *Praktikum der physikalischen Chemie*, insbes. d. Kolloidchemie f. Mediziner und Biologen. Berlin, 1921.

⁵⁾ Bioch. Z. **119**, 134 (1921).

⁶⁾ E. Landt, Koll. Beih. **37**, 32 (1932); E. Landt und W. Knop, Z. El. Ch. **37**, 645 (1931); dieselben, Z. physikal. Ch. **162**, 331 (1932).

⁷⁾ H. Herbst, Koll. Z. **38**, 314 (1926); Bioch. Z. **115**, 204 (1921).

Aminosäure massgeblichen, mit einer Adsorptionsschicht des oberflächenaktiven Stoffes bedeckt würden. Dieser Forderung entsprechen gut Phenyl-harnstoff (1 Mol = 136) und Thymol (1 Mol = 150).

Tabelle IV.

150 g/L Kohle 69 Std. b. 80° 10 g/L d, l-Asparaginsäure	NH ₃ Mol/L	N-Umsatz in % der Einwage
Phenyl-harnstoff 1 g/L	0,031	41,2
Diphenyl-harnstoff 1 g/L	0,037	48,8
Thymol 5 g/L	0,036	47,2
Eucupin 1 g/L	0,037	48,7
Vuzin 1 g/L	0,038	50,4

Wie Tabelle IV zeigt, wird die Aminolyse durch die gewählten oberflächenaktiven Stoffe nicht nur nicht gehemmt, sondern zumeist leicht gesteigert. Es ist damit bewiesen, dass es nicht Adsorptionskräfte sein können, welche die Hydrolyse zustande bringen. Die Frage nach der Wirksamkeit der Kohle tritt dadurch in ein neues Stadium, worauf in einer folgenden Abhandlung eingegangen wird.

Aminolyse bei verändertem p_H-Wert.

Die bekannte neutralisierende Tendenz der aktiven Kohle liess von den zahlreichen Puffersystemen nur die Phosphatpuffer zu. Von diesen haben W. Löffler und K. Spiro¹⁾ festgestellt, dass Kohle ihr p_H nicht ändert.

Die 1-proz. d, l-Asparaginsäure-Lösung, von der in den folgenden Versuchen immer ausgegangen wird, zeigt einen p_H-Wert von 2,75. Dieser wurde mittelst Dinatriumphosphat und Monokaliumphosphat auf jene Werte gebracht, welche die folgende Tabelle zeigt. Die p_H-Werte wurden mit Indikatoren bestimmt. Dabei ergibt sich, dass die Aminolyse in der gepufferten Lösung mit der Acidität merklich gesteigert wird. Die Aminosäure ist demnach in Form ihres inneren Salzes R — CHNH₃COO' für die Hydrolyse besonders wirkungsbereit.

Tabelle V.

150 g/L Kohle 69 Std. bei 80° 10 g/L d, l-Asparaginsäure	Nicht gepuffert	Gepuffert		
		1	2	3
NH ₃ Mol/L	0,035	0,049	0,040	0,035
N-Umsatz in % der Einwage	46,7	65,3	53,6	46,8
p _H {	Ausgangslösung	2,75	3,9	4,4
	Filtrat von der Kohle	5,1	5,2	5,3

¹⁾ Helv. 2, 417 (1918).

Umgekehrt musste die Aminolyse in schwach soda-alkalischer Lösung zurückgedrängt werden. Dies zeigt auch die folgende Tabelle VI. Daneben tritt noch ein besonderer, unterstützender Einfluss des Phosphations zutage, was durch Vergleich von Kolonne 2 und 3 hervorgeht. Es wird dort bei gleichem p_H -Wert der Ausgangslösung die doppelte Wirkung erzielt, wo der Phosphatpuffer zugegen ist. Diese Beobachtung war für spätere Versuche wegleitend.

Tabelle VI.

150 g/L Kohle 45 Std. 80° 10 g/L d, l-Asparaginsäure	Ohne Zusatz 1	Mit Na_2HPO_4 ge- puffert 2	Soda- Zusatz bis Lackmus neutral 3	Soda 4 g/L 4	Zusatz 8 g/L 5
NH ₃ Mol/L	0,033	0,023	0,011	0,014	0,007
N-Umsatz in % der Einwage .	43,2	30,5	15,2	18,3	9,6
p_H { Ausgangslösung	2,75	7,0	7,0	9,3	9,4
{ Filtrat von der Kohle .	5,1	7,2	6,3	7,3	8,7

Ist die Carboxylgruppe der Aminosäure durch Salzbildung (Natriumasparaginat) ionisiert, dann kann die Umlagerung zum betr. Ammoniumsalz (Malat und Lactat) nicht mehr eintreten und die Aminolyse unterbleibt. Es scheint also, dass eine freie Carboxylgruppe vorhanden sein muss, wenn die Aminolyse in Gang kommen soll. Insbesondere ist die Komplexbildung zwischen Wasserstoffion und Aminogruppe für die Aminolyse entscheidend. Es würden damit ähnliche Verhältnisse vorliegen wie bei der Hydrolyse des Acetamids, welche von *Oelander*¹⁾ auf ihre Kinetik hin untersucht wurde. Auch dort ist nicht die Konzentration der Wasserstoffionen, sondern die Konzentration der Acetamidkationen, $CH_3CONH_3^+$, für die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmend.

Sukzessive Kohlezugabe.

O. Ruff und *P. Mautner*²⁾ sowie *W. Krestinskaja*³⁾ haben in mehreren Fällen gezeigt, dass bei Zugabe von 1 g Kohle auf einmal weniger adsorbiert wird, als wenn man 5 mal 0,2 g nacheinander, und zwar jeweils nach dem Einstellen des Gleichgewichtes, zugibt. Um nachzuprüfen, ob eine Steigerung der Aminolyse auf diese Weise möglich ist, wurden 5 g Kohle mit 100 cm³ 1-proz. d, l-Asparaginsäurelösung während 23 Stunden auf 80° erhitzt. Darauf wurden 5 g Kohle hinzugefügt und nach weiteren 23 Stunden nochmals 5 g

¹⁾ *H. v. Euler* und *A. Oelander*, *Homogene Katalyse* 1, 60 (1931), Samml. Göschel, Bd. 1037.

²⁾ *O. Ruff* und *P. Mautner*, *Koll. Beih.* 26, 312 (1928).

³⁾ *W. Krestinskaja*, *C.* 1927, I, 2047.

Kohle. Nach insgesamt 69 Stunden wurde abfiltriert und im Filtrat das Ammoniak bestimmt. Parallel war ein Versuch geführt worden, wo von Beginn an 15 g Kohle anwesend waren. Das Resultat, das in Tabelle VII enthalten ist, zeigt, dass eine merkliche Verstärkung des Effektes eintritt. Der Zuwachs hat aber hier wohl reaktionskinetische Gründe, da man den Umsatz dreimal mit Anfangsgeschwindigkeit einsetzen lässt. Ähnliche Verhältnisse sind schon in meiner früheren Arbeit¹⁾ behandelt worden.

Tabelle VII.

150 g/L Kohle 69 Std. 80° 10 g/L d, l-Asparaginsäure	HN ₃ Mol/L	N-Umsatz in % der Einwage	Zeit in Std. während welcher 1 g Kohle wirksam war	
			Std.	%
Gesamte Kohle von Anbeginn	0,035	46,8	1035	100
Kohle in 3 Portionen zugegeben . .	0,037	48,4	650	62,8

Zusammenfassung.

Es wird gefunden, dass:

1. die Aminolyse unbehindert stattfindet an einer Kohle, die mit Blausäure und Schwefelwasserstoff derart „vergiftet“ wurde, dass eine Sauerstoffübertragung durch dieselbe nicht möglich ist;
2. die Aminolyse an Kohle unvermindert stattfindet in Gegenwart oberflächenaktiver Stoffe, wie Phenyl-harnstoff, Diphenyl-harnstoff, Thymol u. a.;
3. die Aminolyse durch Zusatz von Phosphatpuffern mit abnehmendem p_H verstärkt, dagegen durch Zugabe von Sodalösung stark vermindert wird.

Die Arbeit wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Eidg. Techn. Hochschule ausgeführt. Dem Vorstand des Institutes, Herrn Prof. E. Baur, möchte ich für seine stetige Anteilnahme meinen besten Dank sagen.

Zürich, März 1933.

¹⁾ Z. physikal. Ch. **112**, 195 (1924).

**Zur Berechnung intramolekularer Atomabstände aus den
Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren II.**

**Die Acidität einiger Dicarbonsäuren und Polymethylen-diammonium-
ionen in Wasser-Alkohol-Mischungen**

von G. Schwarzenbach.

(31. III. 33.)

In einer ersten Abhandlung¹⁾ wurde an Hand der Aciditätsverhältnisse der Dithiophenole gefunden, dass die Verschiedenheit der beiden Dissoziationskonstanten einer zweibasischen Säure nicht nur eine Funktion des Abstandes der beiden sauren Gruppen ist, sondern dass es noch darauf ankommt, zu welchem Betrage die elektrische Beeinflussung durch die Säuremolekel hindurch erfolgt. Die Arbeit φ (bei den Dicarbonsäuren diejenige Arbeit, die benötigt wird, um das zweite Proton von der negativen Ladung des Monoions wegzunehmen, und bei den Diammoniumionen diejenige Arbeit, welche gewonnen wird, um das erste Proton von der positiven Ladung des Monoions wegzubefördern) wurde nämlich für verschiedene Wasser-Alkohol-Mischungen gemessen und empirisch gefunden:

$$\varphi = \text{prop. } 1/D^x \quad (1)$$

wobei D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und x eine Zahl bedeutet, welche nun angibt, wie weitgehend die elektrische Beeinflussung der beiden sauren Gruppen durch das Lösungsmittel bzw. durch die Säuremolekel hindurch erfolgt. Erfolgt die Beeinflussung ausschliesslich durch das Lösungsmittel, so erwarten wir x in der Nähe von 1, im andern Falle wird x kleiner sein.

Es war nun naheliegend zu sehen, ob die Gleichung (1) auch für andere Säuren Gültigkeit hat. In dieser Abhandlung sollen die Ergebnisse, die bei der Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar- und Korksäure erhalten worden sind, mitgeteilt werden. Zugleich mit diesen Dicarbonsäuren habe ich die ihnen in dem Abstand der beiden sauren Gruppen vergleichbaren Dihydrochloride des Äthylen-, Propylen-, Tetramethylen-, Pentamethylen- und Octamethylen-diamins untersucht. Die Messungen wurden in Wasser und in 20-, 40-, 60- und 80-volumproz. Äthylalkohol in der üblichen Weise ausgeführt, durch Beobachten des Potentials einer Wasserstoffelektrode in einem Gemisch von Säure bzw. Hydrochlorid mit Natronlauge.

Die Tabellen III und IV geben die gefundenen Normalaciditätspotentiale wieder. Die φ -Werte, die aus diesen Messungen berechnet werden können, zeigt die Tabelle I und sie sind in Fig. 1 zum Teil

¹⁾ Helv. 15, 1468 (1932).

graphisch als Funktion der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels dargestellt.

Tabelle I.

C_n bedeutet die Länge der Kohlenstoffkette, deren Enden die sauren Gruppen OH oder NH_3^+ tragen. φ_s sind die φ -Werte der Dicarbonsäure und φ_b diejenigen des Diammonium-ions. Alle Werte in $\text{Erg} \times 10^{-13}$.

Alkohol Vol.-%	C_2		C_3		C_4		C_5		C_8	
	φ_s	φ_b	φ_s	φ_b	φ_s	φ_b	φ_s	φ_b	φ_s	φ_b
0	2,20	2,23	2,08	1,35	0,87	0,86	0,48	0,65	0,40	0,27
20	2,53	—	2,39	1,38	0,91	0,86	0,57	0,63	0,44	0,32
40	2,63	2,34	2,74	1,46	1,06	0,95	0,62	0,65	0,54	0,38
60	2,74	2,48	3,14	1,51	1,21	1,00	0,67	0,76	0,54	0,53
80	—	2,62	3,62	1,69	1,59	1,21	0,95	1,00	0,65	0,91

Die Werte der Polymethylen-diammonium-ionen zeigen einen viel regelmässigeren Aufbau als diejenigen der Dicarbonsäuren. Vor allem fällt auf, dass das Propylendiamin nicht aus der Reihe heraus fällt wie die Malonsäure (C_3), deren φ -Werte relativ viel zu gross sind. Diesen Fall ausgenommen, sind sonst für ein- und dieselbe Länge der Kohlenstoffkette die Werte der Dicarbonsäuren ähnlich denjenigen der Diammonium-ionen.

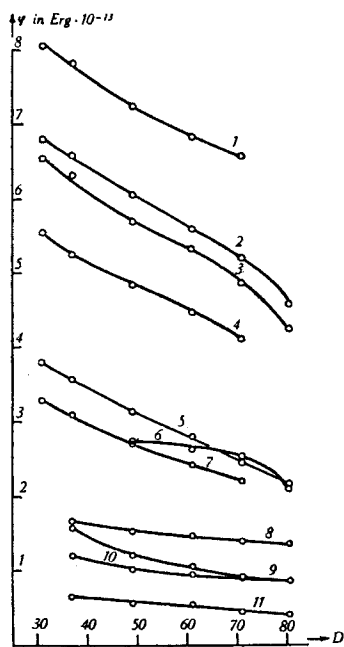


Fig. 1.

Alle diese Zahlen lassen sich nun recht befriedigend durch die Funktion 1 darstellen, einzig die Zahlen der Oxalsäure ausgenommen. Ein Blick auf die Fig. 1 zeigt, dass die Abhängigkeit des φ von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bei dieser Säure unregelmässig ist. Sehr wahrscheinlich hängt das mit der Hydratisierung der Oxalsäuremolekel zusammen.

1. Di-isobutylmalonsäure
2. Di-n-propylmalonsäure
3. Diäthylmalonsäure
4. Diallylmalonsäure
5. Äthylmalonsäure
6. Oxalsäure
7. Isobutylmalonsäure
8. Propylen-diammonium-ion
9. Bernsteinsäure
10. Tetramethylen-diammonium-ion
11. Korksäure

Die Potenzen x in der Funktion 1 nehmen die folgenden Werte an:

	C_2	C_3	C_4	C_5	C_8
Dicarbonsäuren	—	0,65	0,77	0,87	(0,62)
Diammonium-ionen . .	0,21	0,29	0,44	0,55	(1,5)

Wie erwartet werden musste, steigen in der Tat die x -Werte mit zunehmender Länge der C-Kette an. Den wiederum sinkenden Wert bei der Korksäure kann man durch eine Spiralform der Molekel deuten. Jedoch muss darauf hingewiesen werden, dass die Fehlergrenze der Messmethode mit zunehmender Länge der Kette rasch anwächst, so dass vielleicht auch der unerklärlich grosse Wert des Octamethylen-diammonium-ions fehlerhaft ist.

Die Tabelle II soll die Erfüllung der Gleichung 1 dartun. Sie enthält die konstanten Produkte $\varphi \times D^x \times 10^{12}$, und zwar in den Kolonnen s diejenigen der Dicarbonsäuren und in den Kolonnen b diejenigen der Diammonium-ionen.

Tabelle II.¹⁾

Alkohol Vol.-%	C_2		C_3		C_4		C_5		C_8	
	s	b	s	b	s	b	s	b	s	b
0	—	0,56	3,6	0,48	2,5	0,59	2,2	0,72	0,61	22,5
20	—	—	3,8	0,47	2,4	0,57	2,3	0,66	0,62	22,2
40	—	0,55	3,9	0,48	2,5	0,58	2,2	0,63	0,69	20,6
60	—	0,56	3,8	0,46	2,4	0,56	2,0	0,65	0,60	20,6
80	—	0,55	3,7	0,48	2,5	0,59	2,2	0,72	0,61	22,5

Von den fünf gemessenen Dicarbonsäuren sind schon oft die Dissoziationskonstanten in wässriger Lösung bestimmt worden. Zum Vergleich mit diesen Angaben der Literatur enthält die Tabelle III unterhalb der Aciditätspotentiale für Wasser noch in Klammern die Logarithmen der Dissoziationskonstanten, die aus den angegebenen Normalaciditätspotentialen nach folgenden Gleichungen berechnet worden sind:

$$\lg K_1 = \epsilon_{H_2X}/0,0581, \lg K_2 = \epsilon_{HX'}/0,0581 \quad (2)$$

Diese Konstanten sind in guter Übereinstimmung mit Werten der Literatur, von denen in einer Abhandlung von *Gane und Ingold*²⁾, sowie in den bekannten Tabellenwerken eine grosse Menge eingesehen werden können. Sie sind wahrscheinlich, wie aus einem solchen Vergleich ersichtlich wird, etwas zu klein, was aber erwartet

¹⁾ Es wurden die Dielektrizitätskonstanten von *Wymann*, Am. Soc. **53**, 3292 (1931) verwendet. ²⁾ Soc. **1931**, 2158.

werden muss, da die Aktivitätskoeffizienten der Ionen nach dem Grenzesetz von *Deybe-Hückel* berechnet worden sind. Die Ergebnisse für die alkoholischen Lösungen bei der Malon-, Bernstein- und Glutarsäure sind in befriedigender Übereinstimmung mit den Messungen von *Mizutani*¹⁾, wenn man seine Werte für die von ihm nicht berücksichtigten Aktivitätskoeffizienten der Ionen korrigiert.

Tabelle III.

Aciditätspotentiale der Dicarbonsäuren bei 20° in Volt.

Alkohol Vol.-%	Oxalsäure		Malonsäure	
	ϵ_{H_2X}	$\epsilon_{HX'}$	ϵ_{H_2X}	$\epsilon_{HX'}$
0	-0,080 (-1,37)	-0,253 (-4,36)	-0,169 (-2,92)	-0,336 (-5,78)
20	-0,086	-0,280	-0,179	-0,364
40	-0,117	-0,318	-0,198	-0,405
60	-0,152	-0,356	-0,227	-0,459
80	-0,194	—	-0,256	-0,518

Alkohol Vol.-%	Bernsteinsäure		Glutarsäure		Korksäure	
	ϵ_{H_2X}	$\epsilon_{HX'}$	ϵ_{H_2X}	$\epsilon_{HX'}$	ϵ_{H_2X}	$\epsilon_{HX'}$
0	-0,246 (-4,24)	-0,336 (-5,79)	-0,253 (-4,36)	-0,319 (-5,50)	-0,264 (-4,54)	-0,324 (-5,57)
20	-0,259	-0,350	-0,268	-0,339	-0,280	-0,343
40	-0,285	-0,387	-0,298	-0,372	-0,312	-0,382
60	-0,321	-0,432	-0,339	-0,416	-0,357	-0,427
80	-0,359	-0,494	-0,382	-0,477	-0,400	-0,476

In der Tabelle IV sind in gleicher Weise wie in Tabelle III unterhalb der Aciditätspotentiale der Diammonium-ionen für wässrige Lösung noch die entsprechenden Dissoziationskonstanten in Klammern angegeben. Diese wurden ebenfalls nach Gleichung 2 berechnet und bedeuten:

$$K_1 = \frac{(NH_3' - (CH_2)_n - NH_2)(H')}{(NH_3' - (CH_2)_n - NH_3')} \quad K_2 = \frac{(NH_2 - (CH_2)_n - NH_2)(H')}{(NH_3' - (CH_2)_n - NH_2)}$$

Für K_1 finden sich in der Literatur noch keine Messungen, dagegen sind die K_2 -Werte, ausgenommen den Wert für das Octamethylen-diammonium-ion, durch ältere Messungen von *Bredig*²⁾ bekannt. Sie sind in recht guter Übereinstimmung mit meinen Werten.

¹⁾ Z. physikal. Ch. **118**, 318 (1926).

²⁾ Z. physikal. Ch. **13**, 191 (1894).

Tabelle IV.

Aciditätspotentiale der Polymethylen-diammonium-ionen bei 20°.

Alkohol Vol.-%	NH ₃ ·(CH ₂) ₂ NH ₃ ·		NH ₃ ·(CH ₂) ₃ NH ₃ ·	
	ε _{H₂X} ·	ε _{HX} ·	ε _{H₂X} ·	ε _{HX} ·
0	-0,405 (-6,98)	-0,580 (-9,98)	-0,499 (-8,58)	-0,619 (-10,62)
20	—	—	-0,482	-0,605
40	-0,377	-0,559	-0,468	-0,595
60	-0,366	-0,557	-0,458	-0,588
80	-0,347	-0,546	-0,434	-0,575

Alkohol Vol.-%	NH ₃ ·(CH ₂) ₄ NH ₃ ·		NH ₃ ·(CH ₂) ₅ NH ₃ ·		NH ₃ ·(CH ₂) ₆ NH ₃ ·	
	ε _{H₂X} ·	ε _{HX} ·	ε _{H₂X} ·	ε _{HX} ·	ε _{H₂X} ·	ε _{HX} ·
0	-0,541 (-9,32)	-0,630 (-10,36)	-0,566 (-9,74)	-0,642 (-11,00)	-0,587 (-10,08)	-0,639 (-10,95)
20	-0,527	-0,615	-0,550	-0,624	-0,571	-0,626
40	-0,510	-0,605	-0,532	-0,609	-0,548	-0,607
60	-0,498	-0,596	-0,519	-0,602	-0,532	-0,601
80	-0,473	-0,583	-0,491	-0,589	-0,502	-0,594

Experimenteller Teil.

Die Dicarbonsäuren waren *Kahlbaum*-Präparate. Sie wurden vor der Verwendung zweimal umkrystallisiert und im Vakuum bei ca. 60° getrocknet. Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden bestimmt und entsprachen den Angaben der Literatur.

Äthylen-diamin, Propylen-diamin, Putrescin und Cadaverin wurden als laut Angabe sehr reine, analysierte Produkte bezogen (*Hoffmann-La Roche*). Das Octamethylen-diamin ist mir in verdankenswerter Weise von Hrn. Prof. *Nägeli* überlassen worden. Sämtliche Produkte wurden in Form der Hydrochloride noch mehrmals aus hochprozentigem Alkohol umkrystallisiert, an der Luft getrocknet und analysiert. (Der Chlor-gehalt wurde potentiometrisch ermittelt und entsprach genau der Theorie.)

Die Bereitung der Lösungen wurde früher beschrieben¹⁾.

Ebenso ist die potentiometrische Messapparatur und die Art der Ausführung der Messung schon beschrieben worden¹⁾. Jede Messung wurde mindestens dreimal, mit je drei verschiedenen Elektroden auf 0,1 Millivolt genau ausgeführt. Die Differenz zwischen den einzelnen Messungen blieb stets unterhalb 2 Millivolt. Die Mittelwerte dieser Messungen müssen auch hier wieder angeführt werden. Es bedeuten in der folgenden Tabelle:

a = Analytische Konzentration der Dicarbonsäure bzw. des Diamin-dihydrochlorides in Mol per 100000 Liter.

b = Analytische Konzentration der Natronlauge in Mol per 100000 Liter.

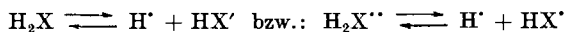
E = Das am Potentiometer abgelesene Potential gegenüber der gesättigten Calomel-elektrode in Zehntel-Millivolt. Der durchschnittliche Gasdruck (ohne Korrektur für die Dampftension der Lösungen) betrug 725 mm.

C_n bedeutet die Dicarbonsäure und *C_n'* das Diammonium-ion mit einer Kettenlänge von *n* Kohlenstoffatomen.

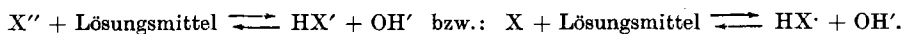
¹⁾ Helv. 15, 1472 (1932).

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>E</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>E</i>		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>E</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>E</i>
Wasser								20% Alkohol					
C ₂	745	314	3921	754	1097	4883		727	333	3958	727	999	5038
C ₃	700	314	4251	646	1154	6056		613	322	4380	613	966	6081
C ₄	738	314	4851	738	1097	5748		756	333	4982	680	999	5861
C ₅	859	314	4843	644	940	5588		743	333	5061	669	999	5787
C ₈	817	314	4957	681	1097	5767		666	333	5213	666	999	5843
C ₂ '	576	314	6681	576	940	8420		—	—	—	—	—	—
C ₃ '	670	314	7553	670	940	8562		669	322	7421	669	966	8499
C ₄ '	666	314	7957	666	940	8706		616	322	7867	616	966	8729
C ₅ '	686	314	8178	686	940	8786		699	322	8046	699	966	8693
C ₈ '	525	314	8447	630	940	8873		639	322	8254	639	966	8829
40% Alkohol								60% Alkohol					
C ₂	672	337	4086	672	1010	5512		786	339	4182	668	1020	5886
C ₃	748	337	4457	670	1010	6386		759	339	4696	683	1020	6855
C ₄	846	337	5200	677	1010	6210		632	339	5680	632	1020	6711
C ₅	816	337	5321	653	1010	6140		732	339	5771	658	1020	6515
C ₈	698	337	5522	698	1010	6162		669	339	5974	669	1020	6605
C ₂ '	452	337	6643	678	1010	8106		698	339	6366	698	1020	8082
C ₃ '	669	337	7335	669	1010	8485		719	339	7276	666	1020	8464
C ₄ '	750	337	7665	675	1010	8595		696	339	7670	696	1020	8506
C ₅ '	698	337	7927	698	1010	8610		711	339	7852	711	1020	8550
C ₈ '	547	337	8130	684	1010	8654		739	339	7951	666	1020	8643
80% Alkohol													
C ₂	691	324	4451	—	—	—	C ₂ '	663	324	6302	663	976	8025
C ₃	662	324	4996	663	976	7310	C ₃ '	676	324	7167	676	976	8286
C ₄	650	324	6013	649	976	7115	C ₄ '	678	324	7524	678	976	8394
C ₅	657	324	6222	657	976	6950	C ₅ '	666	324	7712	667	976	8482
C ₈	665	324	6378	665	976	7000	C ₈ '	631	324	7827	552	814	8536

Neben diesen Messungen benötigte ich zur Berücksichtigung der Hydrolyse noch einige weitere Potentialmessungen. Die Hydrolysegleichungen lauten auf der sauren Seite der p_H-Skala:



und auf der alkalischen Seite der p_H-Skala:



Die alkoholisch-wässrigen Wasserstoff- und Hydroxylionen sind keine einheitlichen Ionen, aber es gelten folgende Gleichungen:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{HL}} + 0,0581 \cdot \lg[\text{H}'] \cdot f_1$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{L}} - 0,0581 \cdot \lg[\text{OH}'] \cdot f_1$$

ε ist dabei das Potential einer Wasserstoffelektrode in einer alkoholisch-wässrigen Lösung gegenüber der Normalwasserstoffelektrode, f_1 ist der Aktivitätskoeffizient für einwertige Ionen, und die Ausdrücke H^+ und OH' in eckigen Klammern bedeuten die Summe der Konzentrationen aller Wasserstoffionen bzw. Hydroxylionen (die Summe der alkoholisierten und hydratisierten). Sind die Konstanten ε_{HL} und ε_L bekannt, so lässt sich natürlich leicht für ein bestimmtes Wasserstoffpotential der Grad der Hydrolyse berechnen. Die folgenden Messungen dienen der Bestimmung von ε_{HL} und ε_L . Sie sind ebenfalls bei 20° ausgeführt worden. E bedeutet wie oben das Potential gegenüber der gesättigten Calomelektrode, wie es am Potentiometer abgelesen wurde.

Potentialmessungen an der Kette:		
Pt, H ₂	HCl bzw. NaOH in Alkohol	KCl gesättigt Hg ₂ Cl ₂ , Hg
E		

Vol.-% Alkohol . .	0	20	40	60	80	90	100
HCl in Mol per 100000 L.	—	2000	2000	1500	500	1080	1000
E (Volt) . .	—	-0,3534	-0,3583	-0,3723	-0,4007	-0,3711	-0,245 ¹⁾
daraus ε_{HL} .	0	-0,001	-0,005	-0,011	-0,013	+0,006	+0,136
NaOH in Mol p. 100000 L.	1005	1015	1015	1017	1004	1009	1120
E (Volt) . .	-0,9465	-0,9616	-0,9877	-1,017	-1,047	-1,064	-1,081
daraus ε_L .	-0,816	-0,837	-0,861	-0,890	-0,925	-0,944	-0,963

Die Berechnung der Normalaciditätspotentiale aus den Messdaten der S. 527 ist genau so ausgeführt worden, wie ich es früher beschrieben habe²⁾.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Aus der Diss. *Larsson*, Lund 1924.

²⁾ *Helv.* 15, 1478 (1932).

**Zur Berechnung intramolekularer Atomabstände aus den
Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren III.
Die Acidität substituierter Malonsäuren in Wasser-Alkohol-
Mischungen**

von G. Schwarzenbach.

(31. III. 33.)

In Fortführung der in der ersten und zweiten Publikation mitgeteilten Untersuchungen soll hier über Messungen mit Methyl-Äthyl-, n. Propyl-, Isobutyl- und Allyl-malonsäure berichtet werden. Es kamen sowohl die mono- als auch die di-substituierten Säuren zur Untersuchung, die Mono-allylmalonsäure ausgenommen. Die Messungen wurden in Wasser und in 20-, 40-, 60-, 80- und 90-proz. Alkohol ausgeführt.

Die φ -Werte dieser Säuren sind in der Tabelle I registriert und teilweise auch in der Zeichnung der letzten Abhandlung eingetragen.

Tabelle I.
 φ -Werte substituierter Malonsäuren in $\text{Erg} \times 10^{-13}$

Alkohol Vol.-%	Malon- säure	Methyl-		Äthyl-		n. Propyl-		Isobutyl-		Di- allyl-
		mono-	di-	mono-	di-	mono-	di-	mono-	di-	
0	2,08	1,99	2,22	2,17	4,25	2,07	4,55	—	—	—
20	2,39	2,20	2,46	2,45	4,87	2,42	5,20	2,18	6,58	4,12
40	2,74	2,50	2,76	2,79	5,33	2,76	5,60	2,44	6,84	4,47
60	3,14	2,82	3,14	3,14	5,71	2,88	6,07	2,69	7,25	4,84
80	3,62	3,32	3,74	3,58	6,33	3,52	6,60	3,09	7,77	5,26
90	3,87	3,54	3,89	3,79	6,55	—	6,80	3,29	8,04	5,55

Diese Zahlen genügen der Gleichung:

$$\varphi \times D^x = \text{konstant} \quad (1)$$

nun wiederum zum grössten Teile gut. Bei den disubstituierten Malonsäuren fallen die Werte für wässrige Lösung, zum Teil auch diejenigen für 20-proz. alkoholische Lösungen etwas aus der Reihe heraus. Dass diese Werte der Funktion 1 nicht genügen, ist der Kurvenfigur auch ohne weiteres zu entnehmen. Diese Unstimmigkeit rührt von der geringen Löslichkeit dieser Säuren in Wasser her. Trägt man die Normalaciditätspotentiale für die erste Stufe der Dissoziation als Funktion der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels auf, so beobachtet man auch hier die Unstetigkeit der Kurve an ihrem „wässrigen“ Ende bei allen Säuren geringer Löslichkeit. Die Dissoziationskonstanten sind also ausserordentlich komplexe Grössen.

Die Potenzen x nehmen die folgenden Werte an:

	H ₂	Methyl-	Äthyl-	n. Propyl	Isobutyl-	Allyl-
Mono- . .	—	0,57	0,52	(0,6) ¹⁾	0,49	—
Di- . . .	0,65	0,51	0,30	0,29	0,24	0,32

Die Tabelle I zeigt auch die bekannte Tatsache auffällig, dass die φ -Werte bei den disubstituierten Säuren Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Allyl-malonsäure, im Vergleich mit den Werten der monosubstituierten Säuren, ausserordentlich gross sind. Aus diesem Befund ist auf einen kleineren Abstand der beiden sauren Hydroxylgruppen in den genannten Säuren geschlossen worden²⁾. Dieser Schluss ist aber nicht gerechtfertigt, denn mit dem Steigen der φ -Werte geht das Fallen der x -Potenzen parallel. Es ist möglich, dass der Unterschied in den φ -Werten der mono- und disubstituierten Säuren allein davon herrührt, dass in den letzteren die elektrische Beeinflussung der beiden sauren Gruppen zu einem viel grösseren Betrage durch die Säuremolekel hindurch erfolgt als bei den ersteren. Es ist in der Tat sehr schön zu sehen, wie die x -Potenzen mit zunehmender Zahl und Grösse der Substituenten regelmässig sinken.

Die Tabelle II soll die Gültigkeit der Gleichung 1 dartun.

Tabelle II.
 $\varphi \times D^x \times 10^{12}$ (φ in Erg³⁾)

Alkohol Vol.-%	Malon- säure	Methyl-		Äthyl-		n. Propyl-		Isobutyl-		Di- allyl-
		mono-	di-	mono-	di-	mono-	di-	mono-	di-	
0	3,6	2,5	2,1	2,2	1,6	3,5	1,6	—	—	—
20	3,8	2,6	2,1	2,3	1,7	3,9	1,8	1,8	1,8	1,6
40	3,9	2,6	2,2	2,4	1,8	3,9	1,8	1,8	1,8	1,7
60	3,8	2,6	2,2	2,4	1,8	3,6	1,8	1,8	1,8	1,7
80	3,7	2,6	2,3	2,4	1,8	3,6	1,8	1,8	1,8	1,7
90	3,6	2,6	2,2	2,3	1,8	—	1,8	1,8	1,8	1,7

Die Tabellen III und IV enthalten die Normalaciditäts-Potentiale, aus denen die besprochenen φ -Werte berechnet worden sind. Unterhalb des Wertes für die wässrige Lösung ist wiederum jeweils der Logarithmus der Dissoziationskonstanten in Klammern angegeben zum Vergleich mit Werten der Literatur⁴⁾.

¹⁾ Der Wert für Monopropyl-malonsäure wird mit Vorbehalt angegeben.

²⁾ Gane und Ingold, Soc. 1931, 2153.

³⁾ Die Dielektrizitätskonstanten wurden der Arbeit von Wymann, Am. Soc. 53, 3292 (1931) entnommen.

⁴⁾ Siehe Gane und Ingold, l. c.

Tabelle III.

Aciditätspotentiale un- und mono-substituierter Malonsäuren bei 20° (Volt)

Alkohol %	Malonsäure		Methylmalonsäure	
	ϵ_{H_2X}	$\epsilon_{HX'}$	ϵ_{H_2X}	$\epsilon_{HX'}$
0	-0,169 (-2,92)	-0,336 (-5,78)	-0,181 (-3,12)	-0,341 (-5,87)
20	-0,179	-0,364	-0,194	-0,367
40	-0,198	-0,405	-0,225	-0,416
60	-0,227	-0,459	-0,262	-0,474
80	-0,256	-0,518	-0,287	-0,530
90	-0,274	-0,551	-0,310	-0,567

Alkohol %	Äthylmalonsäure		n. Propylmalons. 1)		Isobutylmalonsäure	
	ϵ_{H_2X}	$\epsilon_{HX'}$	ϵ_{H_2X}	$\epsilon_{HX'}$	ϵ_{H_2X}	$\epsilon_{HX'}$
0	-0,171 (-2,95)	-0,343 (-5,90)	-0,177 (-3,05)	-0,342 (-5,88)	—	—
20	-0,190	-0,378	-0,191	-0,378	-0,199	-0,370
40	-0,218	-0,428	-0,221	-0,429	-0,234	-0,422
60	-0,252	-0,485	-0,249	-0,465	-0,272	-0,477
80	-0,285	-0,545	-0,291	-0,547	-0,307	-0,536
90	-0,305	-0,578	—	—	-0,324	-0,565

Tabelle IV.

Aciditätspotentiale disubstituierter Malonsäuren bei 20° in Volt

Alkohol %	Methyl-		Äthyl-	
	ϵ_{H_2X}	$\epsilon_{HX'}$	ϵ_{H_2X}	$\epsilon_{HX'}$
0	-0,186 (-3,21)	-0,360 (-6,21)	-0,133 (-2,29)	-0,434 (-7,47)
20	-0,204	-0,393	-0,140	-0,480
40	-0,234	-0,443	-0,170	-0,539
60	-0,270	-0,502	-0,206	-0,599
80	-0,304	-0,574	-0,236	-0,668
90	-0,321	-0,600	-0,254	-0,700

Alkohol %	n. Propyl-		Isobutyl-		Allyl-	
	ϵ_{H_2X}	$\epsilon_{HX'}$	ϵ_{H_2X}	$\epsilon_{HX'}$	ϵ_{H_2X}	$\epsilon_{HX'}$
0	-0,127 (-2,19)	0,447 (-7,70)	—	—	—	—
20	-0,133	-0,494	-0,104	-0,551	-0,142	-0,436
40	-0,169	-0,555	-0,145	-0,608	-0,178	-0,493
60	-0,204	-0,619	-0,180	-0,670	-0,214	-0,554
80	-0,233	-0,681	-0,209	-0,731	-0,249	-0,614
90	-0,249	-0,709	-0,225	-0,763	-0,270	-0,653

1) Die Werte der Propyl-malonsäure sind mit Vorbehalt angegeben. Wegen Substanzmangel konnten die Messungen nicht oft genug wiederholt werden.

Experimenteller Teil.

Die Mehrzahl der substituierten Malonsäuren ist mir von Hrn. Dr. F. C. B. Marshall (London) in recht reinem Zustande zur Verfügung gestellt worden¹⁾. Diäthyl- und Diallyl-malonsäure sind von Kahlbaum bezogen werden, und die Monoäthyl-malonsäure wurde mir als Ester von der Firma „Para“ (Rapperswil) zur Verfügung gestellt²⁾. Sämtliche Säuren wurden mehrmals aus Benzol-Alkohol-Gemischen umkrystallisiert und im Vakuum bei 60° getrocknet. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden bestimmt und in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur gefunden³⁾.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>E</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>E</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>E</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>E</i>
Wasser							20% Alkohol					
M	593	314	4405	593	940	5884	686	322	4447	686	966	5948
Ä	667	339	4307	667	1015	5834	668	339	4438	668	1015	6165
P	620	314	4354	620	940	5825	658	322	4438	658	966	6111
B	—	—	—	—	—	—	879	322	4385	659	966	6035
(M) ₂	669	314	4386	558	940	6179	766	322	4474	639	966	6306
(Ä) ₂	642	314	4098	642	940	6690	672	322	4118	672	966	7106
(P) ₂	645	314	4077	645	940	6812	654	322	4103	654	966	7278
(B) ₂	—	—	—	—	—	—	693	333	4007	693	999	7815
(A) ₂	—	—	—	—	—	—	726	322	4098	726	966	6550
40% Alkohol							60% Alkohol					
M	702	339	4715	702	1015	6440	673	339	5075	673	1015	7015
Ä	666	339	4675	666	1015	6626	614	339	5033	614	1015	7370
P	657	337	4711	607	934	6660	673	339	4900	673	1020	6910
B	610	337	4868	672	1010	6555	655	339	5192	655	1020	7094
(M) ₂	629	339	4857	641	1005	6827	503	339	5335	632	972	7330
(Ä) ₂	744	337	4265	670	1010	7726	612	339	4618	660	1020	8312
(P) ₂	624	337	4334	654	1010	7923	689	339	4545	689	1020	8440
(B) ₂	787	337	4113	693	1010	8368	719	339	4361	683	1020	8952
(A) ₂	707	337	4339	673	1010	7263	676	339	4642	676	1020	7816
80% Alkohol							90% Alkohol					
H ₂							681	439	5170	681	1042	7596
M	729	324	5247	668	976	7420	656	319	5497	656	955	7695
Ä	671	324	5268	672	976	7563	653	349	5495	653	1042	7921
P	746	324	5280	612	888	7600	—	—	—	—	—	—
B	671	324	5485	672	976	7472	671	349	5670	671	1042	7753
(M) ₂	733	324	5408	660	976	7865	658	349	5646	658	1042	8139
(Ä) ₂	669	324	4803	669	976	8802	560	349	5082	671	1042	9100
(P) ₂	665	324	4774	665	976	8936	644	349	4950	644	1042	9255
(B) ₂	634	324	4600	667	976	9415	657	349	4716	657	1042	9720
(A) ₂	684	324	4912	684	976	8228	708	349	5105	662	1042	8648

¹⁾ Hrn. Dr. Marshall sei auch an dieser Stelle bestens gedankt für die Überlassung der Substanzen.

²⁾ Hrn. Dr. E. Rudin (Rapperswil) sei hier bestens für das Präparat gedankt.

³⁾ Siehe z. B. auch Marshall, R. 51, 233 (1932).

Die Messungen sind so ausgeführt worden, wie ich es in der zweiten Abhandlung beschrieben habe. Die Tabellen Seite 532 geben die experimentellen Messdaten wieder. Die Buchstaben *a*, *b* und *E* haben die früher erörterte Bedeutung (S. 526). H₂, M, Ä, P, B, bzw. (M)₂, (Ä)₂, (P)₂, (B)₂ und (A)₂ bedeuten Malonsäure, Methyl-, Äthyl-, n. Propyl-, Isobutylmalonsäure bzw. Dimethyl-, Diäthyl-, Di-n. propyl-, Di-isobutyl- und Diallylmalonsäure. Die Zahlen für Malonsäure in 0, 20-, 40-, 60- und 80-proz. Alkohol sind in der letzten Abhandlung zu finden.

Zusammenfassung.

Von einer Reihe von symmetrischen Dicarbonsäuren, Diammonium-ionen und Dimercaptanen sind in verschiedenen Wasser-Alkohol-Mischungen die Normalaciditätspotentiale (Aciditätskonstanten) bestimmt worden. Aus diesen Messungen wurde nach *Bjerrum* die Mehrarbeit φ ausgerechnet, welche für die Ablösung des zweiten Protons deshalb aufzuwenden ist, weil dieses noch von der Ladung, welche das erste Proton auf der Molekel zurückgelassen hat, entfernt werden muss. Ich habe nun gefunden, dass dieses φ umgekehrt proportional einer Potenz der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels ist, in welchem die Dissoziation vorgenommen wird. Diese Potenz ist eine interessante Grösse, weil sie angibt, wie weitgehend die elektrische Beeinflussung der beiden sauren Gruppen durch das Lösungsmittel oder durch die Säuremolekel hindurch erfolgt. In der Tat wachsen diese Potenzen mit steigendem Abstand der beiden sauren Gruppen, und bei der Malonsäure werden die Potenzen kleiner, wenn man die Säure substituiert. Der Einfluss der Substituenten nimmt zu mit ihrer zunehmenden Grösse, also genau so wie es erwartet werden muss. Dieser Befund ist von Wichtigkeit für die Berechnung intramolekularer Atomabstände aus solchen Aciditätszahlen. Man hatte bis heute bei solchen Berechnungen die Dielektrizitätskonstante (oder eine wegen der Elektrostriktion verkleinerte Dielektrizitätskonstante) stets in der ersten Potenz eingesetzt.

Von einer Berechnung intramolekularer Atomabstände wurde in dieser Arbeit vorläufig Abstand genommen, da die elektrischen Bedingungen innerhalb der Säuremolekel noch zu wenig bekannt erscheinen.

Diese Arbeiten wurden mit einer Messeinrichtung ausgeführt, welche z. T. auf Kosten des *Aluminium-Fonds Neuhausen* angeschafft wurde. Für diese Unterstützung sei hier nochmals gedankt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

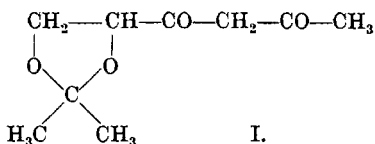
Über Synthesen mit acetoniertem Glycerinsäure-ester I

von Hermann O. L. Fischer und Erich Baer.

(31. III. 33.)

Ähnlich wie wir früher im Glycerin-aldehyd die beiden Hydroxylgruppen durch Acetonierung gesperrt und den acetonierten Aldehyd zur Synthese einer Hexose — mit verzweigter Kohlenstoffkette — benutzt haben¹⁾, haben wir jetzt acetonierten Glycerinsäure-ester bereitet und ihn nach *Claisen* mit verschiedenen Ketonen zu 1,3-Diketonen kondensiert.

Als einfachstes Beispiel geben wir die Formel I des Kondensationsproduktes mit Aceton:



Wir führten die Synthesen in der Absicht aus, von den neuen Dioxy-1,3-diketonen aus durch Oxydation und Reduktion zu zuckerähnlichen Substanzen von vielleicht physiologischem Interesse zu kommen. So wurde z. B. in dem eben angeführten Diketon die reaktionsfähige CH_2 -Gruppe nach *Dimroth* mit Bleitetraacetat oxydiert²⁾. Die Oxydation bzw. Reduktion der andern Diketone nach verschiedenen Methoden ist zur Zeit in Arbeit.

Die acetonierte Glycerinsäure wurde durch ihr Calciumsalz, ihr Amid und Hydrazid näher charakterisiert. Ferner wurde eine Äthylidenverbindung des Glycerinsäure-methylesters bereitet.

Die acetonierten Dioxy-diketone lassen sich schon durch milde Säureeinwirkung vom Acetonrest befreien; wir haben aber die zu erwartenden freien Dioxy-diketone bisher nicht darstellen können, weil sie offenbar unter der Wirkung der angewandten Säure Wasser abspalten und in amorphe Produkte übergehen, die weder *Fehling*-sche Lösung reduzieren noch mit Eisen(III)chlorid die charakteristische Enolreaktion geben.

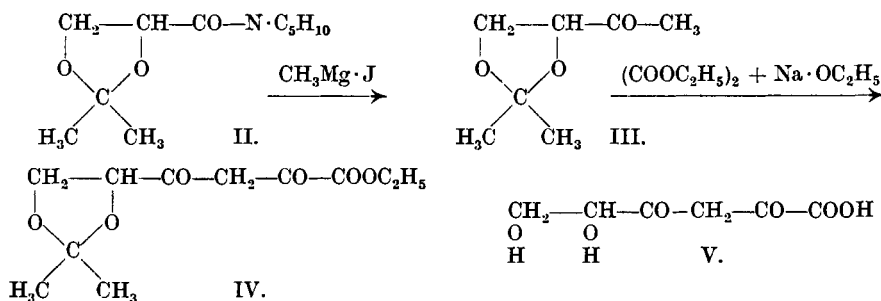
Wir haben weiter unsere Synthese in folgender Weise variiert:

Durch Kochen mit Piperidin stellt man sich aus dem Acetonglycerinsäure-ester das entsprechende Piperidid (II) dar. Setzt man dieses mit einem Überschuss von Methyl-magnesiumjodid um, so

¹⁾ H. O. L. Fischer und E. Baer, B. **63**, 1749 (1930).

²⁾ O. Dimroth und Schweizer, B. **56**, 1380 (1923).

erhält man das Keton (III)¹⁾. Dieses gibt bei der Kondensation mit Oxalsäure-diäthylester und Natriumäthylat nach *Claisen* und *Stylos*²⁾ den Ester IV, der sich in Form seines schön krystallisierten Kupfersalzes isolieren lässt.



Setzt man ihn aus dem Salz in Freiheit, so erhält man ihn als ein dickes Öl, Sdp._{0,1 mm} 96—97°; $n_D^{16,5^\circ} = 1,4818$.

Er hat ein gewisses biologisches Interesse, denn *P. Karrer* und Mitarbeiter halten es zur Zeit für wahrscheinlich, dass die eine optisch aktive Form der ihm zugrunde liegenden freien Säure (V) identisch sei mit der natürlichen Ascorbinsäure (Vitamin C)³⁾, die bekanntlich von *Szent-Györgyi* aus Nebennierenrinde isoliert und als Träger der antiskorbutischen Wirkung erkannt worden ist.

Zum Vergleich haben wir zunächst den Methylester unserer acetonierten Säure durch Kondensation des Ketons III mit Oxalsäure-dimethylester dargestellt und durch Diazomethan in den Enol-methyläther verwandelt. Leider gelang es uns bisher noch nicht, diesen acetonierten Dimethylester zur Krystallisation zu bringen. Wir beabsichtigen, ausgehend von optisch aktiver Glycerinsäure die Synthese der aktiven Verbindung durchzuführen. — Von der natürlichen Ascorbinsäure ist eine Dimethyl-aceton-verbindung vom Smp. 100—101° bekannt⁴⁾.

Beim Versuch, die schützende Acetongruppe unseres synthetischen Esters möglichst milde, mit verdünnter Essigsäure oder mit 0,1-n. Salzsäure unter Ausschluss des Luftsauerstoffs, abzuspalten, konnten wir noch kein definiertes Produkt isolieren. Es bildete sich vielmehr analog unseren Erfahrungen bei der Verseifung der eingangs erwähnten Diketone ein Öl, das weder mit Eisen(III)-chlorid eine Enolreaktion gab, noch *Fehling'sche* Lösung deutlich reduzierte. Einzig bei kurz dauernden Verseifungsversuchen mit

¹⁾ Vgl. auch *A. Wohl* und *M. Lange*, B. **41**, 3615 (1908).

²⁾ *Claisen* und *Stylos*, B. **20**, 2188 (1887); **21**, 1141 (1888).

³⁾ *P. Karrer*, *G. Schwarzenbach* und *K. Schöpp*, Helv. **16**, 302 (1933); *P. Karrer*, *H. Salomon*, *K. Schöpp* und *R. Morf*, Bioch. Z. **258**, 4 (1933).

⁴⁾ *P. Karrer* und Mitarbeiter, Bioch. Z., loc. cit.; *Micheel* und *Kraft*, Z. physiol. Ch. **215**, 222 (1933).

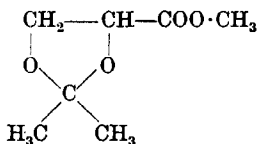
12-proz. Essigsäure erhielten wir Lösungen einer Substanz (freier Dioxy-diketonester?), die *Fehling'sche* Lösung in der Kälte reduzierte. Neben ihr liess sich allerdings unangegriffener acetonierter Ester als Kupfersalz nachweisen.

Der Umstand, dass unser Ester, dessen Konstitution durch eine durchsichtige Synthese sichergestellt ist, so leicht mit Säuren in ein Produkt (Anhydro-verbindung) übergeht, das *Fehling'sche* Lösung nicht mehr reduziert und keine Enolreaktion mehr gibt, scheint uns dagegen zu sprechen, dass dem Vitamin die von *Karrer* und Mitarbeitern angenommene Formel V zukommt. Denn von dem Vitamin ist durch die Angaben verschiedener Forscher¹⁾ bekannt, dass es selbst gegen heisse Mineralsäuren stabil ist. Die Verseifungsversuche an unserem synthetischen Ester werden fortgesetzt.

In diesem Zusammenhang möchten wir nicht unerwähnt lassen, dass *Micheel* und *Kraft*, sowie die englischen Forscher *Cox*, *Hirst* und *Reynolds*²⁾ dem Vitamin C andere Formeln wie die von *Karrer* und Mitarbeitern diskutierte Formel V zuschreiben.

Experimentelles.

Aceton-glycerinsäure-methylester.



10 g Glycerinsäure-methylester, dargestellt analog der Vorschrift von *E. Fischer* und *A. Speier*³⁾, werden in 100 cm³ absolutem Aceton, welches 5 g wasserfreies Zinkchlorid enthält, gelöst und die Lösung 3 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird mit 5 g Chinolin versetzt, eine Stunde im Eisschrank aufbewahrt und vom ausgeschiedenen Chinolin-Zinkchlorid-Doppelsalz abgesaugt. Das Filtrat wird in einem Destillierkolben, dessen rechtwinklig nach unten gebogenes Ableitungsrohr mit einem zweiten Destillierkolben verbunden ist, im Wasserstrahlvakuum vom Aceton befreit, wobei die Vorlage durch Eis-Kochsalz-Mischung zu kühlen ist. Dann wird nach dem Wechseln der Vorlage in einem Vakuum von ca. 0,5 mm Hg unter allmählicher Steigerung der Temperatur des Bades bis auf 105—115° der Aceton-glycerinsäure-methyl-ester übergetrieben. Das Rohprodukt, 8 g, wird noch einmal fraktioniert und liefert nach einem geringen Vorlauf 5,8 g

¹⁾ *P. Karrer* und Mitarbeiter, *Helv.* **16**, 305 (1933); *Micheel* und *Kraft*, *Z. physiol. Ch.*, **215**, 220 (1933).

²⁾ *Nature* **130**, 888 (1932).

³⁾ *B.* **28**, 3252 (1895).

(43,5% d. Th.) analysenreinen Ester. Sdp._{15 mm} = 84—86°; $n_D^{26^\circ} = 1,4230$; $d_4^{26,5^\circ} = 1,0986$.

4,790 mg Subst. gaben 9,120 mg CO₂ und 3,200 mg H₂O

4,769 mg Subst. gaben 9,120 mg CO₂ und 3,250 mg H₂O

107,8 mg Subst. verbrauchten 40 cm³ 0,1-n. Jodlösung

3,471 mg Subst. gaben 5,205 mg AgJ

C₇H₁₂O₄ (160) Ber. C 52,5 H 7,5 Aceton 36,25 OCH₃ 19,37%

Gef. „ 51,94; 52,16 „ 7,42; 7,57 „ 35,87 „ 19,81%

M_D Ber. 36,984 Gef. 37,108

Die Konstanten des in gleicher Weise mit 28,7% Ausbeute dargestellten Aceton-glycerinsäure-äthylesters sind: Sdp._{9 mm} = 84 bis 88°; $n_D^{17^\circ} = 1,4263$.

3,549 mg Subst. gaben 4,830 mg AgJ

C₈H₁₄O₄ (174) Ber. O·C₂H₅ 25,86%

Gef. „ 26,10%

Aceton-glycerinsäures Calcium.

2,55 g Aceton-glycerinsäure-methylester werden mit 1,2 Mol Calciumoxyd und 20 cm³ Wasser 2 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erwärmt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird der Überschuss des Calciumoxyds durch vorsichtiges Einleiten von Kohlendioxyd entfernt, die filtrierte Lösung bei 30—35° Badtemperatur im Vakuum zunächst auf $\frac{3}{4}$ der Lösung eingedampft, filtriert, und dann das Filtrat zur Trockene gebracht. Das schön krystallisierte Calciumsalz (Nadeln) wird mit Alkohol aufgenommen, abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen. Ausbeute 1,75 g (67% d. Th.). Es ist leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol und kann aus diesem umkrystallisiert werden. Zur Analyse wurde das Salz 1 Stunde im Hochvakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

5,088 mg Subst. gaben 7,675 mg CO₂ und 2,690 mg H₂O

12,302 mg Subst. gaben 5,020 mg CaSO₄

32,9 mg Subst. verbrauchten 11,5 cm³ 0,1-n. Jodlösung

(C₆H₃O₄)₂Ca + 1 H₂O (348) Ber. C 41,37 H 5,79 Ca 11,5 Aceton 33,3%

Gef. „ 41,14 „ 5,91 „ 12,0 „ 33,7%

Aceton-glycerinsäure-amid.

1,8 g Aceton-glycerinsäure-methylester werden in 5 cm³ einer bei 0° gesättigten Lösung von Ammoniak in Methylalkohol einen Tag aufbewahrt. Nach dem Verdampfen des Ammoniaks und des Methylalkohols im Wasserstrahlvakuum werden 1,5 g Amid erhalten. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol Smp. 111—112°. Schiefe Blättchen.

5,167 mg Subst. gaben 9,355 mg CO₂ und 3,520 mg H₂O

3,315 mg Subst. gaben 0,280 cm³ N₂ (23°, 754 mm)

C₈H₁₁O₃N (145) Ber. C 49,7 H 7,6 N 9,66%

Gef. „ 49,38 „ 7,64 „ 9,66%

Aceton-glycerinsäure-hydrazid

wurde erhalten durch Lösen von Aceton-glycerinsäure-methylester in überschüssigem Hydrazin-hydrat und Beseitigung des nicht umgesetzten Hydrazins im Vakuum-Exsikkator über Schwefelsäure. Das schön krystallisierte Hydrazid ist leicht löslich in Methylalkohol, Essigester, und ziemlich schwer löslich in Äther. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äther liegt der Smp. bei 78—79°.

5,020 mg Subst. gaben 8,295 mg CO₂ und 3,320 mg H₂O

3,176 mg Subst. gaben 0,478 cm³ N₂ (21°, 757 mm)

C₆H₁₂O₃N₂ (160) Ber. C 45,0 H 7,5 N 17,5%

Gef. „ 45,08 „ 7,4 „ 17,4%

Äthyliden-glycerinsäure-methylester.

Zu einer Lösung von 10 g Glycerinsäure-methylester in 10 g 84-proz. Phosphorsäure werden unter Eiskühlung vorsichtig 20 g Acetaldehyd (Sdp. 21°) hinzugefügt, und der Ansatz zunächst eine Stunde in Eis, dann eine Stunde bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach Hinzufügen von 20 cm³ Wasser entstehen zwei Schichten, welche getrennt werden. Die oberste Schicht wird eine Stunde mit fein gepulvertem Kaliumcarbonat geschüttelt, filtriert und fraktioniert destilliert. Die unter 15 mm Hg bei 75—83° siedende Fraktion liefert bei nochmaliger fraktionierter Destillation, bei 15 mm Hg von 81—83° siedend, 4,3 g analysenreinen Äthyliden-glycerinsäure-methylester. Aus der unteren wässrigen Schicht lassen sich durch mehrfaches Ausäthern, Trocknen und Entsäuern der ätherischen Lösung durch einstündiges Schütteln mit Kaliumcarbonat und fraktionierter Destillation, wie oben beschrieben, noch 1,8 g Äthylidenkörper gewinnen. Gesamtausbeute 6,1 g (50,1% d. Th.). $n_D^{23,5} = 1,4248$.

4,523 mg Subst. gaben 8,235 mg CO₂ und 2,850 mg H₂O

C₆H₁₀O₄ (146) Ber. C 49,3 H 6,9%

Gef. „ 49,67 „ 7,0%

Äthyliden-glycerinsäure-hydrazid.

Darstellung wie beim Aceton-glycerinsäure-hydrazid beschrieben. Aus Benzol in schönen langen Prismen vom Smp. 93—95°. Das Hydrazid ist leicht löslich in Methylalkohol, schwer in Äther.

5,162 mg Subst. gaben 7,865 mg CO₂ und 3,090 mg H₂O

4,829 mg Subst. gaben 7,295 mg CO₂ und 2,960 mg H₂O

3,240 mg Subst. gaben 0,540 cm³ N₂ (24°, 757 mm)

C₅H₁₀O₃N₂ (146) Ber. C 41,1 H 6,8 N 19,2%

Gef. „ 41,57; 41,22 „ 6,7; 6,86 „ 19,06%

2,4-Dioxo-5,6-dioxy-(5,6-isopropyliden)-hexan. I.

Zu einer Suspension von 0,86 g fein gepulvertem Natrium in 10 g Aceton-glycerinsäure-methylester werden 2,17 g trockenes Aceton

hinzugefügt und die sofort unter starker Wärmeentwicklung eintretende Reaktion durch Kühlen mit Eis gemässigt. Nach zweistündigem Aufbewahren des Ansatzes in einem Wasserbad von 40° wird die klare tiefbraune Lösung mit viel Eis zersetzt, mit der berechneten Menge eiskalter, verdünnter Schwefelsäure in kleinen Portionen neutralisiert und nach jeder Säurezugabe mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte werden solange mit gesättigter wässriger Kupfer(II)acetat-Lösung geschüttelt, bis keine Zunahme der blaugrünen Farbe des Äthers mehr erfolgt; der Äther filtriert und im warmen Luftstrom eingengt. Die zurückbleibende blaugrüne Krystallmasse wird auf der Nutsche mit Aceton gewaschen, bis dieses farblos abläuft. Es werden so 4,9 g (60,6% d. Th. ber. auf Aceton) reinblaues analysenreines Kupfersalz vom Smp. 184—186° erhalten. Das Salz ist leicht löslich in Chloroform, warmem Methylalkohol und Äthylalkohol, schwerlöslich in Äther und fast unlöslich in kaltem Aceton. Es kann aus warmem Aceton oder Alkohol umkrystallisiert werden.

4,538 mg Subst. gaben 8,350 mg CO₂ und 2,460 mg H₂O

4,542 mg Subst. gaben 8,290 mg CO₂ und 2,380 mg H₂O

4,798 mg Subst. gaben 8,780 mg CO₂ und 2,650 mg H₂O

222,0 mg Subst. gaben 40,9 mg CuO

(C ₉ H ₁₃ O ₄) ₂ Cu (433,56)	Ber. C 49,8	H 5,9	Cu 14,7%
	Gef. „ 50,2; 49,8; 49,9	„ 6,02; 5,87; 6,18	„ 14,6%

Das gleiche Kupfersalz, aber in wesentlicher schlechterer Ausbeute, wird erhalten, wenn man Natrium bei 60° nur auf Aceton-glycerinsäure-methylester einwirken lässt. Das zur Kondensation gelangende Aceton wird wahrscheinlich durch Aufspaltung eines Teiles des Aceton-glycerinsäure-methylesters erhalten.

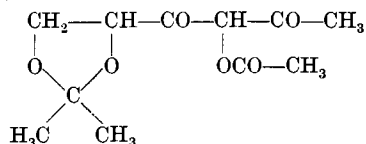
1,5 g Kupfersalz werden in 45 cm³ Chloroform gelöst und die tiefblaue, auf 0° abgekühlte Chloroformlösung zur Zerlegung des Kupfersalzes im Scheidetrichter mit 3 cm³ Schwefelsäure (25-gew.-proz.) geschüttelt. Nach Abtrennung der blau gefärbten wässrigen Schicht vom farblosen Chloroform wird das Ausschütteln mit 1,5 cm³ Schwefelsäure der gleichen Konzentration wiederholt. Die Chloroformlösung wird durch ein trockenes Faltenfilter filtriert, im warmen Luftstrom eingengt, der Rückstand einige Zeit im Vakuum-Exsikkator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt und im Vakuum destilliert. Sdp. _{11 mm} = 107—109°. Ausbeute 1,0 g (76,9% d. Th. ber. auf Kupfersalz). Die wasserhelle, in Wasser schwerlösliche Substanz reduziert, nach kurzem Verseifen mit verdünnter Mineralsäure in der Wärme, stark *Fehling'sche* Lösung und gibt mit Eisen(III)chlorid eine starke Enolreaktion. $n_D^{17,5} = 1,4695$.

4,260 mg Subst. gaben 9,050 mg CO₂ und 2,850 mg H₂O

C₉H₁₄O₄ (186) Ber. C 58,03 H 7,58%

Gef. „ 57,94 „ 7,48%

2, 4-Dioxo-3, 5, 6-trioxy-(3-acetyl-5, 6-isopropyliden)-hexan.



Die Lösung von 2,9 g (1 Mol) der vorstehend beschriebenen Substanz I in 20 cm³ mit Natrium getrocknetem thiophenfreiem Benzol werden innerhalb von 30 Minuten unter kräftigem Schütteln mit der Hand mit 6,9 g (1 Mol) fein gepulvertem Bleitetraacetat portionsweise versetzt; sobald die dabei zunächst auftretende Gelbfärbung verschwunden ist, wird eine neue Portion des Bleisalzes hinzugesetzt. Nach Beendigung der Zugabe des Bleitetraacetates wird der Ansatz bei Zimmertemperatur eine halbe Stunde sich selbst überlassen, danach durch einen Glasfritter-Trichter abgesaugt, mit 10 cm³ Benzol nachgewaschen und das benzolische Filtrat mit 1,5 g fein gepulvertem Kaliumbicarbonat und 2 g wasserfreiem Natriumsulfat 2 Stunden, zuletzt auf der Maschine geschüttelt. Der durch Einengen der Benzollösung erhaltene Rückstand wurde im Säbelkolben im Vakuum von 2,5—2 mm Hg unter Steigerung der Innentemperatur auf 130° abdestilliert. Destillat 1,4 g. Durch nochmalige Destillation im Vakuum wurde das Destillat in zwei Fraktionen zerlegt, von denen die höher siedende, ein gelbes Öl, die gesuchte Acetylverbindung in analysenreinem Zustand darstellt.

1. 2,0—0,8 mm Hg, Bad bis 125°, innen - 95°, 0,6 g

2. 0,8 mm Hg, Bad bis 130°, innen 100—106°, 0,55 g, 14,5% d. Th.

$$n_D^{22} = 1,4608$$

Die Acetylverbindung gibt mit Eisen(III)chlorid eine starke Enolreaktion, reduziert *Fehling'sche* Lösung bei Zimmertemperatur schnell und kräftig, und reagiert in wässriger Lösung nach sehr kurzer Zeit sauer.

5,081 mg Subst. gaben 10,085 mg CO₂ und 3,050 mg H₂O

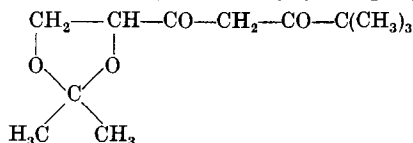
4,608 mg Subst. gaben 9,110 mg CO₂ und 2,730 mg H₂O

4,779 mg Subst. gaben 9,455 mg CO₂ und 2,850 mg H₂O

0,3735 g Subst. verbrauchten 7,6 cm³ 0,2-n. NaOH (Acetyl-Best. n. *Freudenberg*)

C ₁₁ H ₁₆ O ₆ (244)	Ber. C 54,1	H 6,5	Acetyl 17,6%
	Gef. „ 54,17; 53,9; 53,97	„ 6,72; 6,65; 6,67	„ 17,5%

2, 2-Dimethyl-3, 5-dioxo-6, 7-dioxy-(6, 7-isopropyliden)-heptan.



Zu 0,82 g fein verteiltem Natrium werden zunächst 8 g Acetonglycerinsäure-methylester, dann 3,2 g reines Pinakolin gegeben, und

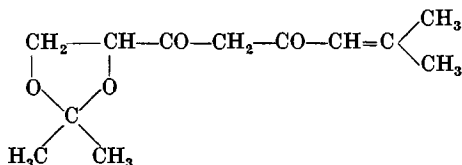
zur Mässigung der bald einsetzenden Reaktion einigemale kurze Zeit unter fliessendem Wasser gekühlt. Nach dem Abklingen der Reaktion wird der Ansatz 7 Stunden in einem Bad von 40—45°, und über Nacht bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Zur Isolierung des Diketons wird die erstarrte Masse in Eiswasser gelöst und vier- bis fünfmal mit dem 1½fachen Volumen Äther ausgeschüttelt (Extrakt a). Die wässrige Lösung wird vorsichtig in kleinen Portionen mit der berechneten Menge Schwefelsäure neutralisiert und nach jeder Säurezugabe ausgeäthert (Extrakt b). Beide Ätherextrakte werden mit gesättigter Kupferacetatlösung geschüttelt und die stark blau gefärbten Lösungen im Föhn eingengt. Aus Ätherextrakt a wird ein tiefblaues Kupfersalz erhalten, welches nach Waschen mit Aceton bis zur Farblosigkeit des Filtrates sofort analysenrein war. Der Rückstand des Ätherextraktes b wird mit Petroläther aufgenommen, von grünen Kupfersalzen abfiltriert, das Filtrat langsam eingedunstet, nach einem Tag erneut mit Petroläther aufgenommen und von dem abgeschiedenen, nun blauen Kupfersalz abfiltriert. Das Einengen und Aufnehmen mit Petroläther wird solange wiederholt, als blaues Kupfersalz sich abscheidet. Ausbeute an Kupfersalz aus Ätherextrakt a 1,05 g, aus Extrakt b 0,65 g, welches nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wie Kupfersalz a bei 163° schmilzt. Prismen. Gesamtausbeute 1,7 g (20% d. Th. ber. auf Pinakolin). Das Salz ist leicht löslich in warmem Alkohol, Chloroform, Benzol und Essigester.

4,730 mg Subst. gaben 9,645 mg CO₂ und 3,150 mg H₂O
 229,9 mg Subst. gaben 34,1 mg CuO
 (C₁₂H₁₈O₄)₂Cu (517,56) Ber. C 55,64 H 7,39 Cu 12,28%
 Gef. „ 55,61 „ 7,4 „ 11,85%

Zerlegung des Kupfersalzes wie in den vorhergehenden Beispielen beschrieben. Aus 1,15 g Kupfersalz wurden 0,7 g (76% d. Th.) wasserhelles Diketon vom Sdp._{8 mm} = 116—118° erhalten. n_D^{13,5°} = 1,4713. Starke Enolreaktion mit Eisen(III)chlorid.

4,404 mg Subst. gaben 10,110 mg CO₂ und 3,44 mg H₂O
 C₁₂H₂₀O₄ (228) Ber. C 63,12 H 8,8%
 Gef. „ 62,60 „ 8,74%

2-Methyl-4,6-dioxo-7,8-dioxy-(7,8-isopropyliden)-Δ_{2,3}-okten.



Zu 10 g Aceton-glycerinsäure-methylester werden 1 g fein gepulvertes Natrium und 4,08 g gut ausfraktioniertes Mesityloxyd gegeben. Die rasch eintretende Reaktion wird durch Kühlen mit

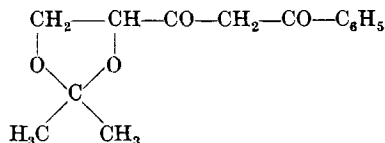
Wasser gemässigt und der Ansatz nach Abklingen der Reaktion drei Stunden in einem Bad von 50° aufbewahrt. Nach dem Lösen des Ansatzes in Eiswasser wird mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure in kleinen Portionen neutralisiert und zwischendurch ausgeäthert. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit gesättigter Kupferacetatlösung geschüttelt, die tiefgrüne Ätherlösung eingengt und der Rückstand mit Petroläther aufgenommen. Aus der vom Wasser getrennten Petrolätherlösung werden durch Animpfen nach einem Tag 1,2 g, nach Einengen der Mutterlauge und Aufnehmen in Alkohol nach einigen Tagen weitere 0,65 g Kupfersalz erhalten. Gesamtausbeute 1,85 g (17,3% d. Th. ber. auf Mesityloxyd). Das Kupfersalz ist leicht löslich in Chloroform, Essigester, Benzol, schwerer in Äther, und wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol in Prismen von leuchtend grüner Farbe vom Smp. 145—146° erhalten. Zur Analyse wird die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz 12 Stunden im Hochvakuum über siedendem Aceton getrocknet. Hierbei wird die Farbe dunkler.

4,820 mg Subst.	gaben 9,885 mg CO ₂	und 2,860 mg H ₂ O	
374,2 mg Subst.	gaben 58,4 mg CuO		
(C ₁₂ H ₁₇ O ₄) ₂ Cu (513,6)	Ber. C 56,07	H 6,6	Cu 12,38%
	Gef. „ 55,93	„ 6,6	„ 12,47%

Die Zerlegung des Kupferenolates (1,4 g) erfolgte wie in den vorstehend beschriebenen Fällen. Der Chloroformrückstand lieferte bei der Vakuumdestillation ein schwach gelb gefärbtes, dickliches Öl, welches bei 10 mm Hg von 143—147° siedet. Ausbeute 1 g (81,3% d. Th. ber. auf Kupfersalz). $n_D^{20} = 1,5241$. Starke Enolreaktion mit Eisen(III)chlorid.

4,922 mg Subst.	gaben 11,445 mg CO ₂	und 3,540 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₁₈ O ₄ (226)	Ber. C 63,7	H 8,0%
	Gef. „ 63,56	„ 8,05%

2-Oxo-3,4-dioxy-(3,4-isopropyliden)-butyl-phenyl-keton.



Zu einer Suspension von 1 g fein gepulvertem Natrium in 10 g Aceton-glycerinsäure-methylester werden 5 g Acetophenon hinzugefügt, die sofort eintretende heftige Reaktion durch Kühlen mit fliessendem Wasser gemässigt, und der Ansatz nach dem Abklingen der Reaktion zwei Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die tiefbraune Lösung wird durch viel Eis zersetzt, portionsweise mit 2,5-n. Schwefelsäure neutralisiert und nach jeder Zugabe von Säure das Diketon mit viel Äther im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Zur

Überführung des Diketons in sein Kupfersalz werden die vereinigten Ätherextrakte solange mit gesättigter wässriger Kupferacetatlösung geschüttelt, bis die Farbe des Äthers sich nicht mehr vertieft. Die grüne Ätherlösung wird filtriert, im warmen Luftstrom eingengt und der krystallisierte Rückstand durch mehrfaches Verreiben mit Petroläther, Dekantieren und Waschen auf der Nutsche gereinigt. Es hinterbleiben nach dem Trocknen im Exsikkator über Phosphor-pentoxyd und Kaliumhydroxyd 8,5 g (73% d. Th.) stark grün gefärbtes, in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform gut lösliches Kupfersalz, welches aus Alkohol-Petroläther umkrystallisiert in konzentrisch gruppierten blaugrünen Nadeln vom Smp. 190—191° erhalten wird.

Zur Analyse wurde die Substanz noch einmal aus Alkohol-Petroläther umkrystallisiert und bei 0,1 mm Hg bei 75° über P_2O_5 getrocknet.

4,318 mg Subst. gaben 9,570 mg CO_2 und 2,120 mg H_2O

3,480 mg Subst. gaben 50,0 mg CuO

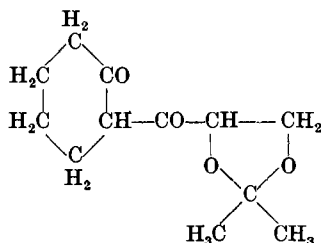
$(C_{14}H_{15}O_4)_2Cu$ (557,56)	Ber. C 60,25	H 5,4	Cu 11,4%
	Gef. „ 60,44	„ 5,45	„ 11,46%

4 g des Kupfersalzes werden in 50 cm³ Chloroform gelöst und die tiefgrün gefärbte Lösung zunächst mit 15 cm³, dann mit 7,5 cm³ Schwefelsäure (6,6 gew.-proz.) ausgeschüttelt, einmal mit Wasser nachgewaschen, filtriert und im warmen Luftstrom eingengt. Der Rückstand wird destilliert. Es werden 2,8 g (78,9% d. Th.) eines schwach gelb gefärbten, dickflüssigen, unter 0,4 mm Hg bei 135° siedenden Öles erhalten, welches in warmem Wasser mässig löslich ist, und mit Eisen(III)chlorid in wässrig-alkoholischer Lösung eine starke Enolreaktion gibt. $n_D^{16,5} = 1,5670$.

4,970 mg Subst. gaben 12,285 mg CO_2 und 2,840 mg H_2O

$C_{14}H_{16}O_4$ (248)	Ber. C 67,74	H 6,5%
	Gef. „ 67,40	„ 6,39%

2-(2,3-Isopropyliden-glyceroyl)-cyclohexanon.



Zu einer Suspension von 0,8 g fein verteiltem Natrium in 8 g Aceton-glycerinsäure-methylester werden 3,24 g frisch ausfraktioniertes Cyclohexanon gegeben. Das Natrium wird unter gleichzeitig auftretender kräftiger Wärme- und Gasentwicklung sehr bald gelöst. Der bald fest werdende Ansatz wird zunächst 8 Stunden bei 40° und

dann über Nacht bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach dem Zersetzen des Ansatzes mit Eis wird dieser zur Entfernung unverbrauchten Ausgangsmaterials mehrfach mit Äther ausgeschüttelt, dann mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure in kleinen Portionen neutralisiert und zwischendurch ausgeäthert. Dieser ätherische Extrakt wird mit gesättigter wässriger Kupferacetatlösung geschüttelt, die stark gefärbte Ätherschicht filtriert und im warmen Luftstrom eingengt. Es hinterbleibt eine dunkelgrüne, krystallisierte Masse, welche auf der Tonplatte von Öl befreit, mit wenig Alkohol angeteigt, abgenutscht und mit wenig Alkohol bis zur Farblosigkeit des Filtrates gewaschen wird. Ausbeute 3,0 g (35,3% d. Th.) Kupfersalz. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Aceton wird das Kupfersalz in bräunlich-grünen, langen, schmalen, sternförmig angeordneten Prismen vom Smp. 198° erhalten. Es ist leicht löslich in Chloroform, ziemlich löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther.

4,630 mg Subst. gaben	9,530 mg CO ₂	und	2,780 mg H ₂ O
267,8 mg Subst. gaben	41,7 mg CuO		
(C ₁₂ H ₁₇ O ₄) ₂ Cu (513,56)	Ber. C 56,07	H 6,67	Cu 12,38%
	Gef. „ 56,15	„ 6,72	„ 12,44%

1,6 g des Kupfersalzes werden in 20 cm³ Chloroform gelöst und durch Schütteln mit 5 cm³ verdünnter Schwefelsäure (6,6-gew.-proz.) im Scheidetrichter zerlegt. Diese Prozedur wird noch einmal mit 2 cm³ der gleichen Säure wiederholt, die Chloroformlösung einmal mit 2 cm³ Wasser nachgewaschen, filtriert und im warmen Luftstrom eingengt. Die kupferfreie Substanz krystallisiert während des Einengens in schönen, rechteckigen Platten vom Smp. 44—46° aus. Ausbeute 1,35 g (96% d. Th., ber. auf Kupfersalz). Sie gibt eine starke Enolreaktion mit Eisen(III)chlorid, ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Äther und kann aus 50-proz. wässrigem Alkohol umkrystallisiert werden.

4,701 mg Subst. gaben	11,035 mg CO ₂	und	3,320 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₁₈ O ₄ (226)	Ber. C 63,71	H 8,0%	
	Gef. „ 64,01	„ 7,9%	

Aceton-glycerinsäure-piperidid. II.

16 g Aceton-glycerinsäure-methylester werden mit 16 g wasserfreiem Piperidin in der von A. Wohl und A. Lange¹⁾ beschriebenen Apparatur 17 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und darauf der entstandene Methylalkohol mit einem Teil des Piperidins abdestilliert, bis das Thermometer 95° erreicht hatte. Nach Zugabe weiterer 8 g Piperidin wurde nochmals 10 Stunden zum Sieden erhitzt. Zur Abtrennung des Piperidids wurde die tiefbraune Lösung der Destillation im Vakuum unterworfen. Es wurden unter 2 mm bei

¹⁾ B. 41, 3615 (1908).

150—155° Badtemperatur 17,8 g wasserhelles Destillat von glycerin-artiger Konsistenz erhalten, welches bei erneuter Destillation, nach einem geringen Vorlauf unter 0,4 mm bei 89—91° (Bad 110—120°) übergang. Ausbeute 15 g (70,4% d. Th.). $n_D^{16^\circ} = 1,4810$.

5,236 mg Subst. gaben 11,585 mg CO₂ und 4,150 mg H₂O

2,863 mg Subst. gaben 0,154 cm³ N₂ (23°, 759 mm)

152,6 mg Subst. verbrauchten 41,6 cm³ 0,1-n. Jodlösung

C ₁₁ H ₁₈ O ₃ N (213)	Ber. C 61,83	H 8,97	N 6,56	Aceton 27,2%
	Gef. „ 60,37 ¹⁾	„ 8,87	„ 6,19 ¹⁾	„ 26,3%

1,2-Dioxy(1,2-isopropyliden)-äthyl-methyl-keton. III.

Zu einer aus 10,6 g Magnesiumspänen unter 100 cm³ absolut trockenem Äther und 86 g Methyljodid hergestellten Lösung von Methyl-magnesium-jodid lässt man im Verlauf von 30 Minuten unter kräftigem Schütteln und guter Eiskühlung 36 g Aceton-glycerinsäure-piperidid hinzutropfen und erwärmt zum Schluss 3 Stunden im Wasserbad auf 50°. Hierbei bilden sich zwei Schichten, eine untere zähflüssige und obere leichtbewegliche, aus. Der Gesamtansatz wird in Eiskochsalz-Mischung gekühlt, mit Eis vorsichtig zersetzt und soviel gesättigte Ammoniumchloridlösung hinzugefügt, dass sich das abgeschiedene Magnesiumhydroxyd nahezu löst. Nach einigem Stehen im Scheidetrichter tritt eine Trennung in zwei Schichten ein, die obere ätherische Lösung wird mit wenig Wasser gewaschen, das Waschwasser mit der untern wässrigen Schicht, welche abgesaugt wird, vereinigt und viermal ausgeäthert. Die vereinigten, mit Natriumsulfat getrockneten, ätherischen Lösungen werden dann unter Verwendung einer gut wirkenden Kolonne eingengt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Das unter 9 mm bei 57—80° übergehende wasserhelle und leichtflüssige Destillat (8,5 g) wird noch einmal fraktioniert destilliert und geht nun zum grössten Teil unter 10 mm zwischen 57 und 66° über. Ausbeute 7,5 g (30,8% d. Th.). Das Destillat enthält Spuren von Piperidin, welches durch Geruch und Lackmus nachzuweisen ist. Es ist aber für die weitere Verarbeitung rein genug.

4,843 mg Subst. gaben 10,390 mg CO₂ und 3,670 mg H₂O

4,893 mg Subst. gaben 10,500 mg CO₂ und 3,660 mg H₂O

4,698 mg Subst. gaben 10,090 mg CO₂ und 3,620 mg H₂O

C ₇ H ₁₂ O ₃ (144)	Ber. C 58,3	H 8,39%
	Gef. „ 58,54; 58,54; 58,57	„ 8,48; 8,37; 8,62%

2,4-Dioxo-5,6-dioxy-(5,6-isopropyliden)-hexan-1-carbonsäure-äthylester. IV.

5 g (1 Mol) der vorstehend beschriebenen Verbindung (III) werden mit 5 g (1 Mol) Oxalsäure-diäthylester gemischt und lang-

¹⁾ Die Fehler im C- u. N-Gehalt beruhen vielleicht auf einer Verunreinigung durch Piperidinsalz.

sam zu einer eisgekühlten Lösung von 0,75 g (1 Atom) Natrium in 15 cm³ absolutem Äthylalkohol gegeben. Nach zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die stark gelbrot gefärbte Lösung mit gesättigter wässriger Kupferacetatlösung versetzt und das sofort ausfallende grüne Öl durch Anreiben zur Krystallisation gebracht. Das hellgrüne Kupfersalz wird auf der Nutsche 2—3mal mit einer ganz geringen Menge Alkohol, darauf mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 4,5 g (47% d. Th.). Prismen. Smp. ca. 175° (unscharf) unter Zersetzung. Das Kupfersalz ist leicht löslich in kaltem Chloroform, Aceton, Alkohol, Essigester, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. Etwa beigemengtes blaues oder bräunliches Kupfersalz kann durch Aufnehmen der Substanz in Chloroform und Filtrieren abgetrennt werden. Zur Analyse wurde das Salz 30 Minuten unter 10 mm bei 55° getrocknet, wobei die Farbe etwas dunkler wird.

4,641 mg Subst. gaben 8,170 mg CO₂ und 2,340 mg H₂O

289,1 mg Subst. gaben 41,6 mg CuO

(C ₁₁ H ₁₅ O ₆) ₂ Cu (549,8)	Ber. C 48,02	H 5,50	Cu 11,57%
	Gef. „ 48,04	„ 5,64	„ 11,49%

Zur Gewinnung der kupferfreien Substanz werden 4 g Kupfersalz in 40 cm³ Chloroform gelöst, von einer braungrünen Begleit-substanz durch Filtrieren getrennt und in der üblichen Weise durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Die farblose Chloroformlösung wird im Luftstrom eingeengt und der Rückstand destilliert. Ausbeute 2,5 g (70,4% d. Th., ber. auf Kupfersalz). $n_D^{10,5} = 1,4818$; Sdp. _{0,1 mm} = 96—97°. Die Substanz ist in Wasser schwer löslich, gibt mit Eisen(III)chlorid eine kräftige Enolreaktion und reduziert *Fehling'sche* Lösung erst nach längerem Kochen schwach, vielleicht weil durch die Einwirkung des Alkalis eine Sprengung der Kohlenstoffkette eintritt. Wird die Acetongruppe vorsichtig durch verdünnte Säuren — es genügt schon 12-proz. Essigsäure — abgespalten, so erhält man wässrige Lösungen, die *Fehling'sche* Lösung schon bei Zimmertemperatur reduzieren. Lässt man verdünnte Mineralsäure oder 50-proz. Essigsäure bei höherer Temperatur in einer Kohlendioxydatmosphäre auf die Substanz einwirken, so tritt neben der Abspaltung von Aceton offenbar noch ein zweiter Effekt ein, den wir in gleicher Weise auch bei den vorherbeschriebenen Dioxydiketonen beobachtet haben. Man erhält eine amorphe Substanz, die keine Enolreaktion mehr zeigt, *Fehling'sche* Lösung nicht mehr reduziert, und vermutlich durch weitere Wasserabspaltung und eventuelle Ringbildung aus dem freien Dioxy-diketo-carbonsäure-ester entstanden ist. Gerade dieser Punkt scheint uns wesentlich für den Vergleich unseres synthetischen Esters bzw. der entsprechenden freien Säure mit der natürlichen Ascorbinsäure, denn die letztere

ist nach den Beobachtungen von *P. Karrer* und Mitarbeitern¹⁾ sowie von *Michael*²⁾ ausserordentlich beständig gegenüber der Einwirkung von heissen wässrigen oder alkoholischen Säuren in Abwesenheit von Luftsauerstoff.

5,296 mg Subst. gaben 10,490 mg CO₂ und 3,190 mg H₂O
 3,452 mg Subst. gaben 3,385 mg AgJ
 C₁₁H₁₆O₈ (244) Ber. C 54,1 H 6,6 O·C₂H₅ 18,4%
 Gef. „ 54,05 „ 6,74 „ 18,81%

Die Substanz entfärbt ätherische Diazomethan-Lösung fast momentan unter Übergang in einen Enoläther, der mit Eisen(III)-chlorid keine Enolfärbung mehr gibt.

2, 4-Dioxo-5, 6-dioxy-(5, 6-isopropyliden)-hexan-1-carbonsäure-methyl-ester.

2,2 g des Acetonketons (III) werden zusammen mit 2,0 g Oxalsäure-dimethyl-ester in 12 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst und unter Eiskühlung zu einer Lösung von 0,35 g Natrium in 12 cm³ absolutem Methylalkohol getropft. Nach 2½ stündigem Aufbewahren des Ansatzes bei Zimmertemperatur wird mit gesättigter wässriger Kupferacetatlösung versetzt, das in schönen Prismen sofort ausfallende Kupfersalz nach kurzer Zeit abfiltriert und mit Wasser bis zur Farblosigkeit des Filtrates gewaschen. Ausbeute 2,75 g (69,9% d. Th.). Da das hellgrüne Kupfersalz trotz schnellen Abfiltrierens noch ein in Chloroform unlösliches blaues Kupfersalz enthält, wird es zur Reinigung in Chloroform gelöst, filtriert, eingengt und zum Krystallisieren mit wässrigem Alkohol angerieben.

4,800 mg Subst. gaben 8,050 mg CO₂ und 2,160 mg H₂O
 (C₁₀H₁₃O₆)₂Cu (521,8) Ber. C 45,84 H 5,04%
 Gef. „ 45,76 „ 5,04%

Die kupferfreie Substanz wird durch Zersetzen des in Chloroform gelösten Kupfersalzes mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Sdp. 0,1 mm = 87—89°. Ausbeute 51% d. Th., ber. auf Kupfersalz.

4,507 mg Subst. gaben 8,640 mg CO₂ und 2,580 mg H₂O
 1,140 mg Subst. gaben 1,160 mg AgJ
 C₁₀H₁₃O₆ (230) Ber. C 52,17 H 6,13 OCH₃ 13,47%
 Gef. „ 52,28 „ 6,41 „ 13,45%

Die Substanz gibt eine starke Enolreaktion mit Eisen(III)chlorid und reagiert kräftig mit ätherischer Diazomethanolösung unter Bildung eines Enoläthers. Leider konnten wir diesen bisher nicht zum Krystallisieren bringen. — Der Schmelzpunkt des acetonierten Dimethyl-vitamins C, mit dem wir unser synthetisches Produkt vergleichen wollten, ist 101° (*Michael*).

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

¹⁾ *P. Karrer, G. Schwarzenbach und K. Schöpp*, *Helv.* **16**, 302 (1933).

²⁾ *F. Michael und K. Kraft*, *Z. physiolog. Ch.* **215**, 220 (1933).

Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation V.
Ozonation du sulfite de sodium; influence de la dilution de l'ozone
et de la concentration des ions hydrogène

par E. Briner et H. Biedermann.

(I. IV. 33.)

Les recherches précédentes¹⁾ ont mis en évidence l'action catalytique exercée par l'ozone sur l'oxydation du sulfite et de l'acide sulfureux. Comment varie cette action avec la concentration de l'ozone dilué dans l'oxygène ?

Dans une première série de recherches sur ce sujet²⁾, on avait noté qu'à dilution croissante de l'ozone, l'action catalytique de l'ozone, caractérisée par le rendement d'oxydation³⁾, commençait par augmenter fortement pour diminuer ensuite aux faibles teneurs en ozone. Mais les calculs des rendements d'oxydation effectués alors n'étaient pas suffisamment précis, car ils étaient faits dans la supposition que la concentration de l'ozone dans le courant d'oxygène restait constante durant toute la mesure. Or si de faibles variations de concentration de l'ozone — variations qui sont impossibles à éviter dans la production d'ozone par effluation — n'occasionnent pas d'erreur notable aux concentrations supérieures à 3 ou 4%, il n'en est pas de même aux faibles teneurs en ozone. Et précisément c'est à ces faibles teneurs qu'un optimum avait été entrevu.

Il convenait donc de reprendre l'étude de ce point en utilisant les procédés de travail et de mesure améliorés, dont le principe a été décrit précédemment⁴⁾. Cette révision s'imposait d'autant plus que, pour l'aldéhyde benzoïque, en évitant, par des opérations à basse température, toute correction due à l'attaque du dissolvant par l'ozone et à l'autoxydation, on a trouvé⁵⁾ des rendements d'oxydation allant constamment en croissant avec la dilution de l'ozone. Ils ont passé de 75% pour la concentration de 2,3% d'ozone à 428% pour la concentration 0,3% d'ozone. Il y a lieu de rappeler ici que, ainsi que cela s'est produit aussi pour l'ozonation de l'aldéhyde, le remplacement, comme diluant, de l'oxygène par l'azote, entraîne une diminution du rendement d'oxydation⁶⁾, lequel tend vers la

¹⁾ E. Briner, S. Nicolet et H. Paillard, *Helv.* **14**, 804 (1931); E. Briner et H. Biedermann, *ibid.* **15**, 1227 (1932).

²⁾ E. Briner, S. Nicolet et H. Paillard, *loc. cit.*

³⁾ Rappelons que l'on désigne par ce terme le rapport du supplément d'oxygène fixé dû à la présence de l'ozone à l'oxygène contenu dans l'ozone consommé.

⁴⁾ E. Briner et H. Biedermann, *loc. cit.*

⁵⁾ E. Briner et H. Biedermann, *Helv.* **16**, 213 (1933).

⁶⁾ E. Briner et H. Biedermann, *Helv.* **15**, 1227 (1932).

valeur 33 %, cette dernière correspondant à la fixation d'un atome d'oxygène par molécule d'ozone consommé.

Dans l'étude des solutions aqueuses de sulfite, on n'a pas à tenir compte d'une consommation de l'ozone due à une altération chimique de l'eau. En revanche, l'autoxydation intervient à un degré plus ou moins marqué, dont il devra être tenu compte par un facteur correctif à déterminer pour chaque condition. Toutes les précautions étant prises, il a été constaté, comme on le verra plus loin, que la règle reconnue pour l'ozonation de l'aldéhyde benzoïque est valable aussi pour l'ozonation des solutions de sulfite, soit croissance continue du rendement d'oxydation avec la diminution de la teneur en ozone. C'est ainsi que, dans des conditions particulièrement favorables (ozonation des solutions de bisulfite), on a pu enregistrer des rendements d'oxydation de l'ordre de 2000 %.

Un autre point qui a retenu notre attention dans cette étude est la nature des particules sensibles à l'action de l'ozone. En dissolvant les sulfites dans l'eau, on ne retrouve pas en effet dans la solution, comme cela est le cas pour l'aldéhyde benzoïque dilué dans les hydrocarbures ou dans le chlorure d'éthyle, les molécules non transformées du corps dissous; il se produit une dissociation qui change complètement la nature de ce corps. La dissociation électrolytique du sulfite en ions SO_3'' et Na^+ est accompagnée, ce qui complique encore le système, d'une hydrolyse due au fait que l'acide sulfureux est un acide faible. Pour prendre le cas le plus général, on trouvera, dans les solutions aqueuses de sulfite, les molécules SO_2 , SO_3H_2 et les ions $\text{SO}_3\text{H}'$, SO_3'' , OH' , K^+ et H^+ .

L'action de l'oxygène, considérée à ce point de vue, sur les solutions de sulfite a fait l'objet d'un mémoire de *Reinders* et *Vles*¹⁾. La composition de la solution dépendant de la concentration des ions hydrogène, ces auteurs ont étudié l'autoxydation des solutions de sulfite à différents p_{H} (p_{H} variant de 2 à 14) et ils ont pris en considération surtout les concentrations des ions SO_3'' et $\text{SO}_3\text{H}'$ et des molécules H_2SO_3 . Ils évaluent ces concentrations en se servant des deux constantes de l'acide sulfureux.

$$K_1 = \frac{C_{\text{HSO}_3'} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{H}_2\text{SO}_3}} \qquad K_2 = \frac{C_{\text{SO}_3''} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{HSO}_3'}}$$

Aux p_{H} faibles, soit dans le cas des solutions de bisulfite, ils tiennent compte des molécules H_2SO_3 et surtout des ions HSO_3' ; aux p_{H} dépassant 8, ce sont les ions SO_3'' qui sont en nombre prépondérant.

Pour être complet, il faut encore, selon nous, envisager, aux p_{H} faibles, les molécules SO_2 dissoutes, en équilibre, d'une part, avec les molécules SO_2 dans le gaz qui surmonte la solution, et d'autre

¹⁾ R. 44, 249 (1925).

part avec les molécules H_2SO_3 de la solution. Autrement dit, aux faibles p_{H} , il faut encore envisager la constante d'équilibre:

$$K' = \frac{C_{\text{SO}_3} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{SO}_3\text{H}_2}}$$

En l'absence de catalyseur, *Reinders* et *Vles* ont trouvé un optimum très marqué de la vitesse d'autoxydation pour les p_{H} 8 à 10. Ce serait donc les ions SO_3'' qui joueraient le rôle principal. Aux faibles p_{H} (solutions de bisulfite), la vitesse d'autoxydation est très petite. En présence de différents catalyseurs, notamment des sels de cuivre et de fer, l'optimum est déplacé vers les p_{H} plus élevés.

Qu'en est-il à ce point de vue de l'action de l'ozone et comment varie-t-elle lorsqu'on abaisse le p_{H} , c'est-à-dire lorsque la solution s'enrichit en particules $\text{SO}_3\text{H}'$, SO_3H_2 et SO_2 ? Comme on le verra par les résultats qui seront indiqués plus loin, les rendements d'oxydation augmentent notablement avec le p_{H} décroissant. Or, comme le gaz SO_2 sec ne réagit que très peu avec l'ozone¹⁾, il faut conclure que l'ozone agit principalement sur les molécules non dissociées SO_3H_2 .

RÉSULTATS NUMÉRIQUES.

Ils ont été obtenus dans les conditions expérimentales suivantes: Le courant d'oxygène ozoné contenant de 4 à 6% d'ozone est réparti entre deux courants d'un débit à peu près égal (1 litre à l'heure). L'un d'eux est dirigé dans le circuit d'ozonation. Il y est utilisé tel quel ou additionné d'oxygène ou d'azote. Les systèmes à ozoner, solutions aqueuses de sulfite ou de bisulfite, ou de mélanges de ces deux corps, sont placés dans un absorbeur à boules de *Lunge*. L'autre courant sert au dosage de l'ozone, en vue de déterminer la concentration de ce corps dans le gaz. Ce courant passe dans une plaque frittée immergée dans une solution d'iodure de potassium, laquelle est ensuite soumise à l'analyse selon la méthode ordinaire. Les rapports des quantités d'ozone dans les deux circuits ont été déterminés exactement dans des opérations préalables, en mettant une solution d'iodure de potassium dans l'absorbeur de *Lunge*; ainsi ce rapport est établi dans des conditions identiques à celles qui sont réalisées dans les opérations proprement dites. Dans celles-ci l'absorbeur de *Lunge* contenant la solution à ozoner, est suivi d'un deuxième absorbeur contenant une solution 0,1-n. de potasse caustique additionnée de phénol-phtaléine, ce qui permet de contrôler l'entraînement d'anhydride sulfureux. Les essais effectués sur des solutions à faible p_{H} (bisulfite), donnent lieu en effet à un entraînement notable de SO_2 . Pour éviter une perte de ce corps, l'essai a été arrêté dès que la solution alcaline est décolorée. Quant à l'ozone, on peut considérer que dans ces conditions opératoires, il est entièrement absorbé²⁾.

Les p_{H} ont été mesurés avant et après les essais, au moyen de l'indicateur universel de *Merck*. Il est superflu de déterminer ces p_{H} avec une grande exactitude, car, au cours des essais, ils varient du fait de la transformation du sulfite en sulfate ou de l'acide sulfureux en acide sulfurique. Ces variations sont spécialement marquées lorsqu'on soumet à l'action de l'ozone les solutions à faible p_{H} . Dans le cas des solutions de sulfite, le p_{H} varie beaucoup moins, car le sulfite en excès fonctionne comme tampon.

Pour l'analyse des solutions sulfitiques, nous nous sommes servi, d'une façon générale, de la méthode de titration iodométrique. Cependant, dans le cas des solutions bisul-

¹⁾ *E. Briner, S. Nicolet et H. Paillard, loc. cit.*

²⁾ Ce qui a d'ailleurs été montré dans des essais antérieurs.

fitiques, qui ont donné lieu à un fort entraînement de gaz sulfureux, nous avons eu recours, en vue d'obtenir une meilleure exactitude, à l'analyse gravimétrique de l'acide sulfurique ou du sulfate formés par pesées du sulfate de baryum.

Nous avons été conduits à soumettre les solutions bisulfiteuses, avant et après l'ozonation, à l'analyse au point de vue de leur teneur en dithionate, ceci en vue d'établir un bilan exact des rendements d'oxydation. A cet effet, les solutions filtrées puis acidulées, après précipitation par le chlorure de strontium, ont été chauffées suffisamment longtemps pour assurer la transformation du dithionate en sulfite et en sulfate. Mais, en opérant ainsi, nous n'avons trouvé que des quantités très faibles de dithionate, dont la formation ne modifie par conséquent pas les rendements d'oxydation tels que nous les avons établis.

Influence de la dilution de l'ozone.

Tableau I.

Système ozoné 20 cm³ d'une solution de sulfite à 30‰ (1,2 molécule-gramme).

N°	O ₃ %	Débit en l/h	Durée en min.	oxydé par O ₃ en		Autoxydation		Rende- ment d'o- xydation
				cm ³ 0,1-n.	mgrs. Na ₂ SO ₄	cm ³ 0,1-n.	mgrs. Na ₂ SO ₄	
1	4,78	0,91	30	35,2	250,0	3,67	26,0	60,2%
2	0,086	51,0	30	54,1	384,0	17,75	127,0	100%
3	0,0583	51,0	30	16,32	115,8	1,4	9,9	41,0%

Comparant l'essai 1, dans lequel la solution de sulfite est traversée par de l'ozone concentré (4,8%), à l'essai 2, dans lequel cette solution est traversée par de l'ozone dilué dans l'oxygène, on constate un accroissement du rendement d'oxydation de 60 à 100%.

L'essai 3, effectué en diluant l'ozone concentré dans l'azote, a donné un résultat qui confirme ceux relatés dans une note précédente (note IV), savoir qu'en l'absence d'oxygène, l'ozone réagit à raison d'un atome d'oxygène par molécule d'ozone consommé, ce qui correspondrait à un rendement d'oxydation 33%. Ainsi, comme on l'a souligné précédemment, l'activité catalytique d'oxydation de l'ozone se manifeste dès que le rendement d'oxydation dépasse 33%.

Tableau II.

Système ozoné 20 cm³ d'une solution de bisulfite renfermant 1,2 molécule-gramme. Température 0°. Le p_H a varié de 4,4 à 2,2.

O ₃ %	Débit en l/h	Durée en min.	oxydé par O ₃ en		Autoxydation		Rende- ment d'oxyd.
			cm ³ 0,1-n.	mgrs. Na ₂ SO ₄	cm ³ 0,1-n.	mgrs. Na ₂ SO ₄	
6,6	0,91	30	94,9	670,0	1,6	11,0	159%
0,0857	51,0	10	126,0	899,0	11,4	81,0	474%
0,039	51,0	11	91,1	637,0	12,5	89,0	955%
0,0086	51,0	17	64,6	459,0	19,4	137	2160%

L'influence favorable exercée par la dilution de l'ozone dans l'oxygène apparaît encore mieux ici, car, toutes autres choses égales,

l'ozonation des solutions de bisulfite fournit des rendements d'oxydation plus élevés que l'ozonation du sulfite. On notera qu'un oxygène ozoné renfermant un peu moins de $\frac{1}{10000}$ d'ozone a donné lieu à un rendement d'oxydation qui a dépassé 2000 %.

Influence de la concentration des ions H.

Tableau III.

Solution ozonée	O ₃ %	p _H	Durée en min.	oxydé par O ₃ en		Autoxydation		Rende- ment d'oxy- dation
				cm ³ 0,1-n.	mgrs. Na ₂ SO ₄	cm ³ 0,1-n.	mgrs. Na ₂ SO ₄	
Sulfite 1,2 mol. . .	0,086	9,2	30	54,1	384	17,9	127	100%
Mélange de sulfite et bi- sulfite, 1,2 mol.	0,107	5—2	15	137,2	975	17,3	123	365%
Bisulfite ¹⁾ 1,2 mol. . .	0,0857	4,4—2,2	10	92,5	657	—	—	474%
Bisulfite ¹⁾ 3,8 mol. . .	0,092	4,5—2	10	99,5	706	—	—	476%

On notera l'influence très favorable exercée par l'accroissement de la concentration des ions H (diminution du p_H sur le rendement d'oxydation). A concentration d'ozone à peu près semblable environ 0,1 %, et à concentration moléculaire égale de sulfite, de bisulfite ou de leur mélange, le rendement d'oxydation passe de 100 %, solution de sulfite, à 474 %, solution de bisulfite²⁾. Comme le montre le dernier résultat obtenu, l'augmentation de concentration du bisulfite n'entraîne pour ainsi dire pas de variation dans le rendement d'oxydation.

Dans l'introduction, il a été rappelé que les solutions de sulfite à p_H élevé sont riches en ions SO₃'', mais que l'augmentation de l'acidité contribue à accroître les proportions d'ions SO₃H' et de molécules SO₃H₂ et SO₂. Le pouvoir oxydant de l'ozone sur SO₂ étant très faible³⁾, il y a lieu de croire que ce sont les molécules SO₃H₂ qui sont sensibles à l'action directe de l'ozone.

¹⁾ Dans ces deux essais l'autoxydation n'a pas été déterminée à part.

²⁾ A propos de l'amélioration de l'action oxydante de l'ozone, lorsqu'on passe des solutions de sulfite aux solutions de bisulfite, il faut noter que, dans un mémoire que nous avons déjà signalé dans une précédente note, *Riesenfeld et Egidius* (Z. anorg. Ch., **85**, 217 (1914)) ont aussi constaté des coefficients d'utilisation de l'ozone supérieurs dans l'ozonation des bisulfites. Ils ont même trouvé dans ce cas un coefficient d'utilisation légèrement supérieur à 3, ce qui par conséquent correspond à un rendement d'oxydation plus grand que 100%. Ils expliquent cette anomalie par la formation d'un corps intermédiaire, qui absorberait l'oxygène plus vite que le bisulfite. Mais, comme l'ont démontré nos recherches, il s'agit là de l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone, action qui, dans les conditions appropriées, donne lieu à des fixations d'oxygène encore autrement plus importantes.

³⁾ E. Briner, S. Nicolet et H. Paillard, loc. cit.

REMARQUES GÉNÉRALES.

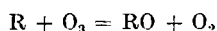
Les faits expérimentaux établis par nos séries de mesures portant sur l'ozonation des solutions de sulfite sont :

1^o l'accroissement continu du rendement d'oxydation avec la dilution de l'ozone dans l'oxygène.

2^o l'accroissement du rendement d'oxydation avec l'augmentation de la concentration des ions hydrogènes, c'est-à-dire avec l'abaissement du p_H .

En ce qui touche le point 1^o : Tenant compte des constatations semblables faites dans les recherches précédentes portant sur l'ozonation de l'aldéhyde benzoïque, on est en droit d'admettre que, d'une façon générale, l'action catalytique d'oxydation reconnue à l'ozone est favorisée par l'accroissement de son degré de dilution dans l'oxygène.

Pour préciser la portée de ce fait, il faut rappeler, ce qui a été établi par nos essais, que l'ozone dilué dans l'azote, c'est-à-dire non accompagné d'oxygène, agit à raisons d'un atome d'oxygène seulement par molécule d'ozone consommé. C'est donc cette réaction, s'accomplissant selon le schéma :



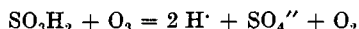
qui est à l'origine, tant de l'activité oxydante directe de l'ozone que de l'action indirecte de ce corps comme catalyseur d'oxydation. Dès lors, connaissant les rendements d'oxydation, on peut évaluer les intensités relatives de l'action directe et de l'action catalytique. Ainsi, dans le cas de l'ozonation des solutions de bisulfite par de l'oxygène ozoné titrant $\frac{1}{10000}$ d'ozone, ozonation qui a donné lieu à un rendement d'oxydation de 2000 %, chaque molécule d'ozone consommé par la réaction directe a provoqué la fixation de 20 fois plus d'oxygène qu'il n'en existe dans l'ozone disparu, ou de 60 fois plus d'oxygène qu'il n'en existe dans les atomes d'oxygène fixés par la réaction directe. Autrement dit, une molécule d'ozone traversant la solution de bisulfite, produit dans le même temps un effet oxydant 60 fois plus considérable si elle est accompagnée de 10000 molécules d'oxygène que si elle est seule ou diluée dans l'azote.

D'un point de vue théorique, cette amélioration du rendement d'oxydation provoquée par la dilution de l'ozone dans l'oxygène permet-elle de conclure que ce sont les molécules d'oxygène seules qui bénéficient de l'activation procurée par la réaction directe ? Il ne semble pas qu'on puisse en tirer cette conséquence. En effet, s'il est vrai que les molécules d'oxygène sont plus nombreuses pour recueillir l'activation transmise à l'une d'elles, elles sont aussi plus nombreuses pour réagir avec les molécules du corps oxydable mis en état d'activation par la même réaction directe. Le phénomène sera donc déterminé par la valeur des énergies d'activation à fournir aussi

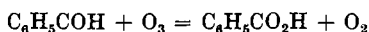
bien à l'oxygène qu'aux corps oxydables. Or ces derniers, du fait même de leur complexité plus grande, seront plus sensibles à des perturbations capables de les placer en état de meilleure réactivité¹⁾.

D'un point de vue plus pratique, cet accroissement très marqué de l'action catalytique de l'ozone par la dilution de ce corps dans l'oxygène mérite d'être spécialement retenu pour l'étude des effets chimiques ou physiologiques exercés par l'ozone et pour l'interprétation de ces effets.

Au sujet de l'accroissement du rendement d'oxydation avec l'augmentation de la concentration des ions hydrogène, nous avons été amenés à conclure que, parmi les particules existant dans les solutions aqueuses de sulfite (ions SO_3'' et $\text{SO}_3\text{H}'$, molécules SO_3H_2 et SO_2), les molécules non dissociées de l'acide sulfureux SO_3H_2 devaient être particulièrement sensibles à l'action de l'ozone. La réaction directe serait alors :



qui est à rapprocher de la réaction directe établie pour l'aldéhyde :



Il convient de relever ici que l'ozone se différencie des catalyseurs tels que les ions métalliques (notamment Cu'') qui accélèrent l'autoxydation des sulfites, car ces catalyseurs exercent leur effet maximum dans les solutions alcalines²⁾. C'est pour cette dernière raison que des auteurs, notamment *Haber*³⁾, ont fait figurer les ions SO_3'' dans les chaînes de réactions qu'ils proposent pour rendre compte du phénomène⁴⁾.

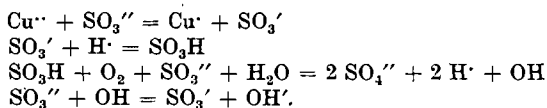
Or l'ozone exerce son action catalytique la plus forte dans les solutions de sulfite à p_{H} faible (solutions de bisulfite). Dès lors, si l'on veut établir des chaînes de réactions permettant d'expliquer d'une manière satisfaisante l'autoxydation des solutions de bisulfite telles qu'elles sont catalysées par l'ozone, il faudrait y faire figurer les molécules SO_3H_2 .

¹⁾ Rappelons ici que l'énergie nécessaire pour porter la molécule d'oxygène à son premier état d'activation est assez élevée (34 Cal.). Dans cet ordre d'idées, on peut noter que les recherches récentes, notamment celles de *Wieland* et de *Richter* (A. 486, 226 (1931)) attribuent, dans les phénomènes d'autoxydation, une part plus grande à l'activation du corps oxydable qu'à celle de l'oxygène.

²⁾ *Reinders* et *Vles*, loc. cit.

³⁾ *Naturwiss.* 19, 450 (1931).

⁴⁾ Rappelons ici le schéma proposé par *Franck* et *Haber* (Ber. Berliner Akad. Wiss. 1931, 250), schéma qui a fait l'objet d'une étude ultérieure par *Albu* et *von Schweinitz* (B. 65, 729 (1932)) :



tungsgemäss verschieden von der nach *Sutter* bereiteten 2,3,4-Säure¹⁾, wodurch unsere früheren Schlussfolgerungen eine Bestätigung erfahren. Mit der Herstellung der Furan-2,3,5-tricarbonsäure sind nunmehr sämtliche Furan-carbonsäuren synthetisch zugänglich.

Weiter interessierte es uns, zu erfahren, welches Carboxyl bei der partiellen Decarboxylierung zuerst abgespalten wird. Nach der Erfahrung, dass zuerst immer die α -ständigen Carboxylgruppen abgespalten werden, sind zwei Möglichkeiten zu erwarten, nämlich die Bildung von Furan-2,3- oder 2,4-dicarbonsäure. Der Versuch ergab die letztere, welche auch an und für sich gegen Erhitzen beständiger ist als das 2,3-Isomere²⁾.

Experimenteller Teil.

4,7 g reine 7-Oxy-cumaron-2-carbonsäure wurden in 120 cm³ 10-proz. Kalilauge gelöst und vorsichtig unter leichter Kühlung mit 60 cm³ 30-proz. Perhydrol versetzt. Nach je 24-stündigem Stehen wurden noch zweimal 20 cm³ Perhydrol zugesetzt. Nach insgesamt drei Tagen wurde zum Sieden erhitzt, bis alles Perhydrol zerstört war, abgekühlt, mit Salzsäure stark angesäuert und dreimal mit Äther ausgeschüttelt, welcher die nicht angegriffene Oxycumaron-carbonsäure aufnimmt. Daraus wurden 3,6 g zurückerhalten, so dass maximal 1,1 g Furan-tricarbonsäure in der wässrigen Lösung zu erwarten sind. Die wässrige Lösung wurde im Vakuum bei 60° vollständig zur Trockne gedampft und der zurückbleibende, viel Salz enthaltende Rückstand zwecks Veresterung mit 10 cm³ Methanol und 1 g konz. Schwefelsäure 4 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Eiswasser verdünnt, mehrmals mit Äther ausgezogen und dieser Auszug mit Eis und Sodalösung gewaschen, mit Sulfat getrocknet und der Äther durch Destillation entfernt. Das zurückbleibende Öl krystallisierte beim Evakuieren und Kratzen allmählich. Es wurde im Vakuum destilliert, Sdp. _{0,3 mm} 130—131°, und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Smp. korr. 76°. Zur Analyse wurde nochmals im Hochvakuum sublimiert. Blocktemperatur 140°.

3,806 mg Subst. gaben	6,957 mg CO ₂	und	1,445 mg H ₂ O
C ₁₀ H ₁₀ O ₇	Ber. C 49,57		H 4,16%
	Gef. „ 49,85		„ 4,25%

Die Ausbeute betrug 1,1 g Ester.

Zur Verseifung wurde 1 g Ester mit 10 cm³ Wasser und ebensoviel konz. Salzsäure über Nacht unter Rückfluss gekocht (Schliffkolben). Dann wurde im Vakuum zur Trockne gedampft und die Behandlung des festen Rückstandes mit Säure wiederholt. Der jetzt erhaltene Rückstand wurde in heissem Wasser mit wenig Tierkohle entfärbt, im Vakuum zur Trockne gebracht und aus etwas

¹⁾ Helv. 16, 276 (1933).

²⁾ Helv. 15, 268 (1932).

Eisessig umkrystallisiert. Erhalten 0,75 g (90,7%). Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 140° getrocknet.

4,682 mg Subst. gaben 7,18 mg CO₂ und 0,88 mg H₂O
 C₇H₄O₇ Ber. C 41,99 H 2,02%
 Gef. „ 41,82 „ 2,10%

Partielle Decarboxylierung.

Ca. 0,1 g der Tricarbonsäure wurde durch Erhitzen auf 250° decarboxyliert, bis knapp 1 Mol Gas abgespalten war, dann wurde im Hochvakuum das gesamte Säuregemisch heraussublimiert. Ein erheblicher kohligter Rückstand blieb zurück. Die reinen Säuren wurden mit methylalkoholischer Schwefelsäure (2 cm³ Methanol, 0,2 g Schwefelsäure) verestert und die nach üblicher Aufarbeitung erhaltenen Methylester fraktioniert sublimiert. Die tiefste Fraktion ging bei 0,2 mm Druck und 80—90° über. Smp. roh 86—98°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Methanol waren die farblosen Krystalle rein. Smp. korr. 106° (*Reichert*-Mikroskop). Der Dimethylester der Furan-2,4-dicarbonsäure und Mischprobe schmolzen genau gleich.

Die höher, besonders bei 135° Blocktemperatur übergehenden Sublimate erwiesen sich als Trimethylester der unangegriffenen Furan-2,3,5-tricarbonsäure.

Die Mikroanalysen wurden von den Herren *M. Furter* und *H. Hösli* ausgeführt.

Zürich, Institut für allgemeine und analytische Chemie,
 Eidg. Techn. Hochschule.

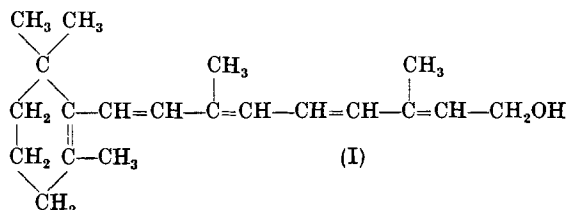
Synthese des Perhydro-vitamins-A

(Vorläufige Mitteilung)

von *P. Karrer*, *R. Morf* und *K. Schöpp*¹⁾.

(5. IV. 33)

Vor etwas mehr als einem Jahr²⁾ haben wir für das Vitamin-A des Lebertrans auf Grund einer eingehenden Untersuchung die Formel (I)



¹⁾ Die Isolierung des Vitamins-A aus Tranen und die Reduktion zum Perhydro-vitamin-A hat *K. Schöpp* ausgeführt, die synthetischen Arbeiten *R. Morf*.

²⁾ *Helv.* 14, 1431 (1931).

Eisessig umkrystallisiert. Erhalten 0,75 g (90,7%). Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 140° getrocknet.

4,682 mg Subst. gaben 7,18 mg CO₂ und 0,88 mg H₂O
 C₇H₄O₇ Ber. C 41,99 H 2,02%
 Gef. „ 41,82 „ 2,10%

Partielle Decarboxylierung.

Ca. 0,1 g der Tricarbonsäure wurde durch Erhitzen auf 250° decarboxyliert, bis knapp 1 Mol Gas abgespalten war, dann wurde im Hochvakuum das gesamte Säuregemisch heraussublimiert. Ein erheblicher kohligter Rückstand blieb zurück. Die reinen Säuren wurden mit methylalkoholischer Schwefelsäure (2 cm³ Methanol, 0,2 g Schwefelsäure) verestert und die nach üblicher Aufarbeitung erhaltenen Methylester fraktioniert sublimiert. Die tiefste Fraktion ging bei 0,2 mm Druck und 80—90° über. Smp. roh 86—98°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Methanol waren die farblosen Krystalle rein. Smp. korr. 106° (*Reichert*-Mikroskop). Der Dimethylester der Furan-2,4-dicarbonsäure und Mischprobe schmolzen genau gleich.

Die höher, besonders bei 135° Blocktemperatur übergehenden Sublimate erwiesen sich als Trimethylester der unangegriffenen Furan-2,3,5-tricarbonsäure.

Die Mikroanalysen wurden von den Herren *M. Furter* und *H. Hösli* ausgeführt.

Zürich, Institut für allgemeine und analytische Chemie,
 Eidg. Techn. Hochschule.

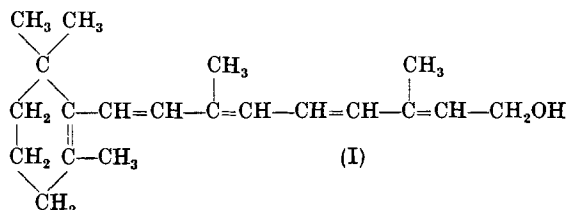
Synthese des Perhydro-vitamins-A

(Vorläufige Mitteilung)

von *P. Karrer*, *R. Morf* und *K. Schöpp*¹⁾.

(5. IV. 33)

Vor etwas mehr als einem Jahr²⁾ haben wir für das Vitamin-A des Lebertrans auf Grund einer eingehenden Untersuchung die Formel (I)

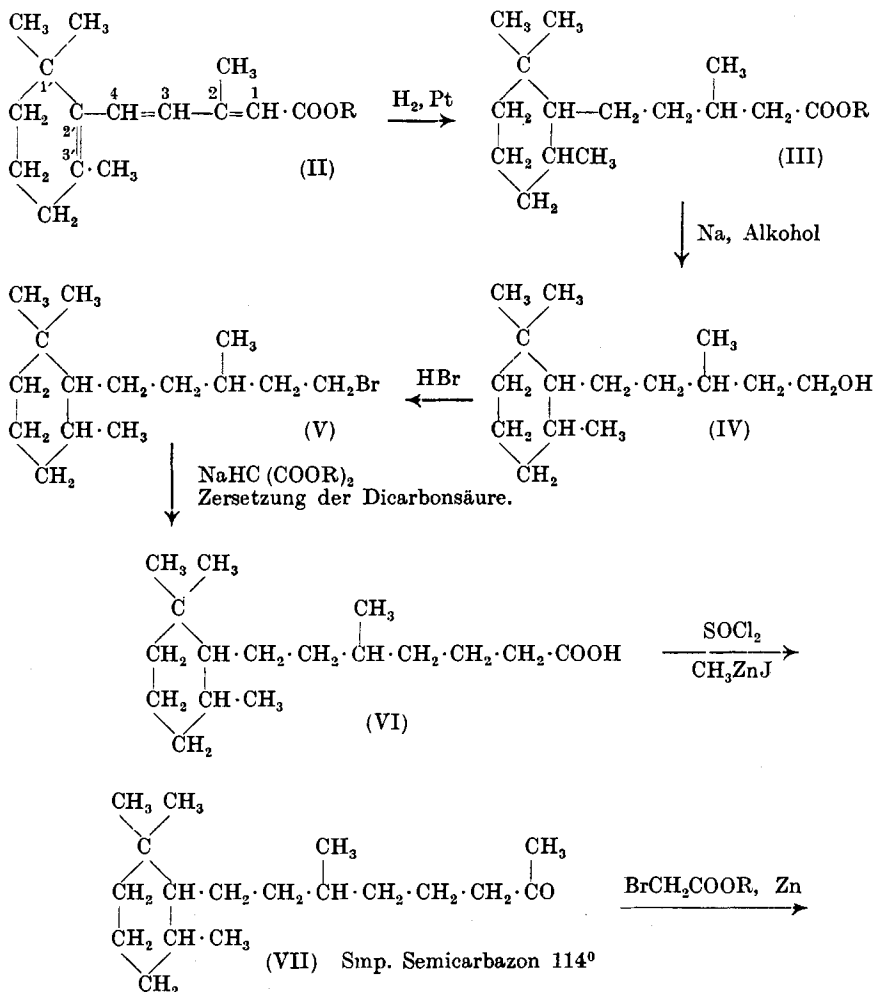


¹⁾ Die Isolierung des Vitamins-A aus Tranen und die Reduktion zum Perhydro-vitamin-A hat *K. Schöpp* ausgeführt, die synthetischen Arbeiten *R. Morf*.

²⁾ *Helv.* 14, 1431 (1931).

aufgestellt. Weiteres Versuchsmaterial, das teils von uns¹⁾, teils von Heilbron²⁾ und Mitarbeitern später veröffentlicht wurde, liess sich mit dieser Formulierung ebenfalls zwanglos vereinen.

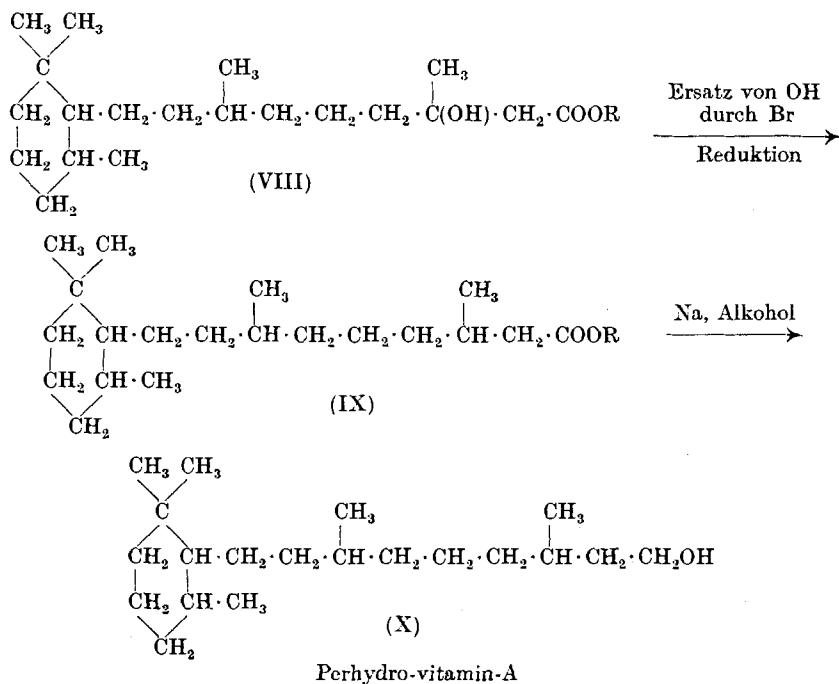
Nunmehr ist uns die Synthese des Perhydro-vitamins-A gelungen. Als Ausgangsmaterial diente die kürzlich beschriebene 2-Methyl-4-[1',1',3'-trimethyl-cyclohexen-(2')-yl-2']-buta-dien(1,3)-säure-1 (II)³⁾. Sie wurde auf folgendem Weg in das genannte Perhydro-vitamin übergeführt:



¹⁾ Helv. 15, 502 (1932).

²⁾ Biochem. J. 26, 1194 (1932).

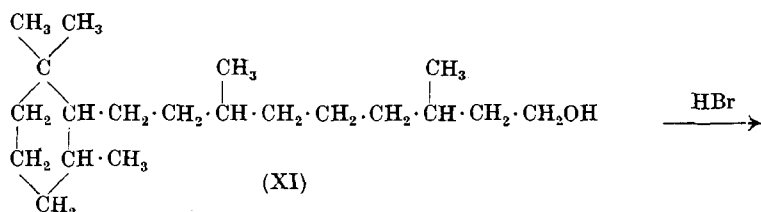
³⁾ Helv. 15, 878 (1932).

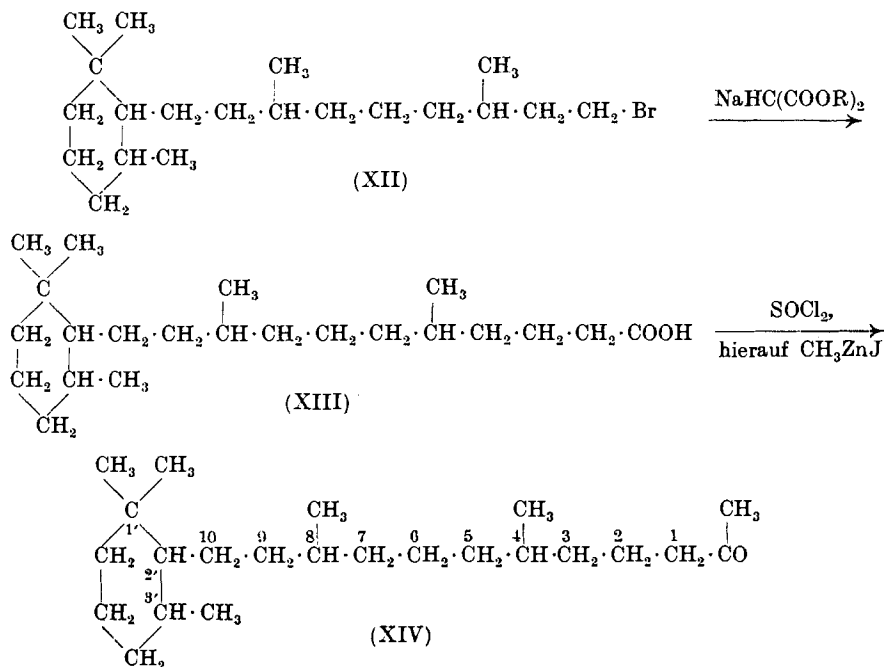


Das durch Reduktion von Vitamin-A dargestellte und das nach vorstehendem Verfahren synthetisierte Perhydro-vitamin-A hatten gleichen Siedepunkt, gleiche Dichte und gleiche Molekularrefraktion:

Perhydro-vitamin-A (X) aus Naturprodukt.		Perhydro-vitamin-A (X) synthetisch.	
Sdp. 0,15 mm	148–150° (aus Metallbad dest.)	Sdp. 0,15 mm	148–149° (aus Metallbad dest.)
$d_4^{14,7} = 0,8973$		$d_4^{14,0} = 0,8968$	
MR _D = 93,49	Ber. MR _D = 93,88	MR _D = 93,68	Ber. MR _D = 93,88
Gef. C 80,84	H 13,4%	Gef. C 81,12	H 13,63%
Ber. „ 81,00	„ 13,60%	Ber. „ 81,00	„ 13,60%

Zur weiteren Charakterisierung haben wir die beiden Verbindungen durch eine Aufbaureaktion in ein höheres Keton, das Methyl-[4,8-dimethyl-10-(1',1',3'-trimethyl-cyclohexyl-2')-decyl]-keton XIV übergeführt.





Die beiden Säuren XIII, d. h. die aus synthetischem und natürlichem Perhydro-vitamin-A gewonnenen, besaßen gleiche Zusammensetzung und gleichen Siedepunkt:

Säure XIII aus Naturprodukt	Säure XIII synthetisch
Ber. C 78,03 H 12,51%	Ber. C 78,03 H 12,51%
Gef. „ 78,10 „ 12,30%	Gef. „ 78,24 „ 12,50%
Sdp. 0,4 mm 185° (aus Metallbad dest.)	Sdp. 0,4 mm 186° (aus Metallbad dest.)

Aus den beiden Ketonpräparaten XIV liess sich ein schön kristallisiertes Semicarbazon darstellen. Das Semicarbazon des synthetischen Ketons XIV schmolz scharf bei 67°, ebenso dasjenige, welches aus dem Naturprodukt, d. h. aus Perhydro-vitamin-A, bereitet worden war. Der Mischschmelzpunkt der beiden Semicarbazone lag ebenfalls scharf bei 67°. An ihrer Identität ist darum nicht zu zweifeln.

Semicarbazon des Ketons XIV aus Naturprodukt. Smp. 67°			Semicarbazon des Ketons XIV synthetisch Smp. 67°		
Mischschmelzpunkt 67°					
Ber. C 73,21	H 12,02	N 10,68%	Ber. C 73,21	H 12,02	N 10,68%
Gef. „ 73,14	„ 12,00	„ 10,51%	Gef. „ 73,50	„ 12,04	„ 10,64%

Durch die Synthese des Perhydro-vitamins-A ist die Formel des Vitamins-A, die wir vorgeschlagen hatten, bewiesen. Was die

höchst gereinigten Vitamin-A-präparate anbelangt, so besteht aber immer noch die Möglichkeit, dass sie neben dem Hauptprodukt kleine Mengen von Isomeren enthalten.

Eine ausführlichere Beschreibung der vorerwähnten Untersuchungen soll demnächst erfolgen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

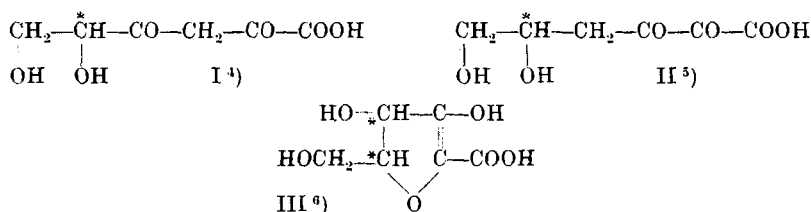
Die Synthese der d-Ascorbinsäure (d-Form des C-Vitamins)

(Vorläufige Mitteilung)

von T. Reichstein, A. Grüssner und R. Oppenauer.

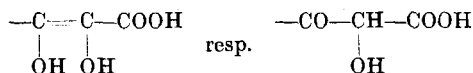
(5. IV. 33.)

Seit der Entdeckung von *Szent-Györgyi*, dass der von ihm früher aus tierischem und pflanzlichem Material isolierten „Hexuronsäure“¹⁾ antiscorbutische Wirksamkeit zukommt²⁾, ist diese Substanz an verschiedenen Stellen eifrig erforscht worden. Es hat dies zur Aufstellung der folgenden 3 Strukturformeln³⁾ geführt:



Wir hielten aus chemischen Gründen Formel (III) für die weitaus wahrscheinlichste, trotz der Einwendungen von *Cox* und *Hirst*⁷⁾.

Die Annahme einer CH₂-Gruppe in (I) und (II) stützt sich lediglich auf die Tatsache, dass Ascorbinsäure schon in der Kälte mit zwei Mol p-Nitro-phenylhydrazin reagiert, wobei die Carboxylgruppe frei bleibt. Dies Verhalten wird aber auch durch die Dienol-Gruppierung



¹⁾ Biochem. J. **22**, 1387 (1928).

²⁾ Nature **130**, 576 (1932).

³⁾ Vgl. ferner die inzwischen erschienene Arbeit von *Hirst*, J. Soc. Chem. Ind. **52**, 221 (1933).

⁴⁾ *Karrer, Salomon, Morf und Schöpp*, Helv. **16**, 181 (1933); Bioch. Z. **258**, 4 (1933).

⁵⁾ *Cox, Hirst und Reynolds*, Nature **130**, 888 (1932).

⁶⁾ *Micheel und Kraft*, Naturwiss. **21**, 63 (1933); Nature **131**, 274 (1933); Z. physiol. Ch. **215**, 215 (1933).

⁷⁾ Nature **131**, 402 (1933).

höchst gereinigten Vitamin-A-präparate anbelangt, so besteht aber immer noch die Möglichkeit, dass sie neben dem Hauptprodukt kleine Mengen von Isomeren enthalten.

Eine ausführlichere Beschreibung der vorerwähnten Untersuchungen soll demnächst erfolgen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

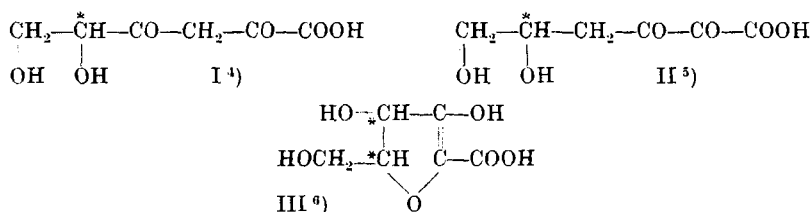
Die Synthese der d-Ascorbinsäure (d-Form des C-Vitamins)

(Vorläufige Mitteilung)

von T. Reichstein, A. Grüssner und R. Oppenauer.

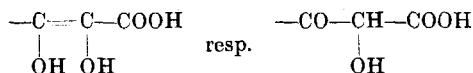
(5. IV. 33.)

Seit der Entdeckung von *Szent-Györgyi*, dass der von ihm früher aus tierischem und pflanzlichem Material isolierten „Hexuronsäure“¹⁾ antiscorbutische Wirksamkeit zukommt²⁾, ist diese Substanz an verschiedenen Stellen eifrig erforscht worden. Es hat dies zur Aufstellung der folgenden 3 Strukturformeln³⁾ geführt:



Wir hielten aus chemischen Gründen Formel (III) für die weitaus wahrscheinlichste, trotz der Einwendungen von *Cox* und *Hirst*⁷⁾.

Die Annahme einer CH₂-Gruppe in (I) und (II) stützt sich lediglich auf die Tatsache, dass Ascorbinsäure schon in der Kälte mit zwei Mol p-Nitro-phenylhydrazin reagiert, wobei die Carboxylgruppe frei bleibt. Dies Verhalten wird aber auch durch die Dienol-Gruppierung



¹⁾ Biochem. J. **22**, 1387 (1928).

²⁾ Nature **130**, 576 (1932).

³⁾ Vgl. ferner die inzwischen erschienene Arbeit von *Hirst*, J. Soc. Chem. Ind. **52**, 221 (1933).

⁴⁾ *Karrer, Salomon, Morf und Schöpp*, Helv. **16**, 181 (1933); Bioch. Z. **258**, 4 (1933).

⁵⁾ *Cox, Hirst und Reynolds*, Nature **130**, 888 (1932).

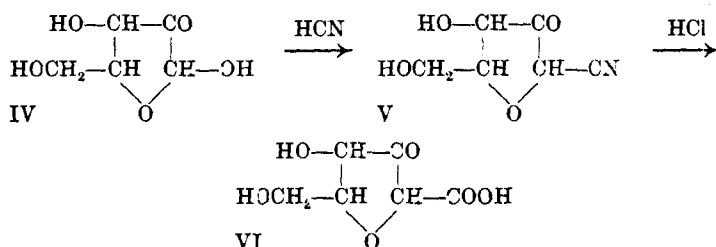
⁶⁾ *Micheel und Kraft*, Naturwiss. **21**, 63 (1933); Nature **131**, 274 (1933); Z. physiol. Ch. **215**, 215 (1933).

⁷⁾ Nature **131**, 402 (1933).

in Formel (III) erklärt. Diese eigenartige Gruppierung scheint auch für die charakteristischen Reduktionswirkungen spezifisch zu sein, während bei (I) und (II) Analogien fehlen. Auch für die Reduktion des Oxyvitamins zum Vitamin mit Schwefelwasserstoff sind nach Formel (III) Analogien bekannt, z. B. Dioxy-weinsäure \rightarrow Dioxy-maleinsäure resp. Dioxy-fumarsäure¹⁾.

Bezüglich der Konfiguration (Formel (III) enthält 2 asymmetrische C-Atome, die Formeln (I) und (II) nur je eines) ist bisher durch Abbau zu einer Trioxy-buttersäure festgestellt worden, dass wahrscheinlich l-Threonsäure-Konfiguration vorliegt.

Wir versuchten die Synthese von Verbindungen der Formel (III) auf zwei Wegen und führten sie vorläufig auf dem folgenden durch: Auf d-Xylosen wurde Blausäure zur Einwirkung gebracht und das entstandene Produkt mit verdünnter Salzsäure hydrolysiert. Unter der willkürlichen Annahme, dass im Oson bereits ein furoider Laktoring enthalten ist, wäre die Reaktion wie folgt zu formulieren:

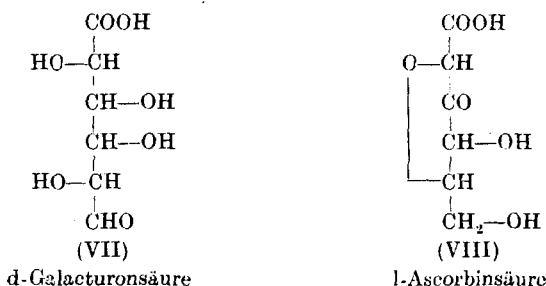


Da wir bisher nur mit geringen Materialmengen arbeiten mussten, verzichteten wir darauf, die erhaltene rohe d-Ascorbinsäure zu krystallisieren, und führten sie gleich in das besser isolierbare Acetonderivat über. Das hübsch krystallisierte Acetonderivat diente zur Analyse. Es zeigte den verlangten Schmelzpunkt, reduzierte nach dem Neutralisieren 2,6-Dichlor-phenol-indophenol²⁾ und saure Jodlösung in der Kälte, mit der es sich genau titrieren liess, und reduzierte wässrige Silbernitratlösung in der Kälte unter Abscheidung metallischen Silbers. Leider reichte die Menge der Acetonverbindung nicht aus, um die Drehung messen zu können, so dass dieser Versuch später nachzutragen ist. Die rohe d-Ascorbinsäure dagegen, aus der die Acetonverbindung bereitet war, drehte nach links (!). Unter dem Vorbehalt, dass die gefundene Linksdrehung tatsächlich der d-Ascorbinsäure zukommt und nicht durch eine geringe, stark links drehende Verunreinigung vorgetäuscht wird, ist durch diese Synthese bewiesen, dass der natürliche Körper die l-Threonsäure-Konfiguration besitzt.

¹⁾ Fenton, Soc. **73**, 78 (1897).

²⁾ Tillmans, Unters. Lebensmittel **56**, 272 (1929).

Zum Schluss möchten wir noch auf den sehr ähnlichen Bau von d-Galacturon-säure (VII) und l-Ascorbinsäure (VIII) hinweisen. Für den Übergang (VII) \rightarrow (VIII) ist lediglich eine Sauerstoffverschiebung und eine Anhydrierung nötig. d-Galacturonsäure ist besonders in polymerer Form (Pectin) im Pflanzenreiche weit verbreitet; sie ist auch in Zitronen reichlich vorhanden, so dass an die Möglichkeit gedacht werden kann, dass die biologische Bildung sich auf diesem Wege vollzieht.



Genauerer über die d-Ascorbinsäure wird in der nächsten Mitteilung im Zusammenhang mit der Synthese der l-Form berichtet, die noch nicht ganz abgeschlossen ist¹⁾. Wir haben ferner auf demselben Weg eine Anhydro- β -keto-heptonsäure, ausgehend vom Glucoson, bereitet, die ebenfalls starke Reduktionswirkung zeigt. Auch die Synthese eines der Ascorbinsäure analogen Körpers der Erythronsäure-Konfiguration wird in Angriff genommen werden.

Experimenteller Teil.

0,9 g rohes d-Xyloson²⁾ in 1 cm³ Wasser wurden mit 0,5 cm³ wasserfreier Blausäure in einem Druckkölbchen 36 Stunden auf 45° erwärmt. Die Blausäure wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in ausgekochtem Wasser aufgenommen und mit etwas Tierkohle entfärbt. Die Lösung reagierte bereits stark mit *Tillmans'* Reagens. Sie wurde im Vakuum zur Trockne gebracht, mit 6 cm³ 7,5-proz. Salzsäure in Kohlendioxyd-Atmosphäre eingeschlossen, zur Verseifung 44 Stunden auf 50° erhitzt. Nach dieser Zeit wurde im Vakuum zur Trockne gedampft und in Methylalkohol aufgenommen, der eine reichliche Menge anorganischer Salze zurückliess. Diese erwiesen sich nur teilweise als Ammoniumchlorid, der Rest dürfte dem rohen Oson entstammen.

Bei der nachfolgenden Reinigung diente *Tillmans'* Indophenol-lösung zur Verfolgung der aktiven Fraktionen. — Die klare Methanol-

¹⁾ Prinzipiell ist sie mit dieser Synthese jedoch bereits gelöst, da keine optisch aktiven Reagentien zur Anwendung kamen, und optische Antipoden mit inaktiven Reagentien stets gleich reagieren.

²⁾ E. Fischer, B. 44, 1903 (1911). Die Xylose wurde aus Maiskolben bereitet.

lösung wurde partiell mit alkoholischem Bleiacetat gefällt, so dass die abzentrifugierten und mit Alkohol nachgewaschenen Fällungen inaktiv waren. Die Lösung wurde darauf im Vakuum getrocknet, mit Wasser aufgenommen, mit Schwefelwasserstoff entbleit und nach Filtration erneut im Vakuum vollständig eingedampft. Der syropöse Rückstand wurde in 3 cm³ absolutem Alkohol aufgenommen und mit der zehnfachen Menge absolutem Äther gefällt. Die abzentrifugierte Fällung wurde erneut in Alkohol aufgenommen und ausgefällt und dies noch zweimal wiederholt, bis die letzte Fällung nur noch schwach aktiv war. Die vereinigten Lösungen wurden im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand war praktisch chlorfrei und sehr aktiv. Er wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit einem Überschuss von alkoholischem Bleiacetat gefällt. Nach dem Abzentrifugieren war die überstehende Lösung inaktiv. Das Bleisalz wurde mit Alkohol gewaschen, in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt und filtriert. Das Filtrat hinterliess beim Eindampfen im Vakuum und Trocknen im Hochvakuum 0,226 g dicken Honig. Er reagierte in der Kälte sehr stark mit *Tillmans'* Reagens, mit Jodlösung und mit Silbernitrat unter Metallabscheidung. Zur Polarisierung wurde die Gesamtmenge zu 10 cm³ mit Methanol gelöst; da inzwischen geringe Braunfärbung eingetreten war, musste die Lösung mit etwas Tierkohle entfärbt werden. Diese 0,226 g zu 10 cm³ im 1 dm-Rohr ergaben $\alpha = -0,44^\circ$ entspr. $[\alpha]_D = -19,5^\circ$, während natürliche Ascorbinsäure in Methanol ca. $+50^\circ$ drehen soll. Auf Versuche zur Krystallisierung wurde vorläufig verzichtet und direkt die Acetonverbindung hergestellt¹⁾.

Die gesamte im Hochvakuum erneut getrocknete Materialmenge wurde in 5 cm³ Aceton mit 0,5 g wasserfreiem Kupfersulfat 30 Stunden geschüttelt. Die klar abzentrifugierte Lösung wurde im Vakuum auf 1,5 cm³ eingedampft und mit 3 cm³ Petroläther versetzt. Es fiel ein Öl, das nach längerem Kratzen teilweise krystallisierte. Durch ziemlich mühevollen Fällungen konnte schliesslich die Hauptmenge Öl entfernt werden. Die Krystalle wurden mit wenigen Tropfen stark gekühlten Acetons gewaschen und so vollständig von Öl befreit. Zur Analyse wurden sie aus sehr wenig unverdünntem Aceton umkrystallisiert. Derbe Prismen, während bei Zusatz von Petroläther feine Nadeln erhalten wurden. Die Ausbeute ist durch die Reinigung auf 8 mg heruntergegangen. Der Schmelzpunkt lag im Vakuumröhrchen bei 206—209° korr. unter Zersetzung, je nach Erhitzungsgeschwindigkeit etwas verschieden, in guter Übereinstimmung mit den Angaben von *Karrer* und Mitarbeitern²⁾, die 205° unkor. angeben, während *Vargha*³⁾ 220—222° findet. Der

¹⁾ *L. v. Vargha*, *Nature* **130**, 847 (1932).

²⁾ *Bioch. Z.* **258**, 14 (1933).

³⁾ *L. v. Vargha*, *Nature*, **130**, 847 (1932).

Körper gab die typischen Reduktionswirkungen. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 70° getrocknet.

Analyse <i>M. Furter</i> .	3,059 mg Subst. gaben 5,49 mg CO ₂ , 1,59 mg H ₂ O
	2,659 mg Subst. verbrauchten 2,448 cm ³ 0,01-n. J-Lösung
C ₉ H ₁₂ O ₆	Ber. C 49,97 H 5,60% Jod-äquivalent 108,0
	Gef. „ 48,95 „ 5,82% „ „ 108,6

Der zu niedrige C-Gehalt dürfte auf eine geringe Hydrolyse während der mühsamen Reinigung zurückzuführen sein, wodurch besonders der C-Gehalt sehr stark heruntergedrückt wird.

Zürich, Institut für allgemeine und analytische Chemie
Eidg. Techn. Hochschule.

Électrolyse de quelques sels métalliques dans l'ammoniaque liquide

(loi de *Faraday*)

par **M. C. del Boca.**

(I. III. 33.)

INTRODUCTION.

L'ammoniaque liquide est un dissolvant intéressant à plusieurs titres. Il dissout les métaux alcalins et alcalino-terreux en donnant des solutions fortement colorées, très conductrices de l'électricité, lesquelles par électrolyse, déposent le métal alcalin aux deux pôles¹⁾. Une propriété semblable n'a été retrouvée, à notre connaissance, que dans le cas de l'hydrazine.

La conductibilité moléculaire des sels dans l'ammoniaque liquide à -40°, est environ trois fois plus forte qu'elle ne le serait dans l'eau à 18°. Malheureusement les sels métalliques solubles dans l'ammoniaque sont peu nombreux: ce sont particulièrement les iodures, les nitrates et les nitrites. L'électrolyse de ces sels fournit souvent à la cathode des dépôts métalliques.

Un grand nombre de métalloïdes sont également solubles dans l'ammoniaque, en sorte que ce dissolvant se prête à des études de cémentation beaucoup plus variées qu'elles ne peuvent l'être dans l'eau. Une dernière particularité intéressante de l'ammoniaque est que ses sels d'ammonium s'y comportant comme des acides et que les amides s'y salifient et s'y comportent comme des bases. L'ammoniaque liquide a fait l'objet de très nombreux travaux, mais malgré ces recherches, plusieurs données essentielles, au point de vue de la théorie électrochimique, ne sont pas exactement déterminées. On ne connaît pas non plus les potentiels de décharge des ions de

¹⁾ *Legrand*, Thèse (Paris 1900).

Körper gab die typischen Reduktionswirkungen. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 70° getrocknet.

Analyse <i>M. Furter</i> .	3,059 mg Subst. gaben 5,49 mg CO ₂ , 1,59 mg H ₂ O
	2,659 mg Subst. verbrauchten 2,448 cm ³ 0,01-n. J-Lösung
C ₉ H ₁₂ O ₆	Ber. C 49,97 H 5,60% Jod-äquivalent 108,0
	Gef. „ 48,95 „ 5,82% „ „ 108,6

Der zu niedrige C-Gehalt dürfte auf eine geringe Hydrolyse während der mühsamen Reinigung zurückzuführen sein, wodurch besonders der C-Gehalt sehr stark heruntergedrückt wird.

Zürich, Institut für allgemeine und analytische Chemie
Eidg. Techn. Hochschule.

Électrolyse de quelques sels métalliques dans l'ammoniaque liquide

(loi de *Faraday*)

par **M. C. del Boca.**

(I. III. 33.)

INTRODUCTION.

L'ammoniaque liquide est un dissolvant intéressant à plusieurs titres. Il dissout les métaux alcalins et alcalino-terreux en donnant des solutions fortement colorées, très conductrices de l'électricité, lesquelles par électrolyse, déposent le métal alcalin aux deux pôles¹⁾. Une propriété semblable n'a été retrouvée, à notre connaissance, que dans le cas de l'hydrazine.

La conductibilité moléculaire des sels dans l'ammoniaque liquide à -40°, est environ trois fois plus forte qu'elle ne le serait dans l'eau à 18°. Malheureusement les sels métalliques solubles dans l'ammoniaque sont peu nombreux: ce sont particulièrement les iodures, les nitrates et les nitrites. L'électrolyse de ces sels fournit souvent à la cathode des dépôts métalliques.

Un grand nombre de métalloïdes sont également solubles dans l'ammoniaque, en sorte que ce dissolvant se prête à des études de cémentation beaucoup plus variées qu'elles ne peuvent l'être dans l'eau. Une dernière particularité intéressante de l'ammoniaque est que ses sels d'ammonium s'y comportant comme des acides et que les amides s'y salifient et s'y comportent comme des bases. L'ammoniaque liquide a fait l'objet de très nombreux travaux, mais malgré ces recherches, plusieurs données essentielles, au point de vue de la théorie électrochimique, ne sont pas exactement déterminées. On ne connaît pas non plus les potentiels de décharge des ions de

¹⁾ *Legrand*, Thèse (Paris 1900).

l'ammoniaque, leur équilibre, ni même, d'une manière précise, les tensions de décomposition des principaux sels.

Il n'est même pas certain que l'ammoniaque, dont la formule à l'état liquide est N_2H_6 , soit dissociée en ions NH_2' et NH_3 .

Nous avons eu l'occasion, en 1928—1929, de déterminer, par une méthode nouvelle et très précise, les potentiels de décharge des ions dans l'ammoniaque liquide. La tension de décomposition des nitrates et des iodures dans l'ammoniaque liquide correspond à 2 ou 3 centièmes de volts près, à la tension de décomposition des hydrates correspondants dans l'eau¹⁾. Au cours de ce travail, nous avons observé des phénomènes d'électrolyse dans l'ammoniaque qui nous ont paru anormaux et nous ont engagé à vérifier la loi de *Faraday* pour des électrolyses avec anodes solubles et dépôt de métal à la cathode. Ces observations font l'objet de la présente étude.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Le gaz ammoniac desséché est condensé dans un électrolyseur au moyen d'appareils permettant d'éviter toute introduction d'air et d'humidité. Les sels sont placés dans l'électrolyseur sous forme de nitrates ou d'iodures hexa-amminés. L'expérience a montré que la dissolution de ces sels est plus rapide que celle des sels anhydres, malgré que les molécules d'ammoniaque fixées sur le sel soient plus ou moins complètement éliminées par le vide avant la condensation du gaz. L'anode est formée d'une lame polie du même métal que celui du sel; elle est pesée avant et après l'électrolyse. Dans un certain nombre d'expériences elle était entourée d'un sac de toile ou de soie fine. La cathode était une lame de platine, entourée ou non d'un sac. Les deux électrodes sont lavées à l'ammoniaque liquide avant d'être sorties de l'appareil, puis séchées dans le vide et pesées. Un treillis de verre empêche tout contact entre les électrodes et les sacs formant diaphragme.

Le circuit d'électrolyse comporte:

- 1) Un ampèremètre.
- 2) Un voltamètre à cuivre.
- 3) Un voltamètre à argent.

Le dépôt de cuivre est brillant et possède toutes les apparences d'un dépôt ordinaire. Lorsque l'électrode reprend la température ambiante le dépôt s'écaille, d'où impossibilité de peser la totalité du cuivre déposé. Tout se passe comme si la dissolution anodique se faisait, partie à l'état cuivrique, partie à l'état cuivreux, ce rapport variant légèrement avec la température. Les densités de courant varient toujours au cours de l'électrolyse. Nous ne donnons donc que les densités de courant initiales. La densité de courant moyenne pourra être calculée puisqu'on connaît le nombre de faradays qui

¹⁾ del Bocá, Thèse, Lausanne 1933.

ont passé, la durée d'électrolyse et la surface des électrodes: environ 6 cm².

Électrolyse du cuivre.

	I	II	III	IV
Électrolyte: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$				
Température	— 65°	— 70°	— 75°	— 70°
Densité de courant anodique				
Amp/cm ²	0,02	0,05	0,03	0,05
Densité de courant cathodique				
Amp/cm ²	0,02	0,02	0,01	0,02
Durée d'électrolyse.	4½ h.	20 h. 25'	3 h. 10'	3 h. 44'
Quantité d'électricité en faradays	0,0168	0,0755	0,0087	0,0134
Perte de poids à l'anode en gr. . .	0,833 gr.	3,271 gr.	0,407 gr.	0,491 gr.
Dépôt métallique recueilli et pesé .	>0,540 gr.	>2,961 gr.		>0,367 gr.
Faradays nécessaires pour dissoudre un équivalent-gr. de Cu ⁺⁺				
et de Cu ⁺	Cu ⁺⁺ = 0,64 F Cu ⁺ = 1,28 F	0,73 F 1,46 F	0,675 F 1,35 F	0,865 F 1,73 F

Électrolyse du zinc.

	I	II
Électrolyte: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{NH}_3$		
Température.	— 75°	— 80°
Densité de courant anodique amp/cm ²	0,05	0,02 à 0,01
Densité de courant cathodique amp/cm ² .	0,01	0,01 à 0,003
Durée d'électrolyse.	5 h. 26'	22 h. 15'
Quantité d'électricité en faradays . . .	0,0164 F	0,0140 F
Perte de poids anodique en gr.	0,0558 gr.	0,480 gr.
Nombre de faradays nécessaires pour dissoudre un équivalent-gr.	0,96 F	0,95 F

Dans les deux cas, le dépôt de zinc obtenu est brillant mais cassant et s'écaille en prenant la température ambiante.

Dans l'expérience No. II, l'anode et la cathode étaient pourvues d'un sac de toile fine qui fonctionnait comme diaphragme. Du zinc en poudre noire très fine s'est déposé sur le côté extérieur du sac cathodique. A l'anode: rien. Une lame de zinc de même forme que l'anode utilisée fut placée une première fois pendant 24 h. dans l'ammoniaque liq. pure et une seconde fois pendant le même laps de temps dans l'ammoniaque liq. saturée en nitrate de zinc ammoniacal. La diminution de poids du témoin fut dans les deux cas de l'ordre de 1 mgr.

Électrolyse du Cadmium.

	I	II	III	IV
Électrolyte	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{NH}_3$	$\text{CdI}_2 \cdot x\text{NH}_3$	CdI_2	
Température	-80°	-80°	-78°	-80°
Dens. courant anodique amp/cm ²	0,02	0,005	0,007	0,02
Dens. courant catodique amp/cm ²	0,01	0,002	0,003	0,01
Durée d'électrolyse	9 h.	1 h. $\frac{1}{2}$	16 h.	4 h.
Quantité d'électricité en faradays	0,0190 F	0,0015	0,0028	0,00185
Perte de poids à l'anode en gr. . .	2,440	0,095	0,167	0,111
Dépôt métallique recueilli et pesé (voir figures)	$> 1,650$	$> 0,085$	—	0,110
Nombre de faradays nécessaires pour dissoudre un équivalent-gr.	0,437 F	0,89 F	0,94 F	0,936 F

Dans les 4 cas ci-dessus mentionnés, la partie du dépôt qui a pu être pesée a toujours donné une valeur plus grande que celle prévue par la loi de *Faraday*. La dissolution anodique du cadmium est toujours supérieure à la théorie, lorsqu'on évite les „ponts“ entre l'anode et la cathode ce qui n'est pas facile, car le cadmium se dépose en aiguilles arborescentes sur le sac cathodique. Cela crée des courts circuits, dont on s'aperçoit par l'augmentation brusque de l'intensité. Un témoin de cadmium métallique a été placé pendant 36 h. dans l'ammoniaque liquide saturée de nitrate de cadmium ammoniacal et n'a diminué que de 5 mgr. Un essai effectué avec deux électrodes de cadmium dans l'ammoniaque liquide seule a donné les résultats suivants:

Courant alternatif 125 V., 0,1 A.; après 12 h.: perte de poids: 4 mgr. Un essai semblable effectué dans une solution saturée en $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{NH}_3$ a donné les mêmes résultats.

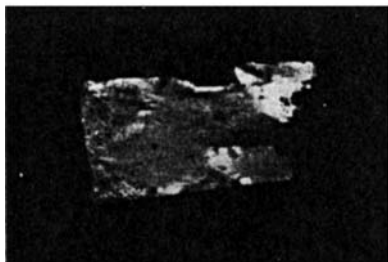


Fig. 1.

Dépôt lisse de Cd obtenu dans l'ammoniaque liquide par électrolyse de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ à température constante.

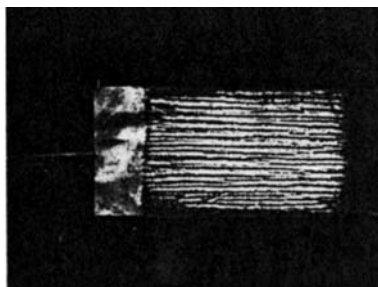


Fig. 2.

Dépôt strié de Cd obtenu par électrolyse dans l'ammoniaque liquide. Les variations de température semblent provoquer les striés.

Électrolyse de l'Aluminium.

Électrolyte	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{NH}_3$
Température	— 70°
Densité de courant anodique amp/cm ²	0,01 jusqu'à 0,001
Densité de courant catodique amp/cm ²	0,003 „ 0,0003
Durée d'électrolyse	12 h.
Quantité d'électricité en faradays	0,0045 F
Perte de poids à l'anode en gr.	0,082
Nombre de faradays pour dissoudre un équivalent-gr. de Al ⁺⁺⁺	0,5
NB. Pas de dépôt métallique à la catode.	

Électrolyse du Magnésium.

Pas de dissolution anodique et pas de dégagement de gaz, même avec 12 volts.

Électrolyse de l'Antimoine.

	I	II
Électrolyte	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{NH}_3$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{NH}_3$
Température	— 75°	— 76°
Densité de courant anodique amp/cm ²	0,01	env. 0,01
Densité de courant catodique amp/cm ²	0,01	env. 0,01
Quantité d'électricité en faradays	0,00180	0,00185
Perte de poids à l'anode en gr.	1,187	1,076
Perte de poids théorique	0,730	0,750
Nombre de faradays nécessaires pour un équivalent-gr. de Sb ⁺⁺⁺	0,62	0,7

DISCUSSION DES RÉSULTATS EN CONCLUSIONS.

1) Toutes les électrolyses donnent une dissolution anodique plus forte que la théorie, sauf pour le cas du cuivre où l'on ignore la proportion des ions Cu^+ et Cu^{++} et dont on ne peut tirer aucune conclusion. Dans le cas du magnésium, il n'y a pas de dissolution anodique.

2) L'ordre des écarts est le suivant:

Zn	0,95 à 0,96
Cd	0,44 à 1,00
Sb	0,6 à 0,7
Al	0,5

3) Les écarts persistent pendant toute la durée d'une électrolyse. Ceci est démontré par les expériences suivantes effectuées avec Cd comme anode et $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{NH}_3$ comme électrolyte.

Une première électrolyse de 45 minutes est faite avec une densité de courant de 0,01 Amp/cm² à l'anode et 0,004 à la catode. Dans

cet essai, le nombre de faradays nécessaires pour un équivalent-gr. de Cd^{++} a été de 0,72. La solution, une fois l'électrolyse terminée, a été siphonnée dans une autre éprouvette du montage. On sort les électrodes, on les lave, on les pèse, puis, lorsque tout est remonté comme précédemment, on siphonne à nouveau la solution précédente et on électrolyse de nouveau. La durée d'électrolyse a été cette fois de 2 h. $\frac{1}{2}$, et le nombre de faradays nécessaires pour dissoudre un équivalent-gr. de $\text{Cd}^{++} = 0,90$.

Après avoir remplacé la solution primitive, on électrolyse pendant 7 heures, sans faire de mesures. On siphonne la solution, ce qui permet d'éliminer la poudre métallique du dépôt catodique, puis on recommence une nouvelle électrolyse. La densité de courant est, cette fois-ci, moins grande: 0,006 amp/cm² à l'anode et 0,002 amp/cm² à la cathode. Durée d'électrolyse 1 h. $\frac{1}{2}$. Nombre de faradays nécessaires pour un équivalent-gr. $\text{Cd}^{++} = 0,80$. Avec la même solution et la même densité de courant, on fait une nouvelle électrolyse de 5 heures. Le nombre de faradays nécessaires est de 0,90.

4) Il ne s'agit pas d'une dissolution chimique de métal dans l'ammoniaque, bien que celle-ci existe dans les conditions de nos expériences, mais elle est très faible (1 à 5 mgr.) alors que les écarts à la loi de *Faraday* atteignent des poids dix fois plus grands et dans certains cas même 500 mgr.

5) Le dépôt catodique est, lui aussi, supérieur à celui qui correspond à la loi de *Faraday* lorsqu'il s'agit d'électrolyses de durée. Exemple. Cas du Cd N° 1

Dissolution anodique observée	2,440 gr.
Dépôt catodique lisse sur l'électrode de Pt . . .	1,650 gr.
Dépôt métallique pulvérulent et cristallin recueilli sur la surface extérieure du sac: environ	0,500 gr.
Dissolution et dépôt théoriques	1,065 gr.

6) Une partie du métal se dépose toujours sur le diaphragme de toile entourant la cathode.

Des phénomènes semblables à ceux que nous avons observés se manifestent lors des électrolyses en solution aqueuse, bien qu'ils soient infiniment moins apparents. Même dans le cas du voltamètre à argent, on a été obligé d'admettre l'existence d'ions Ag^+ Ag , ou le transport par cataphorèse d'atomes d'argent provenant de la désagrégation de l'anode. Le cas de l'ammoniac liquide est intéressant en ce sens qu'il permet d'éliminer l'hypothèse d'une dissolution anodique à une valence inférieure. On ne peut, en effet, pas admettre que le cadmium se dissolve à une valence inférieure à 1 ou l'aluminium à une valence inférieure à 2. Les seules interprétations que nous puissions donc proposer sont:

a) Dissolution anodique, sous l'action du courant, d'une partie du métal à l'état d'atomes et transport par cataphorèse de ces atomes sur la cathode.

b) Dissolution anodique et fixation des atomes sur les ions métalliques ($\text{Cd} \cdots \text{Cd}$, $\text{Al} \cdots \text{Al}_2$, etc.) puis décharge de ces ions complexes à la cathode.

Les deux interprétations nous paraissent vraisemblables, mais la première rend mieux compte du dépôt singulier de métal sur les diaphragmes non conducteurs.

Lausanne, Laboratoire de Chimie minérale de l'Université.

Reduktionen mit Bleinatrium III

von Fr. Fichter und Hans Stenzl.

(21. III. 33.)

In zwei früheren Mitteilungen¹⁾ wurde nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Bleinatrium auf Lösungen von Aceton in verdünnter Schwefelsäure, genau wie bei der elektrochemischen Reduktion an Bleikathoden, ausser dem eigentlichen Reduktionsvorgang, der zu Pinakon führt, die Bildung von Isopropylverbindungen des Bleis stattfindet, so dass also diese auffallende, von *Julius Tafel*²⁾ entdeckte Reaktion nicht als eine spezifisch elektrochemische Erscheinung zu gelten hat, sondern jedesmal eintritt, wenn Aceton an einer Bleioberfläche mit Wasserstoff von genügend negativem Potential reduziert wird.

Mit diesen Feststellungen war aber die Frage noch nicht angeschnitten, ob die Reduktionswirkung des Bleinatriums ebenso weit geht wie die der Bleikathode. Um hierüber etwas zu erfahren, wählten wir zunächst ein Beispiel, wo die elektrochemische Reduktion mehr leistet als die rein chemische, nämlich den *Emde'schen* Abbau der quaternären Basen zu Trialkylaminen und Kohlenwasserstoffen³⁾ durch Natriumamalgam. Diese Reaktion versagt in dem einfachen Fall des Trimethyl-phenyl-ammoniumjodids, $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NJ}$, das „selbst bei tagelanger Behandlung mit Natriumamalgam in

¹⁾ Fr. Fichter und Israel Stein, *Helv.* **14**, 1205 (1931); Aron Goldach, *Helv.* **14**, 1436 (1931).

²⁾ B. **44**, 323 (1911); J. Tafel und W. Schepps, *Z. El. Ch.* **17**, 972 (1911).

³⁾ H. Emde, A. **391**, 88 (1912), woselbst weitere Literatur.

a) Dissolution anodique, sous l'action du courant, d'une partie du métal à l'état d'atomes et transport par cataphorèse de ces atomes sur la cathode.

b) Dissolution anodique et fixation des atomes sur les ions métalliques ($\text{Cd} \cdots \text{Cd}$, $\text{Al} \cdots \text{Al}_2$, etc.) puis décharge de ces ions complexes à la cathode.

Les deux interprétations nous paraissent vraisemblables, mais la première rend mieux compte du dépôt singulier de métal sur les diaphragmes non conducteurs.

Lausanne, Laboratoire de Chimie minérale de l'Université.

Reduktionen mit Bleinatrium III

von Fr. Fichter und Hans Stenzl.

(21. III. 33.)

In zwei früheren Mitteilungen¹⁾ wurde nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Bleinatrium auf Lösungen von Aceton in verdünnter Schwefelsäure, genau wie bei der elektrochemischen Reduktion an Bleikathoden, ausser dem eigentlichen Reduktionsvorgang, der zu Pinakon führt, die Bildung von Isopropylverbindungen des Bleis stattfindet, so dass also diese auffallende, von *Julius Tafel*²⁾ entdeckte Reaktion nicht als eine spezifisch elektrochemische Erscheinung zu gelten hat, sondern jedesmal eintritt, wenn Aceton an einer Bleioberfläche mit Wasserstoff von genügend negativem Potential reduziert wird.

Mit diesen Feststellungen war aber die Frage noch nicht angeschnitten, ob die Reduktionswirkung des Bleinatriums ebenso weit geht wie die der Bleikathode. Um hierüber etwas zu erfahren, wählten wir zunächst ein Beispiel, wo die elektrochemische Reduktion mehr leistet als die rein chemische, nämlich den *Emde'schen* Abbau der quaternären Basen zu Trialkylaminen und Kohlenwasserstoffen³⁾ durch Natriumamalgam. Diese Reaktion versagt in dem einfachen Fall des Trimethyl-phenyl-ammoniumjodids, $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NJ}$, das „selbst bei tagelanger Behandlung mit Natriumamalgam in

¹⁾ Fr. Fichter und Israel Stein, *Helv.* **14**, 1205 (1931); Aron Goldach, *Helv.* **14**, 1436 (1931).

²⁾ B. **44**, 323 (1911); J. Tafel und W. Schepps, *Z. El. Ch.* **17**, 972 (1911).

³⁾ H. Emde, A. **391**, 88 (1912), woselbst weitere Literatur.

der Wärme nur geringfügige Spaltung erfährt¹⁾. Dagegen hat Br. Emmert²⁾ an Bleikathoden eine glatte Zerlegung nach



erzielt.

Wir haben nun geprüft, wie sich Trimethyl-phenyl-ammonium-salze gegenüber Bleinatrium in wässriger Lösung verhalten.

Experimentelles.

Trimethyl-phenyl-ammonium-methylsulfat³⁾ wurde durch Vereinigung von Dimethylanilin mit Dimethylsulfat in heissem Benzol dargestellt, nach dem Erkalten abfiltriert, mit Äther ausgewaschen und im Vakuum bei 90° getrocknet; schwach bräunliches Pulver, löst sich klar in Wasser; Zusatz von Natriumcarbonat veranlasst nur leichte Trübung.

Das nach A. Goldschmidt⁴⁾ dargestellte 30-proz. Bleinatrium wurde aus der dort beschriebenen, 15 mm weiten Doppelhahnröhre langsam in die wässrige Reduktionsflüssigkeit eingetragen, die sich in einem mit absteigendem Kühler versehenen Kolben befand, in welchem durch ein Gaseinleitungsrohr eine Wasserstoffatmosphäre unterhalten wurde. An den Kühler war eine leere Vorlage sowie ein *Péligot*-Rohr angeschlossen, das letztere enthielt eine abgemessene Menge von n. Salzsäure. Nach Beendigung der Einwirkung des Bleinatriums wurde die Lösung im Reduktionskolben mit konz. Natronlauge im Überschuss versetzt und abdestilliert, wodurch Trimethylamin und Benzol verflüchtigt wurden. Nach beendeter Destillation wurde der Inhalt der Vorlage und der des *Péligot*-Rohres vereinigt, das in wechselnden Mengen mitentstandene Dimethylanilin durch Schütteln mit Äther entfernt und die wässrige Lösung mit n. Natronlauge zurücktitriert; als Indikator diente Methylrot.

Der Benzoldampf ging mit dem Wasserstoff durch Vorlage und *Péligot*-Rohr unabsorbiert hindurch und gelangte dann in ein Gemisch aus 4 cm³ konz. Salpetersäure und 6 cm³ konz. Schwefelsäure, wo das Benzol gelöst und nitriert wurde.

Wir greifen aus einer grösseren Versuchsreihe zwei Beispiele heraus.

1. 2,5 g Salz der quaternären Base wurden in 20 cm³ Wasser gelöst und durch das Hahnrohr 81 g Bleinatrium langsam zugegeben, während gleichzeitig aus einem Tropftrichter in gleichem Masse 100 cm³ verdünnte Schwefelsäure (mit 45 g H₂SO₄ statt 51,7 g, wie das angewandte Natrium verlangt) zuge-tröpfelt wurden. Die Ausbeute an Trimethylamin erreichte 40,1%.

¹⁾ H. Emde, B. 42, 2591 (1909).

²⁾ B. 42, 1507 (1909).

³⁾ P. Claesson und C. F. Lundvall, B. 13, 1703 (1880).

⁴⁾ loc. cit.

2. 7,5 g Salz der quaternären Base wurden in 30 cm³ Wasser gelöst und 81 g Bleinatrium sowie 100 cm³ verdünnte Schwefelsäure, enthaltend 45 g H₂SO₄, in gleichem Masse und unter lebhaftem Rühren innert 40 Minuten eingetragen, während durch eine Kältemischung die Temperatur niedrig gehalten wurde. Beim Abdestillieren der stark alkalisch gemachten Lösung wurden von den vorgelegten 30,02 cm³ n. Salzsäure 20,73 verbraucht, entsprechend 1,2246 g Trimethylamin oder einer Ausbeute von 68,32%.

Qualitativer Nachweis der beiden Abbauprodukte.

I. Trimethylamin.

a) Aus schwach angesäuerter verdünnter Lösung fällt mit Kaliumtrijodidlösung das blauschwarze Trimethylamin-perjodid, (CH₃)₃N · HJ · J₂, das bei 71—75° unscharf schmolz, während *M. Delépine*¹⁾ und *Berthoume*²⁾ den Smp. 65° angeben. Ein aus käuflichem Trimethylamin in derselben Art dargestelltes Perjodid schmolz ebenfalls bei 71—75° unscharf. Wir haben vermutlich unsere Präparate zu lang ausgewaschen und dadurch etwas an Jod verarmt.

b) Tetrachlorauriat. Die titrierte Lösung des oben beschriebenen Versuchs mit 1,2246 g Trimethylamin lieferte nach Eindampfen und Reinigung mit Tierkohle auf Zusatz von Natriumtetrachlorauriat das tiefgelb gefärbte sandige Goldkomplexsalz, das bei 249° unter Zersetzung schmolz; *R. Willstätter*³⁾ gibt den Smp. 250° unter Zersetzung an.

0,1073 g Subst. gaben 0,0529 g Au

C₃H₉N · H[AuCl₄] Ber. Au 49,41 Gef. Au 49,30%

II. Benzol.

Das vorgelegte Nitriergemisch wurde mit Wasser gefällt und gab dabei ein nach Nitrobenzol riechendes, unvollkommen erstarrendes Öl, das nochmals ½ Stunde bei 90° mit rauchender Salpetersäure in Schwefelsäure nachnitriert wurde, worauf beim Verdünnen m-Dinitrobenzol vom Smp. 92° ausfiel.

Ergebnis.

Im vorliegenden Fall besitzt Bleinatrium qualitativ und quantitativ dieselbe Reduktionswirkung wie eine Bleikathode, während Natriumamalgam wirkungslos ist.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, Januar 1933.

¹⁾ Ann. chim. et physique [7] **8**, 454 (1896).

²⁾ C. r. **150**, 1251 (1910); C. **1910**, II. 245.

³⁾ B. **28**, 3288 (1895).

Procès-Verbal

de l'assemblée d'hiver de la Société suisse de Chimie, tenue dans
l'auditoire de physique de l'Université de Neuchâtel,
le samedi 25 février 1933.

A. Partie administrative.

Le président M. H. de Diesbach ouvre la séance à 10 h. 15, en excusant l'absence de MM. Guyer, A. Pictet et H. Rivier, puis donne lecture du rapport présidentiel pour l'année 1932. Après rappel de la mémoire des membres de la Société décédés dans le courant de l'année écoulée, MM. H. Bleuler, J. Hervey, C. Jagerspacher, G. Morpurgo, S. Posternak, K. Spiro, H. Schmid-Volkart, O. Vogt et R. Burckhardt-Heimlicher, l'assemblée se lève en signe de deuil.

L'assemblée entend ensuite les rapports du trésorier et des vérificateurs des comptes présentés respectivement par MM. Engi et Rupe. Ces rapports sont adoptés à l'unanimité et décharge est donnée au trésorier de sa gestion.

M. Fichter lit alors le rapport du comité de rédaction des H. C. A., qui montre le développement toujours croissant de notre périodique et se termine par des remerciements à l'adresse de ceux qui par leurs dons ou leur collaboration scientifique ou technique y ont contribué.

Conformément aux propositions de MM. Fichter et Ruzicka et au préavis du Comité, l'assemblée décide d'attribuer exceptionnellement cette année, deux prix et deux médailles Werner à MM. H. Erlenmeyer et T. Reichstein pour leurs nombreux et remarquables travaux.

Aucune proposition individuelle n'étant présentée, le président clôt la partie administrative à 10 h. 35.

B. Partie scientifique.

Les communications suivantes sont présentées:

1. A. Georg (Genève): Sur la configuration stérique de l'isosaccharose d'Irvine (saccharose D de Pictet et Vogel).
2. M. Cherix (Sarreguemines): Etude sur les volumes spécifiques des éléments et des corps composés.
3. A. Winterstein (Heidelberg): Zur Kenntnis der Chlorophylle.
4. A. Berthoud (Neuchâtel): Cinétique de l'addition du brome aux acides fumarique et maléique en solution aqueuse.
5. D. Porret (Neuchâtel): Cinétique de la synthèse et de la décomposition du pyrogallol-carbonate de potassium.
6. H. Goldstein (Lausanne): Action de l'anhydride acétique sur la β -naphthamidrazone.
7. H. Fischer (Basel): Acetonverbindungen des Glycerinaldehyds und der Glycerinsäure und ihre Verwendung für Synthesen.
8. P. Ruggli (Basel): Über die Reduktion von Isatogenen und die Darstellung von Aminoindoxylen.
9. L. Ruzicka (Zürich): Konstitution der Triterpene.
10. G. de Meuron (Neuchâtel): Etude des produits d'oxydation des anthocyanes.

Les communications de MM. E. Briner, H. Rivier, R. Signer, annoncées au programme, n'ont pas été présentées.

Entre les 6ème et 7ème communications, un déjeuner réunit à 13 h. les participants au restaurant du Cercle du Musée.

La séance est levée vers 16 h. 50.

Le secrétaire: L. Chardonnet.

Rapport du comité de la Société suisse de Chimie pour l'année 1932.

Le nombre des membres de la Société suisse de Chimie s'est accru, du 1er janvier 1932 au 31 décembre 1932, de 1025 à 1057. On compte 4 membres d'honneur, 896 membres ordinaires (874 en 1931), 157 membres extraordinaires (147 en 1931). Sont sortis de la Société 11 membres ordinaires et 1 membre extraordinaire. En outre 14 membres ont passé de la qualité de membre ordinaire à celle de membre extraordinaire et 2 de la qualité de membre extraordinaire à celle de membre ordinaire.

Pendant cette année, nous avons eu à déplorer le décès de 8 de nos membres ordinaires MM. Dr. *Hanns Bleuler*, London, Dr. *Jenő Hervey*, Budapest, Dr. *Carl Jagerspucher*, Bâle, Prof. *Giulio Morpurgo*, Trieste, Dr. *Swigel Posternak*, Genève, Prof. Dr. *Karl Spiro*, Bâle, Dr. *H. Schmid-Volkart*, Thalwil et Dr. *Otto Vogt*, Kandersteg, et d'un membre extraordinaire M. le Dr. *Rud. Burckhardt-Heimlicher*, Bâle.

La société a tenu 2 séances générales, le 27 février à Zurich, et les 6, 7 et 8 août à Thoun, cette dernière séance à l'occasion de l'assemblée annuelle de la Société helvétique des Sciences Naturelles. Dans nos séances ont été présentées, outre les rapports administratifs, une conférence de M. le Professeur Dr. *Heinrich Wieland*, de Munich, sur le sujet „*Zur Kenntnis der dehydrierenden Enzyme*“ et 19 communications scientifiques.

Grâce à la subvention de la Confédération de fr. 1500.— obtenue par l'entremise de la Société helvétique des Sciences Naturelles — et grâce à une allocation de fr. 2000 de la Société pour l'industrie chimique à Bâle, nous avons pu publier le tome XV des *Helvetica Chimica Acta* qui comprend dans ses 1532 pages de texte, outre les communications officielles de la Société et la liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse, 162 mémoires scientifiques, la biographie de M. le Professeur *H. Kehrman*, par M. le Prof. *H. Goldstein*, et celle de M. le Prof. *Karl Spiro*, par M. et Mme *Moser-Egg*.

Les comptes détaillés pour l'exercice 1932 font l'objet d'un rapport qui est signé par M. le Dr. *G. Engi*, trésorier de la Société suisse de Chimie.

Pendant l'exercice 1932, la Société a reçu 9 plis cachetés, dont 5 déposés par *Givaudan & Cie*, Genève, et 1 par *Soc. anonyme Nuf & Cie*, Genève, *Soc. de la Viscose Suisse*, Emmenbrücke, Dr. *Müller*, Emmenbrücke, Dr. *Hans Reinhard Rosenberg*, Zurich.

Le comité actuel de la Société suisse de Chimie se compose de

MM. *H. de Diesbach*, Fribourg, président,

H. E. Fierz, Zurich, vice-président,

F. Fichter, Bâle, président du comité de rédaction des *Helvetica Chimica Acta*,

G. Engi, Bâle, trésorier,

M. Duboux, Lausanne, membre.

Fribourg, le 24 février 1933.

Pour le comité de la Société suisse de Chimie

Le Président: *H. de Diesbach*.

Bericht zur Jahresrechnung per 31. Dezember 1932.

Aktiven.

Das Gesamtvermögen der Gesellschaft per 31. Dezember 1932 beträgt Fr. 123,436.76 und stellt sich aus folgenden Beständen zusammen:

Wertschriften laut Inventar per 31. Dezember 1932	Fr. 60,602.50
Marchzinsen auf Wertschriften, Zeitschrift-Fonds	Fr. 104.15
Marchzinsen auf Wertschriften, Allgemeiner Fonds	„ 118.90
Bar in der Kasse am 31. Dezember 1932	„ 223.05
Guthaben auf Postcheckkonto am 31. Dezember 1932	„ 13,653.95
Guthaben bei der Basler Handelsbank per 31. Dezember 1932	„ 7,530.41
Ausstehende Rechnungen f. Inserate H. C. A. per 31. Dezember 1932	„ 39,883.55
Ausstehende Beiträge per 31. Dezember 1932	„ 1,157.30
	„ 386.—
	<u>Fr. 123,436.76</u>

Der Wertschriften-Bestand zum Börsenkurse per 31. Dezember 1932 bewertet ergab einen Kursverlust von Fr. 2.50, welche dem Allgemeinen Fonds belastet wurden.

Da in den Aktiven die bis 31. Dezember 1932 eingegangenen Beiträge für das Jahr 1933 enthalten sind, so ist auf dem Gesamtbetrag der Aktiven von Fr. 123,436.76 der unter den Passiven eingesetzte Betrag von „ 9,387.— in Abzug zu bringen, so dass das wirkliche Vermögen per 31. Dez. 1932 Fr. 114,049.76 beträgt.

Das Vermögen per 31. Dezember 1931 betrug	Fr. 110,610.59
Das Vermögen per 31. Dezember 1932 betrug	„ 114,049.76
Das Vermögen hat zugenommen um	<u>Fr. 3,439.17</u>

Passiven.

Die Passiven der Gesellschaft, welche sich aus den bestehenden 4 Fonds, sowie den per 31. Dezember 1932 eingegangenen Beiträgen für das Jahr 1933 zusammensetzen, weisen per Ende des Jahres folgende Bestände auf:

Zeitschrift-Fonds	Fr. 95,063.10
Allgemeiner Fonds	„ 9,265.51
Spezial-Fonds	„ 7,292.70
Werner-Fonds	„ 2,428.45
Beiträge für das Jahr 1933	„ 9,387.—
	<u>Fr. 123,436.76</u>

Zeitschrift-Fonds.

Das Geschäftsjahr 1932 hat mit einem Saldo von Fr. 92,180.43 begonnen.

An Einnahmen sind zu verzeichnen:

Storno-Beiträge per 1932	Fr. 9,214.—
Beiträge und Abonnement	„ 33,189.—
Diverse Zuwendungen lt. folgender Aufstellung.	„ 3,500.—
Konto-Korrentzinsen der Basler Handelsbank.	„ 1,383.55
Einzelöste Coupons auf Wertschriften	„ 1,831.40
Inserate in den H. C. A. per 1932	„ 7,085.45
	„ 56,203.40
	<u>Übertrag Fr. 148,383.83</u>

	Übertrag	Fr. 148,383.83
Ausstehende Rechnungen für Inserate in den H.C.A.		
per 31. Dezember 1932	Fr.	1,157.30
Anteil an ausstehende Beiträge per 31. Dez. 1932	„	344.—
Marchzinsen auf Wertschriften	„	104.15 „ 1,605.45
		<u>Fr. 149,989.28</u>
Die Ausgaben erforderten	Fr.	43,441.88
Storno ausstehende Beiträge per 1931	„	380.—
Storno ausstehende Rechnungen für Inserate per 1931	„	1,613.15
Storno Marchzinsen per 31. Dezember 1931	„	104.15
Per 31. Dez. 1932 eingegangene Beiträge per 1933	„	9,387.— „ 54,926.18
so dass per 31. Dezember 1932 ein Saldo von	Fr.	<u>95,063.10</u>
verbleibt.		
Im Berichtsjahre sind folgende Zuwendungen eingegangen:		
Bundessubvention durch die Schweizerische Naturforschende Gesellschaft, Zürich	Fr.	1,500.—
Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel	„	2,000.—
	„	<u>3,500.—</u>

Den verehrten Gönnern und Förderern der Zeitschrift sei auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen.

Der Saldo hat um **Fr. 2,882.67** zugenommen.

Die Kosten der Zeitschrift erhöhten sich um Fr. 2,200.— gegenüber dem Vorjahre, während die übrigen Auslagen stationär geblieben sind.

Bei den Einnahmen sind die Zuwendungen um Fr. 1,500.— zurückgegangen. Ebenso verzeichnet die Verlagsabrechnung Georg & Co. eine Mindereinnahme von Fr. 900.—.

Die Zinsen brachten Fr. 500.— mehr ein.

Für die diesjährige Rechnung mussten sämtliche Einnahmen herangezogen werden. Ohne die Zuwendungen hätte dieser Fonds das erste Mal seit 1923 mit einer Abnahme von ca. Fr. 600.— rechnen müssen.

Allgemeiner Fonds.

An 1. Januar 1932 stellten sich die Mittel dieses Fonds auf . .	Fr.	9,085.76
Die Einnahmen betrugen	„	2,891.33
	Fr.	<u>11,977.09</u>
Die Ausgaben beliefen sich auf	„	2,711.58
Saldo per 31. Dezember 1932 . .	Fr.	<u>9,265.51</u>

Zunahme **Fr. 179.75**

Die Ausgaben geben zu keiner besonderen Bemerkung Anlass.

Spezial-Fonds.

Per 1. Januar 1932 ergab sich ein Saldo von	Fr.	7,031.60
die Einnahmen aus Anteil an Beiträgen per 1932 betrugen	„	261.10
so dass per 31. Dezember 1932 ein Saldo von	Fr.	<u>7,292.70</u>

zur Verfügung steht.

Zunahme **Fr. 261.10**

Werner-Fonds.

Der Saldo per 1. Januar 1932 betrug	Fr.	2,312.80
und erhöhte sich um die Zinsen von 5% p. a.	„	115.65
Saldo per 31. Dezember 1932 . .	Fr.	<u>2,428.45</u>

Zunahme **Fr. 115.65.**

19. Januar 1933.

Der Schatzmeister:
(sign.) Dr. G. Engi.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1932.

Août.

267. *Baur (Emil)*. Über den absoluten Nullpunkt der Potentialmessung. Physikal.-chem. Institut. E. T. H. Zürich. — Z. El. Ch. **38**, 665.
268. *Bolle (Pierre)*. Recherches expérimentales sur l'état de l'acide nitrique dissous dans l'eau et dans d'autres solvants. Thèse Genève (Prof. Briner).
269. *Breslaw (Wolf)*. Über den Einfluss des Lichtes auf den Zucker- und Chlorgehalt des Blutes. Diss. med. Basel (Prof. Gigon).
270. *Erlenmeyer (H.)* und *Berger (E.)*. Untersuchungen über die Bedeutung der Struktur der Antigene für die Entstehung und für die Spezifität der Antikörper. Anst. f. anorg. Chemie und Hyg. Institut. Univ. Basel. — Bioch. Z. **252**, 22.
271. *Farkas von Bisztra (Paul)*. Phasengrenzpotentiale und Dielektrizitätskonstante. Physikal.-chem. Institut. E. T. H. Zürich. — Z. El. Ch. **38**, 654 und Prom.-Arbeit E. T. H. Zürich (Prof. Baur).
272. *Herzfeld (E.)*. Über eine tyndallmetrische Pepsinbestimmungsmethode. Mediz.-chem. Institut. Univ. Zürich. — Bioch. Z. **251**, 384.
273. *Herzfeld (E.)*. Beiträge zur Methodik von quantitativen Bilirubinbestimmungen. *ibid.* **251**, 394.
274. *Jaccard (P.)* und *Jaag (O.)*. Schwankungen der CO₂-Aufnahme bei höheren Pflanzen in kohlensäurereicher Luft und bei kontinuierlicher Belichtung. E. T. H. Zürich. — Ber. Deut. botan. Ges. **50**, 167.
275. *Jovanovitz (J. A.)* und *Alge (A.)*. Strukturelle Änderungen kollagener Hautfasern bei der Einwirkung von Elektrolyten, Beizen und Gerbstofflösungen. Schweiz. Versuchsanst. f. Lederind., St. Gallen. — Collegium **1932**, 215.
276. *Kutter (Fritz)*. Zur Diskussion des Schaumproblems. Vers.-Stat. Schweiz. Brauereien, Zürich. — Schweiz. Brau.-Rundschau **43**, 57.
277. *Kutter (Fritz)*. Zur Bestimmung des Malzextraktes bei der Sudhausausbeute-Berechnung. Vers.-Stat. Schweiz. Brauereien, Zürich. — Wochschr. Brau. **49**, 129.
278. *Laar (J. J. van)*. Die Gleichung der Schmelzkurve. Tavel-sur-Clarens. — Proc. Acad. Sci. Amsterdam **35**, 624.
279. *Lassé (R.)*. Imprägnation von Wirk- und Strickwaren, gegen das Netzen mit Wasser. Bürglen. — Melliand Textilber. **13**, 316.
280. *Niggli (P.)* und *Brandenberger (E.)*. Stereochemie der Krystallverbindungen, VII. Die SiO₂-Strukturen und das Bauprinzip der bevorzugten, gesteinsbildenden Silicate. Mineralog. Institut. E. T. H. Zürich. — Z. Krist. **82**, 210.
281. *Reichstein (Ignaz)*. Titantrichlorid als Reduktionsmittel gegenüber Flavon, Flavanon und deren Derivaten. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
282. *Roche (Mme Andrée)*. Etude de la réaction colorée et de la fluorescence des protides et de leurs dérivés en présence de diacétyle. Institut. physiol. Univ. Fribourg (Suisse) et Lab. chim. biol. Univ. Marseille. — Bull. soc. chim. biol. **14**, 1026.

283. *Rosenthuler (L.)*. Bemerkungen über pflanzenchemisches Arbeiten (zugleich Antwort auf eine Reklamation des Herrn L. Kroeber). Bern. — Pharm. Zentralhalle **73**, 4.
284. *Schlüpfer (P.)*. Über die Bewertung von Gaskohlen. Materialprüfungsanst. E.T.H. Zürich. — Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-Wasserfach. **12**, 161.
285. *Stadler (O.)*. Über Gasheizwertbestimmungen mit verschiedenen Handcalorimetern. Zürich. — *ibid.* **12**, 82.
286. *Stoll (Arthur)* und *Wiedemann (Erwin)*. Über die Phasenprobe und die nächsten Abkömmlinge des Chlorophylls. Basel. — Naturwiss. **20**, 628.
287. *Süllmann (H.)* und *Schaub (L.)*. Die Bestimmung der Gallensäuren mit Hilfe des Stufenphotometers. Physiol.-chem. Anst. Univ. Basel. — Bioch. Z. **251**, 369.
288. *Tschumi (Hans)*. Fortgesetzte Untersuchungen über die Beziehungen von Milz und Schilddrüse zum Eisenstoffwechsel (Beiträge zur Physiologie der Drüsen, von Leon Asher, Nr. 127). Physiol. Institut. (Hallerianum) Univ. Bern. — Bioch. Z. **251**, 418.
289. *Veillon (Emmanuel A.)*. Konstitutionsanalyse aromatischer Zweistoffsysteme mittelst der Gradienten der Reibung und der Dichte. Diss. Basel (Prof. Bernoulli).

Septembre.

290. *Balavoine (P.)*. Détermination de l'extrait aqueux du café et des succédanés de café. Lab. cantonal, Genève. — Mitt. **23**, 203.
291. *Benvegnin (L.)* et *Capt (E.)*. De l'analyse et de la composition des jus de raisins concentrés. Stat. fédér. d'essais viticoles et arboricoles, Lausanne. — Mitt. **23**, 267.
292. *Boas (A.)* und *Kessler (Richard)*. Die Schrotgärmethode zur Bestimmung der Backfähigkeit von Weizen und Weizenmehlen. Ihre Anwendung an Inlandweizen der Ernte 1931. Bäckereilab. der Hofefabriken A.-G., Olten. — Mitt. **23**, 209.
293. *Brunner (Cäsar)*. Untersuchungen über den Mechanismus der Harnabscheidung am Menschen. Physiol. Institut. (Hallerianum) Univ. Bern. — Bioch. Z. **253**, 119 und Diss. med. Bern.
294. *Cornamusaz (Ernest)*. Sur l'acide 3-iodo-2-naphtoïque. Thèse Lausanne (Prof. Goldstein).
295. *Falkenhausen (F. Freiherr von)*. — Darstellung und enzymatische Spaltung verschiedener Amylphosphorsäuren. Kaiser-Wilhelm-Institut. f. Biochemie, Berlin-Dahlem, und Physiol.-chem. Institut. Univ. Zürich. — Bioch. Z. **253**, 152.
296. *Fellenberg (Th. von)* und *Grüter (F.)*. Beitrag zur Kenntnis des Einflusses der Schilddrüsenexstirpation für sich allein, bei Nachbehandlung mit Hypophysen-Vorderlappen-Gesamtextrakt und bei Vorbehandlung mit Placenta-Extrakt und Corpus luteum-Brei auf die Milchsekretion von Ziegen. Lab. des Eidg. Gesundheitsamtes Bern und der landw. Schule Willisau. — Mitt. **23**, 224 und Bioch. Z. **253**, 42.
297. *Hosettler (H.)*. Die Anwendung der Gasanalyse zur Abklärung der Gärung im Hartkäse. Liebefeld-Bern. — Landw. Jahrb. Schweiz **46**, 609.
298. *Karrer (P.)* und *Schwarz (Kurt)*. Eine chemische Untersuchung der Harzmäntel von *Sarcocaulon rigidum* Schinz. — Vierteljahrsschr. naturforsch. Ges. Zürich **77**, 78.
299. *Keller (Otto)*. Studie über Inkompatibilitäten von Arzneimitteln. Prom.-Arbeit E. T. H. Zürich (Prof. Eder).
300. *Krauze (Stan.)*. Beitrag zur Untersuchung von Mate. Lab. des Eidg. Gesundheitsamtes, Bern. — Mitt. **23**, 218.
301. *Meyer (A.)*. Die Verwendung von Kupferröhren für Trinkwasserleitungen in hygienischer Hinsicht. Dornach. — Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-Wasserfach. **12**, 220.

302. *Monnier (Dennis)*. Recherches sur l'action chimique de l'effluve jaillissant dans l'oxygène et dans les mélanges oxygène-azote. Thèse Genève (Prof. Briner).
303. *Morj (Rudolf)*. I. Zur Kenntnis des Carotins. II. Über das Wachstums-Vitamin im Lebertran und seine Beziehungen zum Carotin. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
304. *Panizzon (Leandro)*. Oxydation der Essigsäure und ihrer Monohalogen-Substitutionsprodukte mit Persulfat. Diss. Basel (Prof. Fichter).
305. *Röthlisberger (Paul)*. Vergleichende Untersuchungen über den Einfluss von Thymocrescin und Lymphdrüsenextrakten auf das Wachstum. Physiol. Institut. (Hallerianum) Univ. Bern. — Bioch. Z. **253**, 137.
306. *Thévenaz (W.)*. Basisches Bleisulfat. Genf. — Chem. Trade J. **90**, 495, 563, 611.
307. *Wakker (Charles-H.)*. Recherches sur l'action des décharges électriques. Influence de la nature des électrodes sur la fixation de l'azote par l'arc, sous forme d'oxyde, d'ammoniac et d'acide cyanhydrique. Thèse Genève (Prof. Briner).
308. *Waser (E.)* und *Mohler (H.)*. Organische Hilfsstoffe für Butter und Margarine. Lab. des Kantonschemikers, Zürich. — Mitt. **23**, 265.
309. *Waser (E.)*, *Mohler (H.)* und *Almasy (F.)*. Spektrophotometrischer Nachweis von Holundersaft in Wein. — ibid. **23**, 243.
310. *Zenkhusen (Anton)*. Fortgesetzte Untersuchungen über Thymocrescin (Beiträge zur Physiologie der Drüsen, von *Leon Asher*, Nr. 128). Physiol. Institut. (Hallerianum) Univ. Bern. — Bioch. Z. **252**, 309.
311. *Zürcher (Th.)*. Ein Beitrag zur Leichtmetallelektrolyse. Prom.-Arbeit E. T. H. Zürich (Prof. Treadwell).

Octobre.

312. *Businski (Antoni)*. Über die Stabilität der negativen und positiven Halogen- und Rhodansilbersole. Prom.-Arbeit E. T. H. Zürich (Prof. Wiegner).
313. *Bass (Rudolf)*. Ein Beitrag zur Analyse der Azinfarbstoffe. Prom.-Arbeit E. T. H. Zürich (Prof. Fierz).
314. *Baur (Emil)* und *Renz (Carl)*. Über die Wirkung des Lichtes auf Thallium(I)chlorid in Gegenwart von Ammoniak oder Oxalsäure. Physikal.-chem. Lab. E. T. H. Zürich. — Helv. **15**, 1085.
315. *Briner (E.)* et *Biedermann (H.)*. Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation. III. Particularités de la réactivité chimique de l'ozone en l'absence d'oxygène, dans le cas de l'ozonation de l'aldéhyde benzoïque et du sulfite de sodium. Lab. chim. techn. et théor. Univ. Genève. — Helv. **15**, 1227.
316. *Briner (E.)* et *Bron (A.-A.)*. Sur la déshydratation catalytique des phénols; influence de la nature et de la position des groupes substitués. — ibid. **15**, 1234.
317. *Brüngger (Heinrich)*. Über das Betulin. Prom.-Arbeit E. T. H. Zürich (Prof. Ruzicka).
318. *Buffle (Jean)*. Recherches sur la chloruration du fluorène. Thèse. Genève (Prof. Briner et Dr. Paillard).
319. *Deshusses (Louis A.)* et *Deshusses (Jean)*. Contribution à l'analyse et à la normalisation des carbolineums bruts et « solubles ». Lab. chim. agricole, Châtellaine-Genève. — Helv. **15**, 1030.
320. *Diesbach (Henri de)*, *Lempen (Hans)* et *Benz (Hans)*. Etude sur des dérivés cétoniques de l'anthracène et de l'anthraquinone. Lab. chim. II Univ. Fribourg. — Helv. **15**, 1241.
321. *Erlenmeyer (Hans)* und *Hoffmann (Karl G.)*. Über die Affinität zwischen asymmetrischen Säuren und Basen. Anst. f. anorg. Chemie Univ. Basel. — Helv. **15**, 1140.
322. *Erlenmeyer (Hans)* und *Leo (Martin)*. Über Pseudoatomie. — ibid. **15**, 1171.

323. *Fichter (Fr.) und Siegrist (Walter)*. Über das Peroxyd der Cyclohexan-carbonsäure (Hexahydrobenzoesäure). Anst. f. anorg. Chemie Univ. Basel. — *Helv.* **15**, 1304.
324. *Goldstein (Henri) et Grunpoloff (Anghel Vladimir)*. Quelques dérivés de l'acide 5-nitro-2-iodo-benzoïque. Lab. chim. organ. Univ. Lausanne. — *Helv.* **15**, 1102.
325. *Herzog (E.)*. Untersuchung von Färbungen auf der Faser. Winterthur. — *Melliand Textilber.* **13**, 378, 428.
326. *Karrer (P.), Benz (P.), Morf (R.), Raudnitz (H.), Stoll (M.) und Takahashi (T.)*. Konstitution des Safranfarbstoffs Crocetin, Synthese des Perhydro-bixin-äthylesters und Perhydro-norbixins. Vorläufige Mitteilung. Chem. Institut. Univ. Zürich. — *Helv.* **15**, 1218.
327. *Karrer (P.) und de Meuron (G.)*. Pflanzenfarbstoffe XLV. Zur Konstitution der diglucosidischen Anthocyane. — *ibid.* **15**, 1212.
328. *Karrer (P.) und Notthafft (A.)*. Pflanzenfarbstoffe XLIII. Zur Kenntnis der Carotinoide der Blüten. — *ibid.* **15**, 1195.
329. *Karrer (P.), Schöpp (K.) und Morf (R.)*. Pflanzenfarbstoffe XLII. Zur Kenntnis der isomeren Carotine und ihre Beziehungen zum Wachstumsvitamin A. — *ibid.* **15**, 1158.
330. *Karrer (P.) und Tobler (Ewald)*. Pflanzenfarbstoffe XLIV. Einige Beobachtungen über Umsetzungen des Gossypols. — *ibid.* **15**, 1204.
331. *König (Werner)*. Zur Kenntnis elektrolytisch hergestellter Kieselsäure. Prom.-Arbeit E. T. H. Zürich (Prof. Treadwell).
332. *Kutter (Fritz)*. Das Verhältnis von Extrakt-, Wasser- und Trebermenge im Malz. Vers.-Stat. schweiz. Brauereien, Zürich. — *Z. ges. Brauw.* **55**, 71.
333. *Näegeli (C.) und Lambert (B.)*. Notiz zu den Arbeiten über „dreiatomigen“ Wasserstoff. Old Chemistry Dept. Oxford und Chem. Institut. Univ. Zürich. — *Helv.* **15**, 1137.
334. *Panizzon (Leandro)*. La formazione di joduro di metilene per ossidazione dell'acido jodoacetico e reazioni analoghe. Instit. di chimica inorg. Univ. Basilea. — *Helv.* **15**, 1187.
335. *Pfau (Alexander St.)*. Über ein natürliches Vorkommen von Methyl-n-octyl-keton. Lab. der Firma L. Givaudan & Cie., Genf-Vernier. — *Helv.* **15**, 1267.
336. *Pfau (Alexander St.) und Plutner (Pl.)*. Reduktion der Glycid-ester zu 1,3-Glykolen und deren Überführung in ungesättigte primäre Alkohole. — *ibid.* **15**, 1250.
337. *Pritzker (J.) und Jungkunz (Rob.)*. Über einen neuen Erdnuss-Kaffee-Ersatz. Basel. — *Z. Unters. Lebensmittel* **64**, 389.
338. *Reichstein (T.)*. Die Fichtenspan-Reaktion der Furane. Inst. f. allgem. und analyt. Chemie E. T. H. Zürich. — *Helv.* **15**, 1110.
339. *Reichstein (T.), Grüssner (A.) und Zschokke (H.)*. Aldehydsynthesen in der Furanreihe. III. Zweikernige Furankörper, Difuryl und Difuryl-methan. — *ibid.* **15**, 1066.
340. *Reichstein (T.) und Trivelli (G.)*. Die Eigenschaften des reinen Deca-tetraenols. — *ibid.* **15**, 1074.
341. *Reichstein (Tadeus) und Zschokke (Heinrich)*. Über 2,4-Dimethylfuran-3-aldehyd. — *ibid.* **15**, 1105.
342. *Reichstein (T.) und Zschokke (H.)*. Zur Kenntnis der anomalen Reaktion von Furfuryl-halogeniden mit Kaliumcyanid. — *ibid.* **15**, 1124.
343. *Reichstein (T.), Zschokke (H.), Gehring (R.) und Rona (G.)*. Synthese des 2-Iso-propyl-furans und des 5-Isopropyl-furfurols. — *ibid.* **15**, 1118.
344. *Reichstein (T.), Zschokke (H.) und Syz (W.)*. Synthese der zwei Trimethyl-furane und des Trimethyl-furfurols. — *ibid.* **15**, 1112.
345. *Renz (Carl)*. Über die Einwirkung von Oxyden auf Silbernitrat und Goldchlorid im Licht. Physikal.-chem. Lab. E. T. H. Zürich. — *Helv.* **15**, 1077.

346. *Rosenthaler (L.)*. Brom-acidimetrische Verfahren V. Bern. — Pharm. Acta Helv. **7**, 223.
347. *Rosenthaler (L.)*. Kleine mikrochemische Beiträge VII. Über Kristallfällungen mit Merkuronitrat. Bern. — Mikrochemie **12**, 98.
348. *Rutishauser (Erwin)*. Experimentelle Studien über die bei chronischer Bleivergiftung vorkommenden Knochenveränderungen von der Art der Ostitis fibrosa von Recklinghausen und dabei nachweisbarer Epithelkörpervergrößerung. Pathol. Instit. Genf. — Arch. Gewerbepath. Gewerbehyg. **3**, 300.
349. *Ruzicka (L.)*, *Ankersmit (P. J.)* und *Frank (B.)*. Polyterpene und Polyterpenoide LXXIII. Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an Abietinsäure und Dextropimarsäure. Organ.-chem. Lab. E. T. H. Zürich. — Helv. **15**, 1289.
350. *Ruzicka (L.)*, *Buijs (J. B.)* und *Stoll (M.)*. Zur Kenntnis des Kohlenstoffrings XIX. Über 16-gliedrige m- und p-Benzopolymethylenringe. Organ.-chem. Lab. Univ. Utrecht und Lab. Firma M. Naef & Co., A.-G., Genf. — Helv. **15**, 1220.
351. *Ruzicka (L.)* und *Frank (B.)*. Polyterpene und Polyterpenoide LXXIV. Oxydation der Methylester der Dextropimarsäure und der Dihydro-dextropimarsäure mit Benzopersäure. Organ.-chem. Lab. E. T. H., Zürich. — Helv. **15**, 1294.
352. *Ruzicka (L.)*, *Grauff (G. B. R. de)* und *Müller (H. J.)*. Polyterpene und Polyterpenoide LXXV. Über eine neue Wendung bei der Aufklärung des Kohlenstoffgerüsts der Abietinsäure und der Dextropimarsäure. Organ.-chem. Lab. Univ. Utrecht und E. T. H. Zürich. — Helv. **15**, 1300.
353. *Ruzicka (L.)*, *Silbermann (H.)* und *Pieth (P.)*. Polyterpene und Polyterpenoide LXXII. Oxydationen mit Benzopersäure und Dehydrierung mit Selen in der Amyrinreihe. Organ.-chem. Lab. E. T. H. Zürich. — Helv. **15**, 1285.
354. *Suesser (Max)*. Mineralstoffalkalität und Jodgehalt von Kropfgewebe. Chirurg. Klinik Univ. Bern. — Bioch. Z. **254**, 475.
355. *Schenk (Hans)*. Zur Kenntnis des 2,3-Dioxybenzaldehydes und seiner Derivate. Diss. Bern (Prof. Taubor).
356. *Schenk (Max)*. Methylcellulose. Physikal.-chem. Anst. Univ. Basel. — Helv. **15**, 1088.
357. *Stoll (Arthur)* und *Wiedemann (Erwin)*. Über den Reaktionsverlauf der Phasenprobe und die Konstitution von Chlorophyll a und b. Wissenschaftl. Lab. Chem. Fabrik vorm. Sandoz, Basel. — Naturwiss. **20**, 706, und Helv. **15**, 1128.
358. *Stoll (Arthur)* und *Wiedemann (Erwin)*. Über die Konstitution des Chlorophylls und die Bildung der ihm zu Grunde liegenden Dicarbonsäuren. Wissenschaftl. Lab. Chem. Fabrik vorm. Sandoz, Basel. — Helv. **15**, 1280.
359. *Stoll (Arthur)* und *Wiedemann (Erwin)*. Über die Kernstruktur des Chlorophylls und seine katalytische Hydrierung. Wissenschaftl. Lab. Chem. Fabrik vorm. Sandoz, Basel. — Naturwiss. **20**, 791.
360. *Thut (Paul Hermann)*. Histologische Untersuchungen über die Gewebsaffinitäten von Hornhaut und Linsenkapsel zu eiweisshaltigen Lösungen kolloidaler Silberpräparate. Diss. med. Univ. Zürich (Prof. Vogt).
361. *Treadwell (W. D.)* und *Hartnagel (J.)*. Zur Bestimmung des Phosphors in Aluminium. Lab. f. anorg. Chemie E. T. H. Zürich. — Helv. **15**, 1023.
362. *Treadwell (W. D.)*, *Szabados (G.)* und *Haimann (B.)*. Über die optische Aktivität von Aluminiumbrenzcatechinat. — ibid. **15**, 1049.
363. *Treadwell (W. D.)* und *Terebesi (L.)*. Zur Kenntnis der Chlorierung von Aluminiumoxyd mit Chlor und Kohle. — ibid. **15**, 1053.
364. *Treadwell (W. D.)* und *Zürcher (Th.)*. Über die Hydrate des Magnesiumchlorids und die Darstellung des Anhydrids aus dem Hexahydrat. — ibid. **15**, 1271.
365. *Woker (Gertrud)*. Zur Frage der Resistenzänderungen der Blutkörperchen in Blutagar unter dem Einfluss von Streptokokken, Quecksilber und Wasserstoff-

peroxyd. (Ein Beitrag zur Erklärung der Versuche von I. H. Brown, sowie von Idzerda und van Everdingen.) Instit. f. physikal.-chem. Biologie Univ. Bern. — Bioch. Z. **254**, 410.

Novembre.

366. *Allmen (Samuel v.)*. Recherches sur la cinétique de la réaction de l'iode avec les sels ferreux. Thèse Neuchâtel (Prof. Berthoud).
367. *Arthus (Maurice)*. Précis de chimie physiologique. 11me éd., revue et modernisée en collaboration avec *André Arthus*. Lausanne (Paris, Masson & Cie, 1932).
368. *Baur (Emil) und Wunderly (Karl)*. Die Aminolyse der Asparaginsäure. Zürich. — Naturwiss. **20**, 873.
369. *Benz (Hans)*. Beitrag zur Kenntnis der Anthracyl-anthrachinonyl- und der Di-anthrachinonyl-Ketone. Diss. Freiburg (Prof. de Diesbach).
370. *Berger (E.) und Erlenmeyer (H.)*. Über die spezifische Bindung von Präzipitinen gegen chemospezifische Antigene in vivo durch Einverleibung von einfach konstituierten Substanzen. Hygien. Institut. und Anst. f. anorg. Chemie Univ. Basel. — Bioch. Z. **255**, 434.
371. *Berger (E.) und Scholer (H.)*. Zur Spezifität der Antikörper gegen Substanzen aus der Klasse der Lipide. Untersuchungen verschiedener Sterine. Hygien. Institut. Basel. — Z. Immunitätsforsch. **76**, 16.
372. *Bernhard (Karl)*. Recherches sur la graine de croton (Croton Tiglium L.). Thèse Genève (Prof. Cherbuliez).
373. *Blom (A. V.)*. Festigkeitseigenschaften und Aufbau von Nitrozellulosefilmen. Materialprüfungsanstalt E. T. H. Zürich. — Koll. Z. **61**, 234.
374. *Borges de Almeida (Antenor)*. Über die Synthese eines Bicyclo-octan-dions. Prom.-Arbeit E. T. H. Zürich (Prof. Ruzicka).
375. *Brodmann (L.)*. Über Kondensationsprodukte von Oxymethylen-bernsteinsäurediäthylester mit Harnstoff, sowie Versuche zur Synthese mit Phenyl-hydroxylamin (Synthese von Homologen der Uracilcarbonsäure). Diss. Basel (Prof. Rupe).
376. *Eder (R.) und Stucki (W.)*. Über eine neue Methode zur Bestimmung des Morphins im Opium (Ausschüttelungsmethode). Pharm. Institut. E. T. H. Zürich. — Pharm. Acta Helv. **7**, 259.
377. *Erlenmeyer (H.) und Berger (E.)*. Beziehungen zwischen der Struktur der Antigene und der Spezifität der Antikörper. Anst. f. anorg. Chemie und Hygien. Institut. Univ. Basel. — Bioch. Z. **255**, 429.
378. *Fehlmann (H.)*. Die schweizerische Eisenerzeugung, ihre Geschichte und wirtschaftliche Bedeutung. Mit einem Beitrag von Prof. Dr. R. Durrer. Bern (Verl. H. Huber, 1932).
379. *Fierz (Hans E.)*. Bestrebungen und Erfolge der amerikanischen chemischen Industrie im letzten Jahrhundert. — *Guyer (A.)*. Ausschnitte aus neuen Gebieten der chemischen Technik. (Zwei Vorträge, gehalten an der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich, 1931.) Zürich (Gebr. Leemann & Co., 1932).
380. *Karrer (P.)*. Über Vitamine. — Vierteljahrsschr. naturf. Ges. Zürich **77**, 83.
381. *Karrer (Paul)*. Anthocyane (S. A. aus Handbuch der Pflanzenanalyse... Bd. 3). Zürich (Wien, J. Springer, 1932).
382. *Klingenfuss (Max) und Reinert (Marc)*. Die quantitative Bestimmung von Dialkylbarbitursäuren im Harn. Wissensch. Lab. Fabr. Hoffmann-La Roche & Co., Basel. — Arch. exptl. Path. Pharmacol. **165**, 416.
383. *Mongan (Ch.)*. Elektronenbeugung an amorphem Kohlenstoff. Physikal. Institut. E. T. H. Zürich. — Helv. phys. Acta **5**, 341.
384. *Peierls (R.)*. Elektronentheorie der Metalle. Zürich. — Ergebnisse exakt. Naturwiss. **11**, 264.

385. *Rupe (Hans)*. Adolf von Baeyer als Lehrer und Forscher. Erinnerungen aus seinem Privatlaboratorium (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge... N. F. Heft 15). Basel (Stuttgart, F. Enke, 1932).
386. *Ruzicka (L.)*. Recherches récentes sur les principes odorants naturels. Zurich. — Chim. et Ind. **27**, N° spéc. 3 bis, 145.
387. *Sänger (R.)*, *Steiger (O.)* und *Gächter (K.)*. Temperatureffekt der Molekularpolarisation einiger Gase und Dämpfe. Instit. of Technology Pasadena (California) und Physikal. Institut. E. T. H. Zürich. — Helv. phys. Acta **5**, 200.
388. *Senarclens (Gérard de)*. Optische Untersuchungen zur Aufklärung der Polymerisation von Resolen. Diss. Basel (Prof. Schmid).
389. *Stucki (Willi)*. Über eine neue Methode zur Bestimmung des Morphins im Opium. Prom.-Arbeit E. T. H. Zürich (Prof. Eder).
390. *Willi (Ernst)*. Über die Synthese von langen aliphatischen Säuren mit Seitenketten. Diss. Basel (Prof. Rupe).

Le rédacteur de la liste bibliographique prie ses collègues, et tout particulièrement MM. les Professeurs directeurs de laboratoires, de bien vouloir lui faciliter sa tâche en lui faisant parvenir régulièrement et le plus rapidement possible un exemplaire de chacune des thèses de leurs élèves, avec l'indication de la date exacte (ou tout au moins du mois) de la parution.

MM. les auteurs dont les travaux auraient échappé à l'attention du rédacteur voudront bien lui donner connaissance de ce fait. Une liste complémentaire contenant ces travaux omis sera publiée à la fin de chaque année.

Alfred Georg, jun., Dr. ès sc., Avenue Dumas 18, Genève.

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).

Hommage à *Henri Moissan*, 4 octobre 1931. Chimie et Industrie, Paris 1932. 93 pages.

Annales scientifiques de l'Université de Jassy, janvier 1933, Tome XVII. 568 pages.

Norges Tekniske Høiskole 1931—32. Trondheim 1932.

385. *Rupe (Hans)*. Adolf von Baeyer als Lehrer und Forscher. Erinnerungen aus seinem Privatlaboratorium (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge... N. F. Heft 15). Basel (Stuttgart, F. Enke, 1932).
386. *Ruzicka (L.)*. Recherches récentes sur les principes odorants naturels. Zurich. — Chim. et Ind. **27**, N° spéc. 3 bis, 145.
387. *Sänger (R.)*, *Steiger (O.)* und *Gächter (K.)*. Temperatureffekt der Molekularpolarisation einiger Gase und Dämpfe. Instit. of Technology Pasadena (California) und Physikal. Institut. E. T. H. Zürich. — Helv. phys. Acta **5**, 200.
388. *Senarclens (Gérard de)*. Optische Untersuchungen zur Aufklärung der Polymerisation von Resolen. Diss. Basel (Prof. Schmid).
389. *Stucki (Willi)*. Über eine neue Methode zur Bestimmung des Morphins im Opium. Prom.-Arbeit E. T. H. Zürich (Prof. Eder).
390. *Willi (Ernst)*. Über die Synthese von langen aliphatischen Säuren mit Seitenketten. Diss. Basel (Prof. Rupe).

Le rédacteur de la liste bibliographique prie ses collègues, et tout particulièrement MM. les Professeurs directeurs de laboratoires, de bien vouloir lui faciliter sa tâche en lui faisant parvenir régulièrement et le plus rapidement possible un exemplaire de chacune des thèses de leurs élèves, avec l'indication de la date exacte (ou tout au moins du mois) de la parution.

MM. les auteurs dont les travaux auraient échappé à l'attention du rédacteur voudront bien lui donner connaissance de ce fait. Une liste complémentaire contenant ces travaux omis sera publiée à la fin de chaque année.

Alfred Georg, jun., Dr. ès sc., Avenue Dumas 18, Genève.

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).

Hommage à *Henri Moissan*, 4 octobre 1931. Chimie et Industrie, Paris 1932. 93 pages.

Annales scientifiques de l'Université de Jassy, janvier 1933, Tome XVII. 568 pages.

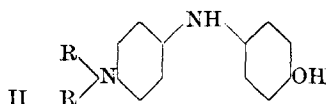
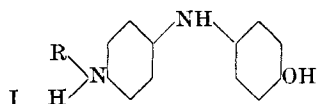
Norges Tekniske Høiskole 1931—32. Trondheim 1932.

Zur Kenntnis der blauen Schwefelfarbstoffe

von E. Keller und H. E. Fierz-David.

(21. IV. 33.)

Vor einiger Zeit konnte *Bernasconi* in dieser Zeitschrift¹⁾ für zwei blaue Schwefelfarbstoffe, das Hydronblau der *I. G. Farbenindustrie A.-G.* und den Pyrogenindigo der *Gesellschaft für chemische Industrie in Basel*, Konstitutionsformeln mitteilen, die mit einigen unwesentlichen Einschränkungen betreffend Stellung und Art der sulfidischen Bindungen als experimentell hinreichend gestützt angesehen werden dürfen. Diese beiden Farbstoffe zeigen wie die zu ihrer Herstellung als Ausgangsmaterialien verwendeten substituierten Indophenole denselben Grundtypus und unterscheiden sich auch wie letztere nur durch die Substituenten der endständigen Aminogruppe, oder eventuell noch durch die von den Schwefelungsbedingungen abhängende Zahl der Schwefelatome. Von diesem Grundtypus (I) bzw. (II) leiten sich sehr viele und unseres Wissens gerade fast alle in der Technik noch hergestellten blauen Schwefelfarbstoffe ab, also offenbar diejenigen Produkte, die sich durch wertvolle färberische Eigenschaften auszeichnen, und zwar wohl deswegen, weil sie verhältnismässig einheitliche Körper darstellen.

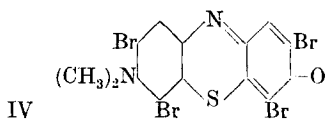
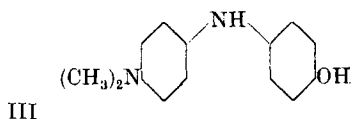


R kann eine Aryl-, Alkyl- oder Aralkyl-Gruppe, bzw. beim Hydronblau eine mit dem Benzolring zum Carbazol geschlossene Phenylgruppe sein.

Die Vermutung, dass bei den aus den Indophenolen des obigen Typus hergestellten blauen Schwefelfarbstoffen chemische Individuen von demselben Grundtypus, d. h. eine bestimmte chemische Körperklasse, vorliege, war deshalb naheliegend. Es wurde nun, nachdem *Bernasconi* zwei blaue Schwefelfarbstoffe, deren endständige Aminogruppe durch eine Phenylgruppe bzw. den Carbazolring geschützt war, untersucht hatte, noch ein weiterer blauer Schwefelfarbstoff untersucht, dessen endständige Aminogruppe aber durch zwei Methylgruppen geschützt war. Dieser aus p-Dimethylamino-p'-oxy-diphenylamin (III) hergestellte Schwefelfarbstoff entspricht dem von *Gnehm* in diesem Laboratorium schon vor mehr als zwanzig Jahren unter-

¹⁾ Helv. 15, 287 (1932).

suchten Immedialreinblau¹⁾. *Gnehm* konnte durch Abbau des Immedialreinblaus zum Tetrabrom-methylviolett (IV) zum erstenmal das Vorhandensein eines Thiazinringes als Farbträger eines blauen Schwefelfarbstoffs mit ziemlicher Sicherheit nachweisen.



Diese Untersuchungen *Gnehm's* wurden später durch verschiedene synthetische Untersuchungen von *Bernthsen*, *Binz* und andern Autoren bestätigt. Ohne aber auf diese Untersuchungen, die in der oben erwähnten Arbeit von *Bernasconi*²⁾ und auch in der diesen Mitteilungen zugrunde liegenden Originalarbeit³⁾ Berücksichtigung fanden, weiter einzutreten, seien in Kürze unsere Untersuchungen am Immedialreinblau mitgeteilt⁴⁾.

Reinigung.

Die Reinigung des technischen Farbstoffs wurde, wie schon von *Bernasconi* beschrieben, durch oft wiederholtes Verrühren mit heissem Wasser, verdünnter Kalilauge, verdünnter Salzsäure und schliesslich durch Extraktion mit Alkohol und Äther im Extraktionsapparat von *Noll* vorgenommen. Nicht unerhebliche Schwierigkeiten entstanden beim Waschen mit verdünnter Lauge dadurch, dass besonders ein zweites, uns von der *I. G.* zur Verfügung gestelltes Farbstoffmuster immer wieder kolloide Lösungen bildete, wodurch die Filtration sehr verzögert wurde. Ein Versuch, die Filtration dadurch zu umgehen, dass der in Lauge suspendierte Farbstoff in der Wärme dialysiert wurde, erwies sich zwar als prinzipiell durchführbar, da die den Farbstoff verunreinigenden roten bis rotvioletten Produkte im Gegensatz zum Farbstoff selbst echte Lösungen bilden, scheiterte aber praktisch daran, dass uns keine Membran, die diese starke Beanspruchung längere Zeit aushielt, zur Verfügung stand.

¹⁾ Die *I. G. Farbenindustrie A.-G.* teilte uns auf unsere Bitte um Überlassung eines Immedialreinblaumusters mit, dass dieses schon seit längerer Zeit nicht mehr hergestellt werde, dass dagegen aus demselben Indophenol, dem erwähnten p-Dimethyl-amino-p'-oxydiphenylamin, ein Schwefelfarbstoff hergestellt werde, der sich wahrscheinlich durch höhere Schwefelungsstufe und geringere Einheitlichkeit vom Immedialreinblau unterscheide. Die *I. G. Farbenindustrie A.-G.* stellte uns dann zwei Muster des erwähnten Produktes, das im folgenden als Immedialreinblau bezeichnet wird, da es sich von dem frühern Handelsprodukt zweifellos nur unwesentlich unterscheidet, in liebenswürdiger Weise zur Verfügung.

²⁾ Helv. 15, 287 (1932).

³⁾ *Ernst Keller*, Diss. Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich, 1933, „Zur Kenntnis der blauen und grünen Schwefelfarbstoffe“.

⁴⁾ Zur genauern Orientierung sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Die Analyse eines gereinigten Präparates gab für C, H, N und S Werte, die befriedigend auf die Formel $C_{28}H_{20}O_5N_4S_5$ stimmten. In verschiedenen Analysenpräparaten wurde die Schwefelbestimmung nach einigen Monaten wiederholt. Obwohl die betreffenden Präparate immer im Exsikkator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt worden waren, wurden hierbei durchwegs niedrigere Schwefelwerte als ursprünglich gefunden, was durch die bekannte unangenehme Eigenschaft der Schwefelfarbstoffe, bei längerem Lagern einen Teil des Schwefels in Form von Schwefelsäure abzuspalten, erklärt wird¹⁾. In den von der alkalischen Reinigung erhaltenen Filtraten wurde, nachdem zuerst durch Waschen mit Wasser Polysulfid, Thiosulfat usw., die noch in geringen Mengen von der Schwefelschmelze her im technischen Farbstoff vorhanden waren, entfernt worden waren, immer Sulfit, wenn auch schliesslich nur noch in Spuren, nachgewiesen. Diese Tatsache scheint deshalb erwähnenswert, weil nach Untersuchungen von *Fromm*, *Wittmann*, *Brück* und andern Autoren²⁾ aromatische Sulfinat in alkalischer Lösung im allgemeinen rasch in Sulfit und den schwefelfreien aromatischen Körper zerfallen. Nach Untersuchungen von *Schiller* und *Otto*³⁾ zerfallen aber aromatische Disulfide in verhältnismässig starken alkalischen Lösungen in Sulfinat und Merkaptide bzw. Disulfoxyde, nach *Gutmann*⁴⁾ in Sulfinat und die hypothetische Säure R-S-O-H, die sich aber leicht zu Sulfinat oxydiert. Da derselbe Vorgang beim Behandeln des Immedialreinblaus mit verdünnten Alkalien offenbar sehr langsam vor sich geht, lässt die Abspaltung von Sulfit auf das Vorhandensein einer Disulfid-, bzw. einer wahrscheinlich erst sekundär bei der Aufarbeitung oder erst bei der Reinigung entstandenen Disulfoxyd-Gruppe schliessen.

Abbau.

Durch oxydierend bromierenden Abbau des Immedialreinblaus konnte der Nachweis von Thiazinringen erbracht werden. Die ersten Versuche, die Aufspaltung genau nach den Vorschriften von *Gnehm*⁵⁾ mit Bromat und Bromwasserstoffsäure im Bombenrohr vorzunehmen, endigten zwar, trotz peinlicher Einhaltung aller Vorsichtsmassregeln, immer mit heftigen Explosionen. Einige Versuche zeigten aber, dass es zur Aufspaltung des Immedialreinblaus der von *Gnehm* angewandten energischen Bedingungen durchaus nicht bedarf. Durch Erhitzen des in einer Kaliumbromatlösung suspendierten Immedialreinblaus mit Brom unter Rückfluss wurde ein

¹⁾ *Zänker*, *Färber-Zt.* **1913**, 260, 280, 479; **1914**, 343, 361; **1915**, 337; **1916**, 131, 273; **1918**, 26.

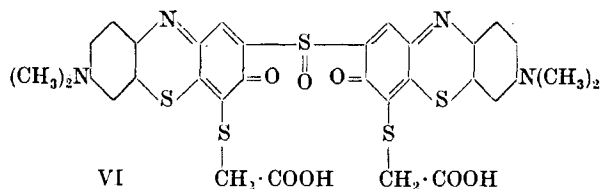
²⁾ *B.* **41**, 2266 (1908); *A.* **437**, 109 (1924).

³⁾ *B.* **9**, 1637 (1876).

⁴⁾ *B.* **47**, 635 (1914).

⁵⁾ *Gnehm* und *Kaufler*, *B.* **37**, 2617 (1904).

zwar nicht Disulfide, sondern Disulfoxyde vor, trotzdem gelang es, das Immedialreinblau bei längerer Einwirkung einer alkalischen Traubenzuckerlösung, wenn auch in sehr geringer Ausbeute, zum Mercaptan zu reduzieren und dieses zur Thioglykolsäure zu kondensieren. Da die Thioglykolsäure äusserst leicht oxydiert wird, musste sie im Stickstoffstrom filtriert und auch in Stickstoffatmosphäre über Phosphorpentoxyd getrocknet werden. Nachdem zuerst trotzdem keine befriedigenden Analysenresultate erhalten worden waren, wurde schliesslich auch darauf verzichtet, das die Säure verunreinigende Kaliumchlorid durch längeres Waschen vollständig zu entfernen. Es wurde dann so verfahren, dass bei der Analyse der Rückstand, der ausschliesslich aus Kaliumchlorid bestand, von der Einwage abgezogen wurde. Die auf die korrigierte Einwage berechneten Resultate stimmten nun gut auf die Formel $C_{32}H_{26}O_7N_4S_5$. Der Thioglykolsäure kommt folgende Konstitution (VI) zu:



Trotzdem bei dem aus dem p-Dimethylamino-p'-oxydiphenylamin (III) hergestellten Immedialreinblau, im Gegensatz zu dem aus p-Phenylamino-p'-oxydiphenylamin hergestellten Pyrogenindigo z. B. die Möglichkeit der Bildung von mehr als zwei Thiazinringen zum voraus ausgeschlossen scheinen musste, wurde noch versucht, durch Titration mit Titanochlorid einen weitem Beweis für zwei chinoide Systeme pro Mol zu erbringen. Wenn es auch nicht gelang, den Farbstoff zu einem in saurer Flüssigkeit löslichen Produkt zu sulfurieren, so scheinen die Resultate, die durch Titration des in äusserst feiner Verteilung aus dem Sulfurationsgemisch ausgefallenen Immedialreinblaus erhalten wurden, eindeutig auf zwei Chinone pro Mol (M.-G. 652,54) hinzuweisen¹⁾. Da aber der zur Titration verwendete Farbstoff nicht in Lösung war, kann diesen Resultaten keine strenge Beweiskraft zukommen, weshalb auf ihre Wiedergabe an dieser Stelle verzichtet wird.

Zusammenfassung.

Die auf Grund der hier mitgeteilten Untersuchungen für das Immedialreinblau vorgeschlagene Konstitutionsformel (V) ist geeignet, die typischen Eigenschaften des Farbstoffs zu erklären. Die Löslichkeit in Natriumsulfid beruht auf der Reduktion des Chinons zum Leukokörper und der Aufspaltung des Disulfoxyds. Die Abspal-

¹⁾ Die Resultate waren ca. 10—20% tiefer als berechnet.

tung von Schwefelsäure wird durch Oxydation der Disulfoxydgruppe erklärt, schliesslich kann die Neigung zur Bildung kolloidaler Lösungen in der Annahme von langen Molekelketten eine Erklärung finden. In Übereinstimmung mit den Untersuchungen *Bernasconi's* zeigt das Immedialreinblau denselben Aufbau wie das Hydronblau und der Pyrogenindigo; die eingangs ausgesprochene Ansicht, dass den aus den Indophenolen vom gleichen Grundtypus (I bzw. II) hergestellten blauen Schwefelfarbstoffe analoge Konstitution zukommt, dass sie also derselben chemischen Körperklasse angehören, wird dadurch gestützt.

Zum Schluss sei noch darauf hingewiesen, dass es für die Bildung einheitlicher blauer Schwefelfarbstoffe offenbar wichtig ist, dass die endständige Aminogruppe der als Ausgangsmaterialien Verwendung findenden Indophenole durch irgendeinen aromatischen oder aliphatischen Rest geschützt wird, jedenfalls findet sich diese Bedingung bei den bisher untersuchten blauen Schwefelfarbstoffen durchwegs erfüllt. Eine Erklärung dafür glauben wir, wie in einer spätern Mitteilung über einen grünen Schwefelfarbstoff eingehender erörtert wird¹⁾, dadurch geben zu können, dass eine freie Aminogruppe die Möglichkeit zur Kondensation mehrerer Thiazinringe zu grössern Ringsystemen bietet, und dass dann durch die Häufung stark farbiger Gruppen schwarze oder wenigstens schwärzliche Farbstoffe erhalten werden. Die Tatsache, dass z. B. durch Erhitzen von p-Dioxydiphenylamin mit Schwefel immer ein blauer Farbstoff²⁾, dagegen durch Erhitzen von p-Amino-p'-oxydiphenylamin mit Schwefel zuerst ein blauer³⁾, dann aber bei höherer Temperatur ein schwarzer Schwefelfarbstoff⁴⁾ entsteht, lässt diese Erklärung jedenfalls wahrscheinlich erscheinen.

Experimenteller Teil.

Die Reinigung des Immedialreinblaus für die Analyse ist im allgemeinen Teil skizziert⁵⁾.

Analyse⁶⁾:

5,111 mg Subst. gaben 9,72 mg CO₂ und 1,21 mg H₂O

3,708 mg Subst. gaben 0,314 cm³ N₂ (24°, 728 mm)

5,035 mg Subst. gaben 8,651 mg BaSO₄

Kein Rückstand!

C ₂₈ H ₂₀ O ₅ N ₄ S ₅	Ber. C 51,49	H 3,09	N 8,59	S 24,57%
	Gef. „ 51,86	„ 2,65	„ 9,32	„ 23,60%

¹⁾ Vgl. auch Diss. *E. Keller*, E. T. H. 1933, S. 22.

²⁾ D.R.P. 149 637; Frdl. 7, 509.

³⁾ D.R.P. 116 337; Frdl. 6, 628.

⁴⁾ F.P. 231 188.

⁵⁾ Details in Diss. *E. Keller*, E.T.H. 1933, S. 55.

⁶⁾ Herr Dr. *M. Furter*, der fast alle Analysen ausführte, wofür ihm auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei, gibt als Fehlergrenze für die Schwefelbestimmung dieser hygroskopischen und schwer verbrennbaren Substanzen 0,6—0,7% an. Die Resultate müssen deshalb als durchaus befriedigend angesehen werden.

Abbau.

In einem Rundkolben mit eingeschliffenem Kühler oder in einem Dreihalskolben mit Kühler, Tropftrichter und Rührer wurden 5 g fein gepulvertes Immedialreinblau in einer 15-proz. Kaliumbromatlösung suspendiert. Es wurden nun unter Kühlung 25 cm³ einer 20-proz. Bromwasserstoffsäure zugegeben, wobei unter starker Erwärmung zuerst Brom frei wurde. Hierauf wurde unter Rückfluss noch 8 Stunden erhitzt und nach dem Erkalten die in harzigen Klumpen zusammengeballte Substanz unter Rühren mehrmals mit heissem Wasser gewaschen, bis kein Bromgeruch mehr wahrgenommen wurde und die Klumpen wieder in feine Teilchen zerfallen waren. Dann wurde getrocknet und dreimal aus reinem Alkohol umkrystallisiert, wobei schwerer lösliche Nebenfraktionen, die vielleicht andere Bromierungsstufen darstellten, abgetrennt wurden. Die Hauptfraktion wurde spektroskopisch untersucht und mit dem von *Gnehm* synthetisch hergestellten Tetrabrom-methylenviolett verglichen.

Lösungsmittel	Abbauprodukt des Immedialreinblaus		Tetrabrom-methylenviolett von <i>Gnehm</i>	
	Farbe	Absorptionsbanden	Farbe	Absorptionsbanden
Nitrobenzol . .	rot	591 undeutl. 552 breit	rot	585 545 Band
Eisessig	rot (rotviolett)	551 595	rot	551 596
Amylalkohol . .	rot	618 stark 600 schmal 560 breit	rot	600 557
Amylalkohol + alkohol. KOH .	blau (blauviolett) starke rote Fluoreszenz		blauviolett rote Fluoreszenz	

Das Produkt scheint in mikroskopisch kleinen, tief blauvioletten Rhomboedern zu krystallisieren, eine deutliche Krystallform konnte aber auch bei Betrachtung im Ultropak nicht erkannt werden.

Darstellung der Thioglykolsäure.

0,4 g gereinigter Farbstoff wurden aus konz. Schwefelsäure umgefällt, die feine Suspension neutralisiert und im indifferenten Gasstrom (N₂ oder CO₂) mit 1,2 g Traubenzucker (chem. rein) und 0,8 g Kaliumhydroxyd verküpt. Nachdem eine gelbe Küpe entstanden war, wurde noch 30 Minuten beim Sieden erhalten, dann eine

neutrale Lösung von 1,5 g reiner Monochloressigsäure zugegeben und 4 Stunden am Wasserbad kondensiert. Dann wurde durch Umgießen der heissen Lösung an der Luft der Farbstoff wieder oxydiert und die in Lösung bleibende Thioglykolsäure nach dem Erkalten vom ausgefallenen Farbstoff abfiltriert. Durch Ansäuren mit verdünnter Salzsäure wurde die Thioglykolsäure in Stickstoffatmosphäre aus der Lösung (ca. 200 cm³) ausgefällt, 1 bis 2 Tage absitzen gelassen und im Stickstoffstrom filtriert¹⁾. Die Thioglykolsäure wurde dann mit kalter Lauge vom Filter gelöst, filtriert, um eventuell vorhandene mechanische Verunreinigungen zu entfernen und wieder im Stickstoff ausgefällt und filtriert. Dies wurde nochmals wiederholt; zum Schluss wurde mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen und in Stickstoffatmosphäre getrocknet.

3,675 mg Subst. gaben 6,995 mg CO₂ und 1,01 mg H₂O

4,598 mg Subst. gaben 7,141 mg BaSO₄

Die angegebenen Einwägen sind bereits korrigiert. Bei der C, H-Bestimmung wurde ein Rückstand von 0,434 mg KCl erhalten.

C ₃₂ H ₂₆ O ₇ N ₄ S ₅	Ber. C 51,99	H 3,55	S 21,70%
	Gef. „ 51,91	„ 3,07	„ 21,33%

Zürich, Organisch-chemisch-technisches Laboratorium der Eidg.
Techn. Hochschule, 26. März 1933.

Oxydation photochimique de l'alcool éthylique en présence de la benzophénone

par A. Berthoud.

(24. IV. 33.)

Ciamician et *Silber* ont observé que si on expose à la lumière une solution alcoolique de benzophénone, l'alcool est oxydé en aldéhyde, tandis que la benzophénone est réduite et donne la benzopinacone, selon l'équation:



Les expériences de *Böeseken* et de ses collaborateurs, *Cohen* et *Langedigh*²⁾, ont montré qu'en présence de l'oxygène libre, l'oxydation de l'alcool n'est plus accompagnée d'une réduction de la benzophénone qui agit simplement comme sensibilisateur. D'après ces expérimentateurs, la vitesse d'oxydation de l'alcool par l'oxygène libre est proportionnelle à la concentration de l'alcool, indépendante

¹⁾ Eine Beschreibung der Apparatur findet sich in der Originalarbeit.

²⁾ Proc. Kon. Akad. Wet. Amsterdam, **16**, 91, 962 (1914); **17**, 849 (1915); **18**, 1640 (1916); **20**, 425 (1917); **30**, 189 (1927); R., **40**, 433 (1931).

neutrale Lösung von 1,5 g reiner Monochloressigsäure zugegeben und 4 Stunden am Wasserbad kondensiert. Dann wurde durch Umgießen der heissen Lösung an der Luft der Farbstoff wieder oxydiert und die in Lösung bleibende Thioglykolsäure nach dem Erkalten vom ausgefallenen Farbstoff abfiltriert. Durch Ansäuren mit verdünnter Salzsäure wurde die Thioglykolsäure in Stickstoffatmosphäre aus der Lösung (ca. 200 cm³) ausgefällt, 1 bis 2 Tage absitzen gelassen und im Stickstoffstrom filtriert¹⁾. Die Thioglykolsäure wurde dann mit kalter Lauge vom Filter gelöst, filtriert, um eventuell vorhandene mechanische Verunreinigungen zu entfernen und wieder im Stickstoff ausgefällt und filtriert. Dies wurde nochmals wiederholt; zum Schluss wurde mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen und in Stickstoffatmosphäre getrocknet.

3,675 mg Subst. gaben 6,995 mg CO₂ und 1,01 mg H₂O

4,598 mg Subst. gaben 7,141 mg BaSO₄

Die angegebenen Einwägen sind bereits korrigiert. Bei der C, H-Bestimmung wurde ein Rückstand von 0,434 mg KCl erhalten.

C ₃₂ H ₂₆ O ₇ N ₄ S ₅	Ber. C 51,99	H 3,55	S 21,70%
	Gef. „ 51,91	„ 3,07	„ 21,33%

Zürich, Organisch-chemisch-technisches Laboratorium der Eidg.
Techn. Hochschule, 26. März 1933.

Oxydation photochimique de l'alcool éthylique en présence de la benzophénone

par A. Berthoud.

(24. IV. 33.)

Ciamician et *Silber* ont observé que si on expose à la lumière une solution alcoolique de benzophénone, l'alcool est oxydé en aldéhyde, tandis que la benzophénone est réduite et donne la benzopinacone, selon l'équation:



Les expériences de *Böeseken* et de ses collaborateurs, *Cohen* et *Langedigh*²⁾, ont montré qu'en présence de l'oxygène libre, l'oxydation de l'alcool n'est plus accompagnée d'une réduction de la benzophénone qui agit simplement comme sensibilisateur. D'après ces expérimentateurs, la vitesse d'oxydation de l'alcool par l'oxygène libre est proportionnelle à la concentration de l'alcool, indépendante

¹⁾ Eine Beschreibung der Apparatur findet sich in der Originalarbeit.

²⁾ Proc. Kon. Akad. Wet. Amsterdam, **16**, 91, 962 (1914); **17**, 849 (1915); **18**, 1640 (1916); **20**, 425 (1917); **30**, 189 (1927); R., **40**, 433 (1931).

de celle de la benzophénone, quand l'absorption de la lumière active est totale et, ce qui est inattendu et constituerait un cas unique¹⁾, proportionnelle au carré de l'intensité lumineuse.

Cette influence de l'intensité lumineuse a donné lieu à des divergences d'interprétation²⁾ qu'il est inutile d'exposer ici étant donnés les résultats qui seront donnés plus loin. Je m'étais tout d'abord proposé de faire quelques expériences en vue de choisir entre les interprétations opposées, mais, en examinant de plus près les résultats obtenus dans le laboratoire de *Böeseken*, il m'a paru que les mesures relatives à l'influence de l'intensité lumineuse n'étaient pas suffisamment probantes. Tout d'abord, dans ces expériences, l'intensité lumineuse n'a varié que dans le rapport de 1 à 0,8. D'autre part, l'interposition d'une solution d'iode de concentration connue n'est peut-être pas une méthode très exacte pour faire varier l'intensité lumineuse dans un rapport déterminé. Il m'a donc paru nécessaire de reprendre toute l'étude de la réaction.

Les expériences ont été faites avec de l'alcool absolu obtenu en traitant de l'alcool *Kahlbaum* par la chaux. La benzophénone utilisée a été recristallisée dans l'éther de pétrole, puis dans l'alcool.

Le dispositif employé était semblable à celui qui a été utilisé dans le laboratoire de *Böeseken*. La solution à étudier était placée dans un flacon en verre uviol, à faces à peu près parallèles et d'une épaisseur de 3,5 cm. environ. Ce flacon était plongé dans un thermostat muni d'une fenêtre en verre uviol. Le flacon était relié, par un tube capillaire, à un tube gradué contenant de l'oxygène (ou de l'air). Il était aussi muni d'un dispositif permettant de produire une circulation du gaz, en fines bulles, à travers le liquide. Pour suivre la marche de la réaction, il suffisait de lire, à intervalles de temps déterminés, le volume de l'oxygène dans le tube gradué.

Toutes nos expériences ont été faites avec une lampe à mercure. Une lampe *Philips* de 500 watts, placée à 20 cm. de la solution, ne donne qu'une réaction très lente.

La vitesse de la réaction n'est pas constante dès le début de l'illumination, mais va tout d'abord en croissant comme le montrent les chiffres suivants obtenus avec une solution de benzophénone 3,5 %, à la température de 25°.

temps	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45 min.
-Δv		1,10	1,55	2,50	2,75	3,50	4,10	4,45	4,55	4,50 cm ³

On voit que la vitesse n'est devenue constante qu'après 30 minutes environ. Une période d'induction semblable a été observée

¹⁾ Je fais abstraction de certaines affirmations selon lesquelles les vitesses d'autres photoréactions seraient proportionnelles au carré de l'intensité lumineuse, mais qui ne sont pas fondées sur des données expérimentales sérieuses.

²⁾ Rapports et discussions sur des questions d'actualité; 3me Conseil de chimie, 1928, 163 et 176.

dans toutes nos expériences. Sa durée était ordinairement voisine d'une demi-heure; elle a cependant été parfois plus longue et a même atteint une heure. Nous n'avons pas constaté que sa durée dépende de l'intensité lumineuse, de la température ou de la concentration de la benzophénone. Lorsqu'un régime régulier est atteint, on n'observe aucun phénomène d'induction quand on fait varier l'intensité lumineuse ou qu'on ajoute une nouvelle quantité de benzophénone à la solution. Dans ce dernier cas, la vitesse ne change pas et, dans le premier, elle prend immédiatement une nouvelle valeur qui reste ensuite pratiquement constante.

Un effet postphotochimique très net a été plus d'une fois observé. C'est ainsi que, dans une expérience, le volume d'oxygène absorbé en cinq minutes qui était de $1,0 \text{ cm}^3$ sous l'action de la lumière, est tombé à $0,6 \text{ cm}^3$ dans les cinq minutes qui ont suivi l'extinction de la lampe et à $0,1 \text{ cm}^3$ dans les cinq minutes suivantes. Dans d'autres cas, l'effet postphotochimique a été beaucoup plus faible et presque inappréciable.

Si, après une interruption de la lumière, on la fait agir de nouveau, la vitesse de la réaction ne redevient constante qu'après un certain temps. Il suffit d'une interruption d'une dizaine de minutes pour qu'il y ait ensuite une période d'induction à peu près de même durée qu'avec une solution qui est pour la première fois soumise à l'action de la lumière.

Tous ces faits montrent la complexité de la réaction. On remarquera, en particulier, qu'ils ne peuvent s'expliquer simplement par la formation d'un catalyseur ou la destruction d'un catalyseur négatif, pendant la période d'induction.

L'étude de la réaction est rendue délicate par le fait que la vitesse pratiquement constante qu'on observe quand la période d'induction est terminée n'est pas toujours la même si on répète plusieurs fois la même expérience. Ainsi, par exemple, une solution de benzophénone 2,5% absorbait par minute $0,11 \text{ cm}^3$ d'oxygène, tandis qu'une autre solution préparée exactement de la même manière (avec de l'alcool et de la benzophénone pris pour chaque solution dans les mêmes flacons), absorbait, dans les mêmes conditions, $0,16 \text{ cm}^3$ par minute. En outre, il est arrivé plus d'une fois qu'après un arrêt de la réaction, sa vitesse, lorsqu'on faisait agir de nouveau la lumière, ne reprenait pas la valeur qu'elle avait avant l'interruption. C'est ainsi que, dans une expérience faite avec une solution de benzophénone 0,75%, la quantité d'oxygène absorbée en 5 minutes a été le premier jour de $2,75 \text{ cm}^3$ et le lendemain de $2,1 \text{ cm}^3$ seulement. Dans un cas où la solution a été abandonnée dans le thermostat pendant deux jours dans l'obscurité, la quantité d'oxygène absorbée par minute est tombée de $0,42$ à $0,16 \text{ cm}^3$.

En raison de ces variations inexplicables, il est nécessaire de prendre des précautions pour éviter les erreurs qu'elles pourraient provoquer. Après avoir fait varier un facteur de la réaction (intensité lumineuse, température, concentration de l'oxygène), pour en déterminer l'influence, il faut vérifier chaque fois si, en rétablissant les conditions primitives, on retrouve la vitesse initiale. En fait, cette condition s'est trouvée approximativement remplie dans presque toutes nos expériences et il a été fait abstraction des quelques séries de mesures où elle ne l'était pas. Nous avons pu ainsi déterminer de manière sûre l'influence, sur la vitesse de la réaction, de l'intensité lumineuse, de la température et de la concentration de l'oxygène. Il est à remarquer que si des expériences effectuées dans des conditions en apparence identiques ont donné souvent des vitesses différentes, nos mesures ont conduit toujours à des résultats concordants quant à l'influence des facteurs étudiés sur la vitesse de la réaction.

Pour des raisons faciles à comprendre, les précautions indiquées plus haut n'ont pu être appliquées dans les mesures relatives à l'influence de la concentration de la benzophénone.

Dans les tableaux qui suivent et dans lesquels sont groupés une partie des résultats obtenus, il a été fait abstraction des périodes d'induction; les vitesses ne sont données qu'à partir du moment où elles sont devenues pratiquement constantes. Comme expression de la vitesse, on a choisi le volume d'oxygène absorbé pendant une minute. Pendant la durée de chacune des mesures, la diminution du volume de l'oxygène a été déterminée plusieurs fois, en général à des intervalles de cinq minutes. On s'est ainsi assuré que, pendant tout le temps considéré, la vitesse de la réaction était à peu près constante. Notons enfin que, pendant toute la durée d'une série de mesures, on n'interrompait ni le courant gazeux, ni l'action de la lumière.

Influence de l'intensité lumineuse. Comme il n'est pas facile, avec une lampe à mercure de dimensions relativement grandes, de faire varier l'intensité lumineuse dans un rapport déterminé en changeant la distance entre la lampe et la solution, on a utilisé, à cette fin, deux grilles formées de lames métalliques parallèles d'une largeur de 4 mm. ou de 12 mm. exactement et distantes de 4 mm. Ces grilles étaient placées verticalement entre la solution et la lampe à mercure, très près de celle-ci. Elles avaient ainsi pour effet de réduire dans le rapport de 1 à $\frac{1}{2}$ ou à $\frac{1}{4}$ l'intensité de la lumière.

Les nombres consignés dans le tableau 1 montrent que la vitesse est à peu près proportionnelle à l'intensité de la lumière. Elle semble même croître un peu plus lentement que cette dernière.

Tableau 1.

Solution de benzophénone 2,5%. Temp. 20°. Oxygène.

Intensité lumineuse	Vitesse	Durée	Intensité lumineuse	Vitesse	Durée
1	0,215	30 min.	1	0,33	40 min.
1/2	0,12	20	1/2	0,185	40
1	0,22	15	1	0,36	10
1/2	0,12	15	Arrêt de 2 heures		
1	0,22	5			
Arrêt de 2 heures			1	0,33	30
1	0,23	60	1/2	0,18	40
1/2	0,12	30	1/4	0,10	50
1	0,23	25	1/2	0,20	45
			1	0,35	15

Influence de la concentration de l'oxygène. Pour déterminer cette influence, des mesures ont été faites avec de l'oxygène pur, avec un mélange en volumes égaux d'oxygène et d'azote et avec de l'air. Dans les deux derniers cas, la composition du mélange gazeux en contact avec la solution varie pendant la réaction, puisque l'oxygène seul est absorbé. Pour éviter qu'il en résulte des erreurs, nous avons, dans ces expériences, opéré avec un flacon peu rempli et fait des mesures d'une durée relativement courte. Il est clair que si, par exemple, on utilise l'air après l'oxygène, il faut, avant de commencer la nouvelle mesure, faire passer l'air assez longtemps à travers la solution pour qu'elle soit saturée d'oxygène par rapport à l'air.

Tableau 2.

Solution de benzophénone 5%. Temp. 20°.

	Vitesse	Durée		Vitesse	Durée
O ₂	0,90	30 min.	Air	0,31	15 min.
O ₂ + N ₂	1,20	12	„	0,27	15
Air	1,60	8	„	0,32	15
Air	1,60	8	O ₂	0,18	20
O ₂	0,90	15	„	0,17	20
O ₂ + N ₂	1,20	13	Air	0,29	10
			„	0,295	10
	Moyennes	Rapport		Moyennes	Rapport
Air	1,60	1,77	Air	0,297	1,70
O ₂	0,90		O ₂	0,175	

Les deux expériences n'ont pas été faites avec la même solution ni avec la même intensité lumineuse.

On voit dans le tableau 2 que la réaction se ralentit quand la concentration de l'oxygène augmente.

Influence de la concentration de la benzophénone. Pour déterminer cette influence nous avons employé une solution de benzophénone relativement diluée à laquelle ont été ajoutées, pendant le cours de la réaction, des quantités croissantes de benzophénone solide, sans interrompre le courant gazeux, ni l'action de la lumière. Les résultats sont donnés dans le tableau 3.

Tableau 3.

Volume de la solution 190 cm³. Temp. 25°. Oxygène.

Benzo-phénone	Vitesse	Durée	Benzo-phénone	Vitesse	Durée
1,62 gr.	0,41	20 min.	0,25 gr.	0,25	20 min.
2,26	0,41	20	0,5	0,24	15
2,64	0,41	20	1,0	0,23	25

On voit que, dans deux des séries de mesures, la vitesse n'a pas varié sensiblement avec la concentration de la benzophénone. Il est d'ailleurs naturel que la concentration de la benzophénone, dans les limites où nous l'avons fait varier, n'ait pas d'influence sur la vitesse de la réaction. Il a été constaté, en effet, que dans les conditions où nous avons opéré, les rayons actifs, situés dans l'ultra-violet, sont totalement absorbés.

Influence de la température. Les résultats relatifs à cette influence sont consignés dans le tableau 4.

Tableau 4.

Solution benzophénone 2%. Solution benzophénone 5%.

Temp. . .	25°	30°	25°	20°	25°	20°
Vitesse .	0,17	0,21	0,16	0,16	0,20	0,15
Durée . .	40	30	25	40	20	15 min.

On voit qu'un accroissement de la température accélère la réaction. Le coefficient thermique $k_{t+10}:k_t$ est voisin de 1,7. D'après les mesures de *Timofejew*¹⁾, la solubilité de l'oxygène, à la température ordinaire, ne décroît que de 3% environ quand la température s'élève de dix degrés. La variation de la solubilité de l'oxygène avec la température n'a donc qu'une faible influence sur la valeur du coefficient thermique de la réaction.

Région active du spectre. Selon *Böeseken* et ses collaborateurs, la région active du spectre se trouve dans le violet extrême (raies 405 et 408), et l'ultraviolet est inactif. Cette opinion est fondée essentiellement sur la constatation que la réaction est arrêtée si on place entre la lampe à mercure et la solution étudiée, contenue dans

¹⁾ Z. physikal. Ch., 6, 141 (1890).

un récipient en quartz, une solution de nitroso-diméthylaniline qui laisse passer les radiations comprises entre 280 et 400 $m\mu$ et absorbe celles qui sont en dehors de ces limites.

Böeseken a déjà remarqué que la conclusion que ce résultat semble imposer est très surprenante, car la benzophénone ne présente pas un maximum d'absorption dans le violet. On peut même dire qu'elle ne produit, dans le violet, aucune absorption sensible. Il nous a donc paru nécessaire d'examiner de nouveau cette question. Pour cela, des expériences ont été faites en interposant différents filtres (plaques de verre ou solutions), entre la lampe à mercure et la solution étudiée, contenue dans un récipient en verre uviol. Les zones spectrales qui traversent les différents filtres employés ont été déterminées avec un spectrographe. Les résultats, consignés dans le tableau 5, montrent qu'en réalité et conformément à ce qui pouvait

Tableau 5.

	Solution 2%		Solution benzophénone 1,5%				Temp. 25°.		
N° de l'expérience	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Filtre . . .	a	b	d	e	f	d	g	d	c
Vitesse . .	0,125	0,11	0,17	0,084	0,040	0,018	0,00	0,018	0,082
Durée . . .	40	40	20	15	20	10	20	20	20 min.

a = verre uviol, transparent jusqu'à 285 $m\mu$ environ.

b = „ ordinaire, „ „ 325 $m\mu$ „

c = verre à l'oxyde de nickel, transparent de 310 à 380 env., laisse passer spécialement les raies 366 et 313, cette dernière déjà très affaiblie.

d = cuve en verre, épaisseur 1 cm., contenant de l'eau et placée dans le bain du thermostat.

e = même cuve contenant solution de nitroso-diméthylaniline, 0,001 gr. dans 100 cm^3 .

f = idem, mais solution contenant 0,002 gr. dans 100 cm^3 .

g = même cuve contenant solution alcoolique de benzophénone 1%. Transparente jusqu'à 390 $m\mu$ environ.

être prévu, l'activité est limitée aux rayons ultraviolets fortement absorbés et que les rayons violets qui ne le sont pas sont inactifs. L'expérience 7 faite avec une solution de benzophénone 1% comme filtre, est particulièrement nette à cet égard. Cette solution absorbe, en effet, l'ultraviolet à partir de 390 $m\mu$, mais laisse passer tout le visible et notamment les raies 405 et 408, sans les affaiblir sensiblement; d'autre part, employée comme filtre, elle arrête complètement la réaction. Remarquons aussi que les solutions de nitroso-diméthylaniline qui ralentissent fortement la réaction, absorbent très sensiblement les rayons ultraviolets qui traversent le verre (spécialement la raie 366) et qu'il n'est pas nécessaire que la concentration soit beaucoup plus forte que celles que nous avons employées pour que

l'absorption de l'ultraviolet même avancé soit pratiquement complète. Il me paraît ainsi très vraisemblable que la solution de nitroso-diméthylaniline employée comme filtre dans le laboratoire de *Böeseken* et qui a arrêté la réaction produisait dans l'ultraviolet une absorption plus forte qu'on ne l'a cru.

Nos expériences ne nous permettent pas de localiser de manière précise l'activité dans l'ultraviolet. Elles semblent cependant indiquer que c'est la raie 366 qui est la plus active, sans doute parce que c'est la plus forte.

Rendement quantique. Ce rendement n'a été déterminé que pour les radiations 366 m μ .

Dans l'expérience faite avec une plaque de verre à l'oxyde de nickel (tableau 5, N° 9), le volume d'oxygène absorbé en une minute par 170 cm³ de solution était de 0,082 cm³, ce qui correspond à $7,5 \times 10^{-8}$ mol pour 3,5 cm³ de solution (épaisseur de la cuve 3,5 cm.). D'autre part, les mesures faites avec une pile thermoélectrique et la lampe *Hefner*, comme base de comparaison, ont montré que la quantité de lumière ultraviolette qui, dans cette expérience, pénétrait en une minute dans 3,5 cm³ de la solution (section de 1 cm²), est égale à $3,2 \times 10^{-4}$ cal.gr. La presque totalité de cette énergie est représentée par les rayons 366. Si chaque quantum de lumière provoquait la transformation d'une molécule d'oxygène, $3,2 \times 10^{-4}$ cal.gr. d'énergie rayonnante de longueur d'onde 366 m μ produirait la transformation de $0,415 \times 10^{-8}$ mol d'oxygène. Le rendement quantique est donc de

$$7,5 : 0,415 = 18 \text{ environ.}$$

Nous ne donnons ce chiffre qu'à titre d'indication puisqu'il résulte de tout ce qui précède que le rendement quantique varie suivant les conditions expérimentales.

Résumé et conclusions. Les résultats obtenus dans l'étude de la cinétique de la photooxydation de l'alcool par l'oxygène libre, en présence de la benzophénone agissant comme sensibilisateur, diffèrent de ceux de *Böeseken* et de ses collaborateurs en ce qui concerne l'influence de l'intensité lumineuse et la région active du spectre. D'après nos expériences, la vitesse est proportionnelle à l'intensité lumineuse, elle décroît quand la concentration de l'oxygène augmente et est indépendante de celle de la benzophénone, quand l'absorption de la lumière active est totale. Le coefficient de température, entre 20° et 30°, est 1,7. Les rayons actifs sont les rayons ultraviolets. Le spectre visible est inactif. La réaction présente une période d'induction relativement longue, mais seulement un faible effet postphotochimique. Elle est très sensible aux actions catalytiques. Dans une expérience faite avec les radiations 366, le rendement quantique, calculé par rapport au nombre de molécules d'oxygène entrées en réaction, a été de 18.

Le rendement quantique élevé indique que nous avons affaire à une réaction en chaîne, ce qui n'est pas étranger, sans doute, à la sensibilité de la réaction aux actions catalytiques. Il est probable qu'elle s'effectue selon le même processus que les photooxydations étudiées par *Bäckström*¹⁾, dans lesquelles nous avons admis²⁾ la formation intermédiaire d'un peroxyde. Il est vraisemblable, enfin, que l'action retardatrice de l'oxygène qui s'observe souvent dans les photooxydations ainsi que dans d'autres réactions photochimiques est due à une accélération, produite par l'oxygène, de la vitesse de désactivation des molécules qui ont absorbé un quantum de lumière.

Neuchâtel, Institut de chimie de l'Université.

Recherches sur la caséine II

par E. Cherbuliez et Fr. Meyer.

(8. V. 33.)

Dans un précédent mémoire³⁾, Mlle *Schneider*, avec l'un de nous, a montré l'existence, dans la caséine du lait de vache, d'au moins deux corps (ou groupes de corps) différents, et a mis ainsi en évidence la non-homogénéité de ce protide. Le procédé de séparation de *Cherbuliez* et *Schneider* repose sur l'extraction de la caséine totale par une solution aqueuse de chlorure d'ammonium à 5%; la majeure partie de la caséine est insoluble dans ce dissolvant (nous avons désigné provisoirement cette fraction de la caséine par α); une partie ($\frac{1}{6}$ ème environ) se dissout dans la solution saline et peut en être reprecipitée par de l'acétone (cette dernière fraction étant désignée par β). Les deux fractions α et β ont été caractérisées non seulement par leurs solubilités, mais encore par leur composition centésimale et leur comportement vis-à-vis de la présure, ce qui permet de les distinguer nettement l'une de l'autre. En outre, *Cherbuliez* et *Schneider* ont discuté la question de savoir si le traitement mis en œuvre pourrait entraîner un clivage de la molécule du ou des protides employés; ils sont arrivés à la conclusion qu'il s'agit bien de la séparation de deux corps préexistants et non d'un début de désagrégation de la caséine.

Ces premiers résultats sont encore très incomplets. Il y a d'abord le point fondamental sur lequel il y a lieu d'insister: le

¹⁾ Am. Soc. **49**, 1490 (1927); Medd. k. vetenskapsakad. Nobelinst. **6**, Nos 15 et 16.

²⁾ Rapports et discussions sur des questions d'actualité; 3me Conseil de Chimie, Solvay **1928**, 160.

³⁾ E. Cherbuliez et M. L. Schneider, Helv. **15**, 597 (1932).

Le rendement quantique élevé indique que nous avons affaire à une réaction en chaîne, ce qui n'est pas étranger, sans doute, à la sensibilité de la réaction aux actions catalytiques. Il est probable qu'elle s'effectue selon le même processus que les photooxydations étudiées par *Bäckström*¹⁾, dans lesquelles nous avons admis²⁾ la formation intermédiaire d'un peroxyde. Il est vraisemblable, enfin, que l'action retardatrice de l'oxygène qui s'observe souvent dans les photooxydations ainsi que dans d'autres réactions photochimiques est due à une accélération, produite par l'oxygène, de la vitesse de désactivation des molécules qui ont absorbé un quantum de lumière.

Neuchâtel, Institut de chimie de l'Université.

Recherches sur la caséine II

par E. Cherbuliez et Fr. Meyer.

(8. V. 33.)

Dans un précédent mémoire³⁾, Mlle *Schneider*, avec l'un de nous, a montré l'existence, dans la caséine du lait de vache, d'au moins deux corps (ou groupes de corps) différents, et a mis ainsi en évidence la non-homogénéité de ce protide. Le procédé de séparation de *Cherbuliez* et *Schneider* repose sur l'extraction de la caséine totale par une solution aqueuse de chlorure d'ammonium à 5%; la majeure partie de la caséine est insoluble dans ce dissolvant (nous avons désigné provisoirement cette fraction de la caséine par α); une partie ($\frac{1}{6}$ ème environ) se dissout dans la solution saline et peut en être reprecipitée par de l'acétone (cette dernière fraction étant désignée par β). Les deux fractions α et β ont été caractérisées non seulement par leurs solubilités, mais encore par leur composition centésimale et leur comportement vis-à-vis de la présure, ce qui permet de les distinguer nettement l'une de l'autre. En outre, *Cherbuliez* et *Schneider* ont discuté la question de savoir si le traitement mis en œuvre pourrait entraîner un clivage de la molécule du ou des protides employés; ils sont arrivés à la conclusion qu'il s'agit bien de la séparation de deux corps préexistants et non d'un début de désagrégation de la caséine.

Ces premiers résultats sont encore très incomplets. Il y a d'abord le point fondamental sur lequel il y a lieu d'insister: le

¹⁾ Am. Soc. **49**, 1490 (1927); Medd. k. vetenskapsakad. Nobelinst. **6**, Nos 15 et 16.

²⁾ Rapports et discussions sur des questions d'actualité; 3me Conseil de Chimie, Solvay **1928**, 160.

³⁾ E. Cherbuliez et M. L. Schneider, Helv. **15**, 597 (1932).

traitement par le chlorure d'ammonium dilué produit-il une séparation, et non un clivage, comme *C.* et *S.* l'affirment, ou bien y a-t-il clivage et non séparation? On se demandera ensuite si les deux fractions α et β sont, elles, homogènes, et si les proportions des différents constituants de ce qu'on appelle caséine du lait de vache sont constantes ou non. Dans le présent mémoire, nous répondrons, par nos résultats expérimentaux, à ces deux dernières questions; et nous trouverons dans nos résultats de nouveaux arguments en faveur de l'idée d'une simple séparation de constituants préexistants et non d'un clivage.

I. UNE NOUVELLE METHODE DE FRACTIONNEMENT DE LA CASÉINE.

a) Généralités.

L'extraction de la caséine β (soluble dans le chlorure d'ammonium à 5%) de la caséine totale, par simple suspension de cette dernière dans la solution saline, risque fort d'être incomplète, et le résidu insoluble, la caséine α , pourrait fort bien contenir encore une certaine proportion de β . C'est pour nous en assurer que nous avons repris les essais de séparation des caséines α et β par précipitation de la caséine d'une solution dans de la soude caustique très diluée en présence de chlorure d'ammonium.

Ces essais ont montré non seulement que la caséine α de *C.* et *S.* retenait encore une certaine quantité (jusqu'à environ 10%) de substance soluble dans le chlorure d'ammonium à 5%, mais encore que la fraction α était formée elle-même de deux constituants, α_I et α_{II} . Ces deux fractions peuvent être séparées grâce à la plus grande tendance à la floculation de la solution de α_I : lorsque cette fraction est présente en proportion relativement élevée, elle est précipitée d'une solution de « caséine » dans de la soude caustique 0,01-n., en présence de 5% de chlorure d'ammonium, lorsqu'on a ajouté la quantité d'acide chlorhydrique équivalente à la soude caustique employée (le p_H de la solution est alors de 4,8); lorsque cette première fraction est accompagnée de beaucoup de la seconde (α_{II}), la précipitation ne se fait qu'à un p_H plus faible, à 4,6; α_{II} est précipitée de cette solution par addition de 10 à 20% d'acétone. Cette séparation n'est pas quantitative; le précipité de α_I entraîne facilement une certaine quantité de α_{II} et, inversement, α_{II} retient toujours un peu de la fraction α_I en solution. Ces phénomènes compliquent l'étude de la séparation des différents constituants de la caséine, ceci d'autant plus que les proportions relatives des fractions dans la « caséine » ne sont pas constantes. Ces faits expliquent également les résultats négatifs que *C.* et *S.* ont obtenu en voulant reprécipiter de leur « caséine » la fraction « α » par neutralisation exacte d'une solution dans de la soude caustique en présence de

chlorure d'ammonium; ils n'ont observé aucune précipitation dans ces conditions, parce que leur caséine était très riche en α_{II} .

Quant à la fraction β , soluble dans le chlorure d'ammonium dilué, nous allons montrer qu'elle n'est point homogène non plus: lorsqu'on porte la solution de « β » (qu'elle contienne 10 à 20 % d'acétone ou non) au p_H 3,6, il y a précipitation d'une partie seulement de la substance dissoute (γ); le reste (δ) peut en être précipité par addition de 4 volumes d'acétone.

Cette multiplication des fractions de la caséine est presque un peu inquiétante; on se demandera à bon droit si cette séparation de fractions est bien réelle ou si elle n'est pas le résultat d'une altération progressive de la caséine au cours du traitement, ou bien encore s'il s'agit tout simplement de mélanges en proportions variables de deux constituants. Nous croyons pouvoir écarter ces hypothèses. En soumettant nos fractions à nouveau aux opérations de séparation, les produits obtenus finissent pas se comporter comme des corps homogènes — cette vérification a été faite pour les fractions α_I , α_{II} et γ — qui sont caractérisés chacun par un ensemble de propriétés constantes. Un second argument, de grand poids selon nous, en faveur de la notion de la préexistence de nos fractions, repose sur le fait que différentes caséines nous ont donné des proportions variables de nos 4 fractions: s'il y avait un phénomène de dégradation d'une matière première déterminée, au cours d'un processus réalisé toujours exactement dans les mêmes conditions, le résultat devrait être constant.

b) Description du procédé.

Ce qui suit est la description d'un procédé qui résulte de nombreux tâtonnements qu'il est inutile de rappeler ici et au sujet desquels on trouvera des indications détaillées dans la thèse de M. Fr. Meyer¹⁾.

5 gr. de caséine sont suspendus dans 380 cm³ de chlorure d'ammonium²⁾ à 5 % + 30 cm³ NH₄Cl 20 %. Pour dissoudre la caséine, on ajoute lentement à la suspension agitée mécaniquement 45 cm³ de soude caustique décinormale, par portions de 5 cm³ d'abord, les derniers 10 cm³ par portions de 1 cm³. A la solution opalescente obtenue et agitée toujours, on ajoute ensuite lentement 45 cm³ d'acide chlorhydrique décinormal. A ce moment, la solution a un p_H de 4,8. Il se produit généralement une précipitation; si cette précipitation fait défaut, on ajoute encore de l'acide décinormal par portions de 0,5 cm³ jusqu'au p_H 4,6. Il se produit alors toujours

¹⁾ Nouvelles recherches sur la caséine, thèse N° 927, Genève 1933.

²⁾ Sur la nécessité d'employer un sel très pur, notamment exempt de sulfate, v. C. et S., loc. cit. p. 603.

une floculation. On centrifuge la liqueur et obtient ainsi la fraction α_I . Le dépôt est jeté sur un filtre, lavé à l'acétone à 80%, puis traité, pendant plusieurs heures chaque fois, par de l'acétone, puis par de l'éther dans un appareil *Soxhlet* modifié¹⁾.

La solution décantée de α_I (un peu moins de 500 cm³) est additionnée de $\frac{1}{8}$ ème de son volume environ (100 cm³) d'acétone (exempte d'alcool méthylique). La solution se trouble fortement; elle est centrifugée et fournit ainsi la fraction α_{II} qui est lavée et traitée comme α_I .

Les eaux-mères obtenues sont additionnées de 12,5 cm³ d'acide chlorhydrique décinormal: la caséine γ est précipitée et séparée par centrifugation, etc.

Les eaux-mères de γ sont additionnées de 2 litres d'acétone. La solution se trouble; après 24 heures de repos, on décante et filtre le précipité de la fraction δ . Les fractions γ et δ sont lavées à l'acétone à 80% et traitées à l'acétone et à l'éther comme la fraction α_I .

Pour purifier les fractions, on les redissout et on les reprécipite, comme lors de la première séparation, d'une solution dans environ 100 parties de dissolvant. Les fractions α_I et α_{II} seront donc suspendues dans du chlorure d'ammonium dilué, dissoutes par addition de soude caustique décinormale, etc. La fraction γ est reprise tout simplement dans du chlorure d'ammonium à 5% par agitation mécanique pendant quelques heures; si la solution obtenue est trouble, elle est centrifugée; la liqueur décantée est ensuite acidulée par addition de 25 cm³ d'acide décinormal par litre de solution, etc. La fraction δ n'a pas été reprécipitée.

c) *Les variations du p_H au cours de la séparation.*

L'étude des variations du p_H au cours des opérations est importante à deux points de vue. Il est tout d'abord d'importance capitale d'éviter tout p_H supérieur à 7 à cause de l'instabilité de la caséine dès que la réaction du milieu cesse d'être acide. En outre, la séparation des fractions est réalisée avant tout par une variation du p_H ; il importe donc d'en connaître la marche.

Nous avons déterminés les p_H par voie colorimétrique (selon *Kolthoff*²⁾). Comme ces déterminations ne sont que relatives, nous croyons utile d'indiquer exactement nos conditions de travail.

Solutions-tampons: ClH 0,1-n. — biphthalate de potassium 0,1-n. p_H 3,4—3,8
NaOH 0,1-n. — biphthalate de potassium 0,1-n. p_H 4,0—5,8
NaOH 0,1-n. — PO_4H_2K 0,1-n. p_H 6,0—7,4

1) Voir C. et S., loc. cit. p. 603, sur la nécessité de ce traitement et l'appareil. — La modification de l'appareil consiste en ceci: la partie inférieure du *Soxhlet* est prolongée de manière à plonger dans le liquide d'extraction et à empêcher ainsi l'arrivée directe des vapeurs du dissolvant; un tube supplémentaire fait passer les vapeurs dans le haut du réfrigérant, de sorte que l'extraction se fait à la température ordinaire, avec un distillat refroidi.

2) L'emploi des indicateurs colorés. Paris 1926.

Intervalle de p_H entre deux solutions: 0,2.

Indicateurs: solutions alcooliques à 0,04% de

bleu de bromophénol . . .	p_H 3,4—4,4	10 gouttes	} pour 5 cm ³
rouge méthyle	„ 4,6—5,6	2 „	
pourpre de bromocrésol . . .	„ 5,8—6,2	10 „	
bleu de bromothymol . . .	„ 6,4—7,4	10 „	

Pour compenser le trouble des solutions, on superpose, dans des éprouvettes de même diamètre, à la solution à examiner une éprouvette avec de l'eau, à la solution-tampon colorée une éprouvette avec la solution de caséine non colorée. Précision 0,1; la comparaison est délicate surtout pour les solutions très troubles entre 4,4 et 5,0.

Dissolution, et séparation de α_I et α_{II} .

A titre d'exemple, nous donnerons dans un tableau la marche du p_H au cours d'une opération faite avec 2 gr. de caséine suspendus dans 130 cm³ de chlorure d'ammonium à 5% + 20 cm³ de solution à 20%.

Dissolution		Précipitation de α_I		
cm ³ NaOH 0,1-n. f = 0,825	p_H	cm ³ ClH 0,1-n.	p_H	Aspect de la solution
0	4,8	0	6,5	limpide
5	5,3	5	6,2	„
10	5,6	10	5,9	„
15	5,9	15	5,4	„
20	6,1	20	5,2	légèrement trouble
25	6,2	22	4,8	fortement trouble
26	6,3	23	4,8	suspension laiteuse
27	6,3	24	4,7	floculation
28	6,4	25	4,6	précipitation
29	6,4	addition de 20 cm ³ d'acétone: α_{II}		précipitation
30	6,5			

Ce tableau montre d'abord qu'au cours de la dissolution, le p_H ne dépasse pas 6,5; la solution reste donc toujours acide. Le tableau montre ensuite que, dans ce cas particulier, la précipitation de α_I , débutant au p_H 4,8, ne se fait complètement qu'au p_H 4,6.

Séparation de γ et δ .

Elle repose sur l'effet de la variation du p_H , mis en évidence par l'exemple suivant.

Une solution de $\gamma + \delta$ a été préparée par extraction de 5 gr. de caséine par 500 cm³ de chlorure d'ammonium + 50 cm³ d'acétone. La présence d'acétone dans une proportion de 10 à 20% facilite l'obtention d'une solution filtrable de $\gamma + \delta$, sans diminuer la quantité de produit extrait, comme nous l'ont montré une série d'essais faits *ad hoc*. Ceci est certainement à mettre en relation avec l'action précipitante de ces quantités d'acétone sur la fraction α_{II} . La solution ainsi obtenue correspond à ce qu'on obtient au cours du processus de séparation, après précipitation de α_I et α_{II} , à la faible teneur en chlorure de sodium près (0,05%) de cette dernière solution.

A des prises de 25 cm³ de la solution obtenue, on ajoute des quantités variables, inférieures à 5 cm³, d'acide chlorhydrique centinormal; on filtre après 6 heures et ajoute au filtrat de l'acide centinormal de manière à parfaire 5 cm³ d'acide.

ClH 0,01-n. cm ³	Apparence			Filtrat	
	immédiate	après 1 h.	après 6 h.	ClH 0,01-n., cm ³	apparence après 6 h.
1	limpide	limpide	limpide	+ 4	floculation
2	trouble lég.	trouble net	floc. lég.	+ 3	trouble
3	trouble net	floculation	dépôt floc.	+ 2	peu troublé
4	trouble fort	floculation	dépôt floc.	+ 1	limpide
5	floculation	floc. compl.	sédim.	+ 0	limpide

Après l'addition de 4 cm³ d'acide chlorhydrique 0,01-n. pour 25 cm³, une nouvelle addition d'acide ne détermine plus de précipitation dans les eaux-mères. Mais comme la floculation n'est rapide que lorsqu'on dépasse cette quantité d'acide, nous avons travaillé toujours avec un excès d'acide, soit 5 cm³ d'acide centinormal pour 25 cm³, ou 25 cm³ d'acide decinormal par litre. Avec cette quantité d'acide, on atteint dans la règle un p_H de 3,6 à 3,4.

La solution acidulée, filtrée de γ , dépose finalement la fraction δ après addition de 4 volumes d'acétone. Cette grande quantité d'acétone est nécessaire, comme nous l'ont montré des essais faits par addition à un volume de liqueur-mère de γ , de 1 à 5 volumes d'acétone. Une précipitation très faible commence à se former dès le premier volume d'acétone, mais ce n'est qu'après addition de 4 volumes d'acétone qu'une nouvelle addition du dissolvant organique ne détermine plus de précipitation dans le filtrat.

II. ÉTUDE DE LA CASÉINE ET DE SES FRACTIONS.

a) Les fractions.

Les fractions obtenues d'après le procédé qu'on vient de lire sont purifiées par reprécipitation.

En reprécipitant α_1 , on constate que cette substance floccule d'autant plus facilement au cours de la neutralisation qu'elle est plus pure. Tandis que dans la caséine totale, α_1 n'est précipité de la solution dans de la soude caustique chloro-ammoniée que lorsque la totalité de l'acide correspondant à l'alcali est introduite (p_H 4,8), ou même quelque fois seulement lorsque le p_H est amené à 4,6, le produit tel qu'il est obtenu par une première séparation précipite toujours par neutralisation exacte de la soude caustique employée. Lorsque α_1 est très pur, sa précipitation commence presque dès le début de l'addition d'acide, et s'achève au fur et à mesure de son introduction dans la solution. Les pertes lors de la reprécipitation d'une fraction α_1 pure sont minimales; cette fraction est donc très peu soluble dans le chlorure d'ammonium à 5%.

La fraction α_{II} est reprécipitée par neutralisation de sa solution dans de la soude caustique chloro-ammoniée et addition de 1/5^{ème} du volume d'acétone. Dans certaines conditions que nous n'avons pas pu préciser, la précipitation de fractions α_{II} très pures s'est faite par simple neutralisation, comme pour α_1 . Les pertes lors de la reprécipitation (toujours d'une solution dans 100 parties de dissolvant) sont beaucoup plus élevées (20 à 30%) que pour α_1 .

La fraction γ est aussi relativement soluble dans le chlorure d'ammonium à 5% au p_H 3,6, de sorte que sa reprécipitation par acidulation de la solution chloro-ammoniée par 2,5 cm³ d'acide décimal pour 100 cm³ entraîne également des pertes assez importantes.

Composition centésimale des fractions¹⁾.

Fraction	C	H	N	P	S
α_I	50,4	7,4	15,2	0,65	0,78
α_{II}	52,5	7,0	14,9	0,55	0,70
γ	51,4	7,0	15,7	0,69	0,51
δ	52,5	6,8	15,1	1,93	0,26

Les valeurs pour C et H ont été obtenues par combustion (macrométhode) en nacelle dans un tube chargé d'oxyde de cuivre et de chromate de plomb. La combustion doit être conduite très lentement, et sans oxygène au début (formation de gaz nitreux). La calcination finale dans un courant d'oxygène doit être assez longue pour assurer une oxydation complète du charbon englobé dans l'acide métaphosphorique formé. La fraction δ , riche en phosphore, a été mélangée à de la magnésie calcinée. Les valeurs obtenues pour C et H ne sont pas très satisfaisantes — pour nos différents échantillons de caséine, nous avons trouvé des valeurs oscillant entre 51,2 à 53,5% C et 6,4 à 7,0% H — mais comme dans l'état actuel de la question la pureté et l'homogénéité de nos 4 fractions ne saurait être affirmée, nous avons considéré comme inutile d'obtenir des valeurs définitives déjà maintenant.

L'azote a été dosé par *Kjeldahl*.

Pour le dosage du phosphore, du soufre et du calcium, voir la note faisant suite à cet article. La teneur en calcium a été négligeable.

Toutes les substances, assez hygroscopiques, ont été séchées à poids constant dans le vide de la trompe à eau, à 70° (3 heures).

Pour vérifier si les différentes fractions étaient souillées par du chlorure d'ammonium, nous avons fait des dosages de l'azote ammonium: on dissout 0,5 gr. de substance dans 5 cm³ d'eau de chaux, ajoute 100 cm³ d'eau et 0,5 gr. de magnésie calcinée, et fait passer dans la suspension, sous pression réduite, pendant 2 heures, un courant d'air qui entraîne l'azote ammonium présent. L'ammoniac est retenu dans de l'acide sulfurique décimal et titré. La caséine ainsi que les fractions α_{II} et γ se sont montrées exemptes d'azote ammonium; dans α_I et δ nous avons trouvé 0,14 et 0,07%. Ce sont là de très faibles quantités.

Nous avons dosé également le chlore (ionisé): environ 0,1 gr. de substance est dissous dans 10 cm³ d'eau et 2 à 3 cm³ de soude caustique décimale. On acidule par 5 cm³ d'acide nitrique à 25%, ajoute 20 cm³ de nitrate d'argent décimal, filtre et titre l'excès d'argent par le rhodanate. Les résultats n'étaient pas tout à fait constants. La caséine était naturellement exempte de chlore, α_I et α_{II} en contenaient quelques fois (un échantillon de α_I a donné 1,3% de chlore!); γ et δ par contre en contenaient régulièrement: 2,28% pour γ et 0,84% pour δ . Sans que nous ayons étudié ce point de plus près, il nous semble probable que ces deux dernières fractions sont obtenues à l'état de sels dans notre procédé.

¹⁾ Pour plus de détails concernant la partie analytique, voir la thèse déjà citée: d: *Fr. Meyer*.

Les produits d'hydrolyse.

Pour caractériser les substances retirées de la caséine, nous avons appliqué à leurs produits d'hydrolyse chlorhydrique le procédé d'analyse mis au point par *Linderström-Lang*¹⁾ précisément dans une étude sur la caséine. Voici les résultats obtenus avec des prises d'environ 3 gr. La fraction δ n'a pas été examinée, par suite de manque de matériel.

Produit	N	N	N	Milli-équivalents par gr. subst.		
	humique %	amn. %	argin. %	groupes carbox.	groupes basiques	excédent des gr. basiques
Caséine I ²⁾	0,15	1,61	2,50	9,39	10,76	+ 1,37
α_I	0,11	1,05	2,18	9,23	10,62	+ 1,39
α_{II}	0,07	0,39	1,43	8,43	9,54	+ 1,11
γ	0,16	1,77	0,12	8,96	8,62	- 0,34

Ce qui ressort de plus frappant de ces chiffres, c'est la diminution de la teneur en arginine, en allant de α_I à γ , et de même la diminution parallèle de l'excédent des fonctions basiques sur les fonctions acides. La précision de ces chiffres n'est du reste pas très grande, comme le montre par exemple la comparaison du chiffre pour l'azote arginique de la caséine, à celui des trois fractions examinées.

Les chiffres pour l'équivalent à la neutralisation à la phénolphtaléine et l'azote formol n'ont rien de très caractéristique.

Teneur en tryptophane.

Nous avons procédé comme suit, selon *Komm* et *Böhringer*³⁾: 0,05 gr. de substance sont suspendus dans 5 cm³ d'eau. On ajoute 5 cm³ ClH 15% contenant 0,012% d'aldéhyde formique, et finalement 10 cm³ d'acide sulfurique concentré, en deux portions. L'addition de l'acide sulfurique provoque un échauffement assez considérable, qui s'accompagne de dégagement de gaz chlorhydrique, et au cours duquel la substance se dissout rapidement. En présence de protides contenant du tryptophane, il se produit une coloration bleu-violet plus ou moins intense. Après le refroidissement spontané, on compare la coloration obtenue à celle produite avec 5 cm³ de solution de tryptophane pur à 0,02%.

¹⁾ C. r. trav. Lab. Carlsberg, 17, No. 9 (1923).

²⁾ Les différents échantillons de caséine employés sont désignés par des chiffres romains.

³⁾ Z. physiol. Ch. 124, 287 (1922).

Voici nos résultats:

Produit	Caséine III	α_I	α_{II}	γ	δ
Teneur en tryptophane, %	1,5	0,5 ¹⁾	2,2	0,5	0,2

De nouveau, ces chiffres ne peuvent servir qu'à titre d'orientation, ils permettent cependant de distinguer très nettement les 4 fractions obtenues.

Selon nos observations, la couleur obtenue avec la caséine et ses fractions est d'une nuance quelque fois assez différente de la nuance bleue donnée par le tryptophane pur, ce qui rend la comparaison colorimétrique parfois très difficile. Les spectres d'absorption des différentes solutions ne montrent pas de grandes différences (relevés photographiques); la solution obtenue avec le tryptophane pur présente une bande lumineuse unique avec un minimum d'extinction à 5500 Å. L'absorption dans le rouge est plus forte que pour les solutions obtenues avec les autres substances, chez lesquelles le minimum est plus ou moins déplacé, jusque vers 5300 Å.

Malgré ses imperfections, cette méthode nous a rendu de très grands services à cause de la facilité et la rapidité de son exécution.

La coagulation par la présure.

C. et S. avaient déjà constaté une différence marquée dans le comportement de leurs fractions α et β vis-à-vis de la présure. Nous avons repris l'étude de nos corps par la même technique.

0,15 gr. de substance sont dissous dans 4,9 cm³ d'eau de chaux, puis additionnés lentement et en agitant de 0,58 cm³ d'acide phosphorique 1/15-m. Dans certains cas (fraction α_I et mélanges riches en α_I), cette quantité d'eau de chaux ne suffit pas pour la dissolution; il faut l'augmenter alors, et augmenter naturellement proportionnellement la quantité d'acide phosphorique ajouté ensuite. On ajoute finalement trois gouttes d'un extrait commercial de présure, porte pendant 10 minutes à 40°, laisse refroidir, contrôle l'apparence du coagulum et dose l'azote restant en solution.

Subst.	Ca(OH) ₂ cm ³	Apparence de la sol. avant après add. de PO ₄ H ₃		Coagulation	% de N total resté en sol.
α_I	9,8	limpide	laiteux	coag. part.	24,8
α_{II}	4,9	limpide	floc.	solide	9,4
γ	4,9	opalesc.	laiteux	peu coag.	46,6
δ	4,9	limpide	limpide	pas coag.	77,9
50 α_I , 50 α_{II}	6,65			demi-sol.	—
20 α_I , 80 α_{II}	4,9			solide	—
10 δ , 90 α_{II}	4,9			presque sol.	—

¹⁾ Il n'est pas facile d'obtenir une fraction très pauvre en tryptophane; le produit obtenu par une seule opération de séparation en contient généralement beaucoup plus, jusqu'à 1%.

Pour la détermination de l'azote restant en solution, nous avons filtré le coagulum après repos d'une nuit et dosé l'azote dans une partie aliquote du filtrat. Notre présure commerciale contenait probablement encore de la pepsine, ce qui expliquerait la quantité relativement élevée d'azote trouvé en solution, après une nuit, même dans le cas d'une coagulation très complète.

La fraction α_I exige pour sa dissolution le double de la quantité d'eau de chaux nécessaire pour la dissolution des autres fractions. La coagulation par la présure est toujours très incomplète, même avec une quantité d'acide phosphorique supérieure à celle qui correspond à l'eau de chaux employée, et avec une plus grande quantité de présure. Le coagulum est trop mou pour qu'on puisse retourner l'éprouvette.

α_{II} se dissout facilement dans la quantité prévue d'eau de chaux, mais l'addition de l'acide phosphorique produit toujours une floculation partielle; par action de la présure, il y a prise complète.

La solution de γ dans l'eau de chaux est fortement opalescente, ce qui ne se produit qu'avec cette fraction. L'addition de présure détermine la formation d'une espèce de gelée qui ne remplit qu'une partie du volume du liquide; la solution filtrée est toujours opalescente.

δ finalement se dissout facilement et ne présente que peu à peu l'apparition d'un certain trouble.

On a nettement l'impression que c'est avant tout la fraction α_{II} qui est le porteur de la réaction de coagulation par la présure. Nous avons constaté du reste, pour α_I , qu'il y avait un certain parallélisme entre la coagulabilité par la présure et l'intensité de la réaction au tryptophane (qui dénote, selon nous, la présence de α_{II}). Nous n'avons pas encore pu examiner une fraction α_I ne contenant sûrement plus de α_{II} . Des observations faites avec des mélanges de différentes fractions (v. dernières lignes du tableau) confirment l'hypothèse que α_{II} est avant tout le porteur de la réaction à la présure.

b) La caséine.

Variabilité de la composition de la caséine.

Ce qui précède met en évidence, non seulement que la caséine n'est pas un corps homogène — beaucoup d'auteurs sont déjà arrivés à cette conclusion — mais qu'elle est en réalité un mélange très complexe d'au moins quatre substances (ou groupes de substances) différentes. Quelle est la proportion de ces quatre substances dans la caséine? Le résultat intéressant de l'application de notre procédé de séparation à toute une série de caséines de provenance différente (désignées par des chiffres romains), est que ces proportions ne sont pas constantes.

Composition de quelques caséines.

Substance	α_I	α_{II}	γ	δ	Humidité	Pertes
Caséine II	11,0	60,8	4,9	5,6	11,0	6,3
Caséine III	51,8	5,1	7,0	1,7	12,0	—
id. par extr.	—	—	5,3	3,5	—	13,6
Caséine IV	44,7	25,0	11,4	3,8	11,4	3,7
Caséine V	15,9	52,2	3,7	4,2	12,1	11,9
Caséine VI	12,4	43,5	?	4,0	12,3	27,3

Les caséines II et III étaient des produits commerciaux « caséine pure selon Hammarsten » de la maison Schering-Kahlbaum.

Les caséines IV, V et VI ont été préparées par nous-mêmes.

Préparation des caséines. Le lait¹⁾ est additionné de 3 volumes d'eau, puis lentement, avec une forte agitation, de la quantité d'acide chlorhydrique décimormal nécessaire pour une floculation complète. La caséine IV provient de lait écrémé ordinaire (rendement 2,64%), V d'un lait dit spécial, écrémé par repos de deux heures à 25—30° (rendement 2,68%), VI d'un autre échantillon du même lait spécial, précipité sans écrémage. Les produits bruts sont séparés des eaux-mères par décantation et centrifugation; ensuite ils sont triturés dans un mortier et décantés deux fois avec beaucoup d'acétone à 80%, puis avec de l'éther; finalement ils sont traités au Soxhlet modifié par l'acétone, puis par l'éther. Le précipité de caséine VI, qui contenait la totalité de la matière grasse, a été débarrassé tout d'abord de la majeure partie de la graisse par une trituration du produit humide avec de l'éther, suivie du traitement indiqué pour IV et V.

Les données du tableau ont été obtenues par une seule opération de fractionnement; la séparation de α_I et de α_{II} en particulier n'est pas complète. Les chiffres montrent néanmoins de très fortes variations qui dépassent de beaucoup les incertitudes inhérentes à notre procédé de séparation. Les très grands écarts obtenus dans l'analyse non seulement de produits commerciaux, mais encore de caséines préparées par nous mêmes dans des conditions exactement déterminées et toujours les mêmes, sont de notre avis des arguments d'un très grand poids contre l'hypothèse d'une désagrégation de la caséine au cours des opérations de séparation. Il est difficile d'imaginer comment, à partir d'un corps défini et homogène, un traitement toujours le même pourrait conduire, dans des conditions aussi identiques que possible, à des résultats si divergents.

Préparation directe des quatre fractions à partir du lait.

Si les fractions que nous retirons de la caséine s'y trouvent préformées et à l'état de simple mélange, il doit être possible de les obtenir directement à partir du lait, sans que l'on soit obligé d'en retirer d'abord le produit que nous appelons caséine. Le traitement du lait en présence de chlorure d'ammonium par de l'acide

¹⁾ Nous saisissons cette occasion pour réitérer nos remerciements aux *Laiteries Réunies* à Genève, à l'obligeance desquelles nous devons nos échantillons de lait.

et de l'acétone, selon les indications générales données plus haut pour le fractionnement de la caséine, nous a donné en effet les 4 fractions prévues. Nous les appellerons A I, A II, γ et δ . Ceci doit marquer que les deux premières fractions correspondent bien plus ou moins aux constituants α_I et α_{II} de la caséine, mais que ceux-ci y sont encore très incomplètement séparés l'un de l'autre; les fractions γ et δ par contre ne sont obtenues à peu près dans le même degré de pureté qu'à partir de la caséine (sauf δ , qui est souillée probablement de lactalbumine ou lactoglobuline).

Nous avons dilué 300 cm³ de lait écrémé (à partir duquel la caséine IV avait été préparée) par 600 cm³ d'eau contenant 45 gr. de chlorure d'ammonium. Un essai sur une prise a montré que ce liquide s'éclaircit d'abord par addition d'acide, se trouble au p_H 5,4, commence à précipiter à partir de 5,0, mais n'est nettement floclé qu'au p_H 4,2. Les conditions de précipitation semblent donc être un peu différentes dans le lait, de ce qu'elles sont dans des solutions de « caséine » pure. Le total du liquide (900 cm³) a été précipité par 229 cm³ d'acide chlorhydrique décimal.

Rendement en caséine A I, dégraissée et séchée comme d'habitude: 4,02 gr. = 1,34%.

Par addition de 230 cm³ d'acétone au liquide décanté de A I (environ 1100 cm³), on obtient 4,76 gr. = 1,59% de A II.

Par addition de 50 cm³ d'acide décimal, on précipite 0,37 gr. = 0,12% de γ .

Par addition de 4 volumes d'acétone, on obtient 0,44 gr. = 0,15% de δ . Total des fractions caséiniques: 3,2% (obtenu par précipitation simple à partir de ce même lait: 2,64% de caséine).

Par distillation de l'acétone au bain-marie, les eaux-mères de δ fournissent encore 1,04 gr. (= 0,34%) d'un produit qui est probablement de la lactalbumine (teneur normale dans le lait 0,3 à 0,5%).

Purifiées par reprécipitation, les fractions A I et A II fournissent:

A I: α_I 77%, α_{II} 2,5%, pertes 20,5%

A II: α_I 57%, α_{II} 16%, γ 6%, pertes 21%

Comparons maintenant les résultats de la séparation directe des fractions à celle du fractionnement de la caséine IV, retirée de ce même lait.

Composition de la caséine IV.

	α_I	α_{II}	γ	δ	pertes
Sépar. directe du lait	58	9	7	4,5	22 %
Sép. de la caséine IV	50,4	28,2	12,9	4,3	4,2 %

L'accord entre les deux séries de chiffres est suffisant si on se rappelle les imperfections du procédé de séparation et les pertes lors de la reprécipitation.

Cette expérience montre en tout cas une chose, c'est que dans le lait, il existe non pas une « caséine » comme produit homogène,

mais toute une série de protides se distinguant les uns des autres en particulier par leur précipitabilité par les acides en présence de chlorure d'ammonium: un premier, précipitant au p_H 4,6—4,2; un second, précipité dans les mêmes conditions seulement en présence de 20% d'acétone; un troisième, précipité au p_H 3,6 au plus bas; et un quatrième, précipité seulement par un très grand excès d'acétone.

Si la séparation de α_I et de α_{II} dans les deux premières fractions A I et A II est très incomplète, elle y est cependant déjà amorcée, sans aucune intervention d'un réactif susceptible de provoquer une désagrégation, car il n'y a aucun motif d'admettre tout d'un coup que la présence de chlorure d'ammonium à la concentration de 5% suffise à déterminer un début de désagrégation. Cela est mis en évidence non seulement par le résultat de la reprécipitation fractionnée de A I et de A II, mais encore par le comportement de ces deux substances vis-à-vis de la présure.

La caséine et la présure.

Nous avons constaté que seule parmi les quatre constituants de la caséine, la fraction α_{II} coagulait bien par la présure. Les mélanges de α_{II} avec d'autres fractions donnent un coagulum d'autant plus ferme que leur teneur en α_{II} est plus élevée. Du moment que la caséine est un mélange dans lequel la teneur en α_{II} peut présenter des variations très considérables, il faut s'attendre aussi à ce que sa coagulabilité par la présure présente des variations. Sans avoir fait encore des essais systématiques dans cet ordre d'idées, nous trouvons cependant dans nos données expérimentales de quoi appuyer cette hypothèse, comme le montre le tableau suivant. Dans ce tableau, nous avons réuni des données qualitatives sur la coagulation, par la présure, de deux de nos caséines ainsi que des deux préparations A I et A II retirées directement du lait.

Substance	Eau de chaux cm ³ pr. 0,15 gr	Teneur en α_{II} %	Coagulum
Caséine II	4,9	60	très ferme
Caséine III	4,9	5,1	moins ferme
A I	9,8	2,5	demi-solide
A II	7,9	16	solide

Ce sera une étude très intéressante que de vérifier si dans la variation de la teneur en fraction α_{II} se trouverait peut-être une explication de l'existence de laits « paresseux » dont la mauvaise coagulation rend difficile ou parfois impossible l'emploi pour la fabrication du fromage.

RÉSUMÉ.

La caséine du lait de vache est un mélange d'au moins quatre substances, ou groupes de substances, qu'on peut séparer les unes des autres grâce aux variations de précipitabilité (p_H et acétone) en présence de chlorure d'ammonium.

Des quatre fractions, celle qui a été désignée provisoirement par α_{II} semble être le porteur des propriétés de coagulabilité par la présure.

Les proportions des quatre constituants dans le mélange appelé caséine ne sont pas constantes.

Laboratoire de Chimie organique, Université, Genève.

Note sur la destruction de substances organiques en vue du dosage du phosphore et du soufre

par E. Cherbuliez et Fr. Meyer.

(8. V. 33.)

Au cours de nos recherches sur la caséine, nous avons été amenés à faire de nombreux dosages de phosphore et de soufre dans la caséine. Comme il s'agit de teneurs faibles en ces deux éléments, la quantité de substance à mettre en œuvre était relativement élevée, et nous avons trouvé les méthodes habituelles de destruction de matières organiques applicables assez désagréables. Le procédé de destruction de la matière organique et d'analyse que nous avons alors mis au point nous a rendu de très grands services, et nous le publions dans l'idée qu'il pourrait être utile dans des cas analogues (p. ex. dosage du soufre dans le sang, etc.).

a) Oxydation de la substance organique.

Dans un ballon *Kjeldahl* de 500 cm³, 1 gr. de substance protéique est mélangé à 1 gr. de nitrate de sodium pur, et additionné de 30 cm³ d'acide nitrique fumant. On ferme l'orifice du ballon par un petit entonnoir et évapore l'acide très lentement, en chauffant sur une petite flamme, en trois à quatre heures. A la fin de cette opération, lorsque le résidu est à peu près sec, il y a une espèce de déflagration causée par l'action du nitrate sur le reste de substances organiques. Cette déflagration n'est jamais assez forte pour provoquer des pertes. Au résidu noir, qui contient du charbon, on ajoute encore une fois 30 cm³ d'acide nitrique fumant, chauffe à sec en deux heures, ajoute 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré qu'on chasse à son tour. Les sels résultant doivent être tout à fait incolores; ils sont repris dans 50 cm³ d'eau et 2 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Cette solution est filtrée.

b) Dosage du phosphore.

Le filtrat de *a)* est neutralisé par une solution saturée de carbonate d'ammonium. S'il se forme un trouble, on ajoute assez d'acide chlorhydrique dilué pour le faire disparaître. Ensuite, on ajoute 10 cm³ d'acétate d'ammonium à 20% et 2 cm³ de chlorure

RÉSUMÉ.

La caséine du lait de vache est un mélange d'au moins quatre substances, ou groupes de substances, qu'on peut séparer les unes des autres grâce aux variations de précipitabilité (p_H et acétone) en présence de chlorure d'ammonium.

Des quatre fractions, celle qui a été désignée provisoirement par α_{II} semble être le porteur des propriétés de coagulabilité par la présure.

Les proportions des quatre constituants dans le mélange appelé caséine ne sont pas constantes.

Laboratoire de Chimie organique, Université, Genève.

Note sur la destruction de substances organiques en vue du dosage du phosphore et du soufre

par E. Cherbuliez et Fr. Meyer.

(8. V. 33.)

Au cours de nos recherches sur la caséine, nous avons été amenés à faire de nombreux dosages de phosphore et de soufre dans la caséine. Comme il s'agit de teneurs faibles en ces deux éléments, la quantité de substance à mettre en œuvre était relativement élevée, et nous avons trouvé les méthodes habituelles de destruction de matières organiques applicables assez désagréables. Le procédé de destruction de la matière organique et d'analyse que nous avons alors mis au point nous a rendu de très grands services, et nous le publions dans l'idée qu'il pourrait être utile dans des cas analogues (p. ex. dosage du soufre dans le sang, etc.).

a) Oxydation de la substance organique.

Dans un ballon *Kjeldahl* de 500 cm³, 1 gr. de substance protéique est mélangé à 1 gr. de nitrate de sodium pur, et additionné de 30 cm³ d'acide nitrique fumant. On ferme l'orifice du ballon par un petit entonnoir et évapore l'acide très lentement, en chauffant sur une petite flamme, en trois à quatre heures. A la fin de cette opération, lorsque le résidu est à peu près sec, il y a une espèce de déflagration causée par l'action du nitrate sur le reste de substances organiques. Cette déflagration n'est jamais assez forte pour provoquer des pertes. Au résidu noir, qui contient du charbon, on ajoute encore une fois 30 cm³ d'acide nitrique fumant, chauffe à sec en deux heures, ajoute 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré qu'on chasse à son tour. Les sels résultant doivent être tout à fait incolores; ils sont repris dans 50 cm³ d'eau et 2 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Cette solution est filtrée.

b) Dosage du phosphore.

Le filtrat de *a)* est neutralisé par une solution saturée de carbonate d'ammonium. S'il se forme un trouble, on ajoute assez d'acide chlorhydrique dilué pour le faire disparaître. Ensuite, on ajoute 10 cm³ d'acétate d'ammonium à 20% et 2 cm³ de chlorure

ferrique à 30%. On porte le volume à 300 cm³, porte à l'ébullition pendant 5 minutes, filtre et lave avec de l'eau chaude contenant de l'acétate d'ammonium. Les traces du sulfate de calcium (dans le cas de la caséine) restent en solution.

Le dépôt sur le filtre (phosphate de fer et acétates basiques de fer) est dissous dans 30 cm³ d'acide nitrique à 25%. Le phosphore est dosé dans cette solution, p. ex. selon Woy, par double précipitation comme phosphomolybdate d'ammonium.

c) *Dosage du calcium.*

Lorsqu'il s'agit de très petites quantités de calcium, on concentre le filtrat de b) à 100 cm³ et alcalinise par de l'ammoniaque, ce qui précipite les traces de fer sans pertes de calcium. (Si on se contente de précipiter directement les ions calcium, le précipité contient souvent des traces de fer). La solution est filtrée et précipitée par 25 cm³ d'oxalate d'ammonium ($\frac{1}{3}$ saturé).

d) *Dosage du soufre.*

Le filtrat de c) est acidulé par 2 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, concentré à 100 cm³ et précipité à l'ébullition par 25 cm³ de chlorure de baryum à 5% bouillant.

e) *Essais à blanc, contrôle de la méthode.*

Pour déterminer les impuretés de nos réactifs, nous avons fait d'abord un essai à blanc, puis nous avons analysé une solution contenant 5 cm³ SO₄H₂ 0,1-n. et 5 cm³ PO₄H₃ $\frac{1}{15}$ -m. (0,008 gr. S et 0,010 gr. P). Après déduction du soufre des réactifs, nous avons retrouvé 99,2% de soufre et 100,2% de phosphore (moyenne de 2 déterminations).

Laboratoire de Chimie organique, Université, Genève.

Recherches sur la chloruration de l'acénaphène

par H. Paillard et P. Favarger¹⁾.

(14. V. 33.)

Les huiles d'anthracène contiennent, outre l'anthracène lui-même, une série d'hydrocarbures tels que le phénanthrène, le fluorène, l'acénaphène, les méthyl-naphtalènes, etc.. Leur comportement vis-à-vis des différents agents utilisés dans la fabrication des produits intermédiaires (acides sulfurique et nitrique, chlore, etc.) n'est pas encore complètement élucidé. Jusqu'à ces dernières années, ces carbures difficiles à isoler à l'état de pureté se vendaient à des prix élevés qui en restreignaient l'emploi. Actuellement par exemple, la „Gesellschaft für Teerverwertung“ à Duisburg-Meiderich peut livrer ces corps à bon compte, aussi font-ils maintenant le sujet de publications assez nombreuses. L'un des moins coûteux est l'acénaphène dont la chloruration n'a pas encore fait l'objet d'une étude systématique. Une telle recherche présente un certain intérêt car l'impor-

¹⁾ Les résultats détaillés de ces recherches font l'objet de la thèse de P. Favarger, thèse Genève n° 930 (1933). Une note préliminaire sur le même sujet a été présentée le 15 févr. 1933 à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève et sera publiée dans les comptes-rendus de cette société.

ferrique à 30%. On porte le volume à 300 cm³, porte à l'ébullition pendant 5 minutes, filtre et lave avec de l'eau chaude contenant de l'acétate d'ammonium. Les traces du sulfate de calcium (dans le cas de la caséine) restent en solution.

Le dépôt sur le filtre (phosphate de fer et acétates basiques de fer) est dissous dans 30 cm³ d'acide nitrique à 25%. Le phosphore est dosé dans cette solution, p. ex. selon Woy, par double précipitation comme phosphomolybdate d'ammonium.

c) *Dosage du calcium.*

Lorsqu'il s'agit de très petites quantités de calcium, on concentre le filtrat de b) à 100 cm³ et alcalinise par de l'ammoniaque, ce qui précipite les traces de fer sans pertes de calcium. (Si on se contente de précipiter directement les ions calcium, le précipité contient souvent des traces de fer). La solution est filtrée et précipitée par 25 cm³ d'oxalate d'ammonium ($\frac{1}{3}$ saturé).

d) *Dosage du soufre.*

Le filtrat de c) est acidulé par 2 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, concentré à 100 cm³ et précipité à l'ébullition par 25 cm³ de chlorure de baryum à 5% bouillant.

e) *Essais à blanc, contrôle de la méthode.*

Pour déterminer les impuretés de nos réactifs, nous avons fait d'abord un essai à blanc, puis nous avons analysé une solution contenant 5 cm³ SO₄H₂ 0,1-n. et 5 cm³ PO₄H₃ $\frac{1}{15}$ -m. (0,008 gr. S et 0,010 gr. P). Après déduction du soufre des réactifs, nous avons retrouvé 99,2% de soufre et 100,2% de phosphore (moyenne de 2 déterminations).

Laboratoire de Chimie organique, Université, Genève.

Recherches sur la chloruration de l'acénaphène

par H. Paillard et P. Favarger¹⁾.

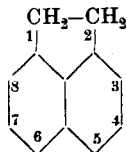
(14. V. 33.)

Les huiles d'anthracène contiennent, outre l'anthracène lui-même, une série d'hydrocarbures tels que le phénanthrène, le fluorène, l'acénaphène, les méthyl-naphtalènes, etc.. Leur comportement vis-à-vis des différents agents utilisés dans la fabrication des produits intermédiaires (acides sulfurique et nitrique, chlore, etc.) n'est pas encore complètement élucidé. Jusqu'à ces dernières années, ces carbures difficiles à isoler à l'état de pureté se vendaient à des prix élevés qui en restreignaient l'emploi. Actuellement par exemple, la „Gesellschaft für Teerverwertung“ à Duisburg-Meiderich peut livrer ces corps à bon compte, aussi font-ils maintenant le sujet de publications assez nombreuses. L'un des moins coûteux est l'acénaphène dont la chloruration n'a pas encore fait l'objet d'une étude systématique. Une telle recherche présente un certain intérêt car l'impor-

¹⁾ Les résultats détaillés de ces recherches font l'objet de la thèse de P. Favarger, thèse Genève n° 930 (1933). Une note préliminaire sur le même sujet a été présentée le 15 févr. 1933 à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève et sera publiée dans les comptes-rendus de cette société.

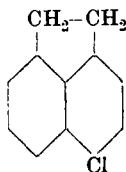
tance des produits intermédiaires halogénés est indéniable. En effet, le chlore, sous-produit des soudières électrolytiques, est très bon marché; d'autre part les progrès acquis dans la technique du travail sous pression élevée permettent d'envisager l'obtention de dérivés aminés ou hydroxylés à partir de dérivés chlorés comme c'est le cas pour le phénol¹⁾.

Le but de nos recherches était donc d'étudier méthodiquement l'action du chlore sur l'acénaphène en phase liquide, puis de nous rendre compte par des essais d'amination ou d'hydrolyse si l'halogène introduit était mobile. Un point sur lequel notre attention s'est également portée, était de voir si cette mobilité était augmentée par la présence d'autres substituants dans la molécule. Remarquons encore qu'au sujet de la numérotation des atomes de carbone dans la formule de l'acénaphène, il est indispensable de préciser, la nomenclature n'étant pas encore fixée. Nous choisirons la numérotation proposée par *Sachs* et *Moosebach*²⁾ que voici:



Le premier travail sur la chloruration de l'acénaphène date de 1888; *Keller* et *Norton*³⁾ soumirent l'hydrocarbure à l'état solide à l'action d'un courant de chlore et obtinrent un liquide dont la composition centésimale se rapprochait de celle d'un trichloro-acénaphène; ils ne purent en retirer de produit défini.

En 1908, *Crompton*⁴⁾ traita une solution chloroformique d'acénaphène par le chlore et isola un monochloro-acénaphène auquel il attribua la formule du dérivé 5:



L'oxydation de son produit lui donna l'acide 4-chloro-naphtalique et la fusion alcaline l'acide 4-oxy-naphtalique.

En 1910, *Sachs* et *Moosebach*⁵⁾ préparèrent à l'aide de la réaction de *Sandmeyer* un monochloro-acénaphène à partir du 5-amino-acénaphène dont la constitution avait été établie précédemment

¹⁾ *Ullmann*, *Enz. der tech. Chemie*, vol. 8, p. 338.

²⁾ *Sachs* et *Moosebach*, *B.* **43**, 2474 (1910).

³⁾ *Keller* et *Norton*, *Am. chem. J.* **10**, 217 (1888).

⁴⁾ *Crompton*, *Soc.* **24**, 241 (1908).

⁵⁾ *Sachs* et *Moosebach*, loc. cit.

par Graebe¹). Le corps ainsi préparé se montra identique à celui obtenu par chloruration directe en solution chloroformique et la formule proposée par Crompton²) se trouva confirmée. Cet auteur reprit ses recherches avec Walker³); ils obtinrent le 5-chloro-acénaphène par action du chlorure de sulfuryle sur l'hydrocarbure dissous dans le chloroforme, ce qui aurait donné de meilleurs rendements que la méthode directe. Le dérivé chloré fut purifié par distillation; pour l'avoir tout à fait pur, ils passèrent par l'intermédiaire de son picrate. Ils déterminèrent plusieurs propriétés physiques du 5-chloro-acénaphène et firent une série de recherches sur les courbes de fusibilité chloro-acénaphène — acénaphène, chloro-acénaphène — bromo-acénaphène, etc.. Mentionnons que les dérivés bromés qui ne présentent pas d'intérêt direct pour notre travail ont fait l'objet de publications déjà anciennes⁴).

Depuis Dziewonsky et Zakrewska⁵) ont reproduit les essais de Crompton et Walker et préparent à partir du 5-chloro-acénaphène différents dérivés de substitution.

Enfin Morgan et Harrison⁶) soumettant l'acénaphène à l'action du nitrate de benzoyle obtiennent le 3-nitro-acénaphène qu'ils convertissent en 3-chloro-acénaphène. A l'aide de l'eau régale agissant sur l'hydrocarbure, ils arrivent à un 5-chloro-6-nitro-acénaphène que par réduction et réaction de Sandmeyer ils transforment en dérivé dichloré correspondant. L'action prolongée du chlorure de sulfuryle sur l'acénaphène conduit au même résultat.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Propriétés de l'acénaphène et du 5-chloro-acénaphène.

Acénaphène: p. de f. 95°; p. d'éb.₇₆₀ 279°; p. d'éb.₁₂ 144°.

5-Chloro-acénaphène: p. de f. 69,5°; p. d'éb.₇₇₀ 319°; p. d'éb.₁₃ 163°. Teneur en chlore: 18,85%. Picrate fusible à 137°. Le produit qui n'est pas purifié par l'intermédiaire du picrate ne fond qu'à 65° au maximum.

Appareils, analyse et rendements.

Nous avons utilisé sensiblement les mêmes appareils que Ferrero, Fehlmann, Corbaz et Buffle⁷). Dosage du chlore par la méthode de Bobrasky⁸).

Presque tous nos essais ont porté sur 38,5 gr. (0,25 mol.) d'acénaphène dissous dans un poids donné d'un dissolvant déterminé; suivant les cas nous avons ajouté un catalyseur au système. Le débit de chlore était généralement de 35,5 gr./heure et la durée de l'essai de 30 minutes. A la fin de l'opération le dissolvant était éliminé et le résidu fractionné sous 12 à 13 mm. Dans l'impossibilité de réaliser une séparation complète des différents produits obtenus, nous avons adopté après quelques tâtonnements le fractionnement suivant:

¹) Graebe, A. **327**, 77 (1903).

²) Crompton, loc. cit.

³) Crompton et Walker, Soc. **101**, 958 (1912).

⁴) Bertholet, Ann. chimie [4] **12**, 235 (1870); Blumenthal, B. **7**, 1090 (1874).

⁵) Bl. int. Ac. Polon. Sc. et Lettres, [A] **1927**, 65.

⁶) Morgan et Harrison, J. Soc. chem. Ind. **49**, 413 (1930).

⁷) Ferrero, Fehlmann, Helv. **11**, 763 (1928); Ferrero, Corbaz, Helv. **13**, 1009 (1930); Buffle, thèse Genève, n° 924 (1932); Helv. **15**, 1483 (1932).

⁸) Bobrasky, Z. anal. Ch. **133**, 225 (1931).

Première fraction: de 144 à 155° (sous 12 mm. env.)

30—35% de 5-chloro-acénaphène, acénaphène non transformé, traces de catalyseur (iode) et de produits non identifiés.

Deuxième fraction: de 155 à 180°

85—92% de 5-chloro-acénaphène, acénaphène non transformé et produits divers non identifiés.

Troisième fraction: de 180 à 185°

fraction peu importante composée de monochloro-acénaphène et d'un peu de dichloro-acénaphène (selon les dosages d'halogène).

Résidu indistillable:

substance noire et cassante d'une teneur en halogène relativement constante et basse (10%), probablement mélange de différents dérivés chlorés et de produits de condensation.

Le dosage du chlore dans les deux premières fractions permet de calculer la totalité du monochloro-acénaphène qu'elles renferment. La troisième fraction accuse une teneur en halogène (20%) supérieure à celle du monochloro-acénaphène pur; elle contient donc un peu de dichloro-acénaphène selon toute probabilité. Si l'on admet qu'elle est formée par un mélange de dérivés monochlorés et dichlorés, un calcul simple permet de déterminer leurs proportions respectives. Au cours de nos essais nous n'avons trouvé que de faibles pourcentages de dichloro-acénaphène si bien que nous ne les avons pas indiqués; nous ne sommes du reste jamais parvenu à isoler ce produit. En revanche la cristallisation fractionnée appliquée à la deuxième fraction a permis d'en extraire facilement les 92% du monochloro-acénaphène déterminé par l'analyse et de l'identifier au 5-chloro-acénaphène par ses différentes propriétés physiques et celles de son picrate.

Le résidu incristallisable se distingue par sa faible teneur en chlore; il est très probablement constitué par un mélange de dérivés chlorés et de produits résultant de la condensation de plusieurs molécules d'acénaphène avec élimination d'hydrogène sous forme de gaz chlorhydrique; de telles observations ont été faites sur le fluorène¹⁾.

Les rendements que nous indiquons sont:

1. Le rendement pratique calculé sur l'acénaphène mis en œuvre au début de l'expérience.

2. Le rendement calculé sur l'acénaphène réellement consommé; en effet, pour chaque essai, une partie de ce corps est récupérée et peut donc servir à une nouvelle opération.

Etude systématique de la chloruration:

Nous avons étudié le rôle des facteurs suivants:

1. Nature du dissolvant,
2. Température,
3. Catalyseur,
4. Concentration des solutions en acénaphène,
5. Débit du chlore et durée.

1. Rôle du dissolvant:

Nous avons utilisé les dissolvants suivants:

- a) Dissolvants aliphatiques chlorés (chloroforme, tétrachlorure de carbone).
- b) Dissolvants aromatiques (benzène, chlorobenzène, o-dichlorobenzène).
- c) Dissolvants aliphatiques hydroxylés (méthanol, éthanol, acide acétique).
- d) Dissolvants aromatiques hydroxylés (phénol).

¹⁾ Graebe et von Mantz, B. **37**, 2896 (1904).

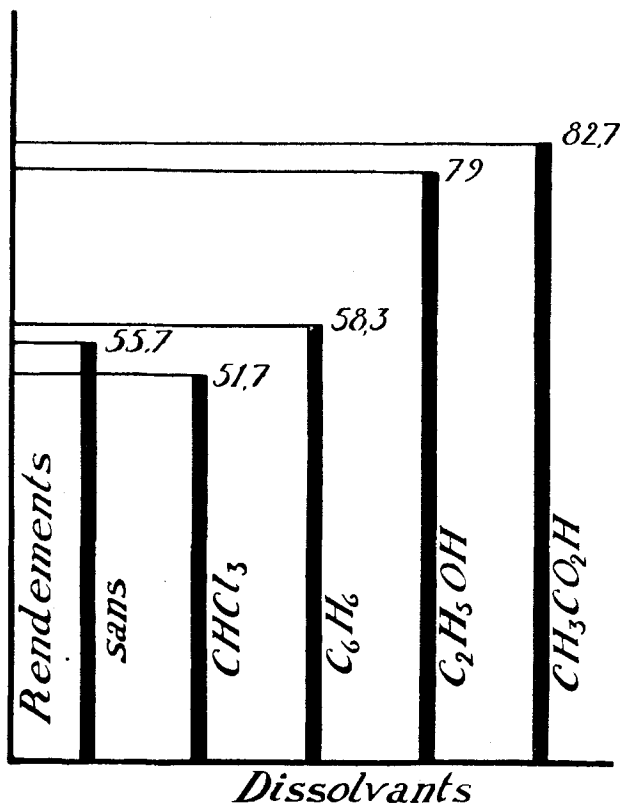
Un essai de comparaison a été fait dans l'acénaphène fondu. Voici un aperçu des résultats :

Tableau I.

Nature du dissolvant	Temp.	Gr. de dissol.	Dis-solv. récup.	Acén. récup.	Gr. de $C_{12}H_9Cl$	Gr. de résines	Rdt. pratique	Rdt. sur ac. consommé
—	105°	—	—	8,6	20,5	13	53,2	55,7
Chloroforme	60°	200	194	9,9	18,3	14,5	47,3	51,7
Tétrachlorure de c.	76°	200	195	11,2	16,6	14,5	43,1	49,3
Benzène	80°	100	97	9,5	20,8	11,9	54,2	58,3
Monochlorobenzène	80°	200	197	7,2	20,4	14,5	53	52,8
o-Dichlorobenzène	80°	200	195	9,7	19,4	10,7	50,4	54,7
Alcool éthylique	78°	100	97	14,3	23,5	4,6	61,1	78,9
Alcool méthylique	65°	100	98	14,5	24,8	3,2	64,4	83,8
Acide acétique	80°	100	97	11,9	27,1	6,5	70,3	82,7
Phénol	80°	50	39	12,9	25,6	4,3	66,5	78

Catalyseur : 0,3 gr. I_2 .

Durée : $\frac{1}{2}$ heure. Débit : 35,5 gr.-h.



Graphique I. — Influence du dissolvant.

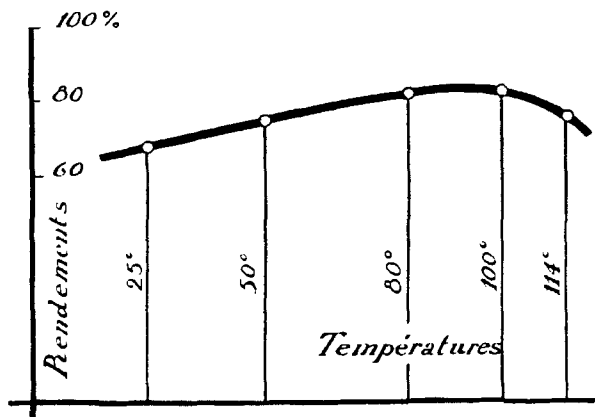
De l'examen de ces chiffres il ressort nettement que les meilleurs dissolvants sont les *dérivés hydroxylés*: méthanol, éthanol et acide acétique. Le phénol donne également de bons rendements, mais au contraire des corps précédents, il est fortement attaqué lui-même par le chlore et se transforme en partie en chlorophénol. *Ferrero, Fehlmann, Corbaz et Buffle*¹⁾ ont remarqué que le chloroforme et le tétrachlorure de carbone ne sont pas favorables dans le cas du naphthalène et du fluorène; il en est de même avec l'acénaphène. Chose curieuse, le benzène que ces auteurs ont retenu comme un de leurs meilleurs dissolvants ne nous a pas fourni de résultats encourageants. La chloration de l'acénaphène fondu n'est pas recommandable et aboutit à une abondante production de «résines», ce qui confirme dans une certaine mesure les données de *Keller et Norton*²⁾.

Notons pour terminer que les essais figurant dans ce tableau ne sont pas rigoureusement comparatifs, la température n'étant pas la même pour tous, car pour certaines expériences, elle est imposée par les propriétés du dissolvant ou de l'hydrocarbure. Son influence entre 70° et 100° est cependant relativement faible comme nous le verrons plus loin. Le graphique illustre quelques-unes de nos conclusions; pour le benzène, l'éthanol et l'acide acétique toutes les conditions expérimentales sont comparables, la température étant sensiblement la même pour ces 3 dissolvants.

2. Rôle de la température:

Les expériences ont été faites dans l'acide acétique qui permet le travail entre 25° et 115°; durée: 30 minutes; débit de chlore: 35,5 gr./h.; concentration: 38,5 gr. d'acénaphène dans 200 gr. d'acide acétique glacial; catalyseur: 0,3 gr. iode.

De l'examen du graphique II il résulte que l'optimum est peu marqué et que pour l'acide acétique il se trouve vers 80°; l'influence de la température est relativement faible dans l'intervalle compris entre 70 et 100°³⁾.



Graphique II. — Influence de la température (catalyseur: iode).

3. Rôle du catalyseur:

Le tableau suivant résume nos observations sur le rôle du catalyseur.

¹⁾ *Ferrero, Fehlmann, Corbaz et Buffle*, loc. cit.

²⁾ *Keller et Norton*, loc. cit.

³⁾ Les essais à 25° et à 100° ont été faits avec un acénaphène technique (p. de f. 89°); nous avons remarqué qu'il suffisait de multiplier les rendements observés par un facteur correctif pour les ramener (sous toutes réserves) à ceux que donnerait l'acénaphène pur dans les mêmes conditions opératoires.

Tableau II.
CHLORURATIONS DANS L'ACIDE ACÉTIQUE.

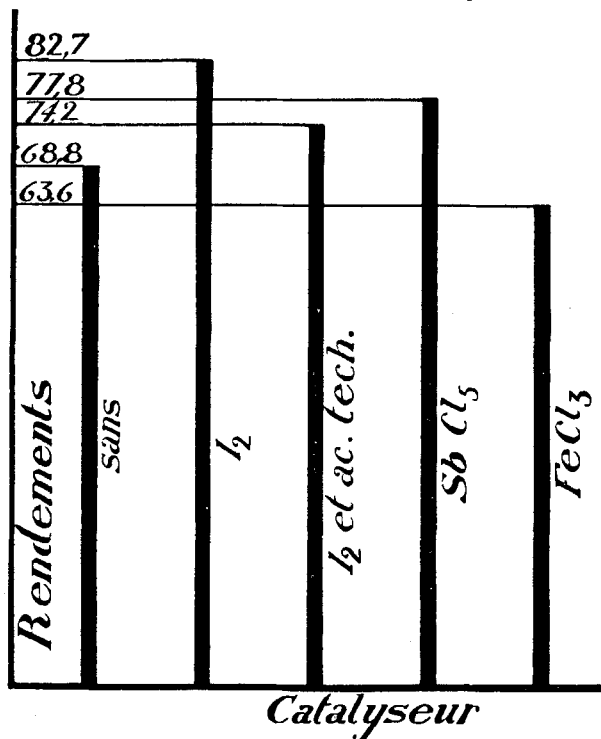
Facteur variable: « catalyseur ».

N°	Catalyseur	Temp.	Durée et débit	Gr. de dissol.	Dis- solv. récup.	Acén. récup.	Gr. de $C_{12}H_{10}Cl$	Gr. de résines	Rdt. pra- tique	Rdt. sur ac. con- sommé
1	0	80°	½ h. 35,5 gr.	200	198	9,3	24,7	10	64,2	68,8
2	0,3 gr. I_2	80°	½ h. 35,5 gr.	100	97	11,9	27,1	6,5	70,3	82,7
3	0,3 gr. I_2	80°	½ h. 35,5 gr.	100	99	6,6	29,1	7,7	75,6	74,2*
4	0,5 g. $SbCl_5$	80°	½ h. 35,5 gr.	100	100	7,2	29,3	8	76,1	77,8
5	0,5 g. $FeCl_3$	80°	½ h. 35,5 gr.	200	196	12,6	20,4	10,7	53	63,6

L'essai marqué * a été fait avec de l'acénaphène technique; voir note à ce sujet.

Nous avons décelé la formation de 0,15% de dichloro-acénaphène dans l'essai N° 3, et de 0,3% dans l'essai N° 5.

L'action de l'iode et celle, moins nette, du pentachlorure d'antimoine ressortent de ces chiffres. L'iode favorise la *monochloruration* comme l'ont remarqué Ferrero, Fehlmann, Corbaz et Buffle¹⁾ à propos du naphthalène et du fluorène; le pentachlorure d'antimoine est également recommandable. Le chlorure ferrique qui dans le cas du naphthalène provoque la polychloruration, augmente pour l'acénaphène la proportion de résines. Le graphique III montre l'influence du catalyseur:

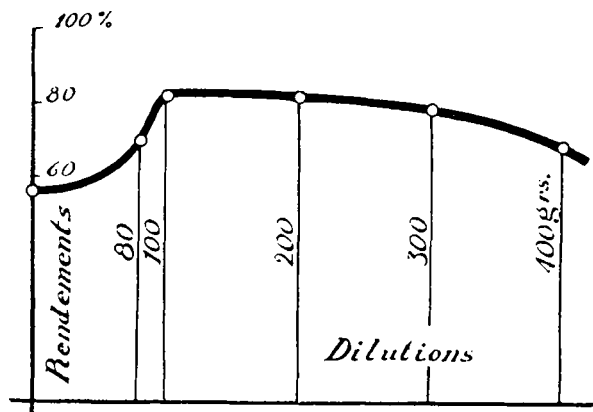


Graphique III. — Influence du catalyseur. Température 80°.

¹⁾ Ferrero, Fehlmann, Corbaz, Buffle, loc. cit.

4. Rôle de la concentration:

La courbe IV montre le rôle de la concentration. Conditions des essais: 38,5 gr. acénaphène: dissous dans une quantité variable d'acide acétique (en abscisse); durée: 30 minutes; débit de chlore: 35,5 gr./h.; catalyseur: 0,3 gr. iode; température: 80°.



Graphique IV. — Influence de la dilution (catalyseur: iode, température: 80°).

Pour l'essai dans l'acénaphène fondu la température était de 105°. On voit que pour un large intervalle, la dilution de la solution acénaphénique n'a pas grande influence sur les rendements; pour les fortes concentrations en hydrocarbure dissous cette influence devient considérable. Dans le cas de l'acide acétique utilisé comme dissolvant, l'optimum se trouve pour le rapport de 38,5 gr. d'acénaphène à 100 gr. de dissolvant (solution 2,75 m.).

5. Rôle du débit du chlore et de la durée:

Nos essais sont résumés dans le tableau suivant:

Tableau III.
CHLORURATIONS DANS L'ACIDE ACÉTIQUE.

Facteur variable: quantité de chlore introduite.

N°	Catalyseur	Temp.	Durée et débit	Gr. de dissol.	Dis- solv. récup.	Acén. récup.	Gr. de $C_{12}H_8Cl$	Gr. de résines	Rdt. pra- tique	Rdt. sur ac. con- sommé
1	0,3 gr. I_2	80°	½ h. 38 gr.	100	99	4,7	27,1	11	70,5	65,7
2	0,3 gr. I_2	80°	½ h. 38 gr.	400	389	10	25,1	10	65,2	81,7
3	0,3 gr. I_2	80°	1 h. 35,5 gr.	100	92	0	17,4	24,8	45,2	36,5
4	0,3 gr. I_2	80°	1 h. 35,5 gr.	200	193	13,6	58,4	21,9	76,8	75,9

Pour l'essai N° 4 nous avons travaillé sur ½ mol-gr. soit 77 gr. au lieu de 38,5, il s'est formé dans cet essai 0,25% de dérivé dichloré.

Dans l'essai N° 3, il s'en est formé 1,82 gr. soit 3,24%.

Dans l'essai N° 1, il y en a eu 0,18%, et dans le N° 2, 0,14%.

La prolongation du passage du chlore provoque simplement une augmentation notable des résines et une baisse de rendement sans que la quantité de dichloro-acénaphène augmente sensiblement; les résines ne renferment que 10% environ d'halogène comme d'habitude.

Un essai fait avec une quantité double d'acénaphène et une durée également double a donné un rendement légèrement plus faible que celui obtenu dans les meilleures conditions.

Etude de la mobilité du chlore:

Nous avons procédé à des essais d'amination par l'ammoniaque et d'hydrolyse par des solutions alcalines sur le chloro-acénaphène et le 5-chloro-6-nitro-acénaphène; ces derniers essais ont été faits pour nous rendre compte de l'influence éventuelle d'un autre substituant sur la mobilité du chlore.

1. Amination du 5-chloro-acénaphène.

Ce produit est traité à l'autoclave par une solution aqueuse ou alcoolique d'ammoniaque concentrée en présence d'acétate ou de sulfate de cuivre ou encore de sulfite d'ammonium.

Seuls les essais faits avec de l'alcool ammoniacal en présence d'acétate de cuivre ont donné de faibles quantités de 5-amino-acénaphène, identifié par diazotation et copulation sur le β -naphthol. Dans ces conditions il se forme un colorant insoluble brun-violet; nous avons vérifié au préalable la sensibilité de cette réaction sur un 5-amino-acénaphène préparé par réduction du dérivé nitré correspondant selon les données de *Graebe*.

2. Hydrolyse du 5-chloro-acénaphène.

L'hydrolyse sous l'action de la soude caustique donne lieu selon *Morgan et Harrison*¹⁾ à la formation de di-5-acénaphtényle-oxyde. A 200°, à l'autoclave avec une lessive de soude caustique, nous avons obtenu des traces d'un corps à caractère nettement acide pouvant être un acénaphthol; il nous a été impossible de l'identifier.

3. Essais sur le 5-chloro-6-nitro-acénaphène.

Nous avons préparé ce corps selon les indications de *E. Farnell*²⁾ légèrement modifiées, ce qui augmente les rendements en dérivé nitrochloré. Le produit pur fond à 136°; les essais d'amination et d'hydrolyse (à 250° et 115 kg/cm² avec de la soude caustique alcoolique à 20% par ex.) tout en montrant une faible mobilité du chlore n'ont pas donné de résultats nets.

4. Autres essais de mobilité.

Le dinitro-chloro-benzène traité à l'ébullition par une solution aqueuse de sulfite de sodium se transforme en acide dinitrosulfonique correspondant; le nitrochloro-acénaphène soumis à ce traitement reste inaltéré.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Nous avons étudié l'action du chlore sur l'acénaphène fondu ou dissous. Quelles que soient les conditions expérimentales, il se forme un mélange de 5-chloro-acénaphène, de produits de condensation à faible teneur en halogène non déterminés (résines) et de dichloro-acénaphène, ce dernier en très petite quantité; pratiquement nous n'avons pas réussi à l'isoler comme tel.

Parmi les différents facteurs susceptibles d'agir sur les rendements en monochloro-acénaphène, la nature du dissolvant est l'un des plus importants. Les meilleurs résultats sont obtenus avec des dissolvants hydroxylés; nous avons retenu le méthanol et surtout l'acide

¹⁾ *Morgan et Harrison*, loc. cit.

²⁾ *E. Farnell*, Soc. 123, 60 (1923).

acétique. C'est en opérant avec ce dernier que nous avons précisé le rôle de la température, de la concentration, du catalyseur et de la quantité de chlore introduite.

La température optima est de 80°; son influence dans l'intervalle compris entre 70 et 100° est relativement peu marquée.

Une solution d'acénaphène 2,75-m. donne le rendement maximum; de plus fortes concentrations l'abaissent fortement et la chloruration de l'hydrocarbure fondu n'est pas recommandable.

L'iode, le pentachlorure d'antimoine et le chlorure ferrique ont fait l'objet d'essais comme catalyseurs. L'iode augmente nettement la quantité de monochloro-acénaphène formée, de même dans une moindre mesure le pentachlorure d'antimoine. Le chlorure ferrique provoque des réactions de condensation et est donc à rejeter.

Tout excès d'halogène est nuisible, car son action prolongée favorise les réactions de condensation ce qui augmente la proportion de résines.

Le rendement en 5-chloro-acénaphène peut atteindre (à l'échelle du laboratoire) 82% par rapport à l'hydrocarbure réellement consommé.

Des essais d'amination et d'hydrolyse montrent que l'atome de chlore du 5-chloro-acénaphène est peu mobile et que cette mobilité ne semble pas être accrue par la présence dans la molécule d'un autre substituant tel que le groupe nitro en position 6.

Nous avons comparé nos observations à celles de *Ferrero*, *Fehlmann* et *Corbaz*¹⁾ sur le naphthalène et à celles de *Buffle*²⁾ sur le fluorène. De cette comparaison, il ressort que le comportement de l'acénaphène se rapproche de celui de ce dernier hydrocarbure en ce qui concerne la chloruration; d'autre part et dans tous les cas, l'iode se manifeste comme le catalyseur de choix; en revanche la nature du dissolvant le plus favorable à la chloruration est déterminée par celle de l'hydrocarbure étudié.

Genève, Laboratoires de Chimie technique et de
Chimie théorique de l'Université. Avril 1933.

¹⁾ *Ferrero*, *Fehlmann* et *Corbaz*, loc cit.

²⁾ *Buffle*, loc. cit.

Entgegnung auf die Bemerkungen von Herrn *L. Ruzicka*

von Ernst Späth.

(21. III. 33.)

Die Bemerkungen von *L. Ruzicka*¹⁾ veranlassen mich zu folgender Erwiderung:

Die Ausführungen von *Ruzicka* erwecken leicht den Eindruck, als ob *Späth* und *Hromatka*²⁾ ihre Synthese des Sapotalins in Anlehnung an eine Arbeit von *Ruzicka*³⁾ durchgeführt hätten. Das ist aber völlig unzutreffend. Mein Mitarbeiter Dr. *Hromatka* hatte die Untersuchung über die Dehydrierung des Sapogenins und die Konstitution und Synthese des Sapotalins zu Ostern 1931 begonnen und Mitte Juli 1931 so weit abgeschlossen, als unsere Publikation sie mitteilte. Dr. *Hromatka* trat im August 1931 in die Firma *E. Merck*-Darmstadt ein und war naturgemäss nicht mehr in der Lage, an dem Problem weiter zu arbeiten. Dass die Veröffentlichung erst im Februar 1932 erfolgte, hatte seinen Grund darin, dass ich als Dekan einer grossen Fakultät zu wenig Zeit fand, um die Arbeit druckfertig zu schreiben. Sie war aber 7 Monate vor dem Erscheinen der Untersuchung von *Ruzicka* experimentell abgeschlossen, und dass sie knapp nach dem Erscheinen der Arbeit von *Ruzicka* zur Publikation vorgelegt wurde, ohne dass sein Name genannt wurde, ist dadurch erklärt, dass die *Helvetica chimica acta* in meinem Laboratorium häufig erst später einlangen. Wir haben uns brieflich an Herrn *Ruzicka* gewandt, als unsere Arbeit erschienen war. Unsere Veröffentlichung ist also ganz unabhängig von der *Ruzicka's* durchgeführt worden, und wir hatten nicht die Absicht, ihm „bei der Konstitutionsaufklärung des Sapotalins zu helfen“, sondern im Zuge der mit Dr. *Kuntara* (1929) begonnenen Konstitutionsaufklärung des Sapogenins war naturgemäss die Untersuchung des Sapotalins von Bedeutung. Die Oxydation des Sapotalins, die wir ausgeführt haben, ist durchaus nicht, wie *Ruzicka*⁴⁾ in einer Fussnote behauptet, ein ziemlich wertloser Versuch, sondern sie erlaubte uns, da sie mit reinem Sapotalin ausgeführt wurde, die Synthese des wahrscheinlichsten Stoffes zu versuchen. Wir halten sie für wichtiger als die von *Ruzicka* verwendete Oxydation mittels Kaliumferricyanid. Dass die Synthese zufällig genau den gleichen Gang nahm wie die von *Ruzicka*, erklärt sich daraus, dass dieser Weg auch uns der aussichtsreichste schien. Wir haben erst durch die Notiz von *Ruzicka*¹⁾ erfahren, dass er im Juliheft der *Helvetica chimica acta* 1931⁴⁾ behauptet hat, dass Sapotalin das 1,2,7-Trimethyl-naphthalin ist; er hat aber damals keinerlei Beweis dafür vorgebracht. Die ausfällige Bemerkung von *Ruzicka*, *Späth* und *Hromatka* hätten ausser Sapotalin nur noch 4 Kohlenwasserstoffe bei der Dehydrierung des Sapogenins aufgefunden und nicht auch die Verbindungen $C_{12}H_{12}$, $C_{13}H_{14}O$ und $C_{14}H_{18}$, ist in der Weise zu beantworten, dass *Ruzicka* bei seiner ersten Beschreibung der Dehydrierung⁵⁾ überhaupt nur Sapotalin isoliert hat, dass unsere Versuche mit verhältnismässig geringen Substanzmengen ausgeführt wurden, und dass man bei der Wiederholung der Dehydrierung mit mehr Material gewiss noch andere, bisher nicht bekannte Produkte wird feststellen können, wie es beispielsweise uns gelang, die 4 Kohlenwasserstoffe erstmalig zu isolieren, die nun auch von *Ruzicka* in Bestätigung unserer Angaben beschrieben werden.

II. Chemisches Laboratorium der Universität Wien.

¹⁾ *L. Ruzicka* u. Mitarbeiter, *Helv.* **15**, 1498 (1932).

²⁾ *E. Späth*, *O. Hromatka*, *M.* **60**, 117 (1932).

³⁾ *L. Ruzicka*, *L. Ehmann*, *Helv.* **15**, 140 (1932).

⁴⁾ *Helv.* **14**, 811 (1931).

⁵⁾ *L. Ruzicka*, *A. G. van Veen*, *R.* **48**, 1023 (1929).

Erwiderung auf obige Ausführungen von Herrn *E. Späth*

von *L. Ruzicka*.

(18. IV. 33.)

Das Sapotalin ist von uns zum erstenmal beschrieben und wurde eindeutig als Trimethyl-naphtalin erkannt (Oxydation mit Kaliumferricyanid). Wenn *Späth* dennoch meinte, sich bei der weiteren Aufklärung einer so einfachen Verbindung, für deren Darstellung er sich des gleichen Ausgangsstoffes und der gleichen Methode wie wir bediente, beteiligen zu sollen, ohne je früher darüber publiziert zu haben, so wäre wenigstens zu verlangen gewesen, dass er unsere Arbeiten auf diesem Gebiete beachtet. Er hat dagegen am 17. Febr. 1932 der Wiener Akademie eine Mitteilung vorgelegt, worin unsere am 1. Februar in den *Helv. erschienenen Sapotalinsynthese* genau wiederholt wird, und liess in der einige Monate später in den Monatsheften abgedruckten Abhandlung die Behauptung stehen, dass uns die Aufklärung des Sapotalins nicht gelungen sei. *Späth* hat oben einen der naheliegenden „Eindrücke“ erwähnt, den ein solches Vorgehen erwecken könnte. Auf die anderen hier einzugehen, wäre nicht von wissenschaftlichem Interesse. Dagegen sei eine rein sachliche Bemerkung angebracht. Mein Hinweis, dass *Späth* die Entstehung der Homologen $C_{12}H_{12}$ und $C_{14}H_{16}$ neben Sapotalin ($C_{13}H_{14}$) übersah, war nur der Ausgangspunkt unserer Feststellung, dass der „mit verhältnismässig geringen Substanzmengen“ durchgeführte Sapotalinabbau *Späth's* von problematischem Wert ist, da sich das Sapotalin nur sehr schwer von den Homologen, welche die gleichen Abbauprodukte liefern, befreien lässt, besonders wenn man von deren Anwesenheit keine Kenntnis besitzt¹⁾.

Synthese des Perhydro-vitamins-A. Reinigung der Vitamin-A-Präparate

von *P. Karrer* und *R. Morf*.

(17. V. 33).

Die folgenden Ausführungen sind eine genauere Beschreibung der synthetischen Arbeiten, welche zur künstlichen Darstellung des Perhydro-vitamins-A führten und über welche in einer vorläufigen Mitteilung kürzlich berichtet worden ist²⁾.

Das Ausgangsmaterial bildete die 2-Methyl-4-[1',1',3'-trimethyl-cyclohexen-(2')-yl-2']-butadien(1,3)-säure-1 (II)³⁾, welche selbst aus β -Jonon, Bromessigester und Zink nach der *Reformatski'schen* Reaktion zugänglich ist. Deren Ester lässt sich mit Platin aus Platinoxid leicht zum 2-Methyl-4-[1',1',3'-trimethyl-cyclohexyl-2']-butansäure-äthylester (III) reduzieren.

Den Ester III reduzierten wir mit Natrium und Alkohol zum 3-Methyl-5-[1',1',3'-trimethyl-cyclohexyl-2']-pentanol-1 (IV) und führten letzteres nach leicht modifizierter Methode in das kürzlich beschriebene Bromid V über.

¹⁾ Die Redaktion erklärt hiermit die Diskussion dieser Angelegenheit für geschlossen.

²⁾ *Helv.* **16**, 557 (1933).

³⁾ *P. Karrer, Salomon, Morf, Schöpp, Rev.* **15**, 878 (1932).

Die Kondensation mit Natriummalonester, die zunächst in offenem Gefäss und hernach zwecks Vollendung der Reaktion im Autoklaven bei 150° vorgenommen wurde, ergab die Dicarbonsäure VI, die wir indessen nicht isoliert, sondern durch Destillation direkt in die 4-Methyl-6-[1',1',3'-trimethyl-cyclohexyl-2']-hexan-carbonsäure-1 (VII) übergeführt haben. Diese entstand in einer Ausbeute bis zu 77%, berechnet auf angewandtes Bromid (V). Sie bildet ein dickes Öl; Sdp._{0,6 mm} 159—165°.

Aus der Säure (VII) erhielten wir über das entsprechende Säurechlorid mittels Methyl-zink-jodid das Methyl-[4-methyl-6-(1',1'-3'-trimethyl-cyclohexyl-2')-hexyl]-keton (VIII). Dessen Reinigung erfolgt am besten über das gut krystallisierte Semicarbazon (Smp. 114°). Das aus dem Semicarbazon regenerierte Keton besitzt einen angenehmen, aber sehr schwachen Geruch und siedet unter 0,3 mm konstant bei 122°. Die Ausbeute an reiner Verbindung betrug, auf die Menge der verwendeten Säure VII berechnet, bis 40%.

Hierauf haben wir auf das Keton VIII nochmals die *Reformatski*'sche Synthese übertragen, die zum Oxsäure-ester IX führte. Wir versuchten zunächst, daraus Wasser mittels Phosphorpentoxyd abzuspalten. Da jedoch diese Reaktion eine schlechte Ausbeute an ungesättigter Säure ergab, zogen wir vor, die OH-Gruppe in IX zunächst durch Brom zu substituieren (mittels Bromwasserstoff) und hierauf das eingetretene Bromatom mittels verkupfertem Zink und Essigsäure herauszureduzieren. So entstand in guter Ausbeute der 2,6-Dimethyl-8-[1',1',3'-trimethyl-cyclohexyl-2']-octan-säure-1-äthyl-ester X. Sdp._{0,25} 142°.

Durch Reduktion des Esters X mit Natrium und Alkohol wurde schliesslich Perhydro-vitamin-A (XI) erhalten.

Die Verbindung siedete, aus einem Metallbad in einem Kölbchen, dessen Dimensionen im experimentellen Teil angegeben sind, destilliert, bei 148—150° (0,15 mm Druck). Wurde die Destillation aus einem ebenfalls genau beschriebenen Kölbchen über freier Flamme und sehr langsam ausgeführt, so konnte man Perhydro-vitamin-A schon bei wesentlich tieferer Temperatur, nämlich unter 0,15 mm bei 131° übertreiben. Das durch Reduktion aus Vitamin-A gewonnene Perhydro-vitamin-A verhielt sich bei beiden Arten der Destillation vollkommen gleich; in denselben Destillationskölbchen destilliert, lagen die Siedepunkte gleich hoch.

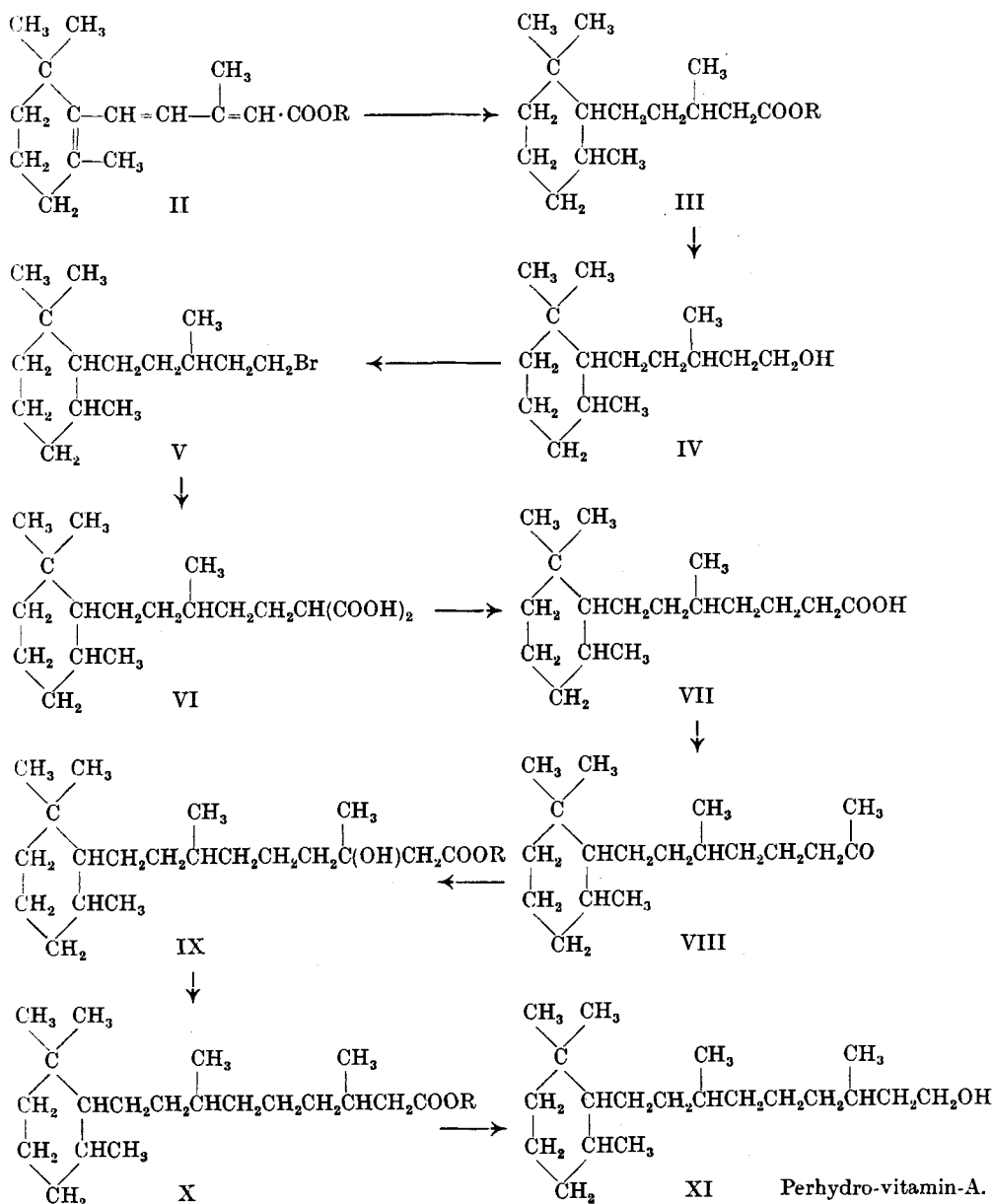
Auch die übrigen Konstanten des synthetischen Perhydro-vitamins-A und des aus Vitamin-A durch Reduktion gewonnenen Präparates stimmen innerhalb der Fehlergrenze überein:

Synthet. Perhydro-vitamin-A: $d_4^{14,0} = 0,8968$ $MR_D = 93,68$ C 81,12 H 13,63%

Perhydro-vitamin-A aus Vitamin-A: $d_4^{14,7} = 0,8973$ $MR_D = 93,49$ „ 80,84 „ 13,40%

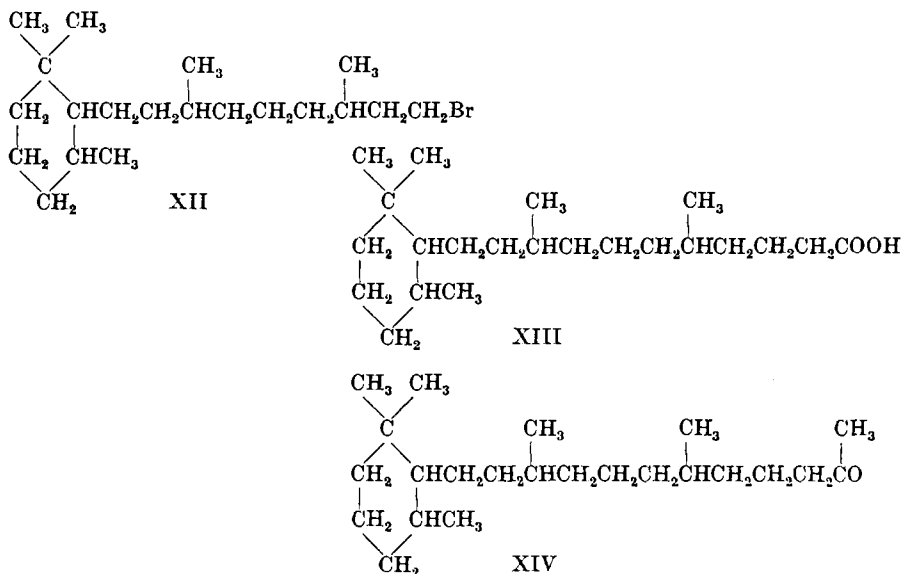
Ber.

$MR_D = 93,88$ „ 81,00 „ 13,60%



Zwecks weiterer Charakterisierung der beiden Perhydro-vitamin-A-Präparate haben wir zuerst daran gedacht, diese zu der entsprechenden Carbonsäure zu oxydieren, um zu versuchen, daraus ein krystallisiertes Derivat zu gewinnen. Nach einigen orientierenden, wenig günstigen Versuchen gaben wir diese Absicht aber auf und

zogen es vor, die Perhydro-vitamin-A-Präparate durch eine Aufbau-reaktion in ein höheres Keton, das Methyl-[4,8-dimethyl-10-(1',1',3'-trimethyl-cyclohexyl-2')-decyl]-keton XIV, überzuführen. Wir bereiteten aus den Perhydro-vitaminen durch Einwirkung von Bromwasserstoff in der Wärme die Bromide XII, aus denen durch Umsatz mit Natrium-malonester und nachfolgender Abspaltung von 1 Mol Kohlendioxyd die Säuren XIII (4,8-Dimethyl-10-[1',1',3'-trimethyl-cyclohexyl-2']-decan-carbonsäure-1) hervorgingen. Diese beiden Säuren besaßen denselben Siedepunkt (Sdp._{0,4} 185—186°, Metallbad) und zeigten scharf stimmende Analysenwerte. Sie wurden nun mittels Thionylchlorid zu den Säurechloriden umgesetzt und letztere durch Methyl-zink-jodid-Lösung in die beiden Präparate von Methyl-[4,8-dimethyl-10-(1',1',3'-trimethyl-cyclohexyl-2')-decyl]-keton XIV umgesetzt:



Die beiden Rohketonpräparate lieferten zwei in den meisten organischen Lösungsmitteln recht leicht lösliche, aber gut krystallisierte Semicarbazon-Präparate, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol bei 67° schmolzen und in Mischung keine Depression aufwiesen. Sie sintern von 65 bis 66° ab. Auch im übrigen Verhalten lassen sie keinerlei Unterschiede erkennen.

Semicarbazon des synthet. Ketons	C 73,50	H 12,04	N 10,64%
„ des Ketons aus Vitamin-A	„ 73,14	„ 12,00	„ 10,51%
Ber.	„ 73,21	„ 12,02	„ 10,68%

Das synthetische Keton XIV gibt etwas grössere Ausbeute an krystallisiertem Semicarbazon als das aus Vitamin-A dargestellte.

Man kann das leicht verstehen, wenn man in Berücksichtigung zieht, dass auf dem Weg zum synthetischen Keton XIV ein Zwischenprodukt, das Keton VIII, über das krystallisierte Semicarbazon gereinigt wird, während innerhalb der Synthese des Ketons XIV aus Vitamin-A kein krystallisiertes Zwischenprodukt eingeschaltet werden konnte. Das Rohketon XIV wird daher wahrscheinlich stereochemisch einheitlicher sein als die analoge, aus Vitamin-A gewonnene Substanz.

Bei der Darstellung des Semicarbazons aus dem vom Vitamin-A abstammenden Keton XIV wurde in sehr kleiner Menge noch eine beträchtlich höher schmelzende und dementsprechend weniger lösliche Substanz beobachtet, deren Analyse einen um ca. 1,5% tieferen Kohlenstoffwert als das Hauptprodukt ergab; es ist ungewiss, ob ein Neben- oder Spaltprodukt vorliegt. Die Menge (wenige mg) war für eine genauere Untersuchung zu gering.

Schliesslich möchten wir noch auf einen Punkt hinweisen, der uns bemerkenswert scheint. Alle Verbindungen III bis XIV, und zwar sowohl die synthetischen wie die aus Vitamin-A dargestellten, zeigen beim Zusammenbringen mit Tetranitromethan ziemlich intensive Gelbfärbung. Diese Reaktion gilt sonst spezifisch für ungesättigte Verbindungen. Unsere genannten Substanzen haben wiederholte katalytische Reduktionen mittels Platin und Wasserstoff und Reduktionen mittels Natrium und Alkohol durchgemacht; sie sind z. T. über krystallisierte Derivate gereinigt worden und ihre Elementaranalysen und Refraktionswerte liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Es liegen also keinerlei Anzeichen vor, dass sie noch nennenswerte Mengen ungesättigter Verunreinigungen enthalten. Wir glauben daher, dass man wenigstens die Möglichkeit in Betracht ziehen muss, dass jene gelben Reaktionen mit Tetranitromethan von der Bildung von Additionsverbindungen herrühren, welche das Tetranitromethan mit den gesättigten Substanzen dieser Verbindungsreihe eingeht.

Bemerkungen über hochaktive Vitamin-A-Präparate.

Seitdem wir über die Darstellung des hochaktiven Vitamin-A-Präparates aus *Scombresox-saurus-Tran* berichtet und für den Hauptbestandteil desselben die bekannte Strukturformel aufgestellt haben¹⁾, welche nunmehr durch die Synthese des Perhydro-vitamins-A ihre Bestätigung fand, sind mehrere Arbeiten über ähnlich reine Vitamin-A-Präparate erschienen.

Heilbron, Heslop, Morton, Webster, Rea und *Drummond*²⁾ haben aus dem Lebertran von *Hippoglossus hippoglossus*, den wir zuerst für

¹⁾ *Karrer, Morf, Schöpp*, *Helv.* **14**, 1431 (1931).

²⁾ *Biochem. J.* **26**, 1178 (1932).

die Darstellung hochkonzentrierter A-Präparate empfohlen hatten¹⁾, durch Destillation im Hochvakuum (10^{-5} mm) ein Destillat gewonnen, für welches sie folgende Konstanten angaben:

$E_{328\text{ m}\mu}$ (1% Lsg.) 1370

C. L. O.-Zahl 6500

Extinktionskoeff. der blauen Lösung mit SbCl_3 : $E_{603\text{ m}\mu}$ 450; $E_{617\text{ m}\mu}$ 4650;

$E_{580\text{ m}\mu}$ 2550

Biolog. Wirksamkeit: 0,1 γ wirksame Tagesdosis.

Die Substanz destillierte innerhalb eines Grades (137—138°). Die C. L. O.-Werte sind etwas tiefer als wir sie an unserem reinsten Präparat gefunden hatten, die wirksame Tagesdosis pro Ratte wurde in der gleichen Grössenordnung gefunden. Die Analysenresultate lagen nur wenig unterhalb der für die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$ berechneten.

Neuerdings stellten auch Carr und Jewell²⁾ durch Destillation unter 10^{-5} mm Druck ein Vitamin-A-Präparat her, welches bei 136—137° siedete. Die Verbindung gab scharf auf die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$ stimmende Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte und wies folgende Konstanten auf:

$E_{325\text{ m}\mu}$ (1% Lsg.) 1600

C. L. O.-Zahl 7800

Extinktionskoeff. der blauen Lösung mit SbCl_3 : $E_{603\text{ m}\mu}$ 465; $E_{617\text{ m}\mu}$ 5000;

$E_{580\text{ m}\mu}$ 2660.

Biolog. Wirksamkeit: 0,6 γ waren etwas wirksamer als 1 γ Carotin und gerade hinreichende Tagesdosis.

Diesen Daten möchten wir die Konstanten gegenüberstellen, welche wir an dem s. Z. hergestellten Scombresox-saurus-Vitamin-A gefunden hatten:

$E_{325\text{ m}\mu}$ (1% Lsg.) 1570—1600³⁾

C. L. O.-Zahl ca. 10,000

Biolog. Wirksamkeit⁴⁾: 0,5 γ minimale noch wirksame Tagesdosis.

Es scheint uns aus dem Vergleich dieser Daten hervorzugehen, dass diese 3 Präparate sehr ähnlich sind. Die Streuung der Resultate der biologischen Versuche ist sicher mindestens so gross wie die hier vorhandenen Differenzen, insbesondere wenn die Prüfungen in verschiedenen Laboratorien ausgeführt werden. Auch bei der Bestimmung der Lovibond-Reaktion sind die möglichen Differenzen bekanntlich erheblich; immerhin haben wir durch Vergleich mit dem Präparat von Herrn Heilbron, welches uns dieser in liebenswürdiger Weise überlassen hatte, festgestellt, dass unser durch Adsorption gereinigtes Vitamin-A-Präparat einen mindestens 20—25% höheren

¹⁾ Karrer, Morf, Schöpp, Helv. 14, 1036 (1931).

²⁾ Nature 131, 92 (1933).

³⁾ Nicht publiziert, aber am 18. Jan. 1932 Hrn. Heilbron schriftlich mitgeteilt.

⁴⁾ H. v. Euler und P. Karrer, Helv. 14, 1040 (1931).

Blaupunkt aufwies. Wir hatten schon früher die Beobachtung gemacht, dass durch Destillation der Vitamin-A-Präparate deren C. L. O.-Zahl etwas sinkt, vermutlich infolge beginnender Polymerisation.

Auch die maximalen Extinktionskoeffizienten der Präparate von *Heilbron*, von *Carr* und von uns liegen sehr wenig auseinander. Da sie zudem in verschiedenen Laboratorien und mit verschiedenen Instrumenten gemessen wurden, sind die Differenzen zu klein, um eine wesentliche Verschiedenheit der drei Präparate wahrscheinlich zu machen.

Diese Feststellungen schliessen aber natürlich die Möglichkeit nicht aus, dass diese hochaktiven Vitamin-A-Präparate neben dem Hauptbestandteil noch kleinere Mengen isomerer oder sehr nahe verwandter Verbindungen enthielten. Auch ihr konstanter Siedepunkt und die Unmöglichkeit, sie durch Adsorption an Tonerde weiter zu trennen, sind keine entscheidenden Argumente dagegen.

Und in der Tat ist es denn auch kürzlich dem einen von uns mit *K. Schöpp* gelungen, unter Anwendung von Calciumhydroxyd, welches sich, wie aus einer nachstehenden Abhandlung hervorgeht, auch zur Trennung von α - und β -Carotin vorzüglich eignet, die bisher höchstgereinigten Vitamin-A-Präparate in 2 Teile zu zerlegen. Die fraktionierte Adsorption geschieht am besten mittels der chromatographischen Analyse. Der Hauptanteil des Vitamin-A-Präparates bildet die obere Adsorptionszone; wir bezeichnen diesen Hauptanteil vorläufig als β -Fraktion. Die untere, von der oberen scharf getrennte Adsorptionszone enthält nur wenige Prozent der Gesamtsubstanz, welche unter dem Namen α -Fraktion weiter beschrieben werden soll.

Die Hauptfraktion (β -Fraktion) besitzt das für Vitamin A charakteristische Absorptionsmaximum bei 325—328 $m\mu$; der Extinktionskoeffizient liegt bei den so gereinigten Präparaten höher als bei früheren Vitamin-A-Präparaten: $E_{325\ m\mu}$ (1-proz. Lösung) ca. 1700. Die Analyse stimmt scharf auf die bekannte Formel $C_{20}H_{30}O$ und die Substanz liefert beim Ozonabbau Geronsäure. Sie stellt daher, wie es schon aus dem Umstand, dass sie die Hauptmenge der hochgereinigten Vitamin-A-Präparate bildet, wahrscheinlich war, das Vitamin A, für welches wir die bekannte Konstitutionsformel vorgeschlagen hatten, dar.

Die α -Fraktion besitzt ein Absorptionsmaximum bei ca. 270 $m\mu$; ihr Kohlenstoffgehalt liegt bisher erheblich tiefer als der für die Formel $C_{20}H_{30}O$ berechnete. Die Frage muss daher noch offen gelassen werden, ob es sich um eine noch unreine isomere Form oder eine Substanz anderer Zusammensetzung handelt.

Die beiden Anteile sind auch durch ihr Verhalten gegenüber Antimontrichlorid scharf unterschieden. Die β -Fraktion löst sich

in diesem Reagens mit tiefblauer Farbe auf, und die Lösung besitzt ein Absorptionsmaximum bei $622\text{ m}\mu$. Mischt man dagegen die α -Fraktion mit der Chloroform-Antimontrichlorid-Lösung, so tritt violette Färbung auf, deren Absorptionsmaximum bei $580\text{ m}\mu$ gefunden wird. Von den bekannten beiden Absorptionsbanden gehört somit eine der β -, die andere der α -Fraktion zu. Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit einer kürzlich erschienenen Mitteilung von *M. van Eekelen, A. Emmerie, H. W. Julius und L. K. Wolff*¹⁾, welche beim Behandeln der unverseifbaren Anteile von Leberölen mit Fullererde beobachteten, dass das „572 Chromogen“ schneller als das „620 Chromogen“ adsorbiert wird, so dass die Autoren Lösungen erhielten, welche mit Antimontrichlorid nur noch die eine bzw. die andere Bande besaßen.

Nach unseren eigenen Beobachtungen nimmt indessen die Antimontrichloridreaktion mit der α -Fraktion des Vitamins A einen sehr eigenartigen und interessanten Verlauf. Im ersten Moment ist im Spektroskop nur die Bande $580\text{ m}\mu$ zu sehen. Nach kurzer Zeit beginnt sich aber daneben allmählich eine Bande $620\text{ m}\mu$ zu entwickeln und wird zusehends intensiver; im selben Mass bleicht die Bande $580\text{ m}\mu$ aus. Es scheint demnach, dass unter der Wirkung des Antimontrichlorids eine Umlagerung der Antimontrichloridverbindung der α -Form stattfindet.

Diese Verhältnisse sowie die biologischen Eigenschaften der beiden Fraktionen werden weiter untersucht.

Heilbron und Mitarbeiter haben die Beobachtung gemacht, dass nach der katalytischen Hydrierung des Vitamins-A ein Teil des Hydrierungsproduktes höher siedet als die Hauptmenge. Wir können diese Feststellung bestätigen. Sie ist aber nicht überraschend. Eine Verbindung von der Unbeständigkeit des Vitamins-A kann wohl schon im Kontakt mit Katalysatoren in Polymere übergehen; insbesondere neigen aber die ersten Reduktionsstufen der Carotinoide ausserordentlich zur Polymerisation, wie dies z. B. am Dihydrocrocin²⁾ und Dihydro-lycopin³⁾ beobachtet worden ist. Man erhält denn auch bei der katalytischen Reduktion krystallisierter Carotinoide nicht selten kleinere Mengen höher siedender Reduktionsprodukte, die ihre Entstehung solchen Polymerisationsvorgängen verdanken. Beim unbeständigen Vitamin-A dürften diese besonders begünstigt sein.

Im Laufe der letzten zwei Jahre sind in unserem Laboratorium Vitamin-A-Präparate aus 4 Fischölen dargestellt worden: aus Leberöl

¹⁾ Proc. Kon. Akad. Wetenschappen Amsterdam **35**, Nr. 10 S. 1347 (1932).

²⁾ Karrer, Helfenstein, Widmer, Helv. **11**, 1201 (1928).

³⁾ Karrer, Morf, Helv. **14**, 845 (1931).

von *Scombrosox saurus*, von *Hippoglossus hippoglossus*, *Rhombus maximus* und *Stereolepis ischinagi*. Diese verschiedenen Vitamin-A-Präparate zeigten ähnliche Konstanten; immerhin ist ihre Reinigung verschieden schwer, denn diese wird entscheidend durch die Begleitstoffe beeinflusst.

Herrn Prof. *H. von Euler* sind wir für die Beschaffung verschiedener Leberöle zu grossem Dank verpflichtet; ebenso danken wir den *Abbott-Laboratories* in Chicago für die Überlassung von Heilbutttran und Herrn Dr. *Tsujimoto* in Tokyo für zwei Sendungen von *Stereolepis-ischinagi*-Tran aufs beste.

Experimenteller Teil.

Darstellung der 4-Methyl-6-[1',1',3'-trimethyl-cyclohexyl-2']-hexan-carbonsäure-1 (VII).

Ein mit einem Rührwerk versehener Dreihalskolben wird mit 290 g absolutem Alkohol beschickt und darin 1 Grammatom (23 g) Natrium aufgelöst. In die klare Äthylatlösung lässt man aus einem Tropftrichter unter heftigem Rühren 1,05 Gramm (168 g) Malonester einfließen und erhitzt anschliessend zwecks Bildung des Natrium-malonesters ca. 2 Stunden zum Sieden.

Hierauf wird in die kochende Lösung tropfenweise ein Gramm (des Bromids $C_{15}H_{23}Br$ (Formel V) eingetragen. Letzteres kann nach der früher gegebenen Vorschrift¹⁾ bereitet werden; diese lässt sich indessen noch in der Weise vereinfachen, dass man das 3-Methyl-5-[1',1',3'-trimethyl-cyclohexyl-2']-pentanol-1 (IV) in einem Ölbad auf 150° erhitzt (Ölbadtemperatur) und bis zur Sättigung trockenen Bromwasserstoff einleitet. Die weitere Aufarbeitung geschieht in der früher erwähnten Weise.

Beim Kochen der Natriummalonester-Lösung mit dem Bromid $C_{15}H_{23}Br$ fallen in kurzer Zeit erhebliche Mengen von Natriumbromid aus; für einen glatten Verlauf der Reaktion ist es zweckmässig, die Flüssigkeit während des Erhitzens durch einen Rührer in heftiger Bewegung zu halten. Nach einer Kochdauer von 3—5 Stunden sind ca. 90% des Bromids umgesetzt. Es ist vorteilhaft, durch nachträgliches Erhitzen der Reaktionsmasse im Autoklaven auf 150° während 2—3 Stunden den Umsatz zu Ende zu führen.

Hierauf wird das Reaktionsgemisch mit methylalkoholischer Kalilauge, deren Menge so bemessen ist, dass sie zur Verseifung des gebildeten Dicarbonsäure-esters ausreicht, versetzt, und die Flüssigkeit während 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nun gibt man Wasser hinzu, destilliert den Alkohol unter vermindertem Druck ab, konzentriert auf ein sehr kleines Volumen und extrahiert

¹⁾ Helv. 15, 886 (1932).

hierauf so lange mit Äther, bis letzterer keine Anteile mehr aufnimmt.

Die nunmehr von ätherlöslichen Verbindungen befreite alkalische Flüssigkeit säuert man mit Schwefelsäure an und zieht sie wiederholt mit Äther aus. Dabei geht die gebildete Dicarbonsäure VI in Lösung. Der Extrakt wird mit Calciumchlorid getrocknet, hierauf vom Äther befreit und die zurückbleibende Dicarbonsäure durch Erhitzen im Metallbad unter vermindertem Druck gespalten. Man steigert die Temperatur in der Masse, als es die Kohlendioxydabspaltung zulässt; wenn sie auf ca. 230° gestiegen ist, kann die Zersetzung als praktisch beendet angesehen werden. Jetzt lässt sich die entstandene 4-Methyl-6-[1',1',3'-trimethyl-cyclohexyl-2']-hexan-carbonsäure-1 (VII) im Hochvakuum destillieren.

Sdp_{0,6 mm} 159—165°. Ausbeute bis 77% der Theorie.
 4,357 mg Subst. gaben 12,185 mg CO₂ und 4,495 mg H₂O
 $C_{17}H_{32}O_2$ Ber. C 76,05 H 12,02%
 Gef. „ 76,27 „ 11,56%

Methyl-[4-methyl-6-(1',1',3'-trimethyl-cyclohexyl-2')-hexyl]-keton
 (VIII).

Zwecks Darstellung des Säurechlorids aus der vorbeschriebenen Säure VII wird dieselbe mit dem 2½fachen der theoretisch erforderlichen Menge reinstem Thionylchlorid gut durchgemischt, die Masse während einer Stunde unter zeitweiligem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen und hernach während einer Stunde auf 50° erwärmt. Nachher destillierten wir das überschüssige Thionylchlorid unter vermindertem Druck ab. Zur Entfernung der letzten Spuren des Thionylchlorids ist es zweckmässig, nachher etwas trockenes Toluol hinzuzufügen und nochmals unter vermindertem Druck abzdampfen. Das so gewonnene Säurechlorid wurde nicht weiter gereinigt, sondern direkt zum Umsatz mit Methyl-zink-jodid verwendet.

Zum Umsatz des Säurechlorids wird pro 1 Grammoll desselben eine Methyl-zink-jodidlösung angewandt, die aus 1,75 Mol Methyljodid und der entsprechenden Quantität verkupferten Zink bereitet worden ist. Die Darstellung des Methyl-zinkjodids geschah in der Weise, dass man 1 Grammoll Methyljodid mit ⅓ Grammoll Äthylacetat, dem — bezogen auf Äthylacetat — doppelten Gewicht Toluol und 2 Grammatom verkupferten Zink in einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Kolben im Ölbad auf 100° erwärmte. Die Reaktion beginnt nach Hinzufügen von etwas Jod ziemlich rasch und verläuft, einmal in Gang gekommen, ruhig weiter. Von Zeit zu Zeit wird die Masse umgeschüttelt. Man steigert die Temperatur des Ölbad auf 110° und hält sie auf dieser Höhe, bis kein Methyljodid am Kühler zurückdestilliert. In den meisten

Fällen ist der Umsatz nach ca. 2 Stunden beendet. Hierauf fügt man durch den Kühler nochmals eine der angewandten Toluolmenge gleiche Quantität trockenes Toluol hinzu, lässt in einer Kältemischung erkalten und dekantiert die überstehende Flüssigkeit in einen trockenen Kolben.

Zu dieser Organozinksalzlösung wird unter guter Kühlung die Lösung des Säurechlorids im gleichen Volumen Toluol tropfenweise zulaufen gelassen, wobei man ständig schüttelt und darauf achtet, dass die Temperatur nicht wesentlich ansteigt. Ist alles Säurechlorid zugetropft, so lässt man das Gemisch ohne Kühlung stehen, bis es Zimmertemperatur angenommen hat.

Sobald der Geruch nach Säurechlorid verschwunden ist, wird die Reaktionsmasse durch Zugabe von Wasser zersetzt. Es ist zweckmässig, sie anfangs mit Eis zu kühlen und das Wasser unter kräftigem Schütteln in kleinen Portionen allmählich hinzuzufügen.

Nun wird das ausgefallene Zinkhydroxyd durch Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht, hierauf Äther zugesetzt und im Scheidetrichter der Äther-Toluol-Extrakt vom Wasser getrennt. In der Toluol-Äther-Schicht ist immer noch etwas Zinkverbindung enthalten, welche man durch zweimaliges Ausschütteln mit konz. Ammoniumsulfatlösung vollständig zersetzt. Hierauf schüttelten wir die Toluol-Äther-Lösung zuerst mit Schwefelsäure, hernach zwecks Abtrennung saurer Verbindungen zweimal mit sehr verdünnter Natronlauge aus. Die dabei entstehenden Emulsionen lassen sich durch Zusatz von etwas Alkohol zum Verschwinden bringen. Schliesslich wäscht man zur Entfernung von Spuren Jod noch mit Natriumthiosulfatlösung und trocknet über Natriumsulfat.

Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt das Rohketon zurück, welches wir einer Hochvakuumdestillation unterwarfen. Dabei ergaben sich 2 Fraktionen vom Sdp. 116—123° (0,3 mm) und 118—122° (0,15 mm). Die Analysen der beiden Fraktionen zeigten, dass noch kein reines Keton vorlag. Das Produkt enthält etwas Methoxyl, herrührend von einer Beimengung des Säure-esters. Die beste Reinigungsmethode, die wir gefunden haben, führt über das Semicarbazon. Zu dessen Darstellung verfährt man z. B. in folgender Weise:

4 g Semicarbazid-chlorhydrat und 6 g krystallisiertes Natriumacetat werden in 20 cm³ absolutem Alkohol 15 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten nutsch man vom abgeschiedenen Kochsalz ab und gibt zum Filtrat 8 g des Ketons. Nach 15 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbad lässt man erkalten. Nach einigem Stehen krystallisiert das Semicarbazon, vermengt mit etwas ausgefallenen öligen Anteilen, aus. Man nutsch ab, wäscht es mit

50 cm³ auf -15° gekühltem Alkohol aus und krystallisiert nachher aus Alkohol und schliesslich aus einer Mischung von Benzol und Petroläther um. Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren 114° . Das Semicarbazon löst sich leicht in Äthylalkohol, Methanol, Benzol, Petroläther, Äther und Ligroin.

4,863 mg Subst. gaben 12,535 mg CO₂ und 4,940 mg H₂O

4,030 mg Subst. gaben 0,453 cm³ N₂ (12° , 728 mm)

C₁₉H₃₇ON₃ Ber. C 70,52 H 11,53 N 13,0%

Gef. „ 70,30 „ 11,37 „ 12,90%

Aus dem Semicarbazon wird das Methyl-[4-methyl-6-(1',1',3'-trimethyl-cyclohexyl-2')-hexyl]-keton in folgender Weise zurückgewonnen. 25 g Semicarbazon werden mit der doppelten von der Theorie geforderten Menge 20-proz. Schwefelsäure übergossen und die Reaktionsmasse 2 Stunden unter kräftigem Turbinieren im Sieden erhalten. Hierauf äthert man die saure Lösung aus, verdampft das Lösungsmittel des ätherischen Extraktes und destilliert das zurückbleibende Keton im Hochvakuum. Ausbeute 19 g Keton vom Sdp._{0,3 mm} 122° , d. h. ca. 90% der Theorie.

4,295 mg Subst. gaben 12,785 mg CO₂ und 4,905 mg H₂O

4,236 mg Subst. gaben 12,610 mg CO₂ und 4,755 mg H₂O

C₁₈H₃₄O Ber. C 81,12 H 12,86

Gef. „ 81,18; 81,19 „ 12,78; 12,58%

Darstellung von 2,6-Dimethyl-8-[1',1',3'-trimethyl-cyclohexyl-2']-octansäure-1-äthylester X.

Zur Überführung des Ketons VIII in eine um 2 C-Atome reichere Verbindung haben wir die *Reformatski'sche* Synthese auf das Keton angewandt.

20 g des über das Semicarbazon gereinigten Ketons wurden mit 25 g Bromessigester und 15 g verkupfertem Zink in 60 cm³ trockenem Toluol umgesetzt. Beim Erhitzen der Flüssigkeit setzt die Reaktion ein und verläuft dann freiwillig ziemlich schnell weiter. Nach 3-stündigem Erhitzen auf dem Ölbad zersetzt man die gebildete Zinkverbindung durch Zugabe von verdünnter Essigsäure, wäscht hierauf die Toluolschicht mehrmals mit Wasser aus, filtriert und destilliert im Vakuum. Nach dem Abtreiben des Toluols konnten folgende Fraktionen gewonnen werden:

1. Sdp._{0,3 mm} $150-152^{\circ}$ 3,5 g

2. Sdp._{0,7 mm} $168-174^{\circ}$ 10 g

3. Sdp._{1,1 mm} 184° 5 g

Die Analyse der Fraktion 2 ergab C 76,54, H 12,01%. Fraktion 3 zeigte die Analysenwerte C 74,66, H 11,75%.

Es geht daraus hervor, dass das Umsetzungsprodukt eine Mischung des Oxyssäure-esters IX und des durch Wasserabspaltung entstandenen ungesättigten Esters darstellt. Für den Oxyssäure-

ester $C_{22}H_{42}O_3$ berechnen sich C 74,51 H 11,94%; für den um 1 Mol H_2O ärmeren Säure-ester $C_{22}H_{40}O_2$ liegen die theoretischen Werte bei C 78,50, H 11,94%. Der Oxysäure-ester überwiegt also, wie zu erwarten stand, in den höher siedenden, der Ester der ungesättigten Carbonsäure in den niedriger siedenden Fraktionen.

Um Material zu sparen, haben wir auf eine Trennung der beiden Substanzen verzichtet und das Rohprodukt direkt in den im Titel genannten Ester (X) verwandelt. Zuerst wurde die Wasserabspaltung mittels Phosphorpentoxyd in Toluollösung versucht, die indessen, was die Ausbeute an ungesättigtem Säure-ester anbetrifft, zu wünschen übrig liess. Infolgedessen zogen wir vor, die Hydroxylgruppe zuerst durch Halogen und letzteres durch Wasserstoff zu ersetzen.

34 g des rohen Oxysäure-esters wurden durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoff bei $140-150^\circ$ (Temperatur des Öl-bades) in den entsprechenden Bromsäure-ester verwandelt. Das Einleiten von Bromwasserstoff bei $140-150^\circ$ dauerte eine Stunde. Hierauf setzten wir die Sättigung mit Bromwasserstoff bei 100° eine weitere Stunde lang fort. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches nimmt man dasselbe in Äther auf und wäscht den Ätherextrakt dreimal mit Wasser aus. Nach dem Abdunsten des Äthers wird der Rückstand mit 100 cm^3 80-proz. Essigsäure gemischt und nach Zusatz von 25 g verkupferten Zink am Rückflusskühler stark gekocht. Nach ca. 1-stündigem Erhitzen gibt man erneut 25 g verkupfertes Zink und gleichzeitig weitere 100 cm^3 80-proz. Essigsäure hinzu und kocht 1 Stunde weiter.

Wenn die Reaktionsmasse kalt geworden ist, hat sich viel Zinkacetat in der Lösung krystallisiert abgeschieden. Durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure wird dieses in Lösung gebracht und die Flüssigkeit wiederholt ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge enthalten eine Mischung des gesättigten Esters X und des ungesättigten Esters, der durch Wasser- bzw. Bromwasserstoff-Abspaltung aus diesem entstanden ist. Nach dem Waschen mit Wasser und Bicarbonat filtriert man den Ätherextrakt und verdunstet nach dem Trocknen der Lösung das Lösungsmittel.

Das zurückbleibende Estergemisch haben wir durch einstündiges Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge verseift. Nach dem Verdampfen des Alkohols im Vakuum und Zugabe von Wasser wurden noch vorhandene neutrale Anteile durch Ausäthern der alkalischen Flüssigkeit entfernt, letztere hierauf angesäuert und erneut mit Äther ausgezogen. Der Ätherextrakt enthält die gesättigte und die ungesättigte Säure und wird jetzt mit Diazomethan in den entsprechenden Methylester verwandelt. Derselbe destillierte nach dem Verdampfen des Lösungsmittels unter 0,25 mm Druck ziemlich konstant bei 142° . Ausbeute 13,5 g. Eine kleinere Menge (2,5 g) ging bei einer wenig erhöhten Destillationstemperatur über.

Um den in diesem Rohester noch enthaltenen ungesättigten Ester vollständig in den gesättigten zu verwandeln, haben wir die bei 142° (0,25 mm) siedende Fraktion der katalytischen Reduktion mit Platinoxid und Wasserstoff unterworfen, wobei 720 cm³ H₂ aufgenommen wurden.

Der reduzierte 2,6-Dimethyl-8-[1',1',3'-trimethyl-cyclohexyl-2']-octansäure-1-methylester siedete konstant bei 140° unter 0,06 mm.

4,600 mg Subst. gaben 13,060 mg CO₂ und 4,990 mg H₂O

C₂₁H₄₀O₂ Ber. C 77,7 H 12,43%

Gef. „ 77,43 „ 12,14%

$d_4^{13,0} = 0,9230$; $n_D = 1,46974$; MR_D ber. 98,6, gef. 97,99

Perhydro-vitamin-A.

16 g des vorbeschriebenen Methylesters C₂₁H₄₀O₂ wurden in bekannter Weise mit 9,5 g Natrium und 100 g Alkohol in der Siedehitze reduziert und nach beendiger Reduktion das Gemisch von neutralen und sauren Anteilen durch Ausäthern der alkalischen Lösung und nachheriges Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit getrennt.

Den neutralen Anteil haben wir nach dem Verdunsten des Lösungsmittels teils aus dem Metallbad, teils direkt mit freier Flamme im Hochvakuum destilliert. Als Destillationsgefäß diente ein Zweihalskolben, dessen birnförmige Destillationsblase 12 cm³ Inhalt besass und dessen beide Hälse einen Durchmesser von 12 mm aufwiesen. Das absteigende Ausflussrohr von 7 mm Ø befand sich 40 mm oberhalb des oberen Endes der Destillationsbirne. Bei der Destillation aus einem Metallbad ging das Perhydro-vitamin-A unter einem Druck von 0,15 mm konstant bei 148—149° über. Wurde die Destillation mit freier Flamme sehr langsam ausgeführt, so gelang es, die Verbindung aus einem Kölbchen mit tiefer angesetztem Ausflussrohr unter einem Druck von 0,15 mm bei 131° überzutreiben.

4,322 mg Subst. gaben 12,855 mg CO₂ und 5,265 mg H₂O

C₂₀H₄₀O Ber. C 81,00 H 13,60%

Gef. „ 81,12 „ 13,63%

$d_4^{14,0} = 0,8968$; $n_D = 1,4789$; MR_D ber. 93,88, gef. 93,68

Perhydro-vitamin-A aus Vitamin-A¹⁾.

Die katalytische Reduktion der Vitamin-A-Präparate mit Platinoxid und Wasserstoff geschah in Essigesterlösung²⁾. Sie erfordert ziemlich grosse Mengen von Katalysator, den wir portionenweise nach und nach zusetzten. Die vollständige Reduktion von 10 g Vitamin-A nahm mehrere Tage in Anspruch.

¹⁾ Ausgeführt von K. Schöpp.

²⁾ Vgl. Kurrer, Morf, Schöpp, Helv. 14, 1434 (1931).

Das Reduktionsprodukt siedete, aus demselben Kölbchen wie das synthetische Perhydro-vitamin-A destilliert, aus dem Metallbad bei rascher Destillation bei 149—150° (0,15 mm Druck). Bei langsam geleiteter Destillation unter Anwendung von freier Flamme liess sich das Produkt, wie das synthetische Präparat, ebenfalls bei 131° übertreiben. (0,15 mm Druck.)

4,440 mg Subst. gaben 13,155 mg CO₂ und 5,315 mg H₂O

C₂₀H₄₀O Ber. C 81,00 H 13,60%

Gef. „ 80,81 „ 13,40%

$d_4^{14,7} = 0,8973$; $n_D = 1,47809$; MR_D ber. 93,88 gef. 93,50

Darstellung der 4,8-Dimethyl-10-[1',1',3'-trimethyl-cyclohexyl-2']-decan-carbonsäure-1 (XIII).

Zur Darstellung der im Titel genannten Säure XIII sind wir von 10 g synthetischem Perhydro-vitamin-A und beim Parallelversuch von 8 g durch Reduktion aus Vitamin-A gewonnenem Perhydro-vitamin-A ausgegangen. Durch Sättigung dieser Perhydro-vitamin-A-Präparate mit trockenem Bromwasserstoff bei 140—150° wurde das Bromid XII gewonnen und letzteres hernach mit Natriummalonester in Alkohol kondensiert. Bezüglich der Kondensationsbedingungen und bei der Zersetzung des gebildeten Dicarbonsäureesters hielten wir uns an die obenbeschriebene Arbeitsweise, die bei der Synthese der Säure VII zur Anwendung kam.

Die aus synthetischem Perhydro-vitamin-A gewonnene Monocarbonsäure XIII besass einen Siedepunkt von 183° (0,4 mm). Ausbeute aus 10 g Perhydro-vitamin-A 6,5 g Säure entsprechend 57% der Theorie.

4,340 mg Subst. gaben 12,450 mg CO₂ und 4,850 mg H₂O

C₂₂H₄₂O₂ Ber. C 78,03 H 12,51%

Gef. „ 78,24 „ 12,51%

8 g Perhydro-vitamin-A, dargestellt durch Reduktion von Vitamin-A, gaben 5,2 g der Säure XIII vom Sdp._{0,45 mm} 185°. Ausbeute 58% der Theorie.

4,550 mg Subst. gaben 13,030 mg CO₂ und 5,000 mg H₂O

Ber. C 78,03 H 12,51%

Gef. „ 78,10 „ 12,30%

Darstellung des Methyl-[4,8-dimethyl-10-(1',1',3'-trimethyl-cyclohexyl-2')-decyl]-ketons XIV.

6,5 g der synthetischen Säure C₂₂H₄₂O₂ XIII wurden mit 7,8 g reinstem Thionylchlorid umgesetzt und der Überschuss von Thionylchlorid im Vakuum abdestilliert. Hierauf gab man zum Rückstand eine Lösung von Methyl-zink-jodid, die aus 7,1 g Methyljodid, 6,5 g Zink, 0,7 g Kupfer, 1,5 g Äthylacetat und 3 g Toluol hergestellt worden war.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches geschah in derselben Art wie sie vorstehend bei der Synthese des Ketons VIII beschrieben worden ist. Bei der Fraktionierung im Hochvakuum wurden folgende Anteile erhalten:

Vorlauf	0,5 g
Hauptfraktion Sdp. $0,18 \text{ mm } 146^{\circ}$	3 g
Nachlauf Sdp. $0,21 \text{ mm } 148^{\circ}$	1,3 g

Trotz des konstanten Siedepunktes sind Hauptfraktion und Nachlauf nicht einheitlich, sondern enthalten neben dem Keton etwas Ester. Eine Methoxylbestimmung ergab 2,5% OCH_3 . Daher wurde die Reinigung über das Semicarbazon vorgenommen, welches wir in üblicher Weise in Alkohollösung bereiteten. 1,3 g Rohketon wurden mit 1 g Semicarbazid-chlorhydrat, 1,5 g Natriumacetat und 8 cm^3 Alkohol erwärmt, nachdem das ausgefallene Natriumchlorid abfiltriert worden war. Beim Erkalten und mehrstündigen Stehen krystallisiert das Semicarbazon in reichlicher Menge aus und wurde hierauf dreimal aus Alkohol umkrystallisiert. Sein Schmelzpunkt liegt nach vorgängigem Sintern von $65,5^{\circ}$ ab bei 67° .

4,679 mg Subst. gaben	12,610 mg CO_2 und	5,025 mg H_2O
4,105 mg Subst. gaben	0,388 $\text{cm}^3 \text{ N}_2$ (18° , 729 mm)	
$\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{ON}_3$	Ber. C 73,21 H 12,02 N 10,68%	
	Gef. „ 73,50 „ 12,04 „ 10,64%	

Die Darstellung des Methyl-[4,8-dimethyl-10-(1',1',3'-trimethyl-cyclohexyl-2')-decyl]-ketons XIV aus der aus Vitamin-A hergestellten 4,8-Dimethyl-10-[1',1',3'-trimethyl-cyclohexyl-2']-decancarbonsäure-1 (XIII) geschah in genau gleicher Art wie die Darstellung desselben Ketons aus der synthetischen Säure XIII. Der Ansatz konnte mit 5,2 g der Verbindung XIII ausgeführt werden; auf deren Chlorid kam eine Methyl-zink-jodidlösung zur Einwirkung, die aus 5,7 g Methyljodid, 5,2 g Zink, 0,6 g Kupfer, 1,2 g Äthylacetat und 2,4 g Toluol bereitete worden war.

Vom Rohketon destillierten nach einem Vorlauf von 0,6 g 2 g bei $144\text{--}145^{\circ}$ ($0,15 \text{ mm}$); eine dritte Fraktion von 1,1 g ging unter $0,2 \text{ mm}$ bei 145° über. Auch dieses Rohketon enthielt eine Beimengung von Ester. Der Methoxylgehalt der Hauptfraktion betrug 2,5%. Die Reinigung geschah auch hier durch Überführung in das Semicarbazon. Dieses wurde sowohl aus der Hauptfraktion wie aus dem Nachlauf dargestellt und krystallisierte aus Alkohol in Aggregaten, die wie diejenigen des reinen synthetischen Semicarbazons aussehen. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel schmolz das Semicarbazon nach vorhergehendem Sintern von 65° ab bei 67° .

4,725 mg Subst. gaben	12,675 mg CO_2 und	5,065 mg H_2O
3,240 mg Subst. gaben	0,304 $\text{cm}^3 \text{ N}_2$ (19° , 728 mm)	
$\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{ON}_3$	Ber. C 73,21 H 12,02 N 10,68%	
	Gef. „ 73,16 „ 12,00 „ 10,51%	

Beim Umkrystallisieren des Semicarbazons ist es notwendig, die ersten auskrystallisierten Anteile gesondert abzutrennen, da sie eine wesentlich höher schmelzende Verbindung enthalten. Die Menge dieser Fraktion ist sehr klein. Nach ihrer Abtrennung scheidet sich beim Einengen der alkoholischen Lösung das Semicarbazon des Ketons XIV vom Smp. 67° ab. Dasselbe ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich. Ausser Alkohol eignet sich zum Umkrystallisieren auch Aceton.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Pflanzenfarbstoffe LI ¹⁾. Reines α -Carotin

von P. Karrer und O. Walker.

(17. V. 33.)

Zur Trennung von β - und α -Carotin sind bisher folgende Methoden vorgeschlagen worden:

1. Fraktionierte Krystallisation²⁾,
2. Fraktioniertes Ausschütteln mit Methanol³⁾,
3. Fraktionierte Fällung mit Jod³⁾,
4. Fraktionierte Adsorption an Fasertonerde³⁾,
5. Fraktionierte Adsorption an Fullererde⁴⁾.

Aber alle diese Verfahren sind unbefriedigend und zur Darstellung des reinen α -Carotins in präparativem Masstab nicht geeignet. Die fraktionierte Krystallisation und das fraktionierte Ausschütteln mit Methanol verschieben wohl das Mengenverhältnis der beiden Komponenten schnell, aber eine vollständige Entfernung des β -Carotins aus der α -Form gelingt auf diesem Wege kaum. Die fraktionierte Fällung mit Jod und die chromatographische Analyse mittelst Fasertonerde arbeiten ebenfalls sehr langsam, erfordern häufige Wiederholung des Prozesses; das Adsorbens Fasertonerde kommt ausserdem wegen seines hohen Preises für Arbeiten in grösserem Masstab kaum in Frage. Was endlich die fraktionierte Adsorption an Fullererde anbetrifft, so muss nach unseren Erfahrungen auch sie oft wiederholt werden, um einigermaßen hochwertige α -Carotinpräparate zu gewinnen; die Ausbeuten sind dementsprechend schlecht. Es kommt noch hinzu, dass infolge der starken Acidität

¹⁾ L. Mitteilung. *Helv.* **16**, 337 (1933).

²⁾ P. Karrer, A. Helfenstein, Wehrli, Pieper, Morf, *Helv.* **14**, 618 (1931).

³⁾ R. Kuhn und E. Lederer, *B.* **64**, 1349 (1931).

⁴⁾ R. Kuhn und H. Brockmann, *Z. physiol. Ch.* **200**, 255 (1931).

Beim Umkrystallisieren des Semicarbazons ist es notwendig, die ersten auskrystallisierten Anteile gesondert abzutrennen, da sie eine wesentlich höher schmelzende Verbindung enthalten. Die Menge dieser Fraktion ist sehr klein. Nach ihrer Abtrennung scheidet sich beim Einengen der alkoholischen Lösung das Semicarbazon des Ketons XIV vom Smp. 67° ab. Dasselbe ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich. Ausser Alkohol eignet sich zum Umkrystallisieren auch Aceton.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Pflanzenfarbstoffe LI ¹⁾. Reines α -Carotin

von P. Karrer und O. Walker.

(17. V. 33.)

Zur Trennung von β - und α -Carotin sind bisher folgende Methoden vorgeschlagen worden:

1. Fraktionierte Krystallisation²⁾,
2. Fraktioniertes Ausschütteln mit Methanol³⁾,
3. Fraktionierte Fällung mit Jod³⁾,
4. Fraktionierte Adsorption an Fasertonerde³⁾,
5. Fraktionierte Adsorption an Fullererde⁴⁾.

Aber alle diese Verfahren sind unbefriedigend und zur Darstellung des reinen α -Carotins in präparativem Masstab nicht geeignet. Die fraktionierte Krystallisation und das fraktionierte Ausschütteln mit Methanol verschieben wohl das Mengenverhältnis der beiden Komponenten schnell, aber eine vollständige Entfernung des β -Carotins aus der α -Form gelingt auf diesem Wege kaum. Die fraktionierte Fällung mit Jod und die chromatographische Analyse mittelst Fasertonerde arbeiten ebenfalls sehr langsam, erfordern häufige Wiederholung des Prozesses; das Adsorbens Fasertonerde kommt ausserdem wegen seines hohen Preises für Arbeiten in grösserem Masstab kaum in Frage. Was endlich die fraktionierte Adsorption an Fullererde anbetrifft, so muss nach unseren Erfahrungen auch sie oft wiederholt werden, um einigermaßen hochwertige α -Carotinpräparate zu gewinnen; die Ausbeuten sind dementsprechend schlecht. Es kommt noch hinzu, dass infolge der starken Acidität

¹⁾ L. Mitteilung. *Helv.* **16**, 337 (1933).

²⁾ P. Karrer, A. Helfenstein, Wehrli, Pieper, Morf, *Helv.* **14**, 618 (1931).

³⁾ R. Kuhn und E. Lederer, *B.* **64**, 1349 (1931).

⁴⁾ R. Kuhn und H. Brockmann, *Z. physiol. Ch.* **200**, 255 (1931).

der Fullererde ein grosser Teil des Carotins, insbesondere auch der leichter adsorbierbaren β -Form, zerstört wird.

Wie unsere neuen Versuche zeigen, sind zudem alle bisher auf den vorgenannten Wegen erhaltenen α -Carotinpräparate noch unrein gewesen.

Zur Trennung von α - und β -Carotin eignet sich, wie wir gefunden haben, die chromatographische Analyse mittelst lufttrockenem Calciumhydroxyd oder auch mit Calciumoxyd. Käuflicher, gelöschter Kalk wird fein gemahlen und stellt in diesem Zustand ein ausgezeichnetes Adsorbens für den genannten Zweck dar. Während bei der Filtration einer Rohcarotin-Petrolätherlösung durch Fasertonerde (*E. Merck*) keine Trennung der β - und α -Carotinadsorptionsschichten eintritt, weil nur eine leichte Verschiebung, aber keine scharfe Scheidung der beiden Komponenten erfolgt, ist beim Kalk-chromatogramm scharfe Schichtentrennung vorhanden: β -Carotin findet sich in der oberen, tief rotgelb gefärbten Zone, α -Carotin in der unteren, hellgelben. Die Trennung ist schon nach einmaliger Adsorption fast quantitativ.

Unterhalb der hellgelben α -Carotinzone wird eine dritte, noch etwas hellere, aber sehr kleine Schicht gefunden, die noch kurzwelliger als α -Carotin absorbiert (ca. 499 und 469 $m\mu$ in CS_2). Wir behalten uns vor, auf die Verbindung zurückzukommen, sobald ausreichende Mengen zu einer genaueren Untersuchung vorliegen.

Das durch zweimalige chromatographische Analyse an Kalk gereinigte, aus Petroläther umkrystallisierte α -Carotin besitzt folgende Konstanten:

Smp. 183—184° (unkorr.), 187—188° (korr.)

Absorption in CS_2 509 477 $m\mu$

$[\alpha]_C^{18} = +315^\circ (\pm 7\%)$; $[\alpha]_{643,5}^{18} = +385^\circ (\pm 5\%)$; $[\alpha]_{625,5}^{18} = +437^\circ (\pm 5\%)$;

$[\alpha]_{607,5}^{18} = +507^\circ (\pm 5\%)$.

4,245 mg Subst. gaben 13,950 mg CO_2 und 4,100 mg H_2O

$C_{40}H_{56}$ Ber. C 89,48 H 10,52%

Gef. „ 89,62 „ 10,78%

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt somit etwa gleich hoch wie derjenige des β -Isomeren und 12° höher als bisher angegeben worden war¹⁾. Auch die optische Drehung ist nicht unwesentlich stärker als diejenige früherer Präparate^{2) 3)}, die Absorption etwas kurzwelliger.

¹⁾ Kuhn und Lederer fanden an ihren Präparaten Smp. 174—175° (korr.); B. 64, 1349 (1931).

²⁾ P. Karrer und R. Morf, Helv. 14, 1035 (1931).

³⁾ Helv. 14, 1034 (1933). An einem Präparat von R. Kuhn haben wir damals gemessen $[\alpha]_C^{18} = +248^\circ$; $[\alpha]_{643,5}^{18} = +328^\circ$; $[\alpha]_{625,5}^{18} = +394^\circ$; $[\alpha]_{607,5}^{18} = +458^\circ$.

α -Carotin krystallisiert aus Petroläther, in welchem es wie die β -Form sehr schwer löslich ist, in tief violetten Krystallen, die unter dem Mikroskop als Prismen und Polyeder erscheinen. Makroskopisch betrachtet lassen die Krystalle der beiden Isomeren in Bezug auf die Tiefe der Farbe kaum einen Unterschied erkennen.

Für die blaue Verbindung, welche beim Zusammengeben von Carotin mit einer Lösung von Antimontrichlorid in Chloroform entsteht, sind bisher die Absorptionsmaxima $590\text{ m}\mu$ und $542\text{ m}\mu$ angegeben worden. Es zeigt sich nun, dass reines β -Carotin nur die Bande $590\text{ m}\mu$ gibt, reines α -Carotin diejenige von $542\text{ m}\mu$.

Nachdem jetzt α -Carotin in reiner Form eine leicht zugängliche Verbindung geworden ist, sind wir damit beschäftigt, ihr chemisches Verhalten erneut zu überprüfen; ihre biologischen Eigenschaften werden gleichzeitig durch *H. v. Euler* untersucht.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Die Bruttoformel des Crocins

von P. Karrer und H. Salomon.

(17. V. 33.)

Für das Crocin haben wir früher die Analysenwerte C 53,20; 53,13; H 6,65; 6,50 gefunden¹⁾. Diese entsprechen dem Monohydrat des Farbstoffs. (Berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{O}_{24} + 1\text{ H}_2\text{O}$ C = 53,22 H = 6,67%.)

Beim anhaltenden Trocknen des Crocins bei 100° wird dieses wasserfrei und zeigt dann folgende Zusammensetzung:

5,566 mg Subst. gaben	11,050 mg CO_2 und	3,370 mg H_2O
$\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{O}_{24}$	Ber. C 54,07	H 6,61%
	Gef. „ 54,14	„ 6,78%

Diese Formel entspricht derjenigen des Di-gentiobiose-esters des Crocetins $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ ²⁾.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Helv. 11, 520 (1928).

²⁾ Helv. 15, 1399 (1932); 16, 297 (1933)

α -Carotin krystallisiert aus Petroläther, in welchem es wie die β -Form sehr schwer löslich ist, in tief violetten Krystallen, die unter dem Mikroskop als Prismen und Polyeder erscheinen. Makroskopisch betrachtet lassen die Krystalle der beiden Isomeren in Bezug auf die Tiefe der Farbe kaum einen Unterschied erkennen.

Für die blaue Verbindung, welche beim Zusammengeben von Carotin mit einer Lösung von Antimontrichlorid in Chloroform entsteht, sind bisher die Absorptionsmaxima $590\text{ m}\mu$ und $542\text{ m}\mu$ angegeben worden. Es zeigt sich nun, dass reines β -Carotin nur die Bande $590\text{ m}\mu$ gibt, reines α -Carotin diejenige von $542\text{ m}\mu$.

Nachdem jetzt α -Carotin in reiner Form eine leicht zugängliche Verbindung geworden ist, sind wir damit beschäftigt, ihr chemisches Verhalten erneut zu überprüfen; ihre biologischen Eigenschaften werden gleichzeitig durch *H. v. Euler* untersucht.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Die Bruttoformel des Crocins

von P. Karrer und H. Salomon.

(17. V. 33.)

Für das Crocin haben wir früher die Analysenwerte C 53,20; 53,13; H 6,65; 6,50 gefunden¹⁾. Diese entsprechen dem Monohydrat des Farbstoffs. (Berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{O}_{24} + 1\text{ H}_2\text{O}$ C = 53,22 H = 6,67%.)

Beim anhaltenden Trocknen des Crocins bei 100° wird dieses wasserfrei und zeigt dann folgende Zusammensetzung:

5,566 mg Subst. gaben	11,050 mg CO_2 und	3,370 mg H_2O
$\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{O}_{24}$	Ber. C 54,07	H 6,61%
	Gef. „ 54,14	„ 6,78%

Diese Formel entspricht derjenigen des Di-gentiobiose-esters des Crocetins $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ ²⁾.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Helv. 11, 520 (1928).

²⁾ Helv. 15, 1399 (1932); 16, 297 (1933)

Eugen Bamberger.

1857—1932

(19. V. 33.)

Am 10. Dezember 1932 wurde Professor Dr. *Eugen Bamberger* im Alter von 75 Jahren von fast dreissigjährigem Leiden durch den Tod erlöst. Seine hohen Verdienste um die chemische Wissenschaft in der Schweiz und insbesondere um die chemische Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule rechtfertigen es, dass sein Lebenswerk an dieser Stelle eine kurze Würdigung erfährt.

Eugen Bamberger wurde am 19. Juli 1857 in Berlin geboren. Er begann seine Studien daselbst 1875 an der medizinischen Fakultät, ging aber schon im nächsten Sommer in Heidelberg zu den ihm besser zusagenden Naturwissenschaften über und setzte dann das Studium der Chemie von 1876—1880 in Berlin fort. Nachdem er an der Universität Berlin unter *Hofmann* promoviert hatte, wurde er zunächst Assistent von *Rammelsberg* an der Technischen Hochschule in Charlottenburg. 1883 siedelte er nach München über, wo er als Assistent v. *Baeyer's* zuerst im analytischen Laboratorium für Anfänger, dann im organischen Laboratorium und den Laboratorien für Vorgerücktere tätig war. Er habilitierte sich zwei Jahre später und erhielt 1891 den Titel eines ausserordentlichen Professors. Er erwarb sich sehr bald, als Forscher wie als Lehrer, einen solchen Ruf, dass dem Schweizerischen Schulrat die Wahl nicht schwer wurde, als er 1893 die Professur für allgemeine Chemie am Polytechnikum neu zu besetzen hatte. *Bamberger* hat die damals in ihn gesetzten Hoffnungen glänzend erfüllt und in Zürich eine äusserst fruchtbare Forscher- und Lehrtätigkeit entfaltet, bis ein wahrhaft tragisches Geschick den erst 47-jährigen, schaffensfreudigen Mann von seiner geliebten wissenschaftlichen Arbeit wegriss. Ein tückisches Nervenleiden, das er auf einen Unfall zurückführte und das durch wiederholte Operationen und mannigfache Kuren nicht ganz geheilt werden konnte, zwang ihn 1905, im Vollbesitz seiner geistigen Kräfte von seinem Lehrstuhl zurückzutreten. Seine Forschungsarbeit hat er trotz allen Schwierigkeiten nicht ganz aufgegeben. Obschon sein Leiden ihn im Gebrauch des rechten Armes stark behinderte, so dass er kaum mehr selbst experimentieren konnte, und obschon ihm auch die Verfolgung der Fachliteratur durch unerträgliche Kopfschmerzen bei jedem anhaltenden Lesen aufs äusserste erschwert wurde, hat er noch während vieler Jahre in einem kleinen, ihm von der Eidg. Technischen Hochschule zur Verfügung gestellten Laboratorium mit Hilfe eines Privatassistenten seine wissenschaftlichen

Untersuchungen weitergeführt, bis äussere Verhältnisse ihn zwangen, auch darauf zu verzichten. Von da an lebte er einsam, meist im Tessin, längere Zeit in Cademario, die letzten Jahre in Ponte Tresa. Auch hier hat er den Zusammenhang mit der Chemie nicht ganz gelöst. Er hat bis in die letzten Jahre hinein noch eine Reihe früher unveröffentlicht gebliebener Arbeiten publiziert, zum Teil in dieser Zeitschrift. Seine einzige Freude neben dieser Beschäftigung waren die gelegentlichen Besuche von Freunden und Fachgenossen oder von alten Schülern, die er als seine Familie zu bezeichnen pflegte und an deren Schicksalen er auch wie ein Familienvater Interesse nahm. Sie hingen ihrerseits in dankbarer Verehrung an ihm und schätzten, nach den Worten eines von ihnen, Dr. *Otto Schmidt*, nicht nur den hervorragenden Forscher und Lehrer, der der chemischen Wissenschaft neue Wege gewiesen und den jungen Studenten für die Ideale wissenschaftlicher Arbeit zu begeistern verstand, sie ehrten und verehrten in ihm vor allem den edlen Menschen, der, von reinem Streben erfüllt, grösser war als das Schicksal.

Wenn man die rund 430 wissenschaftlichen Publikationen *Bamberger's* durchgeht, fällt einem auf, wie ausschliesslich dieser Forscher rein wissenschaftlicher Chemiker war. Weder bei der Wahl seiner Arbeitsgebiete noch seiner Arbeitsmethoden hat er auf eventuelle industrielle Verwertbarkeit seiner Forschungsergebnisse irgend welche Rücksicht genommen. Kein Patent lautet auf seinen Namen, und es hat wohl auch keine seiner Entdeckungen unmittelbar zu einer technischen Ausbeutung geführt (wenn man von den Isodiazotaten absieht, die gleichzeitig und unabhängig von ihm auch in der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* aufgefunden wurden). Wohl aber haben seine Forschungen vielfach die Grundlagen gebildet, auf denen sich später technische Verfahren entwickeln konnten: man denke z. B. an die hydrierten Derivate des Naphtalins. Ausserdem sind seine Arbeiten eine Fundgrube exakter, oft frühere falsche Angaben berichtiger und auch für die chemische Technik wertvoller Beschreibungen von zahlreichen Substanzen, die er nur als Ausgangsmaterialien oder als Vergleichspräparate benötigte. *Bamberger's* Interesse galt auch nicht vorwiegend der Aufklärung der Konstitution von Naturprodukten; die heute eine so grosse Rolle spielende physikalische Chemie war ihm vor allem Mittel zum Zweck. Was ihn in erster Linie interessierte, war, neben feineren Strukturproblemen, der chemische Vorgang an und für sich, der Reaktionsmechanismus komplizierter, zunächst schwer erklärlicher Umsetzungen und ihre Zerlegung in einzelne Phasen, von denen sich eine jede schon bekannten Reaktionen an die Seite stellen und dadurch dem Verständnis näher bringen liess. Im Abfangen höchst

unbeständiger Reaktionszwischenstufen, in der Isolierung winziger Mengen von Nebenprodukten, die zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs beitragen konnten, war *Bamberger* virtuos. Er verdankte seine Erfolge darin wohl zum Teil der Gewohnheit und Geschicklichkeit, in kleinstem Maßstabe zu arbeiten; sicherlich ist ihm mancher Versuch, der andern Experimentatoren misslang, nur deshalb gelungen, weil er ihn mit minimalen Substanzmengen durchführte und darum so schnell beenden konnte, dass die unter andern Umständen eintretende Zersetzung vermieden wurde. Nicht durch raffinierte Apparaturen, sondern durch raschestes Arbeiten und genauestes Beobachten erzielte *Bamberger* seine oft erstaunlichen Resultate. Sein Hauptwerkzeug war das Reagenzglas in Miniaturformat (diejenigen üblicher Grösse pflegte er als „Kübel“ zu bezeichnen). Daneben waren direkt aufs Reagenzglas passende Kühlerchen, Bechergläser in Fingerhutgrösse, Trichterchen von entsprechenden Dimensionen, wenige cm³ fassende Erlenmeyer- und Fraktionierkölbcchen die von ihm meist gebrauchten Geräte. Wäre er Analytiker gewesen, so wäre er sicherlich der Erfinder der Mikroanalyse geworden.

Sehr zustatten kam *Bamberger* auch ein aussergewöhnlich feiner Geruchssinn und ein fabelhaftes Geruchsgedächtnis, das ihm erlaubte, jede typisch riechende Substanz, die er einmal in Händen gehabt hatte, sofort am Geruch wiederzuerkennen. Er legte auch seinen Schülern immer wieder ans Herz, möglichst viel zu riechen und sich Gerüche zu merken. Übrigens hatte er nicht nur für Gerüche ein ausserordentliches Gedächtnis. Auch was er einmal gelesen hatte, blieb ihm, selbst wenn es seinem eigenen Arbeitsgebiet ganz ferne lag, in Erinnerung — vielfach nicht nur nach Inhalt, sondern auch nach Zeitschrift, Jahrgang und Seitenzahl — und ermöglichte ihm oft, unerwartete Analogien mit ganz andern als den von ihm untersuchten Körperklassen zu erkennen und zur theoretischen Ausdeutung seiner Versuchsergebnisse heranzuziehen.

Bamberger vereinigte eine lebhaft chemische Phantasie und „Lust zum Formulieren“ (wie er sich selbst ausdrückte) mit einer peinlichen Gewissenhaftigkeit in der experimentellen Nachprüfung und Begründung jeder aufgestellten Hypothese. Neben seinem aussergewöhnlichen experimentellen Geschick hat wohl diese Verbindung von reger Phantasie und strengem Wirklichkeitssinn in hohem Masse zu seinen wissenschaftlichen Erfolgen beigetragen.

Dem Forscher ebenbürtig war der Lehrer. Schon diejenigen Studierenden, die nur *Bamberger's* Vorlesung hörten, hatten davon reichen Gewinn. Seinem formvollendeten, dabei äusserst klaren

und lebendigen, von wohl gelungenen Experimenten¹⁾ begleiteten Vortrag zu lauschen, war an sich ein Genuss. Wie in seinen wissenschaftlichen Publikationen, verstand es *Bamberger* auch in der Vorlesung hervorragend, Wesentliches hervorzuheben, Zusammenhänge klarzulegen, Neues an Bekanntes derart anzuknüpfen, dass es sich fast von selbst zu ergeben schien und die blossе Gedächtnisarbeit auf ein Minimum eingeschränkt wurde.

In vollem Masse kam *Bamberger's* Lehrtätigkeit natürlich denjenigen zugute, die auch im Laboratorium unter seiner Leitung experimentell arbeiten konnten. Es waren dies allerdings beim damaligen Lehrplan des Polytechnikums — abgesehen von den wenigen Studierenden der Fachlehrerabteilung — im wesentlichen nur seine Doktoranden und Assistenten, dazu noch eine Anzahl Mitarbeiter, die sich nach anderwärts beendetem Studium bei ihm noch weiter ausbilden wollten. *Bamberger* begnügte sich nicht damit, dem Doktoranden oder sonstigen Mitarbeiter ein Thema zu geben und zu erklären und ihm bei etwa auftretenden Schwierigkeiten zu raten und zu helfen. Zu jedem bei ihm praktisch Arbeitenden kam er jeden Tag, im Anfang mehrmals täglich. Dabei wurde jede gestellte Aufgabe, jeder einzelne Versuch genau erörtert, sowohl bezüglich seines Zweckes als auch der Art seiner Ausführung. Alle Operationen, wie z. B. die Bestimmung des Schmelzpunktes und die Kontrolle seiner Konstanz, das Suchen eines geeigneten Krystallisationsmittels, Reaktionen zur Identifizierung eines Reaktionsprodukts oder zur Kontrolle seiner Reinheit usw., pflegte *Bamberger* anfangs selbst vorzumachen, dann in seiner Gegenwart vom Praktikanten ausführen zu lassen. Erst allmählich liess er ihm grössere Freiheit und erzog ihn so systematisch zum selbständigen und zuverlässigen Arbeiten. *Bamberger* gab seine Erklärungen nie am Schreibtisch; immer nur am Arbeitsplatz im Laboratorium wurden die Resultate eines Versuchs festgestellt, theoretische Folgerungen daraus gezogen, neue Experimente zur Bestätigung dieser Folgerungen besprochen oder gleich ausgeführt. Bei diesen täglichen Besprechungen lernte der Schüler nicht nur Reaktionen kennen, er lernte vor allem chemisch denken, selbst Schlüsse ziehen und neue Fragen stellen. Dabei verstand es *Bamberger* wie wenige, in seinen Mitarbeitern Freude und Interesse an der Arbeit zu wecken und seine eigene Begeisterung über einen gelungenen Versuch oder eine besonders schöne Krystallisation auch auf seine Schüler zu übertragen.

Oberstes Gebot war in *Bamberger's* Laboratorium absolute Zuverlässigkeit und Gewissenhaftigkeit. Wer es daran fehlen liess oder gar versuchte, etwa ein Resultat zu „korrigieren“, hatte es mit

¹⁾ Diese wurden während eines grossen Teils von *Bamberger's* Zürcher Dozententätigkeit von seinem langjährigen Vorlesungsassistenten Dr. *Hill* ausgezeichnet vorbereitet.

ihm auf immer verdorben. Die Gewöhnung an sauberes und genaues Arbeiten ergab sich fast von selbst aus dem Zwang, grossenteils mit ganz kleinen Substanzmengen zu experimentieren. Dazu kam, dass ein Versuch nicht etwa mit der Isolierung und Identifizierung des Hauptprodukts erledigt war. Jedes Nebenprodukt musste untersucht und auch der Menge nach bestimmt werden. Keine Mutterlauge durfte weggeschüttet werden, bevor man sich überzeugt hatte, dass sie kein Reaktionsprodukt mehr enthielt. Aus Tonscherben, die zum Verstreichen öhaltiger Krystalle gedient hatten, musste das verschluckte Öl wieder extrahiert und weiter untersucht werden. Lösungsmittel, selbst Äther, durften nur unter Verwendung einer Rektifikationskolonne abdestilliert werden, um das Mitreissen flüchtiger Stoffe möglichst zu verhindern. Harze, aus denen auf keine Weise mehr etwas Krystallisierbares herauszuholen war, mussten wenigstens gewogen werden, und es musste schliesslich das gesamte in Arbeit genommene Material in irgendeiner Form wieder gefunden werden. Diese Gewöhnung an quantitatives Arbeiten war namentlich für den später in die chemische Industrie übertretenden Chemiker von grösstem Wert.

Und noch eine wertvolle Eigenschaft lernte der künftige technische Chemiker vom ganz untechnisch eingestellten Lehrer, nämlich Sparsamkeit. *Bamberger* war nichts weniger als geizig, ergänzte er doch z. B. den Laboratoriumskredit aus der eigenen Tasche, um einen zweiten Privatassistenten anstellen zu können. Mit den Mitteln des Laboratoriums aber ging er auf's haushälterischste um, und nutzlose Verschwendung, selbst in kleinen Dingen, konnte er nicht leiden. Er ging z. B. nie an einem tropfenden Wasserhahn vorbei, ohne ihn zuzudrehen. Ein tüchtiger Schneefall machte ihm die grösste Freude, nicht nur aus wintersportlichem Interesse — er war ein eifriger Rodler — sondern weil das Laboratorium dann für einige Zeit kein Eis zu kaufen brauchte. Der Schnee musste sauber zusammengeschaufelt und an einer schattigen Stelle zu einem grossen Haufen aufgestapelt werden, der dann oft bis in den Frühling hinein vorhielt. Auch Zeitverschwendung war ihm zuwider. Er gönnte sich und seinen Mitarbeitern wohl eine Erholung am Abend; aber während der Laboratoriumsstunden musste mit Eifer und ohne Zeitverlust gearbeitet werden, wobei er selbst mit gutem Beispiel voranging. Es ist selbstverständlich, dass auch alle Vorsichtsmassregeln getroffen werden musste, um Material- und Zeitverluste durch Bruch von Gefässen u. dgl. nach Möglichkeit zu verhüten. Das Erhitzen von Glaskolben über freier Flamme hatte stets im *Babo'schen* Trichter zu erfolgen; zudem musste die ganze Apparatur in einem Steinzeuguntersatz stehen, der bei eventuellem Bruch wenigstens den Hauptteil der Substanz zu retten gestattete. Auch sonst durften dünnwandige Glasgefässe mit flüssigem Inhalt

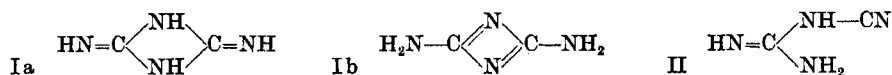


nicht direkt auf den Tisch, sondern nur in passende Schalen gestellt werden. Fertige Präparate waren sofort „in die Scheunen zu sammeln“ usw. Auch diese Angewöhnung ist manchem Bambergerschüler später zu gute gekommen.

Bamberger's ausserordentliche wissenschaftliche Fruchtbarkeit macht es unmöglich, seine Forschungsergebnisse hier auch nur einigermaßen erschöpfend darzustellen. Es sollen nur seine zusammenhängenden Hauptarbeitsgebiete und auch diese nur in ihren Hauptlinien im Folgenden besprochen werden. Wer sich näher dafür interessiert, findet am Schluss dieser Ausführungen ein vollständiges Verzeichnis von *Bamberger's* wissenschaftlichen Publikationen, nach Forschungsgebieten geordnet.

Guanidinderivate.

Im Anschluss an seine Doktorarbeit beschäftigte sich *Bamberger* in seiner Berliner Zeit vorwiegend mit Derivaten des Guanidins und seiner Verwandten, und er hat diese Studien auch in München fortgesetzt. Entsprechend seiner Neigung für subtile Strukturprobleme interessierte ihn insbesondere die Konstitution des Dicyandiamids. An Stelle der cyclischen *Baumann's*chen Formel (Ia) (die später von *Klason*¹⁾ und von *A. W. v. Hofmann*²⁾ in das Symbol Ib modifiziert wurde) hatte er für diese Verbindung schon in seiner Dissertation die Formel eines Cyan-guanidins (II) vorgeschlagen, die alle bereits bekannten und die von ihm in der Folge aufgefundenen Umsetzungen dieses Körpers auf die bekannten Reaktionen der CN- und der NH₂-Gruppe zurückzuführen erlaubt.



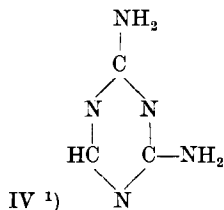
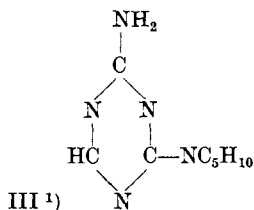
Die tatsächliche Existenz eines Guanidin- und eines Cyanrestes im Dicyan-diamid konnte *Bamberger* schliesslich nachweisen einerseits durch die reduktive Spaltung dieser Verbindung in Guanidin und Methylamin, andererseits durch ihre Umsetzung mit Hydroxylaminchlorhydrat und nachheriges Ansäuern, wobei Blausäure frei wird.

Schon vorher war es ihm gelungen, die Formel Ib dadurch auszuschliessen, dass er Dicyan-diamid mit Piperidin umsetzte, wobei Piperyl-biguanid entsteht, eine Reaktion, die nach Ib nicht zwanglos zu erklären wäre. Dieses Piperyl-biguanid gibt mit Chloroform und Kali oder auch beim Erhitzen mit Ameisensäure Piperylformoguanamin (III). Biguanid selbst liefert bei der gleichen Behandlung Formo-guanamin (IV), bei Ersatz der Ameisensäure

¹⁾ J. pr. [2] 33, 126 (1886).

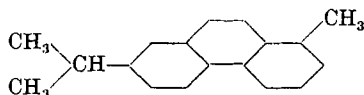
²⁾ B. 19, 2086 (1886).

durch ihre Homologen die entsprechenden Guanamine. Es ist daher anzunehmen, dass Biguanid — das (analog der Biuretreaktion) beim Erhitzen von Guanidin-chlorhydrat entsteht — das Zwischenprodukt bei der gewöhnlichen Synthese der Guanamine aus fettsauren Guanidinsalzen bildet.



Polycyclische Kohlenwasserstoffe.

1) Reten $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$.



In die arg verworrene Chemie des Retens brachte *Bamberger* zunächst Ordnung durch die Erkenntnis, dass sämtliche bis dahin ausgeführte Analysen von Retenderivaten — auch seine eigenen — wegen der äusserst schweren Verbrennlichkeit dieser Produkte falsch waren. Sobald durch Verbrennung mit Bleichromat im Sauerstoffstrom bei möglichst hoher Temperatur richtige Analysenzahlen erhalten wurden, war der Zusammenhang dieser Derivate unter sich und mit dem Reten unschwer aufzuklären. Das bis dahin als „Dioxyretisten“, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$, formulierte Oxydationsprodukt des Retens erschien jetzt, seiner wirklichen Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ entsprechend als Reten-chinon. Da es alle für o-Diketone typischen Reaktionen zeigt — *Bamberger* fand bei diesem Anlass die nach ihm benannte Farbreaktion der o-Diketone — muss es ein o-Chinon sein wie das Phenanthren-chinon, mit dem es in allen seinen Umsetzungen eine auffallende Ähnlichkeit aufweist. Wie man Phenanthren-chinon nacheinander in Diphenylen-glykolsäure, Fluorenon, Fluoren-alkohol und Fluoren überführen kann, erhält man aus Reten-chinon bei gleicher Behandlung genau entsprechende Produkte, die sich von den Phenanthrenabkömmlingen durchwegs durch den Mehrgehalt von C_4H_8 unterscheiden und sich in jeder Beziehung wie ihre Homologen verhalten. Durch Aufklärung der Konstitution zweier durch Oxydation des Reten-chinons erhältlichere Säuren als Oxy-isopropyl-fluorenon-carbonsäure bzw. Fluorenon-dicarbonsäure gelang es *Bamberger*, den Nachweis zu erbringen,

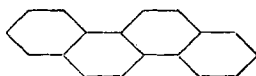
¹⁾ Von *Bamberger* mit einfachen Bindungen formuliert, um den aromatischen Charakter anzudeuten.

dass im Reten-chinon eine Isopropyl- und eine Methylgruppe die Seitenketten bilden. Reten ist demnach Isopropyl-methyl-phenanthren. Die Stellung der beiden Seitenketten ist von *Bamberger* nicht bestimmt, sondern erst viel später festgestellt worden¹⁾.

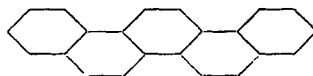
2) Fichtelit $C_{18}H_{32}$.

Diesem in Torfmooren meist neben Reten vorkommenden, chemisch äusserst schwer angreifbaren Kohlenwasserstoff konnte *Bamberger* durch Dehydrierung mit Jod 2 Wasserstoffatome entziehen. Das so entstehende Öl stimmt in seinen Eigenschaften überein mit dem von *Liebermann* und *Spiegel*²⁾ kurz vorher durch Hydrierung von Reten dargestellten Dodekahydro-reten. Obschon ein strenger Beweis der Identität beider Produkte wegen ihrer wenig charakteristischen Eigenschaften nicht erbracht ist, erscheint es sehr wahrscheinlich, dass Fichtelit als Perhydro-reten aufzufassen ist. In Übereinstimmung mit dieser Annahme ist später *Ruzicka*, *Balas* und *Schinz*³⁾ die Dehydrierung des Fichtelits zu Reten gelungen.

3) Chrysen $C_{18}H_{12}$ und

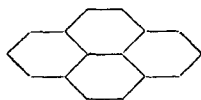


4) Picen $C_{22}H_{14}$



geben beide durch Oxydation die entsprechenden Chinone, die, wie Reten-chinon, in ihrem ganzen Verhalten dem Phenanthren-chinon völlig analog sind. Der Mehrgehalt von C_4H_2 bzw. C_8H_4 deutet auf die Angliederung eines bzw. zweier weiterer Benzolringe. In der Tat konnte *Bamberger* Chrysen-chinon zu β -Phenyl-naphtalin, Picen-chinon zu β, β' -Dinaphtyl abbauen. Damit ist die Konstitution des Chrysens als Benzo-phenanthren, des Picens als Dibenzo-phenanthren bewiesen. Dass die $CH=CH$ -Brücke in die α -Stellung des bzw. der Naphtalinkerne eingreift, ist von *Bamberger* als wahrscheinlich angenommen, später für das Chrysen von *Graebe*⁴⁾, für das Picen von *Hirn*⁵⁾ bewiesen worden.

5) Pyren $C_{16}H_{10}$.



¹⁾ *Bucher*, Am. Soc. **32**, 374 (1910).

²⁾ B. **22**, 780 (1889).

⁴⁾ B. **29**, 826 (1896).

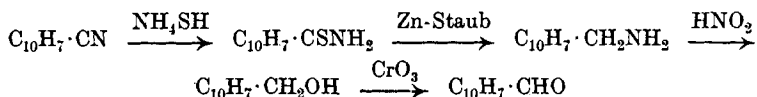
³⁾ *Helv.* **6**, 692 (1923).

⁵⁾ B. **32**, 3341 (1899).

Auch dieser Kohlenwasserstoff gibt bei der Oxydation mit Chromsäure ein Chinon, das jedoch nicht die Eigenschaften eines o-Diketons zeigt. Durch weitere Oxydation entsteht unter Einbusse eines C-Atoms eine Monoketondicarbonsäure, die sich nach Abspaltung der Carboxylgruppen zu Naphtalsäure, direkt zu Naphtalin-tetracarbonsäure oxydieren lässt. Durch die Synthese der Naphtalsäure aus 1,8-Nitronaphtoësäure bewies Bamberger die 1,8-Stellung der beiden Carboxyle. Von ihm rührt auch die Erkenntnis von den besonderen Eigenschaften dieser Stellung und ihre Benennung als „Peristellung“ her. Die erwähnte Naphtalintetracarbonsäure gibt, ganz analog der Naphtalsäure, ein Di-anhydrid und ein äusserst beständiges Di-imid, muss also sämtliche 4 Carboxylgruppen in den Peristellungen enthalten. Aus all diesen Eigenschaften ergibt sich für das Pyren die Formel eines Naphtalins, dem in 1,8- und 4,5-Stellung je ein weiterer Benzolkern aufgepfropft ist.

Hydrierung mehrkerniger aromatischer Verbindungen.

Für eine beabsichtigte, dann aber nicht ausgeführte Untersuchung brauchte *Bamberger* die beiden Aldehyde des Naphtalins. Er stellte sie dar aus den beiden Naphtonitrilen nach der Reaktionsfolge:



Beim Versuch, die als zweites Zwischenprodukt dieser Reihe auftretende Aminobase durch direkte Reduktion der Naphtonitrile mit Natrium und Alkohol zu erhalten, zeigte sich, dass bei dieser Behandlung wohl die CN-Gruppe zu CH_2NH_2 hydriert wird (wie in der Benzolreihe), dass aber gleichzeitig (abweichend von der Benzolreihe) 4 weitere Wasserstoffatome in den Naphtalinkern eintreten. Diese Beobachtung war der Ausgangspunkt einer umfangreichen Reihe von Untersuchungen über die Hydrierung von Derivaten des Naphtalins und anderer mehrkerniger aromatischer Verbindungen, die — gewissermassen als Ergänzung und Erweiterung der zum Teil gleichzeitigen Arbeiten *v. Baeyer's* über die hydrierten Terephtalsäuren — zu grundlegenden Schlüssen über die Natur der aromatischen Bindung und besonders über die Struktur der polycyclischen Verbindungen führten. Die wesentlichen Resultate dieser Untersuchungen sind folgende:

Amino- und Oxyderivate des Naphtalins nehmen ganz allgemein bei der Behandlung mit metallischem Natrium in siedendem Amylalkohol 4 — und nur 4 — Atome Wasserstoff auf, und zwar stets alle 4 im gleichen Kern. Dabei erfolgt die Hydrierung bei den α -Derivaten ausschliesslich im nicht substituierten Kern, während

bei den β -Derivaten Gemische von je zwei Hydrierungsprodukten entstehen, in denen in der Regel (die Dialkyl- β -naphtylamine bilden die Ausnahme) das im substituierten Kern hydrierte weitaus überwiegt.

Die tetrahydrierten Naphtalinderivate zeigen nun — was bei ihrer Entdeckung sehr überraschend war — gänzlich verschiedene Eigenschaften, je nachdem die Wasserstoffaddition im substituierten oder im nicht substituierten Ring erfolgt ist. Im erstern Fall ist eine Substanz von gesättigt aliphatischem Charakter trotz cyclischem Bau entstanden, wofür *Bamberger* den Namen „alicyclisch“ (abgekürzt „ac.“) einführte. Ac-Tetrahydro-naphtylamin ist demnach eine starke Base, die Lackmus bläut, Kohlendioxyd aus der Luft anzieht und mit Mineralsäuren neutral reagierende Salze gibt. Durch salpetrige Säure wird sie nicht diazotiert; sie liefert vielmehr ein beständiges Nitrit, das sich ohne Zersetzung aus kochendem Wasser umkrystallisieren lässt. Mit Diazoverbindungen entstehen keine Azofarbstoffe, sondern Diazoaminoverbindungen. Ganz analog besitzen die ac-Tetrahydro-naphtole keinerlei Naphtoleigenschaften mehr: sie verhalten sich vollkommen als sekundäre aliphatische Alkohole.

Im Gegensatz hiezu bleibt bei Hydrierung im nicht substituierten Kern der aromatische Charakter erhalten: „aromatische“ (ar.) Hydrierung. So lassen sich die ar-Tetrahydro-naphtylamine diazotieren und andererseits zu Azofarbstoffen kuppeln; ebenso behalten die ar-Tetrahydro-naphtole ihren phenolischen Charakter bei.

Besonders anschaulich ist das Verhalten der in beiden Kernen substituierten Naphtalinderivate, deren Hydrierungsprodukte gleichzeitig aliphatischen und aromatischen Charakter besitzen. So lässt sich im Tetrahydro-1,5-naphtylendiamin die eine Aminogruppe diazotieren, worauf der Diazorest in üblicher Weise gegen OH, Halogen, CN, NHNH_2 , H usw. ersetzt werden kann, während die andere Aminogruppe all diese Umsetzungen unverändert übersteht. Durch die zuletzt angedeutete Reaktion gelangte *Bamberger* zu dem direkt nicht erhältlichen ac-Tetrahydro- α -naphtylamin. Nebenbei sei erwähnt, dass ihm auch die Aufspaltung des Tetrahydro-1,5-naphtylendiamins in seine optisch aktiven Komponenten gelungen ist.

Wenn auch bei der ar-Hydrierung der aromatische Charakter gewahrt bleibt, zeigen die hydrierten Verbindungen bei genauere Vergleich doch gewisse Unterschiede gegenüber ihren Stammkörpern; bei denjenigen Reaktionen, die in der Naphtalinreihe anders als in der Benzolreihe verlaufen, schliessen sich die ar-Tetrahydroderivate den Benzol- und nicht den Naphtalinderivaten an. ar-Tetrahydro-naphtalinderivate sind also keine Naphtalin-, sondern Benzol-abkömmlinge mit aliphatischer Seitenkette. Damit steht auch in

Einklang, dass die Hydrierung nach Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen zum Stillstand kommt: der jetzt gebildete Benzolkern ist durch Natrium und Amylalkohol nicht hydrierbar.

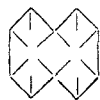
Dementsprechend nehmen Anthracenderivate unter den Bedingungen, unter denen Naphtalinabkömmlinge tetrahydriert werden, nur 2 Wasserstoffatome auf, und zwar im mittleren Kern. Dadurch werden die beiden äussern Kerne erst zu echten Benzolkernen: Dihydro-anthrol und Dihydro-anthramin verhalten sich ganz wie Phenol und Anilin, während Anthrol und Anthramin selbst stark abweichende Eigenschaften besitzen.

Die in der Naphtalinreihe gemachten Erfahrungen wiederholen sich in vollem Umfang, zum Teil noch mit grösserer Deutlichkeit, bei Chinolin-, Isochinolin- und Naphtochinolinderivaten. Auch hier wird jeder Kern, der 4 Wasserstoffatome aufnimmt, in seinen Eigenschaften zu einer aliphatischen Seitenkette, während der nicht hydrierte Rest den Charakter des entsprechenden aromatischen Systems annimmt. So reagiert im Pyridinkern tetrahydriertes Chinolin wie ein monoalkyliertes und in o-Stellung substituiertes Anilin. Da der hydrierte Kern Seitenkettencharakter hat, ist die Zahl seiner CH_2 -Glieder für die Eigenschaften der Verbindungen von untergeordneter Bedeutung: Py-Tetrahydro-chinolin ist dem Dihydro-methyl-ketol chemisch äusserst ähnlich („alicyclische Homologie“).

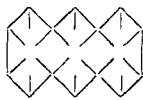
Während die Substitutionsprodukte des Naphtalins meist direkt tetrahydriert werden, ist es beim Naphtalin selbst leicht, die Dihydropstufen festzuhalten. Als Analogon des Äthylens addiert das Dihydro-naphtalin Halogene und unterchlorige Säure zu Dihalogen-, bzw. Chloroxy-tetrahydro-naphtalin. Aus dem Chlorhydrin lassen sich die dem Äthylenoxyd und dem Äthylenglykol analogen Verbindungen und aus diesen weiter durch Alkalien, je nach den Versuchsbedingungen, ein isomeres Glykol, Dihydro- β -naphtol oder β -Keto-tetrahydro-naphtalin, durch Amine Aminoalkohole erhalten.

Die von *Bamberger* in seinen Hydrierungsarbeiten festgestellten Tatsachen schienen ihm durch keine der bis dahin vorgeschlagenen Naphtalinformeln befriedigend erklärt zu werden. Die *Kekulé'sche*, die zwei Benzolkerne zusammenschweisst, gibt keine Erklärung für die Verschiedenheiten zwischen Benzol- und Naphtalinderivaten und für das Verschwinden dieser Unterschiede bei der Hydrierung des einen Kerns. Andere, wie die von *Claus*, die nur dem einen Kern Benzolstruktur zuerteilen, im andern andere Bindungsverhältnisse annehmen, stehen im Widerspruch zur Symmetrie der Naphtalinmolekel und zur Gleichwertigkeit ihrer beiden Kerne, die *Bamberger* durch Ätherifizierung von 2,7-Dioxynaphtalin mit alkoholischer Schwefelsäure bewies, wobei beide Hydroxyle gleichartig — und zwar nach Art von Naphtolhydroxylen — und gleichzeitig reagieren. Den besten Ausdruck für die von ihm ermittelten Gesetzmässigkeiten erblickte *Bamberger* in der Übertragung der

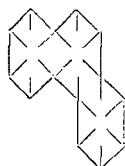
kurz vorher von *Armstrong* und von *v. Baeyer* für das Benzol vorgeschlagenen „centrischen“ Formel auf das Naphtalin und die andern polycyclischen, aromatischen (auch heterocyclischen) Systeme gemäss den Schemata:



Naphtalin
Chinolin



Anthracen
Acridin.



Phenanthren, Naphtochinolin

In diesen Formeln erscheint nun tatsächlich kein fertig gebildeter Benzolkern; dieser entsteht vielmehr erst, wenn durch Hydrierung des oder der andern Kerne die centrischen Bindungen der letzteren frei werden oder, wie sich *Bamberger* ausdrückt, von potentiellen zu aktuellen Valenzen werden. Andererseits kommt auch die Gleichwertigkeit der beiden Kerne des Naphtalins zum Ausdruck. Für diese Formulierung hat sich *Bamberger* lebhaft eingesetzt und im Zusammenhang damit auch für die centrische Formel des Benzols (die „Kartoffelformel“ pflegte er sie zu nennen, weil im Modell, das er in der Vorlesung benützte, die centrischen Valenzen durch eine Kartoffel zusammengehalten wurden). Er hat in der Folge auch für die fünfgliedrigen Ringsysteme mit aromatischem Charakter (Pyrrol, Thiophen, Furan, Imidazol, Pyrazol etc.), ebenso für mehrkernige Systeme wie Indol, Benzimidazol etc. analoge Formeln vorgeschlagen, in denen zwei centrische Valenzen an ein Heteroatom (N, O, S, Se usw.) gebunden sind, das dadurch in den 5- bzw. 4-wertigen Zustand übergeht. Diese Auffassung stützte sich vor allem auf die auffallenden Eigenschaften der NH-Gruppe in Pyrrol-, Indol- und Imidazolderivaten (sehr geringe Basizität, fehlendes Additionsvermögen für Halogenalkyle, fehlende oder mangelhafte Nitrosierbarkeit und Acylierbarkeit), die bei partieller oder gänzlicher Hydrierung des Heterorings sprungartig verschwinden. (Vgl. auch nächsten Abschnitt.)

Bei allen Diskussionen über diese Formulierungsfragen betont *Bamberger* immer wieder, dass man eine Formel nicht „beweisen“ könne und dass man nicht von ihrer „Richtigkeit“, sondern nur von ihrer Zweckmässigkeit sprechen sollte, da sie immer nur ein mehr oder weniger genaues und vollständiges, aber nie vollkommenes Abbild der Eigenschaften der betreffenden Substanz geben könne. Er kam später immer mehr zur Ansicht, dass auch die centrischen Formeln nicht allen Anforderungen entsprechen und dass überhaupt nach dem damaligen Stande der Kenntnisse keine allseitig befriedigende Benzolformel aufgestellt werden könne. In der Vorlesung behandelte er dementsprechend die verschiedenen Benzolformeln als

gleichberechtigt. Als dann *Thiele* seine Partialvalenzformel in Vorschlag brachte, hat sie *Bamberger* als Fortschritt begrüsst und vielfach benützt, ohne jedoch auch sie als einzig berechtigt anzusehen.

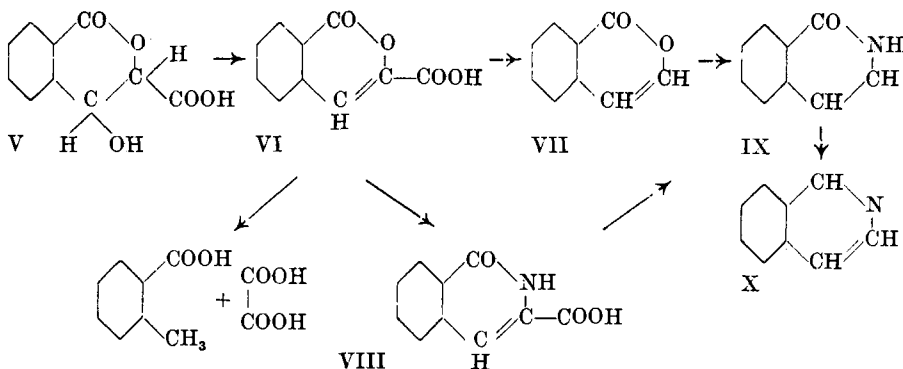
Benzimidazole.

Zur Stütze der von ihm vorgeschlagenen „centrischen“ Formeln für heterocyclische fünfgliedrige Ringsysteme führte *Bamberger* eine Reihe von Untersuchungen über Benzimidazole durch, die im wesentlichen folgendes ergaben:

Die Benzimidazole sind starke, aber nur einsäurige Basen; ebenso addieren sie nur ein Mol. Alkylhaloid. Also hat nur das eine N-Atom basische Eigenschaften, während die Imidgruppe schwach sauren Charakter hat. Sie lässt sich auch nicht nitrosieren und nur sehr schlecht acylieren. Dagegen wird der Imidwasserstoff leicht durch Chlor ersetzt. Dieses Chlor ist wie in andern Chlorimiden sehr beweglich; es kann als solches wieder abgespalten werden, oder es wandert in den Benzolkern. Die Hydrierung der Benzimidazole ist nicht gelungen. Eine α -ständige Methylgruppe im Benzimidazol zeigt gegenüber Benzaldehyd und Phtalsäure-anhydrid, nicht aber gegen Chloral, die gleiche Reaktionsfähigkeit wie im Chinolinring.

Isochinolinsynthesen.

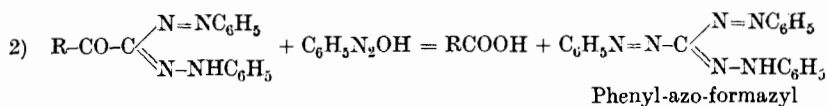
Die beim Dihydro-naphtalin leicht gelingende Addition von unterchloriger Säure suchte *Bamberger* auch beim β -Naphthochinon durchzuführen. Die Reaktion verläuft hier jedoch ganz anders, indem je nach den Bedingungen entweder Isonaphtazarin (= Dioxy-naphthochinon) oder Oxy-dihydro-isocumarincarbonsäure (V) entsteht, die leicht unter Verlust von Wasser in Isocumarincarbonsäure (VI) übergeht. Letztere, sowie das durch Kohlendioxydabspaltung daraus erhältliche Isocumarin (VII), reagieren auffallend leicht mit Ammoniak schon in der Kälte unter Bildung von Isocarbostyrlcarbonsäure (VIII), bzw. Isocarbostyryl (IX), dessen Konstitution durch seine Reduzierbarkeit zu Isochinolin (X) bewiesen wird. Durch heisse, konz. Natronlauge wird Isocumarincarbonsäure zu o-Toluylsäure und Oxalsäure gespalten.



Isochinolin entsteht auch, statt des erwarteten Chinolins, durch Behandlung von Zimtaldoxim mit Phosphorpentoxyd, wobei offenbar dem Ringschluss eine *Beckmann*-sche Umlagerung vorausgeht.

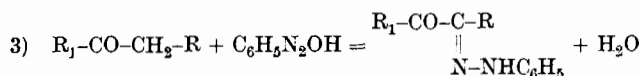
Gemischte Azoverbindungen.

Die Beobachtung, dass Dihydro-naphtol mit Diazoverbindungen zu reagieren vermag, veranlasste *Bamberger*, die Umsetzung von

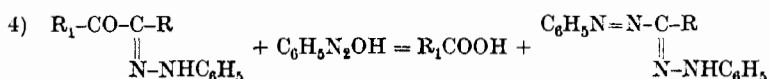


Das Endprodukt ist also Phenyl-azo-formazyl, gleichgültig von welchem Keton man ausgegangen ist.

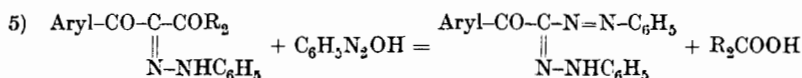
Ist die dem Carbonyl benachbarte, reaktionsfähige Gruppe nicht CH_3 , sondern CH_2 , so reagiert zunächst, wie zum Beispiel beim Acetessig-ester, nur eine Molekel Diazoverbindung unter Bildung eines Hydrazonderivates:



In essigsaurer Lösung hört die Einwirkung damit auf, in alkalischer Flüssigkeit aber geht die Umsetzung weiter. Es tritt, sofern R_1 aliphatischer Natur ist, eine zweite Molekel Diazoverbindung ein unter Verdrängung des Restes R_1CO in Form der entsprechenden Carbonsäure R_1COOH ;



und das Produkt ist wiederum eine Formazylverbindung, z. B. wenn man von Acetessigester ($\text{R} = \text{COOC}_2\text{H}_5$) ausgegangen ist, ein Formazyl-carbonsäure-ester. Ist R ein aliphatischer Säurerest ($\text{R}_2\text{CO}-$), so kann sich in ätzalkalischer Lösung noch die durch Gleichung 2) dargestellte Reaktion anschliessen, wobei das Endprodukt auch hier Phenyl-azo-formazyl ist. Ist R_1 ein Benzolkern, dann bleibt Reaktion 4) aus. Wenn aber gleichzeitig R ein aliphatischer Säurerest ist ($\text{R}_2\text{CO}-$), kann dieser durch eine zweite Molekel Diazoverbindung verdrängt werden:



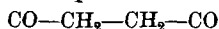
Es bilden sich dann Formazyl-aryl-ketone, die dem Formazyl-methyl-keton durchaus analog sind.

Ist R eine freie Carboxylgruppe, so wird diese schon bei der Einwirkung der ersten Molekel Diazoverbindung als Kohlendioxyd abgespalten. So erhält man z. B. aus freier Acetessigsäure und Diazobenzol in essigsaurer Lösung Brenztraubenaldehyd-phenylhydrazon, in sodaalkalischer Lösung, wobei 2 Mol. Diazoverbindung zur Einwirkung gelangen, Formazyl-methyl-keton. In ätzalkalischer Lösung kann letzteres sodann durch weitere Einwirkung von Diazobenzol noch in Phenyl-azo-formazyl übergehen.

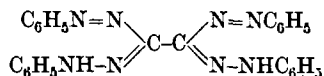
Enthält die reaktionsfähige Gruppe nur 1 H-Atom, wie bei den Alkyl-acetessigestern, so kann schon die erste Molekel Diazoverbindung

nur unter Abspaltung eines Säurerestes aufgenommen werden; es entstehen bei dem genannten Beispiel Hydrazon-brenztraubensäure-ester neben Essigsäure. Das Verhalten der β -Ketosäuren und ihrer Derivate gegen Diazoverbindungen entspricht also völlig den als Keton- und Säurespaltung bekannten Reaktionen dieser Körperklasse.

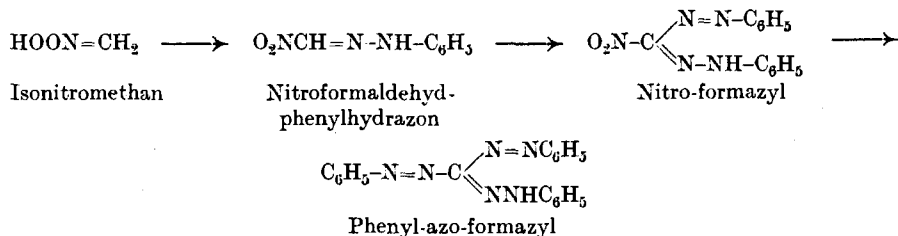
Wie die Ketonverbindungen mit der Gruppe $\text{CO}-\text{CH}_3$ oder $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}$ bei erschöpfender Behandlung mit alkalischem Diazobenzol schliesslich Phenyl-azo-formazyl liefern, ist das Endglied der Einwirkung bei Körpern mit dem Komplex



(wie z. B. Lävulinsäure, Hydrochelidonsäure etc.) das Diformazyl



Ähnlich wie die 1,3-Diketone zeichnen sich auch die Nitroparaffine oder richtiger die Isonitroparaffine (von *Bamberger* als Nitronsäuren bezeichnet) durch grosse Reaktionsfähigkeit gegenüber Diazoverbindungen aus¹⁾. Während aber Nitroäthan nur von besonders energisch kuppelnden Diazoverbindungen 2 Mol. zu Disazoderivaten aufnehmen vermag, sonst aber selbst alkalisch mit nur einem Mol. Diazoverbindung zu Nitro-acetaldehyd-arylhydrazonen reagiert, erhält man aus Isonitro-methan nur dann als Hauptprodukt das Nitro-formaldehyd-phenylhydrazon, wenn man in mineralsaurer Lösung arbeitet. In essigsauerm oder alkalischem Medium reagiert ausserordentlich leicht eine zweite Molekel Diazoverbindung unter Bildung von Nitro-formazyl²⁾, das die typischen Eigenschaften der Formazylverbindungen zeigt und das seinerseits noch eine dritte Molekel Diazokörper aufnehmen und in Phenyl-azo-formazyl übergehen kann:



Neben diesen Hauptprodukten entstehen in untergeordneter Menge eine ganze Reihe anderer Substanzen, da die Diazoverbindung in diesem Falle nebenbei unter Abspaltung von Stickstoff phenylierend wirkt und auch diese Reaktion sich mehrmals wiederholen kann.

¹⁾ V. Meyer und G. Ambühl, B. 8, 751 (1875).

²⁾ Dieser Körper ist schon von Fries (B. 8, 1078 (1875)) erhalten, aber fälschlicherweise als Nitromethyl-azo-phenyl aufgefasst worden.

Das aus Phenyl-nitromethan und Diazobenzol erhältliche Nitrohydrazon lässt sich auch durch Einwirkung von nitrosen Gasen auf in Eisessig gelöstes Benzaldehyd-phenylhydrazon herstellen (Beweis für die Hydrazonstruktur).

Das aus Diazobenzol und Nitromethan in mineralaurer Lösung entstehende Nitroformaldehyd-phenylhydrazon tritt in zwei als cis-trans-Isomere aufzufassenden Formen auf. Es ist, wie Nitromethan selbst, eine Pseudosäure, als freier Nitrokörper wohl als Hydrazon, in Form seiner Salze als Azokörper zu formulieren. Sein Natriumsalz wird von Methyljodid am Stickstoff methyliert, während der freie Nitrokörper mit Diazomethan einen sehr unbeständigen O-Ester gibt.

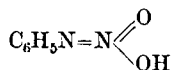
Die durch ihre intensive Rotfärbung und ihre gute Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneten, mannigfacher Umsetzungen fähigen und durch ihre Neigung zum Übergang in heterocyclische Ringssysteme interessanten Formazylverbindungen, die gleichzeitig und unabhängig auch von *v. Pechmann* auf anderem Wege erhalten wurden, sind mit des letzteren Einverständnis von *Bamberger* eingehend studiert worden, ebenso die durch Reduktion daraus entstehenden, den Amidoximen analogen Amidrazone und im Zusammenhang damit auch Aryl-azo-aldoxime. Auf diese Untersuchungen hier näher einzugehen, verbietet der zur Verfügung stehende Raum.

Diazoverbindungen.

Bei den Untersuchungen über gemischte Azoverbindungen hat sich herausgestellt, dass die Einwirkung alkalischen Diazobenzols auf aliphatische Aldehyde und Ketone zu Hydrazonen führt, wenn die Möglichkeit dazu besteht. Dieses Verhalten legte die Vermutung nahe, dass Diazobenzol dabei in Form des Nitrosamins C_6H_5NHNO , nicht als $C_6H_5N(NO_2H)$ reagiert. Zur Prüfung dieser Annahme begann *Bamberger* seine ausgedehnten Studien über die Konstitution der Diazoverbindungen.

Zunächst untersuchte er das Verhalten von Diazobenzol gegen Oxydationsmittel in alkalischer Lösung. Er erhielt dabei, neben geringen Mengen von Nitrosobenzol (das bei diesem Anlass zum ersten Male in Substanz isoliert wurde), Nitrobenzol, Azobenzol, Diphenyl und noch andern Verbindungen, als Hauptprodukt einen Stoff saurer Natur, den er als „Diazobenzolsäure“ bezeichnete. Die gleiche Substanz entsteht durch Einwirkung von Stickstoffpentoxyd oder von Nitrylchlorid auf Anilin oder bequemer durch Anhydrierung von Anilinnitrat mittelst Essigsäure-anhydrid; gegen Alkalien sehr beständig, wird sie durch Säuren leicht zu o- und p-Nitranilin umgelagert; mit Chlorkalk gibt sie ein Chlorimid, das sich sehr leicht zu 2-Chlor-4-nitranilin und 4-Chlor-2-nitranilin isomerisiert. Nach diesem ganzen Verhalten ist die neue Säure als das noch unbekannte N-Nitranilin oder Phenyl-nitramin $C_6H_5NH\cdot NO_2$ anzusprechen. Bei der Methylierung entsteht je

nach den Bedingungen entweder ein der Stammsubstanz durchaus analoges, als N-Methylderivat aufzufassendes Produkt oder aber ein sehr zersetzlicher, ganz abweichende Eigenschaften aufweisender Ester, der nur ein O-Ester sein kann und der sich von einer tautomeren Form



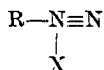
ableiten muss. Nach Untersuchungen von *Hantzsch* liegt diese tautomere Form auch den Salzen der Diazobenzolsäure zu Grunde. Ganz analoge Verbindungen entstehen im allgemeinen durch Oxydation anderer Diazoverbindungen.

Bei der Übertragung dieser Reaktion auf die diazotierten Naphtylamine zeigte sich jedoch, dass neben den Naphtyl-nitraminen ein um die Elemente des Wassers ärmeres Oxydationsprodukt entstand, das als 1,2-, bzw. 2,1-Naphtalen-diazoxyd oder nach neuerer Formulierung als β -Naphtochinon- α -, bzw. β -diazid identifiziert werden konnte. Neben diesen Oxydationsprodukten fand sich noch eine dritte Substanz vor, die ohne Mitbeteiligung des Oxydationsmittels durch die blossе Wirkung des Alkalis aus den Diazoverbindungen entstanden sein musste. Ihre Alkalisalze zeigten die gleiche Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{OMe}$ wie die gewöhnlichen Diazotate, unterschieden sich aber von ihnen durch ihre ausserordentliche Beständigkeit und durch ihre Unfähigkeit, mit alkalischen Naphtollösungen sofort zu kuppeln. Beim Behandeln mit Säuren verwandeln sie sich in die ursprünglichen Diazoverbindungen zurück und zeigen dann wieder die üblichen Kupplungsreaktionen. Mit dieser Beobachtung hatte *Bamberger* die Isodiazotate entdeckt, die gleichzeitig und unabhängig von ihm beim p-Nitro-diazobenzol von *Schraube* und *Schmidt*¹⁾ und von *v. Pechmann* und *Frobenius*²⁾ aufgefunden wurden. Von allen drei Entdeckern wurden die neuen Isomeren der Diazoverbindungen als die lange vermuteten primären Nitrosamine $\text{R}-\text{NH}-\text{NO}$ aufgefasst, wobei jedoch wegen der Bildung von zwei verschiedenen Methylestern, ähnlich wie bei der Diazobenzolsäure, die Reaktionsfähigkeit in einer tautomeren Form wie $\text{R}-\text{N}=\text{NOH}$ in Erwägung gezogen wurde. In diesem Punkte griff *Hantzsch* ein, der die Unterschiede zwischen normalen und Isodiazotaten in Analogie zu den Verhältnissen bei den Oximen auf Stereoisomerie zurückführte: die reaktionsfähigeren n-Diazoverbindungen sollten die Syn-, die stabileren Isodiazotate die Antikonfiguration darstellen. Gegen diese Auffassung wandte sich *Bamberger* mit grosser Entschiedenheit. Ohne die Möglichkeit einer Stereoisomerie zu bestreiten, hielt er die *Hantzsch*'sche Theorie

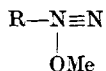
¹⁾ B. 27, 514 (1894); Ch. Z. 1894, 289.

²⁾ B. 27, 672 (1894).

für unbewiesen und für unwahrscheinlich, weil die chemischen Unterschiede zwischen n- und Isodiazoverbindungen viel grösser seien, als man sie von Stereoisomeren erwarten könne und weil bei keiner Reaktion die beiden Isomeren gleichzeitig entstehen, sofern die gewählten Versuchsbedingungen die Umlagerung der einen in die andere Form ausschliessen. Es gelang ihm zunächst zu zeigen, dass die Struktur der Diazosalze von derjenigen der Isodiazotate auf jeden Fall verschieden sein müsse. Er stellte nämlich fest, dass die Salze der Diazoverbindungen mit starken Mineralsäuren — entgegen einer Angabe von *Griess* — in wässriger Lösung neutral reagieren, dass sie sich also von einer starken Base ableiten müssen. Stickstoffbasen erfüllen diese Forderung nach aller Erfahrung aber nur dann, wenn der als Träger der basischen Eigenschaften funktionierende Stickstoff fünfwertig ist. Dieser Bedingung entspricht die schon lange vorher von *Blomstrand*, dann auch von *Strecker* und von *Erlenmeyer* vorgeschlagene, aber wieder völlig in Vergessenheit geratene Formel



(I), worin R einen aromatischen Rest und X ein Säureradikal bedeutet. Diese Formel wurde für die nunmehr als „Diazoniumsalze“ bezeichneten Verbindungen bald allgemein anerkannt. Es brauchte längere Zeit und eine Unmenge von Experimenten, bis man sich auch bezüglich der Struktur der Isodiazoverbindungen dahin einigte, dass die freien Isodiazohydrate als Nitrosamine primärer Basen, $\text{R}-\text{NH}-\text{NO}$ (II), die Isodiazotate aber als Salze einer tautomeren Form $\text{R}-\text{N}=\text{NOH}$ (III) aufzufassen seien. Umstritten blieb die Konstitution der n-Diazotate, die *Hantzsch* als Stereoisomere von III, *Bamberger* aber analog der Diazoniumformel I als

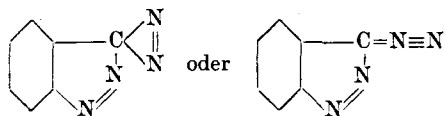


formulierte, indem er den Einwand, dass eine starke Base nicht gleichzeitig durch das gleiche Hydroxyl auch ausgesprochen saure Eigenschaften zeigen könne, durch Hinweis auf Untersuchungen von *Zawidzki*¹⁾ zu entkräften suchte.

Im Zusammenhang mit dieser Kontroverse stehen eine lange Reihe von zum Teil äusserst subtilen und nicht ungefährlichen Experimenten über die Einwirkung der verschiedensten Reagentien auf zahlreiche Diazoverbindungen. Davon seien nur erwähnt die Einwirkung von Sulfiten auf Diazoverbindungen, die zu einer bequemen Darstellungsmethode für das p-Nitro-phenylhydrazin führte, einem zur Identifizierung und Isolierung von Aldehyden

¹⁾ B. 36, 3336 (1903): Über den amphoteren Charakter der Kakodylsäure.

und Ketonen ausserordentlich wertvollen Reagens, und die Überführung o-methylierter Diazoverbindungen in Indazole, deren im Pyrazolkern aminierte Derivate interessante Diazoverbindungen liefern; diese lassen sich nämlich in Form von Anhydriden isolieren, die dem Diazomethan analog als



zu formulieren sind.

Aryl-hydroxylamine, Aryl-azide, Chinole, Aminoxyde, Nitroso-aryle.

Bei der Oxydation von Diazobenzol in alkalischer Lösung konnte *Bamberger* zum ersten Male das bis dahin nur in Lösung bekannte Nitrosobenzol in Substanz isolieren und näher untersuchen. Bei der Behandlung dieses Nitrosobenzols mit konz. Salzsäure, sowie bei seiner Reduktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure erhielt er in winziger Menge eine Substanz, die ihren Reaktionen nach das schon lange gesuchte β -Phenyl-hydroxylamin sein konnte. Nachdem er auf diese Substanz aufmerksam geworden war, konnte er sie auch bei der Reduktion von Nitrobenzol mit Zinkstaub und Schwefelsäure oder mit Eisen und Salzsäure nachweisen. In fassbarer Menge erhielt er den neuen Körper durch Reduktion von Nitrobenzol mit Zinkstaub und Wasser ohne Säure. Die Analyse bestätigte die Vermutung, dass Phenyl-hydroxylamin vorliege. Die Reaktion ist eine ganz allgemeine; man erhält auf gleiche Weise aus Nitromethan das — schon bekannte — Methyl-hydroxylamin, aus salpetriger oder Salpetersäure Hydroxylamin selbst.

Das Phenyl-hydroxylamin war annähernd gleichzeitig mit *Bamberger* und unabhängig von ihm auf dem gleichen Wege auch von *A. Wohl* aufgefunden worden, der sich die eventuelle technische Ausbeutung durch eine Patentanmeldung¹⁾ sicherte, die wissenschaftliche Untersuchung aber *Bamberger* überliess. *Wohl* hatte das Verfahren auch schon verbessert durch Zusatz von Alkoholen und von Salzen wie Calciumchlorid, Magnesiumchlorid oder Zinkchlorid zur Reduktionsflüssigkeit. *Bamberger* erhielt noch bessere Resultate durch Verwendung einer wässrig-alkoholischen Ammoniumchloridlösung. In manchen Fällen verläuft die Reduktion glatter und sicherer mit Zinkamalgalam und Aluminiumsulfat oder mit amalgamiertem Aluminium.

Die Aryl-hydroxylamine, die gleichzeitig basische und schwach saure Eigenschaften haben, sind äusserst reaktionsfähige Körper.

¹⁾ D.R.P. 84138 v. 13. 7. 93.

In trockener Form und auch in wässriger Lösung bei Luftabschluss ziemlich beständig, werden sie bei Luftzutritt in Gegenwart von Wasser bald oxydiert unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffperoxyd, sie wirken daher sauerstoffaktivierend. Die entstehende Nitrosoverbindung reagiert in den meisten Fällen sofort mit noch unverändertem Hydroxylamin zum entsprechenden Azoxykörper. Alkalien beschleunigen die Oxydation ausserordentlich; in ihrer Gegenwart geht die zuerst gebildete Nitroso- in Nitroverbindung über, während Wasserstoffperoxyd nicht gefunden wird. Durch Alkalilaugen allein unter Ausschluss von Luft wird Phenyl-hydroxylamin zu Anilin und Azoxybenzol disproportioniert; alkoholisches Kali führt zur Bildung von Azobenzol. Die eben beschriebenen Vorgänge treten bei sehr vielen Umsetzungen der Aryl-hydroxylamine als Nebenreaktionen auf und werden im folgenden nicht mehr speziell erwähnt werden. Die grosse Reduktionskraft der Aryl-hydroxylamine, z. B. gegenüber kalter *Fehling'scher* Lösung, kann zu ihrem Nachweis dienen; durch die verschiedensten Oxydationsmittel werden sie zu den entsprechenden Nitrosoverbindungen oxydiert, die auf diese Weise leicht zugänglich sind.

Salpetrige Säure gibt mit Aryl-hydroxylaminen N-Nitroso-derivate, die stark saure Eigenschaften haben. In freiem Zustand zersetzt sich Nitroso-phenyl-hydroxylamin leicht unter Abspaltung von salpetriger Säure zu Nitrosobenzol und Diazobenzolnitrat nebst andern Produkten. Seine Salze dagegen sind beständig; Eisen(III)- und Kupfer(II)-Salze, tief gefärbt und in Wasser unlöslich, in organischen Solventien löslich, eignen sich zum Nachweis und zur Abscheidung der genannten Metalle¹⁾.

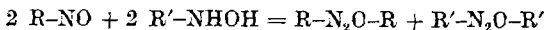
Mit Schwefeldioxyd gibt Phenyl-hydroxylamin ein Gemisch von Anilin-o-sulfosäure und von Phenyl-sulfaminsäure. Letztere wird durch Säuren in der Kälte zu Anilin-o-sulfosäure umgelagert, die sich in der Hitze weiter zu Sulfanilsäure isomerisiert.

Aldehyde liefern im allgemeinen mit Aryl-hydroxylaminen die N-Aryläther der Oxime (Isoaldoximäther, nach *Angeli's* neuerer Formulierung „Nitrone“); Formaldehyd jedoch reagiert mit zwei Molekeln Phenyl-hydroxylamin zu Methylen-dioxydianilid.

Mit Diazoverbindungen geben die Aryl-hydroxylamine Aryl-azo-hydrazo-anilide (N-hydroxylierte Diazoaminoverbindungen), die, schwer löslich und gut krystallisierbar, mit Kupfer(II)salzen charakteristisch gefärbte Niederschläge und mit Eisen(III)chlorid intensive Färbungen erzeugen, so dass sie sich zum Nachweis und zur Abscheidung sowohl der Hydroxylamine als auch der Diazoverbindungen eignen. Sie entstehen auch aus Nitroso-arylen und Aryl-hydrazinen.

Aryl-hydroxylamine kondensieren sich im allgemeinen sehr leicht mit Nitroso-arylen zu Azoxyverbindungen. Sind die beiden Aryle verschieden, so entstehen in der Regel nicht gemischte Azoxykörper, sondern Gemische der beiden symmetrischen Azoxyderivate:

¹⁾ Das Nitroso-phenyl-hydroxylamin-ammonium ist von *Bamberger's* Schüler *O. Baudisch* unter dem Namen Cupferron in die Analyse eingeführt worden. Ch. Z. 33, 1298 (1909).

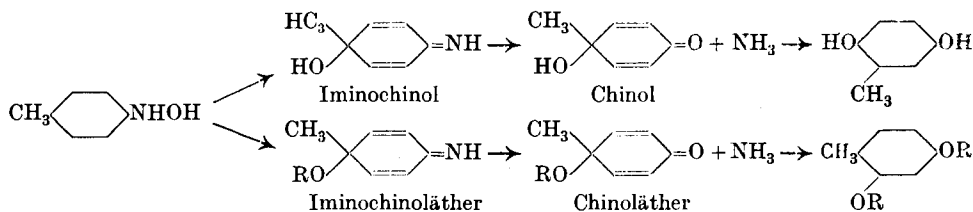


Das Aryl-hydroxylamin reduziert also die Nitroverbindung zu ihrem Azoxyderivat, indem es selbst zu seinem Azoxykörper oxydiert wird.

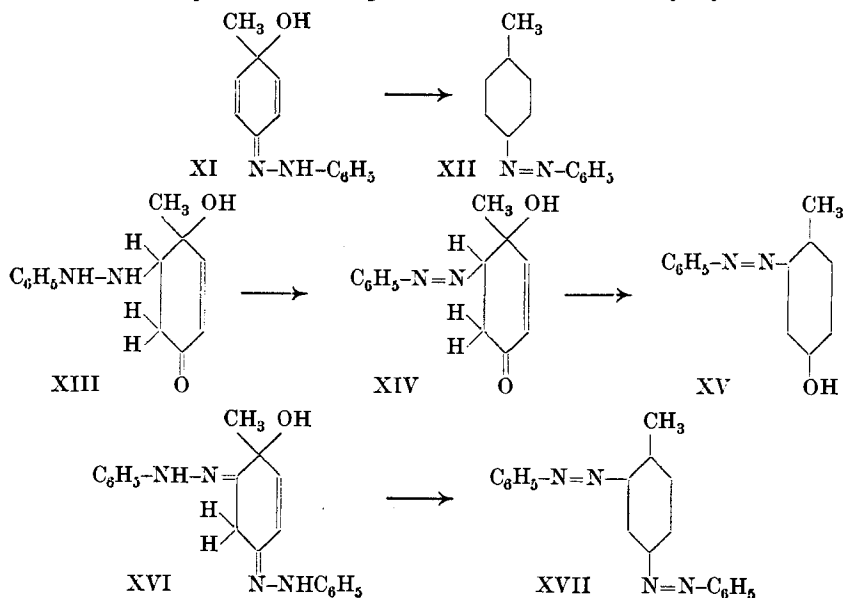
Mit Anilin tritt Phenyl-hydroxylamin zu o- und p-Amino-diphenylamin und zu Benzidin zusammen, mit Phenol analog zu Oxy-diphenylamin und p-Oxy-p'-amino-diphenyl.

Die interessantesten Umwandlungen erfahren die Aryl-hydroxylamine unter dem Einfluss von Säuren; diese Reaktionen erklären das vorher schwer verständliche Auftreten von Aminophenolen und von halogenierten Aminen, das bei der Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen in saurer Lösung unter gewissen Umständen beobachtet wird. Wässrige Schwefelsäure verwandelt Phenyl-hydroxylamin und seine Derivate mit freier p-Stellung in p-Aminophenole, unter Umständen neben p-Amino-phenol-sulfosäuren. Manchmal entstehen daneben auch o-Aminophenole, die zum Hauptprodukt werden, wenn die p-Stellung durch Halogen besetzt ist. Methyl- und äthylalkoholische Schwefelsäure liefern zur Hauptsache p-Anisidine, bzw. -Phenetidine, eventuell neben den o-Verbindungen. Diese Umsetzungen sind meistens von der oben erwähnten Disproportionierung zu Azoxyverbindung und Amin begleitet, und aus letzterem entstehen als Nebenprodukte Amino-diphenylamin- und Benzidinderivate. Halogenwasserstoffsäuren liefern, meist neben den vorstehend aufgezählten Reaktionsprodukten, zur Hauptsache p-halogenierte Amine, begleitet von geringeren Mengen der o-Verbindung. Bei besetzter p-Stellung wird letztere zum Hauptprodukt. In beiden Fällen können ausserdem in untergeordneter Menge auch m-Halogenaniline entstehen und bei Verwendung sehr konzentrierter Säuren etwas dihalogenierte neben halogenfreien Basen. Alkoholische Halogenwasserstoffsäuren ergeben (bei freier p-Stellung) ein Gemisch der genannten Halogenaniline mit p- und o-Aminophenol-alkyläthern.

Während bei allen vorstehend erwähnten Umsetzungen irgendwelche Zwischenprodukte nicht gefasst werden können, lässt sich, wenn man von p-methylierten Aryl-hydroxylaminen ausgeht, durch Isolierung von Zwischenstufen ein gewisser Einblick in den Mechanismus der Reaktion gewinnen. Bei Verwendung wässriger Schwefelsäure entstehen in diesem Fall über die unbeständigen Iminochinole die ebenfalls sehr reaktionsfähigen, aber in isoliertem Zustand haltbaren Chinole, die bei weiterer Einwirkung der Schwefelsäure — unter Verschiebung des p-ständigen Methyls in eine Nachbarstellung — Homologe des Hydrochinons liefern. Bei Benützung alkoholischer Schwefelsäure bilden sich nacheinander Iminochinoläther und Chinoläther, als Endprodukt schliesslich Homologe der Resorcin-dialkyläther.



Die Chinole¹⁾, die von *Bamberger* auch durch Oxydation von p-methylierten Phenolen mit Sulfomonopersäure und in einigen Fällen durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Chinone erhalten worden sind, sind durch vielseitige Additionsfähigkeit, sowohl an der Carbonylgruppe als auch an der doppelten Bindung, und durch eine starke Neigung zur Rückbildung des echten Benzoltypus ausgezeichnet. Sie sind sehr leicht zu p-methylierten Phenolen reduzierbar. Phenylhydrazin gibt in saurer Lösung Phenylhydrazone (XI), die sich jedoch spontan zu Azoverbindungen (XII) anhydrieren. In alkalischer Lösung dagegen wird Phenylhydrazin an der doppelten Bindung addiert zu einem alicyclischen Hydrazin (XIII), das sich sehr leicht zur entsprechenden Azoverbindung (XIV) oxydiert und gleichzeitig zu einem m-Oxyazofarbstoff (XV) anhydriert. In neutraler Lösung endlich reagieren zwei Mol. Phenylhydrazin zum

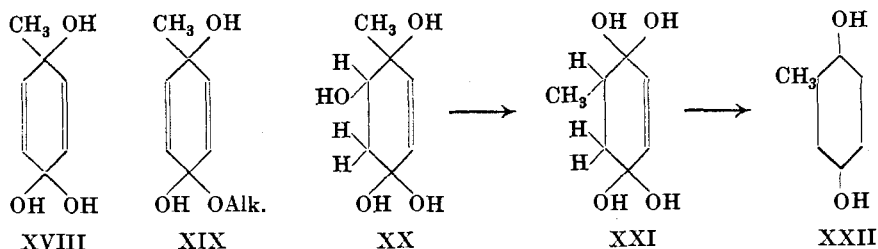


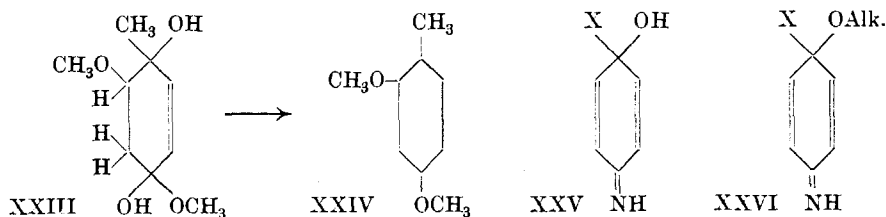
¹⁾ Halogenierte Chinole waren schon früher von *Zincke* und *Auwers* durch Oxydation von Phenolen und Phenolbromiden erhalten und ihre Konstitution wahrscheinlich gemacht worden. Diese meist persubstituierten Derivate weichen jedoch in ihrem Verhalten vielfach von den einfachen Chinolen ab und zeigen eine Reihe von typischen Chinolreaktionen nicht oder nur unvollkommen.

Phenylhydrazon des vorgenannten Hydrazinderivats, das indessen nicht als solches gefasst werden kann, sondern sich spontan zum Dihydrazon (XVI) oxydiert. Letzteres wird durch Wasserstoffionen zu einem Azohydrazon anhydriert, das leicht zum entsprechenden m-Disazokörper (XVII) oxydiert wird. In ähnlicher Weise gibt Hydroxylamin Hydroxylamino-oxime, die zu Dioximen oxydierbar und zu m-Diaminen reduzierbar sind.

Besonderes Interesse beanspruchen auch hier die Umlagerungen durch Säuren. Wässrige Schwefelsäure — und auch Natronlauge — isomerisiert die Chinole unter Verschiebung der Methylgruppe in eine benachbarte Stellung zu Hydrochinonen. Alkoholische Schwefelsäure ergibt ein Gemisch von Monoalkyläthern dieser Hydrochinone und von Dialkyläthern der entsprechenden Resorcinhomologen; es tauscht also teilweise die Methyl-, teilweise die Hydroxylgruppe ihren Platz, letztere unter gleichzeitiger Alkylierung. Chinoläther erleiden eine ähnliche Umwandlung zu Dialkyläthern (neben wenig Monoalkyläther) von Homologen des Resorcins und des Hydrochinons.

Zur Erklärung dieser merkwürdigen Umlagerungen nimmt *Bamberger* an, dass die Chinole und Chinoläther in wässriger oder alkoholischer Lösung in Form ihrer Hydrate (XVIII) (das 2,4-Dimethyl-chinol krystallisiert aus Wasser tatsächlich mit 1 Mol. H_2O) bzw. Halbacetale (XIX) existieren und dass sie weiterhin an einer Doppelbindung die Elemente des Wassers, bzw. des Alkohols anlagern. Im erstern Fall entsteht ein Körper mit der Atomgruppierung $-CH(OH)-C(CH_3)(OH)-$ (z. B. XX), in welcher CH_3 - und OH-Gruppe am benachbarten C-Atom den Platz miteinander vertauschen, wie dies bei der Umlagerung der Pinakone in Pinakoline geschieht (XXI), worauf das entstandene alicyclische Gebilde unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser den echten Benzolring zurückbildet (XXII). Ist an die Doppelbindung Alkohol angelagert worden, so erfolgt kein Platzwechsel, sondern direkt Rückbildung des echten Benzoltypus durch Abspaltung von Wasser oder Alkohol (z. B. XXIII und XXIV).





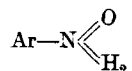
Nach diesen Feststellungen erscheint es höchst wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von wässriger oder alkoholischer Schwefelsäure auf Aryl-hydroxylamine unter allen Umständen Iminoquinole (XXV) bzw. Iminoquinoläther (XXVI) entstehen. Ist in diesen Formeln $X = H$, so wandert es alsbald an den Stickstoff, und zwar so schnell, dass das Iminochinol nicht gefasst werden kann und dass es höchstens in ganz untergeordneter Menge Zeit findet, sich zum sekundären Chinol zu verseifen, das seinerseits unbeständig ist und in Hydrochinon übergeht. Diese Nebenreaktion erklärt die tatsächlich etwa beobachtete Bildung geringer Mengen von Hydrochinonen neben p-Aminophenolen. Ist aber $X = CH_3$, so ist seine Wanderung in die p-Stellung unmöglich; das Iminochinol wird zum Chinol verseift, das durch die fortgesetzte Einwirkung der Säure schliesslich in ein Homologes des Hydrochinons übergeht. Analog entsteht in alkoholischer Lösung aus sekundärem Iminoquinoläther Aminophenol-alkyläther, aus tertiärem Iminoquinoläther aber Chinoläther und daraus schliesslich ein Homologes des Resorcin-dialkyläthers.

Die Entstehung des Iminoquinoläthers wird leichter verständlich, wenn man die intermediäre Bildung eines ungesättigten Restes $Ar-N<$ als allererste Reaktionsphase annimmt, die dann durch Anlagerung von Wasser in Iminochinol, von Alkohol in Iminoquinoläther übergeht. Diese Hypothese, die von *Bamberger* schon zu einer Zeit aufgestellt wurde, da die Existenzfähigkeit freier Radikale noch unbekannt war, erhielt eine starke Stütze durch den von ihm geführten Nachweis, dass die Aryl-azide bei der Einwirkung wässriger und alkoholischer Säuren, aber auch bei vielen andern Umsetzungen genau die gleichen Produkte liefern wie die entsprechenden Aryl-hydroxylamine, mit dem einzigen Unterschied, dass die bei den letztern fast immer nebenbei entstehenden Azoxyverbindungen hier fehlen, was darauf schliessen lässt, dass die Aryl-hydroxylamine bei diesen Umsetzungen nicht als Zwischenprodukte auftreten.

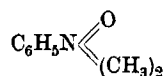
Es war von vornherein zu erwarten, dass die Aryl-hydroxylamine nicht nur bei der Reduktion von Nitroverbindungen zu Aminen, sondern auch bei der Oxydation der letztern als Zwischenprodukte auftreten, die durch ihre Umlagerung zu p-Aminophenolen

die Bildung von Chinonen, durch ihre Vereinigung mit unverändertem Amin zu p-Amino-diaryl-aminen die Entstehung von Azophenin u. dgl. vermitteln. Tatsächlich konnte *Bamberger* bei der Oxydation von Anilin mit freier unterchloriger Säure die Bildung von p-Aminophenol, Chinon-chlorimid und p-Amino-diphenylamin, bei Anwendung von Permanganat in Gegenwart von Formaldehyd die Entstehung von Azoxybenzol neben Nitroso- und Nitrobenzol nachweisen. Die eminent oxydablen Hydroxylamine selbst zu isolieren, ist natürlich sehr schwierig. Aber auch dies ist *Bamberger* gelungen, als er Anilin mit Sulfomonopersäure unter starker Kühlung und in Gegenwart von Äther oxydierte. Nach kurzer Einwirkung lässt sich in der Ätherschicht Phenyl-hydroxylamin nachweisen und mit Diazobenzol als Phenyl-azo-hydroxy-anilid fällen.

Die Vermutung, dass dabei das primäre Reaktionsprodukt ein Aminoxyd



sei, veranlasste Versuche zur Oxydation tertiärer Amine. In der Tat geben Dimethyl- und Diäthylanilin und viele ihrer Homologen und Derivate (z. B. auch Tetramethyl-diamino-diphenyl- und -triphenylmethan und Hexamethyl-triamino-triphenylmethan) mit Wasserstoffperoxyd, besser noch mit Sulfomonopersäure glatt die entsprechenden Aminoxyde, z. B.



Diese sind schwache, aber immerhin in wässriger Lösung alkalisch reagierende Basen, die ihren Sauerstoff sehr leicht abgeben und auch zu intramolekularen Umlagerungen neigen. So liefert Dimethylanilinoxyd mit Schwefeldioxyd Dimethyl-anilin-o- und -p-sulfosäure, mit salpetriger Säure o- und p-Nitranilin. Sekundäre Amine sind nicht zu Aminoxyden oxydierbar. Sie spalten bei der Oxydation das Alkyl ab, Monomethyl-anilin z. B. in Form von Formaldehyd, Benzyl-anilin als Benzoësäure, und liefern dann die Oxydationsprodukte des primärenamins.

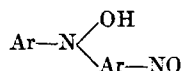
Aliphatische Amine verhalten sich bei der Oxydation verschieden, je nachdem die Aminogruppe mit einem primären, sekundären oder tertiären C-Atom verbunden ist. Im letzten Fall gibt Sulfomonopersäure die gleichen Produkte wie bei aromatischen Aminen: Hydroxylamino-, Nitroso- und Nitroverbindung. Bei den beiden andern Gruppen entstehen zunächst Aldoxime bzw. Ketoxime, von denen die erstern zu Hydroxamsäuren und zu Nitroparaffinen, die letztern nur zu Nitroparaffinen weiter oxydiert werden.

Nach der Entdeckung der Aryl-hydroxylamine konnten auch die bis dahin sehr schwer zugänglichen Nitrosokohlenwasserstoffe leicht in grösseren Mengen dargestellt und eingehend untersucht werden. Eine weitere Bildungsweise dieser Verbindungen entdeckte *Bamberger* in der Einwirkung von Stickstoffdioxid oder Stickstoffsäureoxyd auf Quecksilberphenyl und seine Homologen. Die bequemste Darstellungsmethode der Nitrosoverbindungen ist die von *Caro* aufgefundene Oxydation der primären aromatischen Amine mit dem nach ihm benannten Reagens, der Sulfomonopersäure. Nach diesem Verfahren sind auch sonst schwer zugängliche Nitrosoverbindungen leicht erhältlich, wie z. B. die drei isomeren Nitroso-nitrobenzole.

Die Nitroso-aryle sind schon durch ihre physikalischen Eigenschaften interessant. In festem Zustand in der Regel farblos infolge Assoziation, schmelzen sie zu grünen Flüssigkeiten und lösen sich auch in organischen Lösungsmitteln mit grüner Farbe. In einzelnen Fällen (beim 2,6-Dimethyl- und 2,4,6-Trimethyl-nitrosobenzol) sind diese Lösungen in der Kälte nur schwach gefärbt und grossenteils bimolekular; beim Erwärmen vertieft sich die Färbung unter entsprechender Abnahme des Molekulargewichts. Beim Nitroso-pseudocumol wurde auch im festen Zustand neben der farblosen eine grüne, labile Form beobachtet.

Als intermediäre Oxydationsstufen neigen die Nitroso-aryle wie die Aryl-hydroxylamine zur Disproportionierung. Mit Halogenwasserstoffsäuren geben sie je nach den Versuchsbedingungen als Hauptprodukte halogenierte Azoxyverbindungen oder dihalogenierte Amine. Durch Stickoxyd oder salpetrige Säure werden sie in Diazoverbindungen übergeführt. Mit primären aromatischen Aminen entstehen in der Regel Azoverbindungen, wodurch die sonst schwer zugänglichen unsymmetrischen Azokörper erhältlich werden.

In manchen ihrer Reaktionen erinnern die Nitroso-aryle an Aldehyde, namentlich in ihrer Neigung zu aldolartigen Kondensationen. So werden Nitrosobenzol und seine Derivate mit freier p-Stellung durch konz. Schwefelsäure schon in der Kälte momentan in p-Nitroso-diaryl-hydroxylamine



übergeführt, die saure Eigenschaften besitzen, acylierbar und zu p-Amino-diarylaminen reduzierbar sind und die die Eigenschaften von Hydroxylaminen und von Nitrosoverbindungen in sich vereinigen. So geben sie mit Schwefeldioxid (analog Hydroxylaminen) p-Amino-diarylamin-sulfosäuren, mit Stickoxyd (analog Nitrosobenzol) Diazoniumnitrate der p-Amino-diarylamine. Bei p-substi-

tuieren Nitrosobenzolen tritt neben oder statt dieser Reaktion o-Kondensation ein unter Bildung von Phenazin-oxyden.

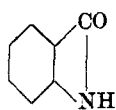
Anlässlich seiner Hydroxylaminarbeiten machte *Bamberger* anhand eines umfangreichen experimentellen Materials eine Reihe interessanter Beobachtungen über die sogenannte sterische Hinderung. Während Phenyl-hydroxylamin ausserordentlich leicht mit Nitrosobenzol zu Azoxybenzol und mit Diazoverbindungen zu Aryl-azo-hydroxy-aniliden zusammentritt, werden diese Reaktionen durch o-, aber auch, wenn schon in etwas geringerem Masse, durch p-ständiges Methyl stark verzögert, noch mehr durch ein zweites Methyl in o- oder p-Stellung. Mesityl-hydroxylamin reagiert unter den üblichen Bedingungen überhaupt nicht mehr. m-ständiges Methyl ist für sich allein ohne Wirkung; es kann sogar den Einfluss einer p-ständigen Methylgruppe zum Teil aufheben. Auch von Alkalilaugen werden die o,o-dimethylierten Hydroxylamine langsamer angegriffen als die andern, von Säuren dagegen viel schneller.

Auch die Oxydation von Dialkylanilinen zu Dialkyl-anilinoxyden wird durch ein o-ständiges Methyl gehemmt, bei Besetzung beider o-Stellungen bleibt sie ganz aus. Ebenso sind die in beiden o-Stellungen zur Carbonylgruppe methylierten Chinole unfähig zur Kondensation mit Arylhydrazinen.

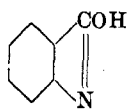
Anthranil.

Das Anthranil wurde von *Friedländer* und *Henriques*¹⁾ entdeckt, die es durch Reduktion von o-Nitro-benzaldehyd erhielten und wegen seiner leichten Überführbarkeit in Anthranilsäure durch Laugen und in Acetyl-anthranilsäure durch Essigsäure-anhydrid als Anhydrid der Anthranilsäure (XXVII oder XXVIII) formulierten. Nach dem Erscheinen der ersten Veröffentlichungen *Bamberger*'s über Aryl-hydroxylamine brachten *Friedländer* und *Schreiber*²⁾ Formel XXIX eines Benz-isoxazols in Vorschlag, die das Anthranil seiner Entstehung entsprechend als inneres Anhydrid des o-Hydroxylamino-benzaldehyds erscheinen lässt.

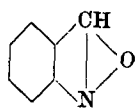
Bamberger kam von seinen Indazolarbeiten her zum Anthranilproblem. Durch Reduktion von 2-Nitro-3,5-dimethyl-phenylnitromethan (1',2-Dinitro-mesitylen) (XXX) erhielt er statt des gesuchten Dimethyl-indiazens (XXXI) ein 2-Amino-3,5-dimethyl-benzaloxim



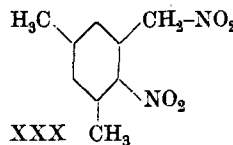
XXVII



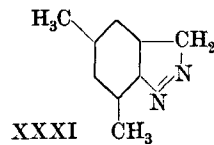
XXVIII



XXIX



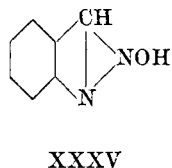
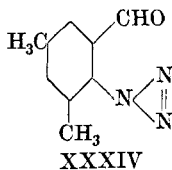
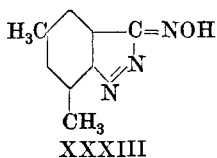
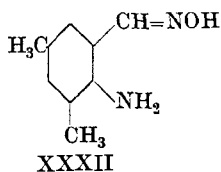
XXX



XXXI

¹⁾ B. 15, 2105 (1882).

²⁾ B. 28, 1382 (1895).

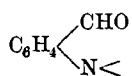


(XXXII), das mit salpetriger Säure über ein sehr zersetzliches Diazoniumsalz ein Oxim des Dimethyl-indiazons (XXXIII) liefert. Dieses Oxim erfährt durch die Einwirkung kalter Natronlauge oder auch schon durch heisses Wasser eine Umlagerung zu 3,5-Dimethyl-2-azido-benzaldehyd (XXXIV). In analoger Weise lassen sich o-Amino-benzaloxime ganz allgemein in Indiazon-oxime und in o-Azido-benzaldehyde überführen. Die o-Azido-benzaldehyde, die auch durch Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf diazotierte o-Amino-benzaldehyde erhalten werden können, werden durch Erhitzen mit Wasser unter Druck, zum Teil schon durch trockenes Erhitzen, unter Stickstoffabspaltung in die entsprechenden Anthranile übergeführt. Analog liefert o-Azido-benzaloxim beim Kochen seiner Natronlösung unter Entwicklung von Stickstoff eine zu Indazol reduzierbare Säure, die ihrem ganzen Verhalten nach N-Oxy-indazol (XXXV) sein muss. Dieses erscheint nach dieser Bildungsweise als Oxim des Anthranils, was mit der Formel XXIX, nicht aber mit XXVII in Einklang steht. Der dadurch nahegelegte Versuch, durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Anthranil N-Oxy-indazol zu gewinnen, ist allerdings gescheitert. Vielmehr entsteht bei dieser Reaktion, wenn man freies Hydroxylamin anwendet, o-Hydroxylamino-benzaloxim, das die typischen Reaktionen der Aryl-hydroxylamine zeigt und auch durch Reduktion von o-Nitro-benzaloxim erhältlich ist. Es liefert unter dem Einfluss von Säuren ausserordentlich leicht Anthranil wieder zurück, so schnell, dass die sonst zu erwartende Umlagerung in ein p-Aminophenolderivat nicht eintreten kann. Der so leichte Übergang des Anthranils in ein Derivat des o-Hydroxylamino-benzaldehyds und seine ebenso leichte Rückbildung aus demselben überzeugten *Bamberger* von der Richtigkeit der Auffassung, dass Anthranil das Anhydrid des o-Hydroxylamino-benzaldehyds und nicht der Anthranilsäure sei und dass ihm somit Formel XXIX zukomme. Diese Überzeugung hat *Bamberger* in einer grossen Zahl von Abhandlungen verteidigt und dazu ein umfangreiches experimentelles Material beigebracht. Er zeigte, dass Anthranil, welches in keiner Weise aus Anthranilsäure dargestellt werden kann, in allen Fällen entsteht, wo die Bildung von o-Hydroxylamino-benzaldehyd zu erwarten ist. So lässt es sich nicht nur durch Reduktion von o-Nitrobenzaldehyd, sondern auch durch Oxydation von o-Aminobenzaldehyd gewinnen. Anthranil entsteht ferner nicht nur bei der schon erwähnten Verseifung des o-Hydroxylamino-

benzaldoxims, sondern auch bei derjenigen der o-Hydroxylamino-benzaldehyd-acetale und des N-Acetyl-o-hydroxylamino-benzaldehyds.

Endlich gelang es *Bamberger* nach vielen vergeblichen Versuchen, den o-Hydroxylamino-benzaldehyd selbst durch Reduktion von o-Nitrobenzaldehyd mit amalgamiertem Aluminium in ätherischer Lösung nach *Wislicenus* wenigstens in Lösung zu erhalten, seine Hydroxylaminnatur durch die für diese Körperklasse charakteristischen Reaktionen nachzuweisen und seinen ausserordentlich leichten Übergang in Anthranil zu zeigen.

Wie bei der Entstehung des Anthranils, ist auch bei den meisten seiner Umsetzungen die intermediäre Bildung von o-Hydroxylamino-benzaldehyd oder des Radikals



anzunehmen. Die Darstellung des o-Hydroxylamino-benzaldoxims ist weiter oben schon besprochen. Eine Ringöffnung im gleichen Sinn erfolgt auch bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anthranil, die zum N-Nitrosoderivat des o-Hydroxylamino-benzaldehyds führt. Da dieser Körper, wie alle N-Nitroso-aryl-hydroxylamine durch salpetrige Säure leicht zum entsprechenden Diazoniumsalz reduziert wird, entsteht immer auch letzteres als Nebenprodukt. Anthranil ist daher, wie auch seine Derivate, diazotierbar. Neben der Nitrosoverbindung entsteht in geringer Menge, offenbar durch Anlagerung der salpetrigen Säure in anderm Sinne an das Iminradikal, o-Aldehydo-phenylnitramin. Anthranil lässt sich durch Permanganat unter geeigneten Bedingungen zum — sehr veränderlichen — o-Nitroso-benzaldehyd und weiter zu o-Nitrobenzaldehyd oxydieren.

Auch durch Dimethylsulfat wird der Anthranilring unter Freilegung der Aldehydgruppe gesprengt. Es entsteht ein Gemisch von Mono- und Dimethyl-o-aminobenzaldehyd mit sehr wenig o-Aminobenzaldehyd. Der offenbar zuerst gebildete Methyläther des o-Hydroxylamino-benzaldehyds wird, analog der Bildung von Methylanilin aus Phenylhydroxylamin und Methyljodid, zu Monomethyl-amino-benzaldehyd reduziert, der dann zum Teil weiter methyliert wird. Ein Methylanthranil entsteht bei dieser Reaktion nicht.

Eine weitere Stütze für die Benz-isoxazolformel des Anthranils ergab der Nachweis, dass die unbestritten als Benz-isoxazol-carbonsäure zu formulierende Anthroxansäure genau analog dem Anthranil sowohl durch Oxydation von Isatosäure mit Sulfomonopersäure als auch durch Reduktion von o-Nitrophenyl-glyoxalsäure dargestellt

werden kann und dass bei ihrer Zersetzung durch Wasser unter Druck Anthranil (wenn auch in geringer Menge) entsteht.

Für die Benz-isoxazolformel spricht weiter die Ähnlichkeit des Anthranils einerseits mit seinem S-Analogen, dem Benz-isothiazol von *Gabriel* und *Posner*, und seinem Isomeren, dem Benz-oxazol, andererseits mit den einkernigen Isoxazolen.

Nach einer von *Bamberger* veranlassten Untersuchung von *Brühl*¹⁾ stehen auch die optischen Eigenschaften des Anthranils im Einklang mit dessen Formulierung als Benz-isoxazol, nicht aber als Anhydrid der Anthranilsäure.

Das entscheidendste Argument zugunsten der Benz-isoxazolformel lieferte aber *Bamberger* durch den Nachweis, dass ein schon von *Camps*²⁾ dargestelltes, aber falsch gedeutetes Reduktionsprodukt des o-Nitro-acetophenons nichts anderes als Methyl-anthranil ist. Diese Base, deren Formel nicht zweifelhaft sein kann, erweist sich nach ihrer Bildungsweise durch Reduktion von o-Nitro-acetophenon und durch Oxydation von o-Amino-acetophenon, durch ihre physikalischen, einschliesslich der optischen Eigenschaften und durch ihr chemisches Verhalten als wahres Homologes des Anthranils. Sie besitzt einen dem Anthranil täuschend ähnlichen Geruch, sie zeigt die gleiche schwache Basizität, die gleiche Neigung, mit Schwermetallsalzen, insbesondere mit Sublimat, Additionsprodukte zu liefern. Mit Chlor oder mit einem ebenso wirkenden Gemisch von Nitrit und rauchender Salzsäure gibt sie, wie Anthranil, ein N-Dichlorid, das sich leicht in Monochlor-methyl-anthranil, bzw. Monochlor-anthranil umlagert. Salpetrige Säure liefert in verdünnt saurer Lösung als Hauptprodukt je nach den Versuchsbedingungen entweder das N-Nitrosoderivat des o-Hydroxylamino-acetophenons und daraus die Diazoverbindung des o-Amino-acetophenons oder aber o-Aceto-phenyl-nitramin. Die analogen Produkte entstehen ebenfalls aus Anthranil, wenn auch zum Teil in andern Mengenverhältnissen.

Das Methyl-anthranil verdient besonderes Interesse als Zwischenphase bei der ältesten Indigosynthese von *Emmerling* und *Engler*³⁾ durch Erhitzen von o-Nitro-acetophenon mit Zinkstaub und Natronkalk. Durch den Zinkstaub wird das Nitro-acetophenon zu Methyl-anthranil reduziert, und dieses lagert sich bei der hohen Temperatur zu Indoxyl um, das sich dann zu Indigo oxydiert.

In analoger Weise wie Methyl-anthranil entsteht auch Phenyl-anthranil durch Reduktion von o-Nitro-benzophenon sowohl als auch durch Oxydation von o-Amino-benzophenon mit Sulfomonopersäure. Phenyl-anthranil liefert wie die andern Anthranile mit salpetriger Säure eine Diazoverbindung, jedoch nur in geringer Menge. Das

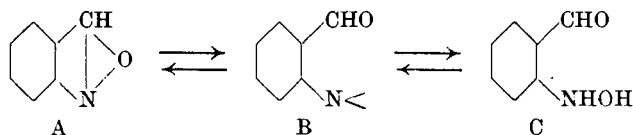
¹⁾ B. **36**, 3637 (1903).

²⁾ B. **32**, 3232 (1899); Arch. Pharm. **240**, 423 (1902).

³⁾ B. **3**, 885 (1870); Engler B. **28**, 309 (1895).

Hauptprodukt ist in diesem Fall Acridon, offenbar entstanden aus intermediär gebildetem Nitroso-o-hydroxylamino-benzophenon.

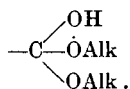
Den auffallenden Umstand, dass der Anthranilring durch manche Reagentien so leicht geöffnet wird, obschon das Anthranil selbst sehr beständig ist, erklärt *Bamberger* durch die Annahme, dass im Anthranil ein Gleichgewicht der drei Formen



bestehe, wobei B und C nur in so geringer Menge vorhanden sind, dass sie sich dem direkten Nachweis entziehen. Verschwindet aber diese geringe Menge, z. B. dadurch dass die CHO-Gruppe oximiert oder die NHOH-Gruppe nitrosiert wird, so bilden sie sich auf Kosten von A immer wieder neu, bis die ganze Substanz reagiert hat.

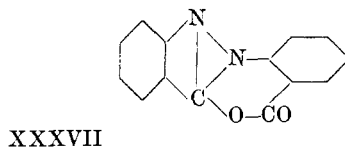
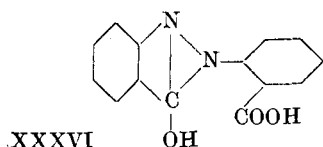
Photochemisches.

Im Zusammenhang mit den Anthranilarbeiten stehen eine Anzahl photochemische Untersuchungen über Benzaldehydderivate. Die von *Ciamician* und *Silber* aufgefundene Umsetzung von o-Nitrobenzaldehyd mit Alkoholen im Sonnenlicht zu o-Nitroso-benzoësäure-estern erfolgt in zwei einzeln realisierbaren Phasen: I. Acetalisierung, die ausser durch Licht auch durch Säuren bewirkt werden kann und die bei den isomeren Nitro-benzaldehyden ebenfalls eintritt. II. Umlagerung des festen oder in Alkoholen gelösten Acetals, die nur in der o-Reihe erfolgt und auch hier nur so weit keine sterische Hinderung vorliegt. Diese Umlagerung führt wahrscheinlich über den Di-ester der Orthosäure



Die Hoffnung, diese Zwischenstufe bei Verwendung des cyclischen Äthylen-acetals des o-Nitro-benzaldehyds fassen zu können, hat sich nicht erfüllt. Das Produkt ist auch hier offenbar der Glykolmonoester der o-Nitroso-benzoësäure.

Wie o-Nitro-benzaldehyd zu o-Nitroso-benzoësäure, so wird o-Nitroso-benzylalkohol durch das Sonnenlicht zu o-Nitroso-benzaldehyd isomerisiert. Letzterer ist jedoch nur in winziger Menge als solcher isolierbar. Zur Hauptsache wird er weiter verändert, teilweise zu o,o'-Azoxy-benzaldehyd, der seinerseits lichtempfindlich ist. Er wird durch Licht zu Indazolyl-benzoësäure (XXXVI) umgelagert und grösstenteils zu deren Lacton (XXXVII) anhydriert. Die gleiche Säure entsteht aus o,o'-Azoxy-benzaldehyd auch durch



heisse Natronlauge; sie lässt sich zu o,o'-Azo-benzoësäure oxydieren und bildet die Zwischenstufe bei der auffallenden Umwandlung des o,o'-Azoxy-benzaldehyds zu o,o'-Azo-benzoësäure durch Oxydationsmittel.

Louis Blangey.

VERZEICHNIS DER WISSENSCHAFTLICHEN VERÖFFENTLICHUNGEN EUGEN BAMBERGER'S¹⁾.

Guanidinderivate.

1880. Guanylsulfoharnstoff und einige Guanylguanidine, B. **13**, 1580.
1881. Einwirkung von kohlensaurem Guanidin auf Phenylsenföl bei Gegenwart von Wasser (Zur Lehre von der Katalyse), B. **14**, 2638. — Verbindungen aus Phenylsenföl und Säureamiden, B. **14**, 2651.
1882. Bildung von Phenylxanthogenamid (Phenylsulfurethan); Nachtrag, B. **15**, 2164.
1883. Dicyandiamid (I), B. **16**, 1074. — Dicyandiamid (II), B. **16**, 1459. — Melanurensäure, B. **16**, 1703.
1887. Neue Synthesen des Guanylharnstoffs, B. **20**, 68.
1890. Synthesen des Ammelins und der Cyanursäure, B. **23**, 1856.
1891. Piperylbiguanid, B. **24**, 605. — (mit *L. Seeberger*) Dicyandiamid, B. **24**, 899.
1892. (mit *L. Seeberger*) Ringsynthesen, B. **25**, 525. — (mit *W. Dieckmann*) Neue Synthesen der Guanamine und Mechanismus ihrer Bildungsweise, B. **25**, 534. — (mit *W. Dieckmann*) Biguanid, B. **25**, 543.
1893. (mit *L. Seeberger*) Konstitution des Dicyandiamids, B. **26**, 1583.

Polycyclische Kohlenwasserstoffe.

1884. Reten (I), B. **17**, 453.
1885. Reten (II), B. **18**, 81. — Farbreaktion von o-Diketonen, B. **18**, 865. — (mit *S. C. Hooker*) Reten (III), B. **18**, 1024. — (mit *S. C. Hooker*) Reten (IV), B. **18**, 1030. — (mit *S. C. Hooker*) Reten (V) (Konstitution), B. **18**, 1750. — (mit *J. Kranzfeld*) Chrysen, B. **18**, 1931. — (mit *S. C. Hooker*) Reten, A. **229**, 102.
1886. (mit *M. Philip*) Pyren, B. **19**, 1427. — (mit *M. Philip*) Pyren, B. **19**, 1995. — (mit *M. Philip*) Pyren, B. **19**, 3036.
1887. (mit *M. Philip*) Konstitution des Acenaphthens und der Naphtalsäure, B. **20**, 237. — (mit *M. Philip*) Pyren (Konstitution), B. **20**, 365. — (mit *M. Philip*) Hochmolekulare Kohlenwasserstoffe (2. Abh.), A. **240**, 147.
1889. Fichtelit, B. **22**, 635. — (mit *L. Strasser*) Fichtelit, B. **22**, 3361.

¹⁾ Die zu *Bamberger's* Gesamtwerk gehörenden Veröffentlichungen seiner Schüler über Arbeiten, die unter seiner Leitung ausgeführt wurden, sind hier mit aufgenommen, soweit sie dem Verfasser bekannt geworden sind.

1890. (mit C. Burgdorf) Aminochrysen, B. 23, 1006. — (mit C. Burgdorf) Chrysen, B. 23, 2433.
1893. (mit F. Chattaway) Abbau des Chrysens, B. 26, 1745. — (mit F. Chattaway) Picen, B. 26, 1751.
1894. (mit F. D. Chattaway) Hochmolekulare Kohlenwasserstoffe (3. Abh.), A. 284, 52.

Hydrierung mehrkerniger aromatischer Verbindungen.

Centrische Formeln.

1887. (mit O. Boekmann) β -Naphthalinaldehyd, B. 20, 1115. — Aromatische Nitrile, B. 20, 1702. — (mit W. Lodter) Einwirkung von Natrium und Alkohol auf α -Naphtonitril, Benzonitril und Tolunitril, B. 20, 1703. — (mit O. Boekmann) Einwirkung von Natrium auf alkoholisches β -Naphtonitril, B. 20, 1711. — Hydroderivate aromatischer Basen, B. 20, 2915. — (mit W. Lodter) Hydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe, B. 20, 3073.
1888. (mit W. Lodter) Reduktion aromatischer Säurethamide, B. 21, 51. — (mit W. Lodter) α -Naphthalinaldehyd, B. 21, 256. — (mit W. Lodter) Zur Charakteristik partiell hydrierter aromatischer Substanzen, B. 21, 836. — (mit R. Müller) β -Tetrahydronaphtylamin, B. 21, 847. — (mit R. Müller) β -Tetrahydronaphtylamin, B. 21, 1112. — Zur Formulierung der Kampferbasen, B. 21, 1125. — (mit M. Althausse) α -Tetrahydronaphtylamin, B. 21, 1786. — (mit M. Althausse) α -Tetrahydronaphtylamin, B. 21, 1892.
1889. Reduktion von Chinolinderivaten, B. 22, 353. — (mit F. Bordt) α -Tetrahydronaphtylamin, B. 22, 625. Beziehungen zwischen chemischen Eigenschaften und Konstitution hydrierter Basen, B. 22, 767. — (mit W. Filehne) Beziehungen zwischen physiologischen Eigenschaften und Konstitution hydrierter Basen, B. 22, 777. — (mit J. Hoskyns-Abrahall) 1,5-ac. Tetrahydronaphtylendiamin, B. 22, 943. — (mit J. Bumann) ac. 1,5-Tetrahydronaphtylendiamin und ac. Tetrahydro- α -naphtylamin, B. 22, 951. — (mit R. Müller) Hydrierung alkylierter β -Naphtylamine, B. 22, 1295. — (mit H. Helwig) Hydrierung sekundärer und tertiärer Alkylderivate des α -Naphtylamins, B. 22, 1311. — (mit W. Jay Schiefelin) Hydrierung von o- und p-Naphtylendiamin und über 2,7-Naphtylendiamin, B. 22, 1374. — (mit S. Williamson) β -Diäthylnaphtylamin und seine Hydrierungsprodukte, B. 22, 1760. — (mit H. Helwig) Hydrierte Naphtobenzylamine, B. 22, 1912.
1890. (mit W. Lodter) ac. β -Tetrahydronaphtol und sekundäre Ringalkohole, B. 23, 197. — (mit F. Bordt) ar. α -Tetrahydronaphtol, B. 23, 215. — Spaltung des ac. Tetrahydronaphtylendiamins in seine optisch aktiven Komponenten, B. 23, 291. — (mit M. Kischelt) ac. und ar. Tetrahydro- β -naphtylamin, B. 23, 876. — (mit M. Kischelt) ar. β -Tetrahydronaphtol, B. 23, 885. — (mit F. Lengfeld) Zur Charakteristik des Hydrierungsprozesses, B. 23, 1124. — (mit F. Lengfeld) Neue Reduktionsprodukte des Chinolins, B. 23, 1138. — (mit M. Kischelt) Verhalten von Naphtalin und Anthracen bei der Reduktion, B. 23, 1561. — Zur Theorie sechsgliedriger Ringsysteme, A. 257, 1. — Konstitution des Naphtalins, J. pr. [2] 42, 188.
1891. 1,2,4-Trimethyl-p-phenylendiamin, B. 24, 1645. — Konstitution fünfgliedriger Ringsysteme, B. 24, 1758. — (mit W. Lodter) Ringförmiges Analogon des Äthylens, B. 24, 1887. — „Alicyclische Homologie“, B. 24, 1897. — (mit P. Wulz) Vierfach hydriertes o-Aminochinaldin, B. 24, 2049. — (mit P. Wulz) Homologe des Tetrahydrochinolins, B. 24, 2055. — (mit P. Wulz) Methyl-p-toluidin, B. 24, 2077. — Wirkung der Wasserstoffaddition auf tricyclische Systeme, B. 24, 2463. — (mit C. Goldschmidt) Äthyl- α -naphtylamin, B. 24, 2469. — (mit L. Stettenheimer) Tetrahydro- α -naphtochinolin, B. 24, 2472. — (mit L. Stettenheimer) ar. Octahydro- α -naphtochinolin, B. 24, 2481. — (mit R. Müller) Tetrahydrure

- des β -Naphtochinolins und β -Naphtochinaldins, B. **24**, 2641. — (mit *R. Müller*) Octohydrüre des β -Naphtochinolins, B. **24**, 2648. — (mit *L. Strasser*) Octohydrüre des β -Naphtochinaldins, B. **24**, 2662. — (mit *B. Berlé*) Verhalten des Carvacrols gegen Reduktionsmittel, B. **24**, 3208.
- 1892.** Konstitution fünfgliedriger Ringsysteme, A. **273**, 373.
- 1893.** (mit *W. Dieckmann*) Tetrahydrür des Isochinolins, B. **26**, 1205. — (mit *E. A. Zumbro*) Dihydromethylketol (alicyclische Homologie), B. **26**, 1285. — (mit *H. Sternitzki*) Dihydromethylketol, B. **26**, 1291. — (mit *W. Lodter*) Dihydronaphtalin und einige seiner Derivate, B. **26**, 1833. — (mit *F. Hoffmann*) Dihydroanthrol und Dihydroanthramin, B. **26**, 3068.
- 1894.** (mit *S. Williamson*) Dekahydrochinolin, B. **27**, 1458. — *H. Tietze*; Hexahydrochinolin, B. **27**, 1478. — (mit *A. Voss*) Ketotetrahydronaphtalin, B. **27**, 1547. — (mit *M. Kischelt*) Synthese des Chinolins (und Skatols), B. **27**, 3421.
- 1895.** (mit *W. Lodter*) Alicyclische Naphtalinderivate; (mit *B. Deicke*) alicyclische Alkine und Alkeine, A. **288**, 74.
- 1913.** Konstitution des Naphtalins, B. **46**, 1899.

Benzimidazole.

- 1892.** Imidazole, A. **273**, 267. — (mit *Jul. Lorenzen*) Konstitution, Bildungsmodus und Imidgruppe der Benzimidazole, A. **273**, 269. — (mit *B. Berlé*) Die α -ständige Methylgruppe der Benzimidazole und das Verhalten der letzteren bei der Oxydation, A. **273**, 303. — (mit *B. Berlé*) Aufspaltung des Imidazolrings, A. **273**, 342. — (mit *B. Berlé*) Addition von Chloral an Chinolinbasen und Benzimidazole, A. **273**, 364. — (mit *J. Lorenzen*) Benzimidazole, B. **25**, 269. — (mit *B. Berlé*) Benzimidazole, B. **25**, 274. — (mit *B. Berlé*) Spaltung des Imidazolrings, B. **25**, 278. — (mit *B. Berlé*) Dibenzoyldiaminoäthylen, B. **25**, 3653.
- 1893.** Valenz des Pyrrolstickstoffatoms, B. **26**, 1946.

Isochinolinsynthesen.

- 1892.** (mit *M. Kischelt*) Einwirkung der unterchlorigen Säure auf β -Naphtochinon, B. **25**, 133. — B. **25**, 888. — (mit *M. Kischelt*) Überführung von Naphtalin in Isochinolin, B. **25**, 1138.
- 1894.** (mit *W. Frew*) Synthese des Isocumarins und einiger Abkömmlinge des Isochinolins, B. **27**, 198. — (mit *C. Goldschmidt*) Eigentümliche Synthese des Isochinolins, B. **27**, 1954.
- 1895.** Isocumarincarbonsäure, A. **288**, 134.

Gemischte Azoverbindungen,

Formazyllderivate, Amidrazone, Arylazouldozime.

- 1884.** Gemischte Azoverbindungen (I), B. **17**, 2415.
- 1885.** (mit *A. Calman*) Gemischte Azoverbindungen (II), B. **18**, 2563.
- 1891.** (mit *P. Wulz*) Zur Kenntnis des Acetons, B. **24**, 2793. — Symm. Bisphenylhydrazon des Mesoxalaldehyds, B. **24**, 3260.
- 1892.** (mit *E. Wheelwright*) Einwirkung von Diazobenzol auf Acetessigäther, B. **25**, 3201. — (mit *J. Lorenzen*) Formazylmethylketon, B. **25**, 3539. — Einwirkung von Diazobenzol auf β -Ketonsäuren, B. **25**, 3547.
- 1893.** (mit *P. de Gruyter*) Konstitution der Cyanphenylhydrazine und der daraus darstellbaren Triazolkörper, B. **26**, 2385. — (mit *P. de Gruyter*) Formazylmethylketon, B. **26**, 2783. — (mit *H. Witter*) Formazylphenylketon, B. **26**, 2786. — (mit *F. Kuhlemann*) Diformazyl und seine Beziehungen zum Diamidrazon, B. **26**, 2978.

1894. (mit *J. Müller*) Einwirkung von Diazobenzol auf Acetaldehyd, Brenztraubensäure und das Phenylhydrazon der letzteren, B. 27, 147. — Einwirkung von Diazobenzol auf Nitromethan, B. 27, 155. — Benzenylamidoxim, B. 27, 160.
1895. *C. Jagerspacher*; Formazylverbindungen, B. 28, 1283.
1898. „Nitrozoparaffine“, B. 31, 2626. — Hydrolyse gemischter Azoverbindungen, Arch. Gen. [4] 6, 384.
1900. (mit *O. Schmidt* und *H. Levinstein*) Einwirkung von Diazobenzol auf Nitromethan, B. 33, 2043.
1901. (mit *J. Grob*) Einwirkung von Natriummethylat auf Phenylnitroformaldehydrazon und Oxydation des Benzaldehydrazons, B. 34, 523. — (mit *J. Grob*) Acetylaminidrazon, B. 34, 539. — (mit *O. Schmidt*) Phenylhydrazon des Nitroformaldehyds, B. 34, 574. — (mit *O. Schmidt*) Isomere Hydrazone, B. 34, 2001. — (mit *J. Grob*) Benzaldehydphenylhydrazon, B. 34, 2017. — (mit *J. Müller*) Einwirkung von Diazobenzol auf aliphatische Aldehyde und Ketone, J. pr. [2] 64, 199. — (mit *P. de Gruyter*) Formazylmethylketon, J. pr. [2] 64, 222.
1902. Ester von Nitronsäuren und Arylazoaldoxime, B. 35, 54. — (mit *J. Grob*) Phenylazoäthylendinitronsäureester und Phenylazoacetaldoxim, B. 35, 67. — (mit *J. Frei*) Einwirkung von Salzsäure auf Arylazoacetaldoxime, B. 35, 82. — (mit *J. Frei*) Alkylierung von Phenylazoacetaldoxim, B. 35, 746. — Voswinkel's Triazanderivate, B. 35, 756, 1896. — (mit *J. Frei*) Reduktion der Nitroaldehydrazone, B. 35, 1084. — (mit *E. W. Wheelwright*) Einwirkung von Diazobenzol auf Acetessigäther, Acetessigsäure und „Benzolazoacetessigäther“, J. pr. [2] 65, 123. — (mit *H. Witter*) Formazylphenylketon, J. pr. [2] 65, 139.
1903. (mit *W. Pemsel*) Phenylazoäthyl, B. 36, 53. — (mit *W. Pemsel*) Nitrosierung, Oximierung und Nitrierung von Aldehydrazonen, B. 36, 57. — (mit *W. Pemsel*) Acetaldehydphenylhydrazon, B. 36, 85. — Phenylazobenzylidennitronsäuremethylester, B. 36, 90. — (mit *W. Pemsel*) Nitrosiertes m-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon, B. 36, 92. — (mit *W. Pemsel*) Verhalten des Benzaldehydphenylhydrazons gegen HNO_2 und Amylnitrit, B. 36, 347. — (mit *W. Pemsel*) Einwirkung von Amylnitrit auf Anisaldehydmethylphenylhydrazon, B. 36, 359. — (mit *J. Frei*) „Gemischte“ Tetrazokörper, B. 36, 3833.
1907. *W. Meister*; Konstitution der Methazonsäure, B. 40, 3435.
1908. (mit *W. Pemsel*) Nitrosiertes m-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon, B. 41, 4246.
1911. Berichtigung betr. Phenylmethyltriazol, B. 44, 3564. — *Cazeneuve's* Diphenylcarbodiäzid und das Diphenylcarbazon, B. 44, 3743.
1912. (mit *U. Suzuki*) Nitroglyoxim, B. 45, 2740.
1926. (mit *R. Padova* und *E. Ormerod*) Nitro- und Aminoformazyl, A. 446, 260.

Diazoverbindungen, Nitramine.

1893. (mit *L. Storch*) Verhalten des Diazobenzols gegen Ferridcyankalium, B. 26, 471. — (mit *K. Landsteiner*) Verhalten des Diazobenzols gegen Kaliumpermanganat, B. 26, 482.
1894. Diazobenzolsäure, B. 27, 359. — Nitrierung des Anilins, B. 27, 584. — Diazobenzolsäure aus Nitrylchlorid und Anilin, B. 27, 668. — Isomerieerscheinungen bei Diazokörpern, B. 27, 679. — Diazo- und Isodiazoverbindungen, B. 27, 914. — Beziehungen zwischen Nitrosaminen, Diazosäuren und Isodiazokörpern, B. 27, 1179. — Neue Bildungsweise des Nitrosobenzols, B. 27, 1182. — Diazobenzolperbromid, B. 27, 1273. — Diazotierungsprozess, B. 27, 1948. — Stereomerie bei Diazoverbindungen und Natur der Isodiazokörper, B. 27, 2582. — Die „stereoisomeren“ Diazoaminoverbindungen von A. Hantzsch, B. 27, 2596. — Konstitution der Diazobenzolsäure, B. 27, 2601. — Die stereomeren benzoldiazosulfosauren Salze, B. 27, 2930. — p-Nitrodiazobenzolmethylester, B. 27, 3412.

1895. Diazoester, B. **28**, 225. — Nitrierung organischer Basen, B. **28**, 399. — Überführung von Isodiazohydraten in Abkömmlinge des Diphenyls, B. **28**, 403. — Theorie der Diazoverbindungen, B. **28**, 444. — (mit *A. Kirpal*) Nitrierung aliphatischer Basen, B. **28**, 535. — Über eine Explosion. Zur Warnung, B. **28**, 538. — Experimentelles zur Chemie der Diazokörper, B. **28**, 826. — Isomerieerscheinungen auf dem Gebiet der Azokörper, B. **28**, 837. — Konstitution der Isodiazohydrate, B. **28**, 1218. — (mit *Edm. Renauld*) Neue Bildungsweise des Diazomethans, B. **28**, 1682. — (mit *Fr. Meimberg*) Azofarbstoffe, B. **28**, 1887. — Diazohaloide, J. pr. [2] **51**, 585.
1896. (mit *E. Kraus*) Thiodiazoverbindungen, B. **29**, 272. — Diazoverbindungen, B. **29**, 446. — Normale Diazometallsalze, B. **29**, 564. — Ionenzahl der diazosulfosauren Salze, B. **29**, 608. — Berichtigung dazu, B. **29**, 1052. — Zusammensetzung der Isodiazohydroxyde, B. **29**, 1383. — Schlusserklärung, B. **29**, 1388. — (mit *E. Kraus*) Verhalten einiger Diazoverbindungen gegen Kaliumsulfid, B. **29**, 1829.
1897. Vergleichende Versuche über *n*- und *i*-Diazotate, B. **30**, 211. — *N. Rongger*: Verhalten von *n*- und *i*-Diazotaten gegen Natriumamalgam, B. **30**, 215. — Acylierte Nitrosamine, B. **30**, 366. — (mit *A. Meyenberg*) Phenylhydrazindisulfosaures Kalium, B. **30**, 374. — Einwirkung von Alkylhydrazinen auf β -Naphthochinon, B. **30**, 513. — Diazosäuren (Alkylnitramine), B. **30**, 1248. — (mit *E. Kraus*) Naphthalen-2,1-diazooxyd, Vierteljahrsschr. Nat. Ges. Zürich **42**, 136.
1898. (mit *A. v. Goldberger*) Eigentümliche Oxydation cyclischer Aminbasen, B. **31**, 2636. — (mit *M. Baum*) Naphthalendiazooxyde, Vierteljahrsschr. Nat. Ges. Zürich **43**, 328.
1899. Neue Klasse von Diazoverbindungen (Triazolene), B. **32**, 1773. — Anhydrierung von β -Naphtholazofarbstoffen, B. **32**, 1797. — Geschichte der Diazoniumsalze, B. **32**, 2043, 3633. — Einwirkung der Diazokörper auf Phenol, Vierteljahrsschr. Nat. Ges. Zürich **44**, 295. — (mit *E. Kraus*) Einwirkung von Alkalien auf Tribromdiazobenzol, Vierteljahrsschr. Nat. Ges. Zürich **44**, 257. — Einwirkung von Alkalien auf *o*-methylierte Diazoniumsalze; Indazole, A. **305**, 289.
1900. (mit *J. Müller*) Nitrosamine methylierter Nitriline, B. **33**, 100. — Beziehung zwischen Azoxy- und Diazobenzol, B. **33**, 1957. — Einwirkung von Diazobenzol auf Phenol und Synthese des *o*-Oxyazobenzols, B. **33**, 3188. — Umlagerung von Azoxybenzol, B. **33**, 3192. — (mit *E. Rüst*) Isodiazotierung von Arylaminen, B. **33**, 3511. — *E. Hoff*: Direkte Einführung von Nitrogruppen in die Seitenkette aromatischer Aminbasen, A. **311**, 91. — *E. Hoff*: Anhydrierung salpetersaurer Aminbasen zu Nitraminen (Diazosäuren), A. **311**, 99. — (mit *J. Müller*) Bildungsweise der Isodiazotate, A. **313**, 97. — (mit *S. Wildi*) 1,2-Naphthalendiazooxyd, Vierteljahrsschr. Nat. Ges. Zürich **45**, 272.
1902. (mit *M. Tichvinsky*) Einwirkung von Zinkäthyl auf Diazobenzolchlorid, B. **35**, 4179.
1903. (mit *M. Tichvinsky*) Identität des Diäthylphenyltriazans mit Äthylanilin, B. **36**, 662. — Isomerie der Diazotate, B. **36**, 4054.
1904. (mit *A. Wetter*) Diazotierung des Nitrobenzols, B. **37**, 629.
1906. (mit *E. Kraus*) Einwirkung von Alkalien auf Tribromdiazobenzol, B. **39**, 4248. — (mit *S. Wildi*) Oxydation von Aminoindazolen und eigentümliche Bildungsweise des Dichlorindazols, B. **39**, 4276.
1909. (mit *O. Baudisch*) Oxydation normaler Diazotate mit Hydroperoxyd, B. **42**, 3568. — (mit *O. Baudisch*) Einwirkung von Hydroperoxyd auf Nitrosoacetanilid und Selbstzersetzung des letzteren, B. **42**, 3582.
1912. (mit *O. Baudisch*) Eigentümliche Oxydation eines Azokörpers, B. **45**, 2054.
1915. Zur Frage der Metachinoide, B. **48**, 1354.
1916. Zur Frage der Metachinoide (Berichtigung), B. **49**, 1257.

1920. Nitrosophenylhydroxylamin, Nitrosoacetanilide und „Diazoanhydride“, B. 53, 2308. — Arylnitramine, B. 53, 2321.
 1922. (mit O. Böcking und E. Kraus) β -Naphthochinon- β -diazid; Böhrer's β -Dibromchinondiazide, J. pr. [2] 105, 251. — (mit M. Baum und L. Schlein) β -Naphthochinon- α -diazid, J. pr. [2] 105, 266. — α -Naphtylnitramin und seine Umlagerungen, B. 55, 3383.
- Arylhydroxylamine, Arylazide, Aminoxyde, Nitrosoaryle, Chinole.*
1893. (mit F. Meimberg) Direkte Umwandlung von Anilin in Nitrobenzol, B. 26, 496.
 1894. Bildungsweise des Nitrosobenzols, B. 27, 1182. — Reduktion der Nitroverbindungen, B. 27, 1347. — Phenylhydroxylamin, B. 27, 1548.
 1895. Reduktion aromatischer Nitroverbindungen, B. 28, 245.
 1896. Einwirkung des Nitrosobenzols auf Aminoverbindungen, B. 29, 102. — (mit M. Knecht) Reduktion der Nitro- zur Hydroxylamingruppe, B. 29, 863. — (mit Th. Ekecrantz) Nitrosophenylhydroxylamin, B. 29, 2412. — β -Alphylhydroxylamine und Alphenitrosokörper, Vierteljahrsschr. Nat. Ges. Zürich 41, 174. — (mit C. Blaskopf) Methylen-N·N-diphenylhydroxylamin, Vierteljahrsschr. Nat. Ges. Zürich 41, 178.
 1897. Einwirkung von Stickstoffoxyden auf Quecksilberphenyl und Nitrosobenzol, B. 30, 506. — (mit E. Hindermann) Umlagerung der Phenylsulfaminsäure, B. 30, 654. — (mit J. Kunz) Umlagerung von Sulfosäuren, B. 30, 2274. — (mit E. Renauld) Alphenylierte und alkylierte Hydroxylamine, B. 30, 2278.
 1898. Nitrosoalphenylhydroxylamine, B. 31, 574. — (mit J. Lagutt) Verhalten des Phenylhydroxylamins gegen alkoh. Schwefelsäure und gegen Anilin, B. 31, 1500. — Nitrosoalphenylhydroxylamine (Nachtrag), B. 31, 1507. — (mit H. Büsdorf und H. Sand) Verhalten der Nitrosoalphenyle gegen konz. Schwefelsäure, B. 31, 1513. — (mit F. Tschirner) Oxydation des Anilins, B. 31, 1522. — Jak. Kunz: Einwirkung von Stickoxyden auf Quecksilberalphenyle, B. 31, 1528. — Alphenylhydroxylamine, Arch. Gen. [4] 6, 386.
 1899. (mit H. Büsdorf und B. Szolayski) Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf Nitrosoalphenyle, B. 32, 210. — (mit F. Tschirner) Oxydation aromatischer Basen, B. 32, 342. — Aminoxyde, B. 32, 1159. — Einwirkung von Diazoverbindungen auf Oxime, B. 32, 1546. — (mit F. Tschirner) Direkte Umwandlung des Anilins in Phenylhydroxylamin, B. 32, 1675. — (mit F. Tschirner) Dimethylanilinoxid, B. 32, 1882. — (mit F. Tschirner) o-Aminodimethylanilin, B. 32, 1903. — (mit J. Müller) Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Quecksilbermethyl, B. 32, 3546. — (mit A. Stiegelmann) Einwirkung von Nitrosoarylen auf asymm. alkylierte Arylhydrazine, B. 32, 3554. — Oxydation von Arylhydroxylaminen durch Luft und Wasser, Verb. Ges. Deu. Nat. u. Ärzte 71, 99. — Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Aminophenole, Verh. Ges. Deu. Nat. u. Ärzte 71, 100.
 1900. Oxydation wässriger Arylhydroxylaminlösungen durch den Luftsauerstoff, B. 33, 113. — (mit F. Brady) Einwirkung der Alkalien auf Arylhydroxylamine, B. 33, 271. — Einwirkung von Formaldehyd auf Arylhydroxylamine, B. 33, 941. — (mit F. Tschirner) Einwirkung von Diazomethan auf Arylhydroxylamine, B. 33, 955. — Berichtigung betr. Sauerstoffaktivierung, B. 33, 1419. — Oxydation des Benzaldoxims, B. 33, 1781. — Einwirkung wässr. Natronlauge auf Nitrosobenzol, B. 33, 1939. — (mit B. Szolayski) Einwirkung von Luft und Wasser auf β -Benzylhydroxylamin, B. 33, 3193. — Einwirkung von Nitrosobenzol auf arom. Hydrazine, B. 33, 3508. — Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Aminophenole (I), B. 33, 3600. — (mit A. Rising) Mesitylhydroxylamin und Nitrosomesitylen, B. 33, 3623. — (mit A. Rising) Mesitylchinol, B. 33, 3636. — (mit F. Brady) 2,4-Dimethylphenylhydroxylamin und 2,4-Dimethylchinol, B. 33, 3642. — (mit F. Tschirner) Oxydation des Anilins, A. 311, 78.

1901. (mit *P. Leyden*) Dimethylanilinoxid, B. **34**, 12. — Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Aminophenole (II), B. **34**, 61. — (mit *A. Rising*) Einwirkung von p-Toluolsulfinsäure auf Nitrosobenzol, B. **34**, 228. — (mit *A. Rising*) Einwirkung von p-Tolylsulfinsäure auf β -Phenylhydroxylamin, B. **34**, 241. — (mit *Th. Scheutz*) Oxydation aromatischer und aliphatischer Aldoxime, B. **34**, 2023. — (mit *Th. Scheutz*) Oxydation des Benzylamins, B. **34**, 2262. — (mit *A. Rising*) Molekulargewicht der Nitrosoaryle, B. **34**, 3877. — (mit *A. Rising*) Einfluss von Methyl auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Arylhydroxylamine, A. **316**, 257. — (mit *A. Rising*) 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin und 2,6-Dimethylnitrosobenzol, A. **316**, 292. — Beziehungen der Arylhydroxylamine zu den Azidoarylen, Ch. Z. **25**, 843.
1902. (mit *M. Vuk*) Oxydation des Methyl- und Äthylanilins, B. **35**, 703. — (mit *F. Tschirner*) Oxydation des Methylendianilids, B. **35**, 714. — *R. Hübner*: Oxydation des Benzylanilins, B. **35**, 731. — Einwirkung von alkoholischem Kali und von Formaldehyd auf Nitrosobenzol, B. **35**, 732. — (mit *L. Rudolf*) Dimethylanilinoxid, B. **35**, 1082. — Einwirkung von Hydrazinbasen auf Chinole (und Geschichte der Chinole), B. **35**, 1424. — Selbstzersetzung des Nitrosobenzols, B. **35**, 1606. — Hydroxylierte Azoxybenzole, B. **35**, 1614. — (mit *W. Bernays*) Synthese des p-Oxyazoxybenzols, B. **35**, 1624. — (mit *H. Destraz*) Übergänge von Arylhydroxylaminen zu Diarylharnstoffen; Methylenarylhydroxylamine, B. **35**, 1874. — „p-Oxyazoxybenzol“ (Berichtigung), B. **35**, 1926. — Einwirkung von Salzsäure auf m-Tolylhydroxylamin, B. **35**, 3697. — (mit *J. de Werra*) Chlor-m-toluidine und Chlor-m-aminobenzoensäuren, B. **35**, 3711. — (mit *R. Seligmann*) Oxydation der Oxime, B. **35**, 3884. — Imidochinole, B. **35**, 3886. — Oxydation des Äthylamins, B. **35**, 4293. — (mit *R. Seligmann*) Oxydation des Methylamins, B. **35**, 4299.
1903. (mit *E. Demuth*) Einwirkung von Ätzelauge auf o-Azidobenzoensäure, B. **36**, 374. — (mit *R. Seligmann*) Oxydation aliphatischer Basen vom Typus $\equiv\text{C}\cdot\text{NH}_2$, B. **36**, 685. — (mit *R. Seligmann*) Oxydation aliphatischer Amine vom Typus $=\text{CH}\cdot\text{NH}_2$, B. **36**, 701. — Sulfomonopersäure als Mittel zur Strukturbestimmung bei Aminen, B. **36**, 710. — (mit *R. Seligmann*) Oxydation von Aldehydammoniak, B. **36**, 817. — (mit *L. Blangey*) Synthese der Chinole, B. **36**, 1625. — Verhalten p-alkylierter Phenole gegen das Caro'sche Reagens, B. **36**, 2028. — (mit *F. Pyman*) o-Hydroxylaminobenzoensäureester, B. **36**, 2700. — (mit *R. Hübner*) Die drei stellungsisomeren Nitronitrosobenzole, B. **36**, 3803. — (mit *R. Hübner*) Reduktion von o-Nitrozokörpern, B. **36**, 3822. — (mit *R. Hübner*) Oxydation des p-Phenylendiamins, B. **36**, 3827. — (mit *R. Seligmann*) Oxydation von Äthylendiamin, B. **36**, 3831. — (mit *M. Czerkis*) Verhalten der drei Aminophenole gegen das Caro'sche Reagens, J. pr. [2] **68**, 473.
1906. (mit *L. Rudolf*) Einfluss gewisser Substituenten auf die Oxydation tertiärer Arylamine zu Aminoxiden, B. **39**, 4285.
1907. (mit *L. Rudolf*) Nachtrag zu Vorstehendem, B. **40**, 607. — Umlagerungen der Arylhydroxylamine und der Chinole, B. **40**, 1893. — Einwirkung von äthyl- und methylalkoholischer Schwefelsäure auf as. m-Xyllylhydroxylamin, B. **40**, 1906, 1918. — (mit *J. Frei*) Einwirkung von Fettalkoholen und konz. Schwefelsäure auf 2,4-Dimethylchinol, B. **40**, 1932. — (mit *J. Brun*) Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure auf 2,4-Dimethylchinol, B. **40**, 1949. — (mit *J. Frei*) Umlagerungen des 2,4-Dimethylchinoläthyläthers, B. **40**, 1956. — (mit *L. Rudolf*) Einwirkung von Hydroxylamin auf 2,4-Dimethylchinol und seine Äther, B. **40**, 2236. — (mit *E. Reber*) Einwirkung von Phenylhydrazin auf 2,4-Dimethylchinol, B. **40**, 2258.
1908. (mit *L. Rudolf*) Aminoxyde von Leukobasen der Di- und Triphenylmethanreihe, B. **41**, 3290.

1909. (mit *F. Pyman*) Reduktion der o-Nitrobenzoesäure und ihrer Ester, B. **42**, 2297.
1910. Zwei polymere, starre Nitroso-ps-cumole, B. **43**, 1842. — C-Nitrosoverbindungen (Historisches), B. **43**, 2353.
1911. Beziehungen zwischen Bisnitrosoverbindungen und Arylnitrosohydroxylaminen, B. **44**, 3066. — (mit *W. Ham*) Verhalten einiger p-substituierter Nitrosobenzole gegen konz. Schwefelsäure, A. **382**, 82. — (mit *L. Blangey*) Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf p-Xylo- und Toluchinon, A. **384**, 272.
1912. Einwirkung verd. Schwefelsäure auf Phenyl- und p-Tolylhydroxylamin, A. **390**, 131.
1913. (mit *E. Reber*) Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf 2,4-Dimethylchinol und auf p-Nitrosotoluol, B. **46**, 787.
1918. Eigentümliche Wirkung schwefelsäurehaltigen Holzgeists auf ein β -Arylhydroxylamin, B. **51**, 629. — Diazotierung des Nitrosobenzols, B. **51**, 634. — Acetylierung von β -Phenylhydroxylamin, B. **51**, 636.
1919. (mit *A. Landau*) N-Phenylhydroxylamin und Dimethylsulfat, B. **52**, 1093. — β -Phenylhydroxylamin-O-methyläther, B. **52**, 1111. — (mit *A. Landau*) Einwirkung salpetriger Säure auf β -Phenylhydroxylamin, B. **52**, 1837.
1920. O. Fischer's Basen aus p-Nitrosoanilinen und Arylhydrazinen; Arylazohydroxyanilide, A. **420**, 137.
1921. Arylhydroxylamine und Arylazide, A. **424**, 233. — Verhalten der Arylhydroxylamine gegen Halogenwasserstoffsäuren, A. **424**, 297. — Umlagerung gewisser aromatischer Verbindungen, J. pr. [2] **102**, 267.
1922. (mit *H. Weitnauer*) Umwandlung des β -Phenylhydroxylamins in Chinolinbasen, B. **55**, 3376.
1923. (mit *J. Brun*) Umwandlung p-methylierter Arylazide in Homologe des Hydrochinons, Helv. **6**, 935. — (mit *J. Brun*) Umwandlung p-methylierter Arylazide in Iminochinole und Chinole, Helv. **6**, 942.
1924. Zimtaldoxim- und Benzaldoxim-N-phenyläther; Einwirkung von Bromwasserstoff auf m-Tolylhydroxylamin, B. **57**, 2082. — (mit *J. Brun*) Chinoläther aus p-methylierten Arylaziden, Helv. **7**, 112. — (mit *J. Brun* und *A. Hartmann*) Iminochinoläther aus p-methylierten Arylaziden, Helv. **7**, 123.
1925. Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Arylhydroxylamine, A. **441**, 297. — Arylazide, A. **443**, 192.
1926. Reduktion von Nitroarylen und Einwirkung von alkoholischem Kali auf Arylhydroxylamine, B. **59**, 418.
1927. Additionsprodukte aus 2,4-Dimethylchinol und Anilin, B. **60**, 977.
1931. Zu den neuesten Arbeiten von A. Angeli, Helv. **14**, 242.

Anthranil und Photochemisches.

1898. (mit *M. Weiler*) Reduktion des o-Nitro-m₁-m-Dimethylphenylnitromethans, J. pr. [2] **58**, 333.
1901. (mit *E. Demuth*) o-amidierte Benzaldoxime, B. **34**, 1309. — (mit *E. Demuth*) Synthese des o-Azidobenzaldehyds, B. **34**, 2292. — (mit *E. Demuth*) Umwandlung der o-Azidobenzaldehyde in Anthranile, B. **34**, 3874. — (mit *E. Demuth*) Konstitution des Anthranils, B. **34**, 4015.
1902. (mit *E. Demuth*) Oxim des o-Azidobenzaldehyds, B. **35**, 1885. — Verhalten des Anthranils, Phenylhydroxylamins und o-Hydroxylaminobenzaldoxims gegen Hydroxylamin und Luft, B. **35**, 3893.
1903. Konstitution des Anthranils, B. **36**, 819. — (mit *E. Demuth*) Oxydation des o-Aminobenzaldehyds zu Anthranil, B. **36**, 829. — o-Hydroxylamino-, o-Nitroso-

- und o-Azoxybenzylalkohol, B. **36**, 836. — (mit *F. Elger*) Reduktion des o-Nitroacetophenons, B. **36**, 1611. — Oxydation des o-Aminobenzaldehyds; Beziehungen zum Benzoxazol, B. **36**, 2042. — (mit *F. Elger*) Anthranile, B. **36**, 3645.
- 1904.** Einwirkung von Dimethylsulfat auf Anthranil und o-Aminobenzaldehyd; Geschichte des Anthranils, B. **37**, 966.
- 1906.** Neues Reduktionsprodukt des o-Nitrobenzaldehyds, B. **39**, 4252.
- 1909.** Anthranil, B. **42**, 1647. — (mit *J. Lublin*) Anthranil und Methylantranil, B. **42**, 1676. — Diazotierbarkeit der Anthranile und Umlagerung von Arylantranilen in Acridone, B. **42**, 1707. — (mit *S. Lindberg*) Iz-Phenyl-antranil, B. **42**, 1723. — (mit *A. Fodor*) o-Nitrosobenzaldehyd, B. **42**, 2573. — (mit *F. Elger*) Photochemie o-nitrierter Benzaldehyde, A. **371**, 319.
- 1910.** (mit *S. Lindberg*) Beziehungen der Anthroxansäure zum Anthranil, B. **43**, 122. — (mit *A. Fodor*) Bildungsweisen des o-Nitrosobenzaldehydes, B. **43**, 3321. — Herrn G. Heller's neueste Versuche auf dem Gebiete der Anthranilchemie, J. pr. [2] **81**, 254.
- 1911.** o,o'-Azoxybenzaldehyd, B. **44**, 1966.
- 1915.** Anthranil und Methylantranil, B. **48**, 537.
- 1918.** Photochemische Bildungsweise des o-Nitrosobenzaldehyds, B. **51**, 606. — N-Acetyl-o-hydroxylaminobenzaldehyd, B. **51**, 613.
- 1922.** Nitroso-N-oxindazol, B. **55**, 3371.
- 1924.** Formel des Anthranils, Helv. **7**, 814.
- 1929.** (mit *F. Elger*) Photochemie nitrierter Benzaldehyde, A. **475**, 288.

Diverses.

- 1877.** Glaukonit von Gozzo, Mineral. Mitt. **1877**, 271; Z. Krist. **2**, 315.
- 1881.** Sodalith von Tiahuanaco, Z. Krist. **5**, 580. — (mit *J. Philipp*) Verbindungen von Arsen und Jod, B. **14**, 2643.
- 1882.** Bechi's sog. Picranaleim von Monte Catini, Z. Krist. **6**, 32.
- 1883.** Triaminophenol, B. **16**, 2400.
- 1886.** Verhalten der Anisole bei höherer Temperatur, B. **19**, 1818. — Einwirkung von Cyankalium auf o-Nitrobenzylchlorid, B. **19**, 2635. — Jodalkylate des Sparteins, A. **235**, 368.
- 1887.** (mit *R. Müller*) Das sog. Carbonylcarbazon (Carbazolblau), B. **20**, 1903. — Chinolin, B. **20**, 3338.
- 1888.** (mit *R. Müller*) Phtalimid, B. **21**, 1888.
- 1890.** (mit *W. Lodter*) Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Menthol und Borneol, B. **23**, 213. — Camphersäure, B. **23**, 218.
- 1892.** *W. Dieckmann*: Pikrate einiger Amidine, B. **25**, 546.
- 1894.** (mit *C. Goldschmidt*) Stereomeres des Zimtaldoxims, B. **27**, 3428.
- 1897.** (mit *A. Einhorn*) Im Fuselöl enthaltene Basen, B. **30**, 224. — Formylphenylhydrazin, B. **30**, 1263.
- 1898.** Naphtolquecksilberverbindungen, B. **31**, 2624. — Quecksilbermethyl, Arch. Gen. [4] **6**, 385.
- 1899.** Notizen (Acetylierung von α -Naphtylamin; Benzolsulfonierung von α s. Alkylphenylhydrazinen; Nachweis von Hydroxylamin; von Aldehyden und Ketonen; Demonstration des Massenwirkungsgesetzes; der Umwandlung von Phenylhydrazin in Diazobenzol; Benzilreaktion), B. **32**, 1803. — *E. Hyde*: p-Nitrophenylhydrazin, B. **32**, 1810.
- 1900.** (mit *A. Hill*) Direkte Oxydation von Jodarylen B. **33**, 533. — (mit *G. Djerdjian*) Pyrrolaldehyd, B. **33**, 536. — Caro's Reagens, B. **33**, 1959.

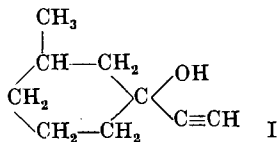
1901. (mit *E. Demuth*) Nitrierung der Mesitylensäure, B. **34**, 27. — (mit *J. Grob*) Verhalten des Phenanthrenchinons gegen Phenylhydrazin, B. **34**, 533.
1902. (mit *E. Rüst*) Umlagerung der Nitroparaffine, B. **35**, 45, 856.
1903. *R. Seligmann*: Einwirkung von Natronlauge auf Nitrobenzaldehyde, B. **36**, 818. — (mit *M. Czerkis*) Oxydation von m- und p-Nitrophenol mit Sulfomonopersäure, J. pr. [2] **68**, 480. — (mit *M. Czerkis*) Oxydation des Phenols mit Sulfomonopersäure, J. pr. [2] **68**, 486. — (mit *O. Billeter*) Einwirkung von Äthylnitrat auf Phenylhydrazin bei Gegenwart von Natriumäthylat, Vierteljahrsschr. Nat. Ges. Zürich **48**, 329.
1906. *O. Baudisch*: Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Dimethyl- und p-Diäthylaminobenzoessäure, B. **39**, 4293.
1910. Verhalten von Essigsäureanhydrid bei hoher Temperatur, B. **43**, 3517. — (mit *H. Hauser*) Nitrosophenylhydrazin, A. **375**, 316.
1921. Umlagerung der Nitroparaffine, J. pr. [2] **101**, 328.
1927. Kondensationsprodukte aus o-Aminobenzaldehyd; Darstellung des letzteren, B. **60**, 314.
1931. (mit *O. Billeter*) Einwirkung von Äthylnitrat auf Phenylhydrazin bei Gegenwart von Natriumäthylat, Helv. **14**, 219.

Die Acetylen-carbinole aus dem optisch aktiven 3-Methyl-cyclohexanon und ihre Umlagerung zu ungesättigten Ketonen

von Hans Rupe, Roland Haecker, Eduard Kambli und Natalie Wassieleff.

(26. V. 33.)

Vor einiger Zeit wurde von *Rupe* und *Kambli*¹⁾ eine Mitteilung gemacht über die Anlagerung von Acetylen an das optisch aktive 3-Methyl-cyclohexanon. Dabei entstanden 2 isomere Acetylen-carbinole



(3-Methyl-1-äthynyl-cyclohexanol(1)); das eine fest und schön krystallisierend, das zweite ein Öl, das nicht fest erhalten werden konnte. Die beiden Acetylderivate unterschieden sich auch sehr durch ihre optischen Drehungen von einander. Das feste zeigte $[\alpha]_D = -12,46^\circ$, das flüssige aber $[\alpha]_D = -2,84^\circ$. Wir haben damals allerdings schon darauf hingewiesen, dass die flüssige Form wohl kaum ganz einheitlich sei, da es natürlich nicht gelang, daraus durch Ausfrieren die feste ganz heraus zu bekommen.

Um die Acetylen-carbinole möglichst vollständig von etwa vorhandenem unangegriffenem Keton zu befreien, benutzten wir jetzt

¹⁾ A. **459**, 195 (1928).

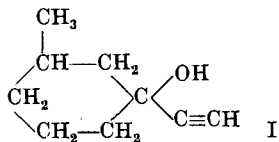
1901. (mit *E. Demuth*) Nitrierung der Mesitylensäure, B. **34**, 27. — (mit *J. Grob*) Verhalten des Phenanthrenchinons gegen Phenylhydrazin, B. **34**, 533.
1902. (mit *E. Rüst*) Umlagerung der Nitroparaffine, B. **35**, 45, 856.
1903. *R. Seligmann*: Einwirkung von Natronlauge auf Nitrobenzaldehyde, B. **36**, 818. — (mit *M. Czerkis*) Oxydation von m- und p-Nitrophenol mit Sulfomonopersäure, J. pr. [2] **68**, 480. — (mit *M. Czerkis*) Oxydation des Phenols mit Sulfomonopersäure, J. pr. [2] **68**, 486. — (mit *O. Billeter*) Einwirkung von Äthylnitrat auf Phenylhydrazin bei Gegenwart von Natriumäthylat, Vierteljahrsschr. Nat. Ges. Zürich **48**, 329.
1906. *O. Baudisch*: Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Dimethyl- und p-Diäthylaminobenzoessäure, B. **39**, 4293.
1910. Verhalten von Essigsäureanhydrid bei hoher Temperatur, B. **43**, 3517. — (mit *H. Hauser*) Nitrosophenylhydrazin, A. **375**, 316.
1921. Umlagerung der Nitroparaffine, J. pr. [2] **101**, 328.
1927. Kondensationsprodukte aus o-Aminobenzaldehyd; Darstellung des letzteren, B. **60**, 314.
1931. (mit *O. Billeter*) Einwirkung von Äthylnitrat auf Phenylhydrazin bei Gegenwart von Natriumäthylat, Helv. **14**, 219.

Die Acetylen-carbinole aus dem optisch aktiven 3-Methyl-cyclohexanon und ihre Umlagerung zu ungesättigten Ketonen

von Hans Rupe, Roland Haecker, Eduard Kambli und Natalie Wassieleff.

(26. V. 33.)

Vor einiger Zeit wurde von *Rupe* und *Kambli*¹⁾ eine Mitteilung gemacht über die Anlagerung von Acetylen an das optisch aktive 3-Methyl-cyclohexanon. Dabei entstanden 2 isomere Acetylen-carbinole



(3-Methyl-1-äthynyl-cyclohexanol(1)); das eine fest und schön krystallisierend, das zweite ein Öl, das nicht fest erhalten werden konnte. Die beiden Acetylen-derivate unterschieden sich auch sehr durch ihre optischen Drehungen von einander. Das feste zeigte $[\alpha]_D = -12,46^\circ$, das flüssige aber $[\alpha]_D = -2,84^\circ$. Wir haben damals allerdings schon darauf hingewiesen, dass die flüssige Form wohl kaum ganz einheitlich sei, da es natürlich nicht gelang, daraus durch Ausfrieren die feste ganz heraus zu bekommen.

Um die Acetylen-carbinole möglichst vollständig von etwa vorhandenem unangegriffenem Keton zu befreien, benutzten wir jetzt

¹⁾ A. **459**, 195 (1928).

neuerdings mit Vorteil die Überführung in die Borsäure-ester, allerdings wurde bei der Verseifung dieser Ester, die sehr leicht verlief, nur die feste Form des Carbinols in sehr reinem Zustande zurückgewonnen, die flüssige hatte sich demnach in die feste Form verwandelt. Weniger praktisch erwies sich die Verwendung der Benzoessäure-ester; mit p-Nitrobenzoylchlorid gaben beide Carbinole den gleichen Nitrobenzoessäure-ester.

Beim Erwärmen mit Ameisensäure entstanden unter lebhafter spontaner Reaktion 2 ungesättigte Ketone (vgl. die Formeln II, III und V), beide Körper lieferten bei der katalytischen Hydrierung das gleiche Reduktionsprodukt. Das beweist, dass beide ungesättigten Verbindungen Ketone waren; unsere ursprüngliche Ansicht, einer der beiden Körper sei ein Aldehyd, war nicht richtig. Schon Darzens¹⁾ hat, ausgehend vom inaktiven 3-Methylcyclohexanon, mit Chlorpropionsäure-ester und Natriumäthylat über das Zwischenprodukt des Glycidesters ein Keton dargestellt, dessen Eigenschaften mit denen unseres hydrierten Ketones soweit übereinstimmen, als dies zwischen einem Racemat und einer optisch aktiven Verbindung zu erwarten ist, ausserdem haben wir mittelst derselben Synthese mit dem optisch aktiven Methyl-cyclohexanon ein 3-Methyl-hexahydro-acetophenon dargestellt, das mit unserem Hydrierungsketon durchaus identisch war.

Die beiden Ketone können, wenn auch etwas mühsam, durch fraktionierte Krystallisation ihrer Semicarbazone aus Alkohol getrennt werden. In der Hauptmenge entsteht ein schwerer lösliches Semicarbazon, das den Schmelzpunkt 213° besitzt, in bedeutend kleinerer Menge ein zweites vom Smp. 195°. Wir nennen in Zukunft das Keton aus dem hochschmelzenden Semicarbazon Keton I, das andere Keton II. Die Mengen der beiden Körper verhalten sich ungefähr wie $\frac{3}{4}$ zu $\frac{1}{4}$ (Keton I hat einen Sdp._{10 mm} 85°, $[\alpha]_D = +183,16^\circ$; Keton II: Sdp._{9 mm} 87,5°, $[\alpha]_D = +97,93^\circ$). Es ist gleichgültig, ob man das feste oder das flüssige Acetylen-carbinol mit Ameisensäure umlagert, man erhält immer dasselbe Gemisch der beiden Ketone, so dass man gewöhnlich die Carbinole nicht rein darzustellen hatte.

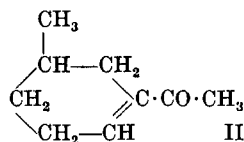
Wir haben es also hier mit grossen Unterschieden im Drehungsvermögen zu tun, es war überhaupt im Verlauf dieser Arbeit sehr interessant festzustellen, wie bedeutend die optischen Drehungen der von uns untersuchten Substanzen auf konstitutive Änderungen reagierten, ohne diese sehr charakteristischen, starken Drehungsunterschiede wäre die Untersuchung kaum zum Ziele gelangt²⁾.

¹⁾ C. r. 144, 1124 (1907).

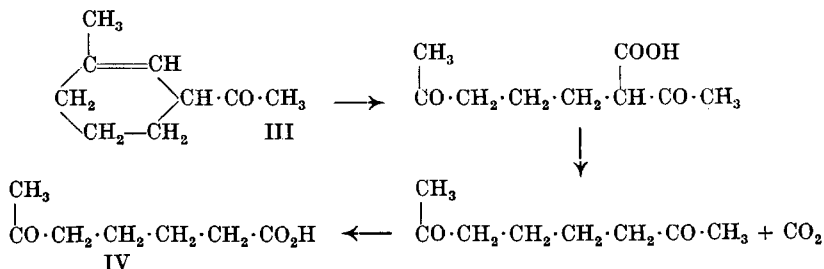
²⁾ Erl. Dr. Margrit Schärer danken wir bestens für die Ausführung der polarimetrischen Arbeiten.

Das Gemisch der beiden Ketone, wie es bei der Umlagerung mit Ameisensäure erhalten wurde, lieferte regelmässig ein Semicarbazon vom Smp. 205°. Das aus ihm erhaltene Ketongemisch hat stets den Sdp. von 85° unter 10 mm Druck und die Drehung $[\alpha]_D = +132,91^\circ$. Diese letztere Drehung liegt ziemlich nahe dem arithmetischen Mittel der beiden Drehungen der reinen Ketone, berechnet wäre $[\alpha]_D = +140,5^\circ$, aber eigentlich müsste die Drehung viel stärker sein, da ja, wie schon bemerkt, etwa $\frac{3}{4}$ des Gemisches aus dem hochdrehenden Keton bestanden. In einem einzigen Falle wurde ein Semicarbazon vom Smp. 226° erhalten, das daraus abgeschiedene Keton hatte aber genau die gleiche Drehung wie Keton I. Es lag hier zweifellos keine Strukturisomerie vor, sondern ein Fall von stereoisomeren Semicarbazonen, wie er schon häufig gefunden worden ist.

Um die Konstitution der Ketone aufzuklären, haben wir sie durch Oxydation abgebaut, und zwar zunächst Keton I durch Ozonisation in Tetrachlorkohlenstofflösung. Dabei entstanden nun in guter Ausbeute 2 Körper: in überwiegender Menge β -Methyl-adipinsäure mit all' ihren charakteristischen Eigenschaften und eine kleine Menge einer Ketosäure, welche als δ -Acetyl-valeriansäure erkannt werden konnte. Daraus geht folgendes hervor: Das Keton I besteht zum grössten Teil aus der Verbindung II:

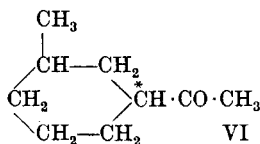
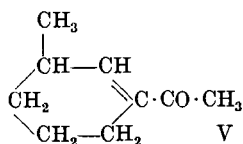


welche bei der Oxydation β -Methyl-adipinsäure liefert, zum kleinsten Teile aus dem Körper III, weil dieser allein bei der Oxydation δ -Acetyl-valeriansäure geben kann.



Dass das Keton nicht ganz einheitlich war, bedeutete für uns eine Überraschung, da der Schmelzpunkt des Semicarbazons von 213° nach sehr oft wiederholtem Umkrystallisieren stets derselbe blieb.

Oxydation von Keton II: Die Oxydation dieses Ketons mit Ozon lieferte nur wenig Substanz, eine kleine Menge fester Säure, deren Analyse auf eine Methyl-adipinsäure stimmte. Ihr Schmelzpunkt lag zwischen dem der α - und β -Säure. Der noch verbliebene Rest wurde mit Kaliumpermanganat oxydiert, auch hier konnte eine kleine Menge eines Gemisches fester Säuren erhalten werden. Dem Schmelzpunkt nach konnte auch hier eine Mischung von α - und β -Methyl-adipinsäure erwartet werden. Deshalb wurde versucht, die beiden Säuren nach *Markownikow*¹⁾ durch ihre Anilide zu trennen, obgleich der Unterschied in der Löslichkeit der beiden Verbindungen in Alkohol kein sehr grosser ist. Immerhin konnte auf diese Weise das Vorhandensein des Anilides der β -Methyl-adipinsäure mit Sicherheit nachgewiesen werden. Des weiteren glauben wir auch sicher zu sein, dass das Anilid der α -Säure erhalten wurde, denn eine, wegen der kleinen noch vorhandenen Substanzmenge sehr mühsame fraktionierte Krystallisation lieferte schliesslich ein Anilid mit dem Schmelzpunkt, der von *Markownikow* für das Anilid der α -Methyl-adipinsäure angegeben wird. Aus diesem Befund muss geschlossen werden, dass Keton II, trotzdem der Schmelzpunkt seines Semicarbazones beim Umkrystallisieren schliesslich konstant blieb, nicht einheitlich war, sondern neben einem Körper von der Formel V, aus dem α -Methyl-adipinsäure entstand, auch noch etwas Keton I enthielt (Formel II). Bei der Umlagerung der Acetylen-carbinole wird also die neu entstandene Doppelbindung in mehrere Lagen geschoben.



Aus der sehr geringen Menge der aus dem Keton II erhaltenen Oxydationsprodukte kann man schliessen, dass hier weit mehr von der ursprünglichen Substanz zerstört wurde als bei der Oxydation des Ketons I.

Katalytische Hydrierung von Keton I und II.

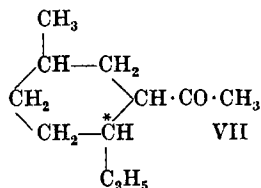
Die Hydrierung von Keton I, in Gegenwart von Nickelkatalysator in wässrigem Alkohol, verlief rasch und quantitativ. Das über das Semicarbazon gereinigte Produkt zeigte die schwache Drehung von $[\alpha]_D = +1,83^\circ$. Die Hydrierung des Ketons II verlief ebenso, das Hydrierungsprodukt lieferte dasselbe Semicarbazon vom Smp. 166° . Die Mischung der beiden Semicarbazone gab keine Depression des Schmelzpunktes. Aus beiden Ketonen war also dasselbe 3-Methyl-

¹⁾ *Markownikow*, A. 336, 302 (1904).

hexahydro-acetophenon (Formel VI) entstanden. Erstaunlich ist der gewaltige Rückgang des optischen Drehungsvermögens, welches noch weit unter der Drehung des Ausgangsmaterials von $[\alpha]_D^{20} = +13,54^\circ$ liegt¹⁾. Wenn dies nur die Wirkung der Aufhebung der Doppelbindung wäre, so wäre dieser Drehungsunterschied geradezu erstaunlich, aber man darf hier nicht übersehen, dass bei dieser Hydrierung ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom (am C-Atom (1)) entstanden ist, das in 2 Formen, + und – auftreten kann. Zweifellos ist hier fast ausschliesslich die Linksform entstanden, wodurch die ursprüngliche Rechtsdrehung der ungesättigten Ketone I und II so sehr stark herabgesetzt wurde.

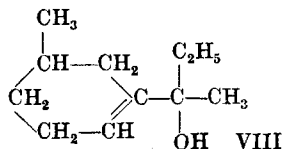
Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf Keton I.

Bei dieser Reaktion entstanden nebeneinander 3 Körper: 1. Eingesättigtes Keton, welches durch 1,4-Addition des Grignard-Salzes entstanden war. Der Körper muss die folgende Konstitutionsformel haben²⁾:



Auffallend ist hier wieder die enorme Zunahme der Drehung im Vergleich mit der Drehung des hydrierten Ketones: Äthylderivat $[\alpha]_D + 100,3^\circ$, hydriertes Keton $[\alpha]_D + 1,83^\circ$, trotzdem dieser Körper keine Äthylenbindung besitzt. Die Einführung der Äthylgruppe wäre an und für sich ziemlich belanglos, aber nun sind bei der Synthese an 2 Stellen, beim C-Atom (1) und (6) neue asymmetrische Kohlenstoffatome entstanden, und zwar zweifellos überwiegend in der Rechtsform, deren Drehungen sich nun addieren. Auf alle Fälle aber ist diese starke Drehungszunahme sehr bemerkenswert.

Zweitens entstand ein Carbinol, ein tertiärer Alkohol, wir geben ihm die Formel:



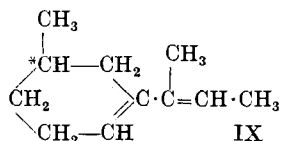
Es ist aber natürlich nicht unmöglich, dass die kleine Menge des ungesättigten Ketones von der Formel III in diesem Carbinol

¹⁾ Opt. akt. 1,3-Methyl-cyclohexanon siehe *Rupe* und *Kambli*, l. c. S. 14.

²⁾ Die kleine Menge des zweiten Ketones (Formel III) kann hier nicht in diesem Sinne reagiert haben, da dort eine 1,4-Addition unmöglich ist.

enthalten ist, welches dann die Doppelbindung zwischen den C-Atomen 2 und 3 haben würde.

Drittens entstand bei dieser Reaktion durch Wasserabspaltung aus dem Carbinol, besonders wenn nach der Einwirkung des Äthylmagnesiumbromides noch erwärmt wurde, ein Kohlenwasserstoff von der optischen Drehung $[\alpha]_D = +64,51^\circ$. Die Konstitutionsformel dieses Körpers ist nicht ganz sicher, da die typische Doppelbindung verschiedene Lagen haben kann, aber überwiegend wird darin ein Körper von der Formel:



vorliegen. In diesem Körper ist nur noch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden (bei (3)), das unter dem Einfluss der Konjugation bei (1) steht. Obwohl diese schon in der zweiten Entfernungsstufe zum optisch aktiven Zentrum sich befindet, ist deren Wirkung doch noch ziemlich bedeutend, wenn man die Drehung des hydrierten Ketones, $[\alpha]_D + 1,83^\circ$ entgegenhält oder die Drehung des Methylcyclohexanons selbst: $[\alpha]_D + 13,54^\circ$.

Experimenteller Teil.

Acetylen-carbinol: 3-Methyl-1-äthynyl-cyclohexanol. Formel I.

Die Darstellung des Acetylen-alkohols erfolgte genau nach der von *Kambli* gegebenen Vorschrift. Die flüssige und feste Form trennte man wie dort durch Ausfrieren.

Borsäure-ester: Zu 4,10 g Acetylen-alkohol wurde die berechnete Menge (1,9 g) des auf Zimmertemperatur abgekühlten Doppelanhydrides von Borsäure-Essigsäure¹⁾ zugegeben. Unter gelinder Wärmeentwicklung tritt die Reaktion ein, das ganze wird über Nacht stehen gelassen und am nächsten Morgen noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Unter vermindertem Druck wird die gebildete Essigsäure abdestilliert, das schwer flüchtige Triborat bleibt als zähes Öl im Kölbchen zurück.

Verseifung: Verläuft sehr leicht, indem das Öl allmählich mit Sodalösung, fester Soda und Natronlauge versetzt wird. Nach der beendigten Verseifung wird der zurückgebildete Acetylen-alkohol mit Äther aufgenommen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum bei 13 mm destilliert. So erhielt man den Acetylen-alkohol in einer sehr reinen Form, ganz fest und schneeweiss, fast geruchlos zurück. Obwohl die Reaktion nicht ganz quantitativ verläuft, bewährte sie sich als eine gute Reinigungs-Methode.

¹⁾ *Pictet und Geleznoff*, B. 36, 2219 (1903); *Frdl.* 15, 410, 408.

Benzoyl-ester: Wurde mit Benzoylchlorid und Pyridin dargestellt. Das Rohprodukt, ein zähes Öl, schied allmählich Krystalle aus. Um die letzten Spuren der Benzoesäure zu entfernen, wurde der Ester in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mehrfach mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Mit Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit, blieb der Ester als ein zähes Öl mit zahlreichen weissen Keimen versehen zurück. Bald erstarrte das Ganze zu einem etwas gelb gefärbten Krystallkuchen, der mit alkoholischer Kalilauge verseift wurde.

Die Krystalle konnten aus Äthylalkohol umkrystallisiert werden: weisse Nadeln, Smp. 39°.

3,881 mg Subst. gaben 11,26 mg CO₂ und 2,596 mg H₂O

C₁₆H₁₈O₂ Ber. C 79,29 H 7,49%

Gef. „ 79,12 „ 7,48%

p-Nitrobenzoyl-ester. Mit p-Nitrobenzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin geben beide Formen des Acetylen-alkoholes, die feste und die flüssige, denselben Ester. Ein Präparat, das aus der Mischung der beiden Formen dargestellt worden war, wurde fraktioniert krystallisiert (aus Alkohol), aber 11 Fraktionen zeigten stets den gleichen Schmelzpunkt. Fast farblose Nadelchen, oft zu Blättchen vereinigt.

Ester aus der festen Form: Smp. 84—85°

„ „ „ flüssigen „ „ 84—85°

„ „ „ Mischung: „ 84—85°

Keine Depression des Misch-Schmelzpunktes.

0,1664 g Subst. gaben 7,05 cm³ N₂ (18°, 741 mm) aus der festen Form

0,1029 g Subst. gaben 4,60 cm³ N₂ (18°, 737 mm) aus der flüssigen Form

C₇H₅O₄N Ber. N 4,88 Gef. N 4,80; 5,02%

Umlagerung mit Ameisensäure.

32 g des Acetylen-carbinols — gewöhnlich wurde die Mischung der beiden Formen benützt, — wurden mit 160 g technischer Ameisensäure von 86% erwärmt, bis die Reaktion einsetzte, welche dann ca. 10 Minuten lang ohne äussere Wärmezufuhr unter lebhaftem Kochen weiter lief, das Reaktionsprodukt fing hierauf an sich als gelbes Öl abzuscheiden. Zum Schlusse wurde noch $\frac{3}{4}$ Stunden lang in schwachem Sieden gehalten, nach dem Erkalten nahm man in Äther auf und neutralisierte die Lösung mit fester Soda. Das durch Destillation unter vermindertem Druck gewonnene rohe Keton-Gemisch (Sdp. _{12 mm} 68—109°) musste nun zunächst in die Semicarbazone verwandelt werden¹⁾.

Semicarbazone. 20 g der Mischung wurden mit 18 g einer konz. wässrigen Lösung von Semicarbazid-chlorhydrat und 17 g Kaliumacetat in alkoholischer Lösung versetzt und 24 Stunden

¹⁾ Das Gemisch liess sich auch durch Destillation mit der Widmer-Kolonne nicht richtig trennen.

stehen gelassen, dann wird mit Wasser ausgefällt und mit Wasserdampf destilliert, um unveränderten Acetylen-alkohol zu entfernen. Er wurde nach der Äther-Extraktion usw. destilliert, ging unter 10 mm bei 77,5° über, merkwürdigerweise bestand er fast ganz aus der flüssigen Form, auch wenn man von der festen Phase oder von der Mischung ausgegangen war, erst nach langem Ausfrieren schieden sich noch vereinzelt Krystallnadeln der festen Form ab.

Das rohe Semicarbazon, wie es aus dem Gemisch der Ketone nach der Behandlung der Acetylen-carbinole mit Ameisensäure erhalten wurde, besass nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 205°. (Aus der Mutterlauge fiel nach dem Neutralisieren der Essigsäure auf Zusatz von viel Wasser ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt des 1,3-Methyl-cyclohexanons aus.) Das Semicarbazon wurde in üblicher Weise in oxalsaurer Lösung mit Wasserdampf behandelt, das übergegangene Keton, aus dem Gemische der verschiedenen ungesättigten Ketone bestehend, besass den Sdp. 85° unter 10 mm Druck; eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, sie färbt sich beim Stehen an der Luft schwach gelb. Von eigentümlichem, starkem Geruch, der an den des Benzaldehydes erinnert.

0,1204 g Subst. gaben 0,3448 g CO₂ und 0,1097 g H₂O

C₉H₁₄O Ber. C 78,21 H 10,21%
Gef. „ 78,11 „ 10,20%

Polarisation:

In Substanz, Rohr = 0,5 dm, t = 20°, d₄²⁰ = 0,9434.

Ä.E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	5861
α	+ 48,37	+ 56,01	+ 62,69	+ 75,75	+ 90,16	+ 103,11
[α]	+ 102,55	+ 118,74	+ 132,91	+ 160,59	+ 191,13	+ 218,59

Das Semicarbazon vom Smp. 205° bildet rein weisse Nadeln.

0,2121 g Subst. gaben 40,30 cm³ N₂ (15°, 737 mm)

C₁₀H₁₇ON₃ Ber. N 21,53 Gef. N 21,47%

Es wurde versucht, die Umwandlung des Gemisches der Acetylen-carbinole in die ungesättigten Ketone auch auf anderem Wege durchzuführen. 20 g Carbinolgemisch löste man in 100 g Eisessig, fügte tropfenweise 2 cm³ Schwefelsäure dazu und erwärmte nach dem Stehen über Nacht noch 3 Stunden auf dem Wasserbade. Bei der weiteren Aufarbeitung wurde ein Ketongemisch erhalten, dessen Semicarbazon den gleichen Schmelzpunkt von 205° besass wie das oben beschriebene. Das Semicarbazon vom Smp. 205° wurde nun einer fraktionierten Krystallisation aus Alkohol unter-

worfen. Auf diese Weise gelang es schliesslich, zwei Semicarbazone zu isolieren, 1. das schwerer lösliche vom Smp. 213° und 2. das leichter lösliche vom Smp. 195,5°. In 1 Liter Alkohol lösen sich von Semicarbazon I bei 78° ca. 20 g, bei 5° ungefähr 1,5 g.

0,2252 g Subst. gaben 41,67 cm³ N₂ (12°, 756 mm)
C₁₀H₁₇ON₃ Ber. N 21,53 Gef. N 21,63%

Zur Reindarstellung des Ketones I wurde das Semicarbazon mit kochender wässriger Bernsteinsäurelösung und Wasserdampf behandelt¹⁾. Das reine Keton I siedet unter 9 mm Druck bei 89,2°.

0,1204 g Subst. gaben 0,3448 g CO₂ und 0,1097 g H₂O
C₉H₁₄O Ber. C 78,21 H 10,21%
Gef. „ 78,11 „ 10,20%²⁾

Polarisation:

im 5 cm-Rohr.

1. $[\alpha]_D = +181,53^\circ$ $d_4^{20} = 0,9426$ 2. $[\alpha]_D = +181,74^\circ$ 3. $[\alpha]_D = +181,84^\circ$ $d_4^{20} = 0,9439$

Diese drei Präparate wurden aus neuem Material zu ganz verschiedenen Zeiten hergestellt.

Refraktometrische Bestimmungen:

$d_4^{20} = 0,9426$, $t = 20^\circ$, Mol.-Gew. 138,15
 $n_D = 1,47916$ $n_C = 1,48259$ $n_B = 1,49139$

	M_α	M_D	M_β	$M_\beta - M_\alpha$
Gef.	41,573	41,827	42,476	0,903
Ber.	40,885	41,105	41,623	0,738
E.M.	0,688	0,722	0,853	0,165
E	0,498	0,5226	0,6174	22,36%

Ein einziges Mal nur wurde aus dem rohen Keton ein Semicarbazon erhalten, das sich durch fraktioniertes Krystallisieren aus Alkohol in vier Fraktionen zerlegen liess: Smp. 226°, 195°, 172°, 153°³⁾. Der Körper vom Smp. 172° war Methyl-cyclohexanon-Semicarbazon. Von den übrigen konnte nur von der am schwersten löslichen Substanz, Smp. 226°, genügend zur weiteren Untersuchung gewonnen werden, das Semicarbazon wurde durch Einleiten von Wasserdampf in Gegenwart von Oxalsäure verseift und übergetrieben. Farbloses, aromatisch riechendes Öl, Sdp._{15 mm} 93°. Der Körper war zweifellos identisch mit dem Keton I.

¹⁾ Wir wählten diese Säure, um die Spaltung mit einer möglichst schwachen Säure durchzuführen, um eine Umlagerung zu vermeiden.

²⁾ Diese Analysen wurden von Hrn. stud. *Brentano* ausgeführt.

³⁾ Diese Arbeit wurde von Herrn Dr. *Karl Schaefer* ausgeführt.

Polarisation:

In Substanz 0,5 dm-Rohr, $t = 20^\circ$, $d_4^{20} = 0,9451$ (0,9434).

A. E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
Linie	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α	+ 66,52	+ 77,07	+ 86,61	+ 104,72	+ 125,27	+ 143,89
$[\alpha]$	+ 140,44	+ 163,10	+ 183,24	+ 221,60	+ 265,08	+ 304,50
ber.	140,85	164,07	183,16	222,06	264,66	302,0

$d = 2,1615$ $k = 50,796$ $\lambda\alpha = 615,45$ P.R.D. = 161,89 $\lambda_D^0 = 0,0692$

Ber. Nach der *Bürki'schen* Exponentialfunktion berechnete Werte¹⁾. Auf Grund der Eingliederformel²⁾ wie auch aus dem Vergleich der berechneten Werte mit den gefundenen geht hervor, dass dem Keton keine komplexe Anomalie zukommt, ebensowenig eine relative³⁾.

Oxim des Ketones I. 1 Mol Keton, gelöst in 2 Mol Pyridin, versetzte man mit 1 $\frac{1}{4}$ Mol fein gepulvertem Hydroxylamin-chlorhydrat. Neben etwas Öl schieden sich, wenn etwas erwärmt wurde, grosse weisse Krystalle ab, aus Alkohol umkrystallisiert. Smp. 81 $^\circ$.

4,680 mg Subst. gaben 0,3726 cm³ N₂ (25 $^\circ$, 709 mm)

C₉H₁₅ON Ber. N 9,14 Gef. N 9,01%

Beim Behandeln mit Wasserdampf in Gegenwart von Oxalsäure wurde ein Öl erhalten, das nach der üblichen Weiterbehandlung den Sdp. 85 $^\circ$ unter 10 mm Druck zeigte, es bestand aus dem reinen Keton I, gab mit Semicarbazid quantitativ den Körper vom Smp. 213 $^\circ$ usw.

Hydrierung zum 3-Methyl-cyclohexyl-1-methylketon (3-Methyl-hexahydro-acetophenon) Formel VI.

20 g Keton wurden in 200 g Alkohol (150 g Alkohol + 50 cm³ H₂O) gelöst und mit 20 g frisch vorbereitetem Nickel-Katalysator bei gewöhnlicher Temperatur unter Schütteln hydriert.

Die Hydrierung wurde unterbrochen, nachdem in 2 Stunden 25 Minuten die für die Reduktion der doppelten Bindung berechnete Menge Wasserstoff, gleich 3,28 Liter aufgenommen worden war. Die Aufnahme vollzog sich rasch, jedoch stossweise und unmittelbar vor der Unterbrechung konnte ein Sinken der Wasserstoff-Aufnahme festgestellt werden.

Das Reaktionsprodukt wurde in der bekannten Weise weiter verarbeitet: Zuerst der Nickel-Katalysator abgepresst, mit Alkohol und mit Äther ausgewaschen, sodann die Auszüge mit dem Hauptfiltrat vereinigt. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wurden beide Lösungsmittel abdestilliert (mittels einer aufgesetzten *Widmer-Kolonne*), das Hydrierungsprodukt selbst wurde der Vakuum-Destillation unterworfen.

¹⁾ F. *Bürki*, Helv. 7, 163 (1924).

²⁾ A. *Héritier*, A. 459, 171 (1927).

³⁾ Der kleine Unterschied in der Drehung von ungefähr 1,3 $^\circ$ zwischen der $[\alpha]_D$ dieses Ketones und unserer neuen Messungen (181,4 $^\circ$ siehe oben) dürfte darauf zurückzuführen sein, dass wir für die früheren Messungen einen anderen Polarisationsapparat nebst Monochromator benützten als jetzt.

Semicarbazon. In der gewöhnlichen Weise dargestellt, nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol weisse Blättchen, Smp. 166°.

3,655 mg Subst. gaben 8,109 mg CO₂ und 3,150 mg H₂O
 0,470 mg Subst. gaben 0,8267 cm³ N₂ (21°, 714 mm)
 0,398 mg Subst. gaben 0,760 cm³ N₂ (20°, 716 mm)
 C₁₀H₁₀ON₃ Ber. C 60,85 H 9,71 N 21,31%
 Gef. „ 60,51 „ 9,64 „ 21,12; 21,34%

Dieses Semicarbazon wurde durch Kochen mit Oxalsäurelösung und Wasserdampfdestillation gespalten. Das hydrierte Keton destillierte unter 10 mm Druck bei 75° über. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von eigentümlichem, intensiven pfefferminzartigem, etwas muffigem Geruch.

4,500 mg Subst. gaben 12,538 mg CO₂ und 4,620 mg H₂O
 C₉H₁₆O Ber. C 77,07 H 11,51%
 Gef. „ 76,87 „ 11,50%

Polarisation: 0,5 dm-Rohr, t = 20°, d₄²⁰ = 0,9051.

A. E. 6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
α + 0,59°	0,76°	0,83°	1,06°	1,33°	1,61°
[α] + 1,30°	1,54°	1,83°	2,34°	2,94°	3,56°

Oxydation von Keton I.

Je 10 g Keton I, gelöst in 100 g Tetrachlorkohlenstoff wurden unter guter Eiskühlung ozonisiert. Der Sauerstoff-Ozonstrom wurde mit einer Geschwindigkeit von 11 bis 12 Litern in der Stunde hindurchgeleitet. Nach 10 Stunden wurde die Flüssigkeit, in der sich ein schwach gelbliches Öl ausgeschieden hatte, unter Zusatz von Sodalösung mit Wasser am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, dann wurde Tetrachlorkohlenstoff mit Wasserdampf übergetrieben, die alkalische Lösung mit Phosphorsäure angesäuert und erschöpfend ausgeäthert. Das so erhaltene Säuregemisch wurde unter vermindertem Druck destilliert. Erst gingen 2,3 g Essigsäure über (auf 10 g Keton), dann folgten unter 8,5 mm Druck zwischen 150 und 153° 3,2 g eines Öles, worauf schliesslich bei 198—201° 4,8 g β-Methyl-adipinsäure überdestillierten, welche rasch fest wurde und nach dem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Benzol und Benzin den scharfen Schmelzpunkt 89° zeigte. Denselben besass eine Säure, welche durch Oxydation von Pulegon erhalten worden war. Der Schmelzpunkt des Gemisches zeigte keine Depression. Die Untersuchung der optischen Drehung ergab [α]_D = + 8,46° in guter Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen.

Aus der Fraktion von 150—180° gelang es mit Hilfe von Semicarbazid in kleinerer Menge (der Versuch wurde in einer Lösung

von Natriumcarbonat durchgeführt) das Semicarbazon einer Ketsäure zu isolieren: schöne, weisse Nadeln vom Smp. 148,5°.

1. 0,2979 g Subst. gaben 53,53 cm³ N₂ (90°, 737 mm)
2. 2,954 mg Subst. gaben 0,535 cm³ N₂ (16,5°, 744 mm)
3. 3,130 mg Subst. gaben 0,571 cm³ N₂ (17,5°, 742 mm)

C₈H₁₅O₃N₃ Ber. N 20,89%
Gef. „ 20,87; 20,93%

Analyse und Schmelzpunkt zeigen, dass das Semicarbazon der δ -Acetyl-n-valeriansäure vorlag, für welches *Ciamician* und *Silber*¹⁾ den Smp. 147° angeben.

Semicarbazon des Ketones II, Smp. 195,5°. Dieses Semicarbazon ist, wie schon erwähnt, in Alkohol leichter löslich als das weiter oben beschriebene vom Smp. 213° (bei 78° lösen sich ca. 50 g, bei 5° ca. 8 g in 1 Liter Alkohol).

0,1240 g Subst. gaben 22,92 cm³ N₂ (9°, 741 mm)
C₁₀H₁₇ON₃ Ber. N 21,53 Gef. N 21,60%

Dieses Semicarbazon lieferte, mit Bernsteinsäurelösung und Wasserdampf zersetzt, das Keton II vom Sdp. 87,5° unter 9 mm.

0,1643 g Subst. gaben 0,4717 g CO₂ und 0,1510 g H₂O
C₉H₁₄O Ber. C 78,21 H 10,21%
Gef. „ 78,30 „ 10,28%

Polarisation:

In Substanz, Rohr = 0,5 dm, t = 20°, d₄²⁰ = 0,9423

α +	35,90	41,71	46,14	55,53	65,69	74,29
$[\alpha]$ +	76,19	88,52	97,93	107,81	139,33	157,59

Refraktometrische Bestimmungen Keton II:

d₄²⁰ = 0,9423, t = 20°, Mol.-Gew. = 138,15
n _{α} = 1,48061, n_D = 1,48424, n _{β} = 1,49313

	M _{α}	M _D	M _{β}	M _{β} — M _{α}
Gef.	41,694	41,962	42,617	0,923
Ber.	40,885	41,105	41,623	0,738
E.M.	0,809	0,857	0,994	0,185
E.	0,5856	0,6203	0,7195	25,07%

Oxydation von Keton II.

Die Ozonisierung dieses Ketons wurde wie oben beschrieben durchgeführt. Aus 9 g wurden 2,1 g Essigsäure erhalten, dann unter 8 mm Druck eine Fraktion von 160—180°, 2,5 g einer gelblich-braunen, dicken Flüssigkeit; schliesslich von 195—205° ein dickes Öl, das zum Teil erstarrte. Die feste Säure wurde über einem Konus abgesogen, sie zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Benzin den Smp. 71°. Eine Analyse ergab Zahlen, welche

¹⁾ B. 46, 3079 (1913); *Blaise* und *Koehler*, Bl. [4], 7, 222 (1910).

auf eine Methyl-adipinsäure stimmten. Aus dem öligen Filtrat wurde ohne Erfolg versucht, ein Semicarbazon zu isolieren.

0,1306 g Subst. gaben 0,2526 g CO₂ und 0,0880 g H₂O
 $C_7H_{12}O_4$ Ber. C 52,48 H 7,55%
 Gef. „ 52,74 „ 7,54%

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Die Oxydation wurde unter Eiskühlung durchgeführt unter Zugabe von etwas Natriumcarbonat. Die Kaliumpermanganatlösung liess man unter starkem Rühren langsam zutropfen, schliesslich wurde auf dem Wasserbad unter Zusatz von etwas Alkohol erwärmt, vom Braunstein abgesogen und dieser mehrmals mit heissem Wasser durchgewaschen. Nach dem Ansäuern des etwas eingedampften Filtrates mit Phosphorsäure wurde ausgeäthert. Die Destillation ergab zunächst Essigsäure, dann unter 8 mm Druck eine Fraktion von 155—180°, von der ein Teil fest wurde. Hierauf folgte eine dickflüssige Fraktion von 190—205°. Von dem fest gewordenen Teil wurde abgesogen. In den Filtraten konnte keine Ketosäure gefunden werden, dafür aber zeigte es sich, dass wenn man die flüssigen Anteile immer auf's neue destillierte, diese stets wieder neue feste Substanz abschieden, bis schliesslich fast alles als feste Säure vorlag. Nun wurde fraktioniert umkrystallisiert aus Mischungen von viel Benzin und wenig Benzol. Die Schmelzpunkte lagen immer zwischen 62 und 84°, also zwischen den Schmelzpunkten der α - und β -Methyl-adipinsäure. Von einer solchen Substanz wurde eine Analyse durchgeführt, die gut auf eine Methyl-adipinsäure stimmte.

0,1288 g Subst. gaben 0,2488 g CO₂ und 0,0848 g H₂O
 $C_7H_{12}O_4$ Ber. C 52,48 H 7,55%
 Gef. „ 52,62 „ 7,37%

Es gelang schliesslich, die ganze Säuremenge in 2 Fraktionen zu zerlegen, die eine hatte den ziemlich konstanten Smp. 71—74°, die andere zeigte den unkonstanten Smp. 58—61° (für β -Methyl-adipinsäure sind in der Literatur verschiedene Schmelzpunkte angegeben, wir halten den von 84,5° für den richtigen¹⁾; für α -Methyl-adipinsäure findet man Smp. 57,5—61,5°, 63°, 64° (*Beilstein*, Bd. II, S. 674)). Eine weitere Trennung war auf diese Weise unmöglich, deswegen wurde versucht, nach dem Vorschlag von *Markownikow* die Anilide der Säuren darzustellen.

Anilide: Die Substanz wurde in einem kleinen Kölbchen mit der 3- bis 4-fachen Menge von reinem Thionylchlorid übergossen und über Nacht stehen gelassen; dann wurde das Thionylchlorid durch Evakuieren bei einer Badtemperatur von 40° entfernt. Das zurückbleibende Säurechlorid wurde in ziemlich viel Äther aufgenommen und unter Eiskühlung vorsichtig mit 4 Mol Anilin zusammengebracht. Schliesslich wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, dann mit Wasser vermisch, der Äther durch schwaches Erwärmen verdunstet, mit einigen Tropfen Salzsäure schwach sauer gemacht, abgesogen und ausgewaschen. Das höher schmelzende Säuregemisch gab ein

¹⁾ Bei langsamem Erhitzen, doch fanden wir häufig auch 89°.

in zierlichen weissen Blättchen krystallisierendes Anilid vom Smp. 193°¹⁾. Der Schmelzpunkt einer Mischung mit einem Vergleichspräparat aus reiner aktiver β -Methyl-adipinsäure erlitt keine Depression. Beim weitem Umkrystallisieren des leichter löslichen, niedriger schmelzenden Anilides der Säure vom Smp. 58—61° konnte schliesslich ein Körper vom Smp. 173—174° (aus der fünften Fraktion) gewonnen werden, nach Markownikow liegt der Schmelzpunkt des Anilides der α -Methyl-adipinsäure bei 173—174°.

3,770 mg Subst. gaben 0,301 cm³ N₂ (17°, 737 mm)
 C₁₉H₂₂O₂N₂ Ber. N 9,03 Gef. N 9,04%²⁾

Hydrierung.

5 g des Ketones II in 50 g Alkohol gelöst und mit 5 g Nickelkatalysator beschickt, nahmen die für eine Doppelbindung berechnete Menge von 0,82 Liter Wasserstoff in 35 Minuten auf. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator, Abpressen und Auswaschen wurde der Alkohol an der Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde direkt das Semicarbazon angesetzt, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 166° zeigte.

4,180 mg Subst. gaben 0,791 cm³ N₂ (17,5°, 742 mm)
 3,150 mg Subst. gaben 0,591 cm³ N₂ (18°, 744 mm)
 C₁₀H₁₀N₃O Ber. N 21,31 Gef. N 21,43; 21,25%

Der Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazon aus der Hydrierung des Ketons I ergab keine Depression.

3-Methyl-6-äthyl-cyclohexyl-methylketon. Formel VII.

Zu einer Lösung von Äthylmagnesiumbromid aus 43,5 g Äthylbromid und 4,8 g Magnesium liess man unter möglichster Vermeidung von Erwärmung langsam 27,6 g Keton I (Semicarbazon 213°) hinzutropfen. Nach dem Stehen über Nacht wurde mit Eis und Ammoniumchlorid zersetzt usw. Das Rohprodukt, 26 g, behandelte man mit Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat, das schmierig ausgefallene Semicarbazon wurde mit Wasserdampf behandelt, nachdem zuvor die freie Essigsäure mit Soda neutralisiert worden war. Das Semicarbazon sammelte sich in Kügelchen an der Oberfläche der Flüssigkeit im Destillierkolben an. Es wurde abfiltriert, getrocknet und aus kochendem Alkohol, in dem es schwer löslich ist, umkrystallisiert. Asbestartige, aus weissen Krystallblättchen zusammengesetzte Rosetten, vom Smp. 182—186°.

4,64 mg Subst. gaben 10,850 mg CO₂ und 4,155 mg H₂O
 0,1974 g Subst. gaben 32,45 cm³ N₂ (15°, 736 mm)
 C₁₂H₂₃ON₃ Ber. C 63,94 H 10,29 N 18,66%
 Gef. „ 63,78 „ 10,02 „ 18,87%

¹⁾ Wir haben von einem Anilid der ganz reinen β -Methyl-adipinsäure nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 193° erhalten, währenddem Markownikow 198—200° angibt. Er hat die Anilide nach einer ziemlich rohen Methode dargestellt, indem er die freien Säuren mit Anilin kochte.

²⁾ Analyse ausgeführt von Frl. Dr. Schärer.

Durch Behandeln mit Wasserdampf und Oxalsäure konnte das Semicarbazon leicht gespalten werden, das ganz reine Keton destillierte dann als farblose, leicht bewegliche, schwach angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit über, vom Sdp. $_{14\text{ mm}}$ 81° .

4,372 mg Subst. gaben 12,630 mg CO_2 und 4,715 mg H_2O

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ Ber. C 78,61 H 11,99%
Gef. „ 78,78 „ 12,07%

Polarisation: in Substanz, 0,5 dm-Rohr, $t = 20^{\circ}$, $d_4^{20} = 0,9330$.

Ä. E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
α	+ 36,34	41,86	46,77	56,07	66,27	75,31
$[\alpha]$	+ 77,90	80,73	100,3	120,2	142,0	161,4

3-Methyl-cyclohexen($\Delta^{1,6}$)yl-methyl-äthylcarbinol, Formel VIII.

Bei der Reinigung des rohen Semicarbazones vermittelt Wasser-dampfdestillation ging ein Öl über, das in Äther aufgenommen wurde. Es destillierte als farblose Flüssigkeit unter 11 mm Druck bei 95° . Der Körper, der hier nur in kleinerer Menge auftrat, war das Carbinol, der tertiäre Alkohol.

4,832 mg Subst. gaben 13,94 mg CO_2 und 5,122 mg H_2O

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ Ber. C 78,61 H 11,99%
Gef. „ 78,86 „ 11,86%

3-Methyl-cyclohexen($\Delta^{1,6}$)yl-buten. Formel IX.

Dieser Kohlenwasserstoff entstand in überwiegender Menge, wenn nach der Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade gekocht wurde. Das rohe Produkt wurde mit Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat versetzt, um das Keton zu entfernen, dann wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei der Kohlenwasserstoff überging. Zur vollkommenen Reinigung haben wir ihn mehrere Male über Natriummetall destilliert, er besass dann den scharfen Sdp. $_{11\text{ mm}}$ 76° . Farblose Flüssigkeit.

3,388 mg Subst. gaben 10,90 mg CO_2 und 3,688 mg H_2O

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}$ Ber. C 87,91 H 12,08%
Gef. „ 87,74 „ 12,18%

Polarisation: $d = 0,8647$

Ä. E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
$\frac{\alpha}{2} =$	21,80	25,28	27,89	33,50	3955	44,6 $^{\circ}$
$[\alpha] =$	50,42	58,47	64,51	77,48	9148	103,3 $^{\circ}$

$$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = 2,05 \quad \lambda_0^2 = 0,06116 \quad \lambda_{\alpha} = 641,9 \quad \text{P.R.D. } 158,7 \quad K = 18,57$$

*Synthese des 3-Methyl-hexahydro-acetophenons*¹⁾. Formel VI.

Unter guter Kühlung werden 22,5 g 1,3-Methyl-cyclohexanon, 27,3 g α -Chlorpropionsäure-äthylester (die Reaktion geht merkwürdigerweise nicht mit α -Brompropionsäure-ester) und 13,6 g trockenes Natriumäthylat (molek. Mengen) zusammengemischt und 48 Stunden lang stehen gelassen. Das abgeschiedene Öl wird mit verdünnter Essigsäure sauer gemacht und in Äther aufgenommen, mit Bicarbonat gewaschen und getrocknet. Der Glycidester destilliert unter 10 mm Druck bei 120° über, ölige, angenehm fruchtartig riechende, farblose Flüssigkeit, Ausbeute: 79% der Theorie.

Die Verseifung wurde unter verschiedenen Bedingungen mit Kalilauge von 3% durchgeführt, aber immer mit sehr schlechter Ausbeute. Es wurde mit Phosphorsäure angesäuert, ausgeäthert und destilliert, Sdp. _{23 mm} 67—69°. Die Ausbeuten an diesem Keton sind deshalb so schlecht, weil bei dieser Verseifung des Glycidesters überwiegend ein fester krystallisierender weisser Körper entsteht, den wir noch nicht näher untersuchten²⁾.

Das sorgfältig durch Destillation gereinigte Keton zeigt die Drehung $[\alpha]_D = -1,18^\circ$, das aus dem Semicarbazon regenerierte aber $[\alpha]_D = -0,20^\circ$. Das durch Hydrierung des Ketones I entstandene Produkt zeigt die Drehung $+1,83^\circ$.

Das in üblicher Weise dargestellte Semicarbazon besass den scharfen Smp. 166°, also den Schmelzpunkt des hydrierten 3-Methyl-cyclohexyliden-methylketones (3-Methyl-cyclohexyl-methylketones); ein Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazon des durch Hydrierung erhaltenen Ketones zeigte keine Depression.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

¹⁾ Diese Synthese wurde von Herrn Dr. *Buxtorf* für uns ausgeführt, dem wir auch hier für seine Mitarbeit danken.

²⁾ Vor kurzem haben *H. Scheibler* und *P. S. Tutunditsch* (B. **64**, 2916 (1932)) die Synthese von *Claisen-Darzens* näher studiert, es sei hier auf ihre Formulierung verwiesen. Vgl. auch: *Rulowski* und *Dajew*, B. **64**, 693 (1932); *Ruzicka* und *Koolhaas*, Helv. **15**, 944 (1932).

Vitamin C (Ascorbinsäure) als Aktivator katheptischer Enzyme I

von P. Karrer und F. Zehender.

(27. V. 33.)

Vitamin C ist befähigt, die intracellulär wirksamen Proteasen vom Typus des Kathepsins, welche durch Auswaschen mit Aceton und Alkohol von ihren natürlichen Aktivatoren befreit sind, zu aktivieren. Seine Wirksamkeit entspricht ungefähr derjenigen des Schwefelwasserstoffs und anderer Sulfhydrylverbindungen, die nach *H. Waldschmidt-Leitz*¹⁾ und *W. Grassmann*²⁾ als natürliche Aktivatoren der proteolytischen Enzyme in Betracht fallen. Da die Ascorbinsäure sowohl im tierischen wie im pflanzlichen Organismus in sehr erheblichen Mengen verbreitet auftritt, ist es möglich, dass sie als Aktivator beim Eiweissabbau eine Rolle spielt.

Ascorbinsäure stimmt mit Glutathion und Cystein darin überein, dass sie sehr starkes Reduktionsvermögen besitzt und durch milde Oxydationsmittel in ein reversibles Dehydrierungsprodukt verwandelt wird³⁾. Ob die Wirksamkeit dieser, im übrigen so wesensverschiedenen, Substanzen als Cofermente mit ihrer leichten Dehydrierbarkeit in ursächlichem Zusammenhang steht, soll durch Verbreiterung des Versuchsmaterials geprüft werden.

Wir sind z. Z. damit beschäftigt, die Beeinflussung anderer enzymatischer Vorgänge durch Vitamin C zu untersuchen. Für Papaïn scheint Ascorbinsäure kein Aktivator zu sein.

Experimentelles.

I.

Das Trocknen der Leber sowie die Herstellung des Glycerinauszuges wurden im wesentlichen nach den Angaben von *Waldschmidt-Leitz*⁴⁾ ausgeführt.

Z. B. wurden 200 g frische feinverhackte Schweineleber 5 mal mit 7-proz. Aceton, hierauf zweimal mit einer Mischung gleicher Teile Aceton und Äther und schliesslich zweimal mit Äther extrahiert, die Leber hierauf an der Luft getrocknet und durch ein feinmaschiges Sieb getrieben. Zwecks Herstellung des Glycerinauszuges behandelten wir 20 g des gesiebten trockenen Leberpulvers mit 300 cm³ verdünntem Glycerin der Dichte 1,23 während 4 Stunden bei 37°.

¹⁾ Naturw. **18**, 644 (1930); Z. physiol. Ch. **198**, 260 (1931); **214**, 75 (1932).

²⁾ Z. physiol. Ch. **194**, 121 (1930/31).

³⁾ P. Karrer, H. Salomon, *Schöpp, Morf*, Helv. **16**, 181 (1933); Bioch. Z. **258**, 4 (1933).

⁴⁾ Z. physiol. Ch. **125**, 150 (1923); **167**, 297 (1927).

Dieser Auszug wurde mit 2,2 cm³ 20-proz. Essigsäure angesäuert und durch ein Faltenfilter filtriert.

Zwecks Bestimmung der Proteasewirkung wurden folgende Ansätze gemacht: 10 cm³ Enzymlösung, 5 cm³ 8-proz. Gelatinelösung, 10 cm³ n. Acetatpuffer vom p_H 4,0, Gesamtvolumen 25 cm³. Aminostickstoff bestimmt nach *van Slyke*. Zu dieser Bestimmung wurden je 5 cm³ der Versuchslösung entnommen.

Die folgenden Zahlen bedeuten cm³ Stickstoff bei 20° und 728 mm.

	Anfangs- bestimmung	nach 24 Stdn.	Zuwachs	nach 24 Stdn.	Zuwachs	
Nicht aktiviert	1,40	2,07 2,11	2,09	0,69	2,82	1,42
½ Stunde H ₂ S eingeleitet	1,44	2,74 2,70	2,72	1,28	3,9	2,5
1 Stunde bei 30° mit 2,5 mg Vitamin C aktiviert	1,40	2,62 2,64	2,63	1,23	3,6	2,2

Versuch mit einer anderen Enzymlösung
(t = 20°; p = 723 mm)

	Anfangs- bestimmung	nach 24 Stunden	Zuwachs
Nicht aktiviert	1,30	1,72 } 1,82 } 1,77	0,47
½ Stunde H ₂ S eingeleitet	1,47	2,66 } 2,80 } 2,73	1,26
1 Stunde bei 30° mit 2,5 mg Vitamin C aktiviert	1,35	2,55 } 2,45 } 2,50	1,15

II.

Darstellung der Enzymlösung:

Die frische Schweineleber wurde nacheinander mit folgenden Lösungsmitteln geschüttelt und filtriert: 9 mal mit 70-proz. Aceton, 2 mal mit Aceton-Äther (1:1), 2 mal mit Äther.

20 g feingesiebte Trockensubstanz wurden mit 400 cm³ 85-proz. Glycerin (d = 1,23) und 3 cm³ 20-proz. Essigsäure 4 Stunden bei 37° extrahiert, die Lösung filtriert.

Die Versuchslösungen enthielten: 20 cm³ Enzymlösung, 10 cm³ 8-proz. Gelatinelösung, 20 cm³ 0,1-n. Acetatpuffer (p_H = 4,0), Versuchstemperatur 30°. NH₂-Zuwachs bestimmt nach *van Slyke*;

für eine Bestimmung 5 cm³ der Lösung verwendet. Die Zahlen bedeuten cm³ N₂ (20°, 721 mm).

	Anfangs- bestimmung	nach 42 Stunden	Zuwachs
Nicht aktiviert	1,50	1,55 } 1,57 } 1,56	0,06
H ₂ S	1,46	2,74 } 2,78 } 2,76	1,30
5 mg Vitamin C.	1,36	2,15 } 2,15 } 2,15	0,79
5 mg Vitamin C.	1,40	2,10 } 2,08 } 2,09	0,69

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Die herzaktiven Substanzen der Meerzwiebel¹⁾. Scillaren A

(1. Mitteilung über Herzglycoside)

von A. Stoll, E. Suter, W. Kreis, B. B. Bussemaker und A. Hofmann²⁾.

(27. V. 33.)

1. Geschichtliche Einleitung.

Es ist eine der gemeinsamen Aufgaben der Pharmakologie und der Biochemie, aus natürlichen Drogen die aktiven, pharmazeutisch verwendbaren Substanzen in reiner Form zu isolieren. Arbeiten in dieser Richtung erweitern einerseits die Kenntnis der Naturstoffe und geben Einblick in das Schaffen und die Bauweise der Natur; andererseits ermöglichen sie Vereinfachung durch Erhöhung der Zuverlässigkeit und Erweiterung der therapeutischen Verwendung, da der Gehalt an wirksamer Substanz und deren Beständigkeit, sowie die Verträglichkeit bei natürlichen Drogen oft unsicher sind.

Ein altes Problem stellte in dieser Arbeitsrichtung die Meerzwiebel, *Bulbus Scillae*, die Reservezwiebel der an den Küsten des

¹⁾ Vorläufige Mitteilungen: A. Stoll, E. Suter und W. Kreis, Verh. Schweiz. Naturforsch. Ges. **1927**, II, 132; A. Stoll, ebenda, 271; A. Stoll, Schweiz. Med. Woch.schr. **57**, 1169 (1927); A. Stoll und W. Kreis, Verh. d. Schweiz. Naturforsch. Ges. **1932**, 331 und 435, sowie A. Stoll, „Ein Gang durch biochemische Forschungsarbeiten“, Berlin 1933.

²⁾ Meine Mitarbeiter, Dr. E. Suter, Dr. W. Kreis, B. B. Bussemaker und Dr. A. Hofmann sind in der Reihenfolge, in der sie sich zeitlich mit dem Gebiet beschäftigt haben, aufgezählt. Der überwiegende Anteil der experimentellen Bearbeitung, insbesondere die Reindarstellung und Untersuchung von Scillaren A wurde von Herrn Dr. Kreis ausgeführt. — A. Stoll.

für eine Bestimmung 5 cm³ der Lösung verwendet. Die Zahlen bedeuten cm³ N₂ (20°, 721 mm).

	Anfangs- bestimmung	nach 42 Stunden	Zuwachs
Nicht aktiviert	1,50	1,55 } 1,57 } 1,56	0,06
H ₂ S	1,46	2,74 } 2,78 } 2,76	1,30
5 mg Vitamin C.	1,36	2,15 } 2,15 } 2,15	0,79
5 mg Vitamin C.	1,40	2,10 } 2,08 } 2,09	0,69

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Die herzaktiven Substanzen der Meerzwiebel¹⁾. Scillaren A

(1. Mitteilung über Herzglycoside)

von A. Stoll, E. Suter, W. Kreis, B. B. Bussemaker und A. Hofmann²⁾.

(27. V. 33.)

1. Geschichtliche Einleitung.

Es ist eine der gemeinsamen Aufgaben der Pharmakologie und der Biochemie, aus natürlichen Drogen die aktiven, pharmazeutisch verwendbaren Substanzen in reiner Form zu isolieren. Arbeiten in dieser Richtung erweitern einerseits die Kenntnis der Naturstoffe und geben Einblick in das Schaffen und die Bauweise der Natur; andererseits ermöglichen sie Vereinfachung durch Erhöhung der Zuverlässigkeit und Erweiterung der therapeutischen Verwendung, da der Gehalt an wirksamer Substanz und deren Beständigkeit, sowie die Verträglichkeit bei natürlichen Drogen oft unsicher sind.

Ein altes Problem stellte in dieser Arbeitsrichtung die Meerzwiebel, *Bulbus Scillae*, die Reservezwiebel der an den Küsten des

¹⁾ Vorläufige Mitteilungen: A. Stoll, E. Suter und W. Kreis, Verh. Schweiz. Naturforsch. Ges. **1927**, II, 132; A. Stoll, ebenda, 271; A. Stoll, Schweiz. Med. Woch.schr. **57**, 1169 (1927); A. Stoll und W. Kreis, Verh. d. Schweiz. Naturforsch. Ges. **1932**, 331 und 435, sowie A. Stoll, „Ein Gang durch biochemische Forschungsarbeiten“, Berlin 1933.

²⁾ Meine Mitarbeiter, Dr. E. Suter, Dr. W. Kreis, B. B. Bussemaker und Dr. A. Hofmann sind in der Reihenfolge, in der sie sich zeitlich mit dem Gebiet beschäftigt haben, aufgezählt. Der überwiegende Anteil der experimentellen Bearbeitung, insbesondere die Reindarstellung und Untersuchung von Scillaren A wurde von Herrn Dr. Kreis ausgeführt. — A. Stoll.

Mittelmeeres wachsenden Liliacee *Urginea maritima* Baker oder *Scilla maritima* L. Die Inkonstanz ihrer galenischen Darreichungsformen ist in neuerer Zeit durch pharmakologische Arbeiten von J. Markwalder¹⁾ bewiesen worden, der zeigen konnte, dass die Extrakte des Handels häufig weniger wirksam sind als die rohen Zwiebeln und dass Schwankungen von mehreren hundert Prozent auftreten. C. Focke²⁾ wies dann ferner nach, dass auch frische Meerzwiebeln verschiedener Provenienzen beträchtliche Unterschiede in der Wirkung zeigen.

Die historische Bedeutung der *Scilla* für die Medizin ist in eingehenden Arbeiten von G. Sharp³⁾, von H. Scheer und E. Sigerist⁴⁾ sowie von E. Hirschfeld⁵⁾ gewürdigt worden. Besonders die letztere Arbeit behandelt die medizinisch-historische Seite eingehend und kritisch. Wir verweisen auf diese schöne Studie und beschränken uns auf die Erwähnung einzelner Punkte, soweit diese chemisch-pharmazeutisch von Interesse sind.

Die Meerzwiebel war schon den alten Ägyptern, Griechen und Römern als Heilmittel für vielerlei Krankheiten bekannt und wurde auch kultisch verehrt als allgemeines Abwehrmittel von Unheil. Die Rolle, die sie im Leben der antiken Völker spielte, ist im Schrifttum jener Zeit vielfach erwähnt und beschrieben. Die frühzeitige Benützung der *Scilla* gegen mancherlei Leiden, vor allem als Diureticum und Tonicum, ist von der modernen medizinischen Forschung als berechtigt erkannt worden und die Abwehr von Tieren, namentlich die Bekämpfung der Rattenplage, findet in der hohen Toxicität der Droge ihre Grundlage. Gleich anderem antiken Kulturgut wurde die Kenntnis der Meerzwiebel durch die arabischen Gelehrten den europäischen Forschern des Mittelalters übertragen. Jedoch trat die therapeutische Anwendung allmählich gegenüber dem Gebrauch als Mittel gegen Mäuse und anderes Ungeziefer zurück.

Die hohe Toxicität der Meerzwiebel war zweifellos schon den Völkern des Altertums bekannt und von ihnen gefürchtet. Wurde sie in grösseren Mengen, z. B. als Genussmittel, verwendet, so hat man sie, wie *Dioskurides*⁶⁾ berichtet, in Lehm oder Weizenteig gehüllt, gebacken oder geröstet oder mit Wasser gekocht und dieses weggegossen und mit Wasser neu angesetzt, bis es nicht mehr bitter oder scharf wurde, oder man hat die Zwiebel mit Essig gekocht. Damit wurde sie tatsächlich entgiftet; denn wir wissen heute, dass durch Hitze und durch Säure die empfindlichen herzaktiven Stoffe entweder zerstört oder durch Wasser extrahiert werden. Die seit dem Altertum und bis in die neueste Zeit verwendete Form des Oxymel Scillae ist, wie J. Markwalder (loc. cit.) zeigte, fast unwirksam. Rein empirisch sind also die bis vor kurzem unbekannten herzaktiven Stoffe zerstört worden. So mögen einerseits die Gefährlichkeit der natürlichen Droge mit ihren schon an sich starken Schwankungen in der Wirksamkeit und andererseits die oft unwirksamen galenischen Zubereitungen (z. B. *Tinctura scillae kalina*) einer allgemeinen Verwendung der Meerzwiebel in der Medizin im Wege gestanden haben.

Ganz vergessen blieb die Heilkraft der *Scilla* dennoch nicht, und als *van Swieten*⁷⁾ im 18. Jahrhundert die Droge als Heilmittel

¹⁾ J. Markwalder, Schweiz. Med. Woch.schr. 1922, 560, und Klin. Woch.schr. I, 212.

²⁾ C. Focke, Arch. Pharm. u. Ber. Deutsch. Pharm. Ges. 1927, 91.

³⁾ G. Sharp, Pharmac. J. and Pharmacist, 84, 136 und 170 (1910).

⁴⁾ H. Scheer und E. Sigerist, Schweiz. Med. Woch.schr. 57, 1168 (1927).

⁵⁾ E. Hirschfeld, Kyklos Jahrb. d. Inst. f. Gesch. d. Med. II, 163 (1929).

⁶⁾ E. Hirschfeld, S. 166.

⁷⁾ G. L. B. van Swieten, Commentaria in Hermanni Boerhaave Aphorismos de cognoscendis et curandis morbis. 4. Bd. (1764).

gegen die Wassersucht neuerdings allgemein bekannt machte, bestanden vielfache, ähnliche Erfahrungen von Zeitgenossen. Die Bedeutung von *van Swieten's* Meerzwiebeltherapie in pharmazeutischer Hinsicht bestand indessen darin, dass er nicht wie die Ärzte der Antike die starke Wirkung der Meerzwiebel fürchtete und diese durch schädigende Zubereitungen abzuschwächen suchte, sondern dass er frische Meerzwiebel mit der vollen Wirkung verwendete und dafür mit der Dosierung herunterging, was ohne Zweifel als grosser Fortschritt gegenüber der damaligen alten Meerzwiebeltherapie zu bezeichnen ist. Damit in Übereinstimmung steht die Tatsache, dass wir bei der Reindarstellung der herzaktiven Substanzen erst Erfolg hatten, als wir von frischer Meerzwiebel ausgingen. *Van Swieten's* Verordnungsweise blieb später vielfach unbeachtet und als *Withering* zu gleicher Zeit (1780) den in der Wirkung viel zuverlässigeren Fingerhut in die Herztherapie erfolgreich einführte, da trat die Meerzwiebel stark in den Hintergrund, obschon *F. Home*¹⁾ gegen Ende des 18. Jahrhunderts die Wirkung der Scilla auf das Herz entdeckt, wenn auch falsch gedeutet hatte. Es dauerte mehr als 100 Jahre, bis ihre therapeutische Herzwirkung allgemein anerkannt wurde, als 1918 *F. Mendel*²⁾ sich für ihre Verwendung bei Herzkranken einsetzte.

F. Mendel verschrieb das Meerzwiebelpulver des Handels, was gegenüber *van Swieten*, der die frische Zwiebel verwendet hatte, zweifellos ein Rückschritt war. Das Meerzwiebelpulver des Handels enthält die aktiven Substanzen zum grössten Teil in zersetzter Form und in äusserst schwankenden Mengen und ist daher nicht nur für die Therapie, sondern auch für die Reindarstellung der aktiven Substanzen ungeeignet. Sowohl unzureichenden Methoden, als auch der Wahl von ungeeignetem, d. h. schon zersetztem Ausgangsmaterial ist es zuzuschreiben, wenn die zahlreichen Forscher, die sich über mehr als 100 Jahre mit der Isolierung der wirksamen Stoffe der Meerzwiebel beschäftigten, erfolglos waren und doch harrete dieses Problem immer dringender der Lösung.

Die ersten Versuche einer chemischen Bearbeitung sind schon im 18. Jahrhundert gemacht worden. Die Veröffentlichungen von *Meder*³⁾, *Boerhaave*⁴⁾, *Cartheuser*⁵⁾, *Trommsdorff*⁶⁾ und *Athanasius*⁷⁾ haben in Anbetracht des damaligen Standes der Chemie nur histo-

¹⁾ *F. Home*, Chemical experiments, histories and dissections, Edinburgh 1780, S. 357ff.

²⁾ *F. Mendel*, Ther. d. Gegenw. 1918, S. 16 u. Forts.

³⁾ *Meder*, Examen chemicum radices Scillae marinae (1739), Praes. *I. H. Schultze*.

⁴⁾ *Boerhaave*, Elementa Chemiae et Historia plantarum, Rom 1727, p. 615.

⁵⁾ *Cartheuser*, Rudimenta materiae medicae rationalis, Frankfurt 1741, p. 224.

⁶⁾ *Trommsdorff*, Journal der Pharmacie 1, 205 (1794).

⁷⁾ *Athanasius*, *Trommsdorff's* Journal d. Pharmaz. 3, 156.

rische Bedeutung. Im Laufe der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts folgen zahlreiche weitere Arbeiten von *Buchner*¹⁾, *Landerer*²⁾, *Righini*³⁾, *Vogel*⁴⁾, *Tilloy*⁵⁾, *Marais*⁶⁾, *Wittstein*⁷⁾, *Lebourdais*⁸⁾, *Bley*⁹⁾, *Mandet*¹⁰⁾ und anderen. Allen diesen Forschern fehlte die Möglichkeit, ihre Substanzen, die teils krystallinisch, teils amorph waren und die zum Teil als Bitterstoffe beschrieben und mit Namen wie Scillitin, Scillitit, Scillin und Skulein belegt wurden, hinreichend zu charakterisieren, richtig zu analysieren und auch physiologisch zu prüfen, und es ist daher schwer, sich heute eine Vorstellung zu machen, welche Stoffe damals vorlagen.

1864 konnte dann *Schroff*¹¹⁾ die längst bekannte diuretische Wirkung der Meerzwiebel experimentell feststellen, und 1866 gelang *Fagge* und *Stevenson*¹²⁾ am Frosch der Nachweis der Herzwirkung, die *Home*¹³⁾ schon vor 1780 bei der Scillamedikation am Menschen beobachtet hatte. Diese Ergebnisse wurden 1876 von *Husemann*¹⁴⁾ und *König*¹⁵⁾ bestätigt, und das Tier diente in der Folgezeit auch anderen Forschern als massgebendes Testobjekt bei den Versuchen zur Isolierung der wirksamen Substanz, wodurch ein kritischer Vergleich der Präparate möglich wurde.

*C. Möller*¹⁶⁾ machte 1878 Angaben über die physiologische Wirksamkeit der von *Merck*¹⁷⁾ dargestellten und in den Handel gebrachten Scillapräparate, Scillipikrin, Scillitoxin und Scillin, die in *Merck's* Jahresbericht 1911 näher beschrieben sind. Die charakteristische Wirkung auf das Herz kam dem gelben bis rötlich gelben, amorphen und hygroskopischen Scillipikrin und dem braunen, harzartigen Scillitoxin zu, während bei dem krystallisierenden Scillin toxische, Nausea hervorrufende Eigenschaften festgestellt wurden. *Merck* bezeichnete seine Präparate, deren Darstellungsweise nicht ver-

¹⁾ *Buchner*, *Döbereiner's* Jahrbuch **1811**, 1.

²⁾ *Landerer*, Repertorium d. Pharmazie [1] **47**, 442.

³⁾ *Righini*, Repertorium d. Pharmazie [2] **13**, 87.

⁴⁾ *Vogel*, Ann. chim. **1812**, 147.

⁵⁾ *Tilloy*, Journ. d. Pharmac. et des Sciences accessoires [2] **12**, 635 (1826) und **23**, 406 (1853).

⁶⁾ *Marais*, Annuaire de Thérapeutique **1857**, 94, Thèse de Paris 1856, J. Pharmacie, **31**, 123 (1857).

⁷⁾ *Wittstein*, *Buchner's* Repertorium f. praktische Pharmazie, **1850**, 189; C. **1850**, I, 319.

⁸⁾ *Lebourdais*, Ann. chim. **1848**, 62.

⁹⁾ *L. Bley*, Arch. Pharm. [2] **61**, 141 (1850).

¹⁰⁾ *F. Mandet*, C. r. **1860**, 87.

¹¹⁾ *Schroff*, Woch.-blt. d. Ztschr. d. KK. Ges. d. Ärzte in Wien **1864**, 381ff.

¹²⁾ *Fagge* und *Stevenson*, Pharmac. J. [2] **7**, 421 (1866).

¹³⁾ *F. Home*, Clinical Experiments, Histories and Dissections, Edinburgh, **1780**, 357.

¹⁴⁾ *T. Husemann*, Arch. exptl. Path. **5**, 254 (1876).

¹⁵⁾ *A. König*, Diss. Göttingen, 1875.

¹⁶⁾ *C. Möller*, Diss. Göttingen, 1878.

¹⁷⁾ *E. Merck*, Pharm. Ztg. **24**, 286 (1879).

öffentlich wurde, selbst als gereinigte Extrakte, nicht als Reinstoffen und teilte daher auch keine Analysen mit.

Durch Extraktion der Meerzwiebel mit Wasser, Reinigung des Extraktes mit Bleiessig, Ausfällen des wirksamen Stoffes mit Gerbsäure und Reinigung durch Adsorption an Tierkohle gelangte *E. von Jarmersted*¹⁾ zu einem Präparat, das er als farblose oder leicht gelbliche pulverisierbare Substanz beschreibt. Das Produkt erhielt den Namen Scillain und wurde als stickstoffreies Glucosid bezeichnet, das bei der physiologischen Prüfung digitalisartige Wirkung zeigte. Ein ähnliches Präparat gewann *Kurtz*²⁾ durch Extraktion der Meerzwiebeln mit Alkohol, wobei im übrigen das Reinigungsverfahren *Jarmersted's* befolgt wurde. *Kurtz* teilt zwar Analysen mit, doch zeigt seine Beschreibung, dass keine einheitliche Verbindung vorlag. Drei krystallisierte und wirksame Scillasubstanzen: Scillipikrin, Scillenin und Scillamarin beschreibt 1894 *Waliszewski*³⁾, doch fehlen bei diesem Autor die zur Beurteilung notwendigen Angaben über die Gewinnung, Analyse und physiologische Wirkung.

Einen wesentlichen Fortschritt erreichte *A. I. Ewins*⁴⁾ 1911, ausgehend von einer konzentrierten Tinctura Scillae der britischen Pharmakopoe. Durch Extraktion derselben mit Chloroform und Alkohol, und Umfällen des eingedampften Extraktes aus Alkohol und Äther wurden zwei Fraktionen erhalten. Die eine, die leicht löslich in Wasser und in Alkohol war, besaß bereits einen Wirkungswert von etwa 600 Froschdosen, also ungefähr die Hälfte der Wirksamkeit des hier später beschriebenen Scillarens. Durch Umlösen aus kaltem Wasser stieg der Wirkungswert bis auf 830 Froschdosen, jedoch misslangen weitere Reinigungs- und Krystallisationsoperationen. Das Endprodukt war immer noch tiefgelb gefärbt und nicht krystallisierbar. Aus den Eigenschaften, besonders der Wasserlöslichkeit dieses Präparates von *Ewins* darf geschlossen werden, dass es sich dabei um noch unreines oder teilweise zersetztes Scillaren B handelte. Die zweite Fraktion in der Arbeit von *Ewins* war ein ätherlösliches Harz und wurde von *Ewins* als eine reinere Form des *Merk'schen* Scillitoxins betrachtet.

Die Untersuchung der chemischen Bestandteile von Bulbus Scillae durch *E. Buschmann*⁵⁾ bietet in Bezug auf die herzkraftigen Stoffe nichts Neues, da nur geringe Mengen einer gelblichen krystallinen Substanz erhalten wurden, die nach *Buschmann* dem Scillipikrin oder Scillitoxin entsprechen sollen. *Kopaczewski*⁶⁾ teilte 1914

¹⁾ *E. von Jarmersted*, Arch. exptl. Path. 11, 22 (1879).

²⁾ *F. Kurtz*, Diss. Erlangen 1894.

³⁾ *S. Waliszewski*, L'Union Pharm., 34, 251 (1894).

⁴⁾ *A. I. Ewins*, J. Pharmacol. 3, 155 (1912).

⁵⁾ *E. Buschmann*, Arch. Pharm. 257, 79 (1919).

⁶⁾ *W. Kopaczewski*, C. r. 158, 1520 (1914).

Analysen seines Scillitins mit, einer gelben, bittern und nicht kristallisierbaren Substanz vom Smp. 152°, und leitete daraus eine Zusammensetzung $C_{17}H_{25}O_6$ ab. Das Scillitin wurde von *Kopaczewski*¹⁾ an verschiedenen Tieren physiologisch geprüft und besonders für Ratten toxisch befunden. Die letale Dosis an der Katze, die mit den Werten von *Rothlin*²⁾ vergleichbar ist, zeigt etwa eine Katzeinheit pro mg, was ungefähr einem Fünftel der Wirksamkeit des Scillarens entspricht. Bei dem pharmakologisch ebenfalls geprüften Scillidiuretin *Kopaczewski*'s¹⁾, das besonders bei Kaninchen die

Tabelle I³⁾.

Präparate	Froschdosen pro 1 mg	Katzeinheit in mg pro 1 kg Katze	Wirksamkeit bezogen auf Scillaren „Sandoz“	Literatur
Scillipikrin . . . <i>Merck</i>	3		0,25%	4)
Scillitoxin . . . <i>Merck</i>	260		22%	4)
Scillin <i>Merck</i>	sehr geringe Wirksamkeit			4)
Scillain <i>Jarmersted</i>	200 (Rana temp.) 40 (Rana escu.)	2,0	17% 3,3%	5)
Wasserlösl. Präp. <i>Ewins</i>	830		69%	6)
Ätherlösl. Präp. . <i>Ewins</i>	260		22%	6)
Scillitin <i>Kopaczewsky</i>		ca. 1	ca. 20%	7)
Scillaren ⁸⁾ . . . „Sandoz“	1200	0,181	100%	9)
Scillaren A ¹⁰⁾ .	1000	0,226		9)
Scillaren B ¹⁰⁾ .	1600	0,144		9)

1) *W. Kopaczewski*, Bioch. Z. **66**, 501 (1914).

2) *E. Rothlin*, Schweiz. Med. Woch.-schr. **57**, 1171 (1927).

3) Die in der Tabelle angeführten Werte der älteren Literatur in Froschdosen und Katzeinheiten sind nur unter Vorbehalt mit den neuen Bestimmungen vergleichbar, da die standardisierten Methoden erst später geschaffen worden sind.

4) *C. Möller*, Diss. Göttingen 1878.

5) *E. von Jarmersted*, Arch. exptl. Path. **11**, 22, (1879).

6) *A. I. Ewins*, J. Pharmacol. **3**, 155 (1912).

7) *W. Kopaczewsky*, Bioch. Z. **66**, 501 (1914).

8) Scillaren „Sandoz“ besteht aus $\frac{2}{3}$ Scillaren A und $\frac{1}{3}$ Scillaren B.

9) *E. Rothlin*, Schweiz. Med. Woch.-schr. **57**, 1171 (1927).

10) Nach einer unveröffentlichten Privatmitteilung von *E. Rothlin* wurden bei neuen Bestimmungen 1200 F. D. und eine Katzeinheit von 0,145 mg für Scillaren A und bis 2000 F. D. und eine Katzeinheit von 0,100 mg für besonders aktive Fraktionen von Scillaren B gefunden.

Harnmenge beträchtlich erhöhen soll, fehlen chemische Angaben. 1926 betrachtete *Kopaczewski* gemeinsam mit *Henrijean*¹⁾, doch wohl zu Unrecht, eine Verbindung $C_{11}H_{22}O_4$ als das herzaktive Prinzip der Meerzwiebel.

Von keinem unter allen diesen Scillapräparaten kann gesagt werden, dass es eine einheitliche oder gar reine, krystallisierte chemische Verbindung sei, sondern die angegebenen chemischen Eigenschaften zeigen im Gegenteil, dass die Präparate eher als angereicherte Extrakte mit Zersetzungsprodukten betrachtet werden müssen. Die nebenstehende tabellarische Zusammenstellung der physiologischen Wirkungswerte in Froschdosen und Katzeinheiten zeigt den ungefähren, auf Scillaren bezogenen Prozentsatz an aktiver Substanz, den die älteren Präparate besaßen.

Der Pharmakologe *W. Straub*²⁾ gelangte auf verhältnismässig einfache Weise durch die Wahl geeigneter Extraktionsmittel zu Meerzwiebelpräparaten, die in ihrer Wirksamkeit nahe an das beste Präparat von *Ewins* heranreichten.

Auf Veranlassung von *W. Straub* übernahm das wissenschaftliche Laboratorium der *Chemischen Fabrik vorm. Sandoz* die chemische Bearbeitung der Meerzwiebel, wobei allerdings der von *Straub* eingeschlagene Weg, sowohl im Hinblick auf das Ausgangsmaterial, wie die Extraktionsmethode bald verlassen werden mussten. Trotz ihrer relativ hohen Wirksamkeit enthielten die *Straub*'schen Präparate Zersetzungsprodukte und waren unkrystallisierbar.

2. Extraktion und Reindarstellung von Scillaren.

Die wichtigsten Ergebnisse unserer Versuche, die zu reinen, krystallisierten und auch einheitlichen Scillapräparaten führten, haben wir in vorläufigen Mitteilungen³⁾ bereits bekannt gegeben und teilen nun im folgenden zusammenfassend das experimentelle Belegmaterial ausführlich mit. Dadurch, dass wir erst heute, nach mehr als 10 Jahren seit Beginn unserer Untersuchungen mit der Publikation der Resultate anfangen, sind wir in der Lage, aus der Fülle der vorliegenden Beobachtungen das Wesentliche und das Positive auszuwählen. Um ein Bild der Entwicklung zu geben, teilen wir auch einzelne ursprünglich angewandte, aber später verlassene Verfahren mit, ohne jedoch alle Wege, die schliesslich zum Ziel führten, wiederzugeben; das geschieht im Interesse der Kürze und Übersichtlichkeit.

Die Verwandtschaft in der Wirkung von Fingerhut und Meerzwiebel auf das Herz liess vermuten, dass in letzterer Glycoside vorkommen, die den bereits bekannten Digitalisglycosiden ähnlich

¹⁾ *W. Kopaczewski* und *Henrijean*, C. r. **183**, 376 (1926).

²⁾ Unveröffentlichte Privatmitteilung.

³⁾ loc. cit.

sein mussten, obschon die charakteristischen schönen Farbreaktionen der Digitalisglycoside bei aus Meerzwiebel hergestellten Extrakten völlig negativ ausfielen. Wir wandten also zunächst die Methoden zur Isolierung von Herzglycosiden aus dem Fingerhut auf die Meerzwiebeldroge an und zwar, wie oben bereits bemerkt, auf solche des Handels. Unsere an und für sich richtige Arbeitshypothese versagte aber in doppelter Hinsicht; denn einmal enthielt die Handelsdroge die wirksame Substanz nur noch als kleinen Rest und in zersetzter Form, und ferner war die für die Reindarstellung von Digitalisglycosiden so wichtige Extraktion dieser Stoffe aus der von Gerbstoffen befreiten wässrigen Lösung mit Chloroform bei ähnlich zubereiteten und gereinigten Meerzwiebelextrakten zunächst erfolglos. Ausgangsmaterial und Reinigungsverfahren mussten geändert werden. Wir verschafften uns frische, d. h. noch lebende Meerzwiebeln, um diesen von Anfang an eine schonende Behandlung angedeihen zu lassen, und wir verwendeten zum Ausziehen der wirksamen Stoffe aus gerbstofffreier, wässriger Lösung andere Lösungsmittel, wie Essigester, und beschleunigten den Übergang der wirksamen Substanz aus der wässrigen Phase in diesen durch Zusatz von Salz zum Wasser und von Alkohol zum Essigester¹⁾.

Die ersten Extraktions- und Reinigungsversuche wurden zunächst mit der physiologischen Wertbestimmung durch *K. Spiro* am Frosch kontrolliert. Man muss sich vergegenwärtigen, dass die Toxicitätsbestimmung zu Beginn unserer Arbeit die einzig brauchbare, wenn auch verhältnismässig umständliche Methode war, mit der man die Extraktions- und die Reinigungsoperationen der ja noch gänzlich unbekannten herzaktiven Substanz verfolgen konnte. Ihre Glycosidnatur war zwar vermutet worden, aber keineswegs bewiesen, und chemische oder physikalische Merkmale mussten erst an relativ hochwertigen Präparaten gefunden werden. Es war daher eine bedeutende Förderung der Arbeit, als wir fanden, dass bei wirksamen Fraktionen die *Liebermann'sche* Cholesterinreaktion mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure stark positiv ausfiel und dass Intensität dieser Farbreaktion und Toxicität der Präparate parallel gingen. Eine einfache und schnelle qualitative, schätzungsweise auch mengenmässig verwertbare Reaktion im Reagensglas war damit gefunden. Die aktiven Extrakte zeigen nämlich bei dieser Reaktion eine charakteristische intensive Rotfärbung, die rasch über Blau nach Blaugrün übergeht. Später wurde dann gefunden, dass diese Farbenfolge für das reine Gesamtglycosidpräparat charakteristisch ist.

Physiologisch als glycosidreich erkannte Meerzwiebeln wurden in dünne Scheiben zerschnitten und diese bei niedriger Temperatur

¹⁾ Schweiz. Pat. 102 141 (1923); D. R. P. 446 782 (1927); U. S. A. P. 1 516 552 (1924).

in strömender Luft getrocknet und fein gemahlen. Ein Schnell-extrakt mit hochprozentigem Alkohol entfernt aus dem Pulver fast die ganze wirksame Substanz, die nach dem Eindampfen des Alkohols im Vakuum bei niedriger Temperatur als gelbliche bis rötliche glasige Masse hinterbleibt. Löst man diese in Wasser, beseitigt aus der wässerigen Lösung gerbstoffartige Substanzen, mit denen die Glycoside als sogenannte Tannoide verbunden sind, so erhält man eine zur Weiterverarbeitung geeignete wässerige Lösung. Nach Sättigen mit Kochsalzlösung werden die freien Glycoside mit Methylalkohol-haltigem Chloroform oder Essigester durch Ausschütteln extrahiert, aus dem organischen Lösungsmittel in frisches Wasser übergeführt, und es hinterbleibt nach dem Eindampfen bei niedriger Temperatur im Vakuum, Aufnehmen in etwas Methylalkohol und Abdampfen des Lösungsmittels eine leicht pulverisierbare, helle Substanz. Das weisse bis leicht gelbliche asche-freie Pulver besitzt bereits einen Wirkungswert von etwa 1200 Froschdosen (F. D. pro 1 mg). Es hatte in zahlreichen Darstellungen die gleiche Wirksamkeit und wurde als „*Scillaren Sandoz*“ vor etwa 12 Jahren in die Therapie eingeführt. Die Einzeldosis pro cm^3 Lösung, pro Tablette oder pro Ampulle (für die Injektion) beträgt je nach der Form 0,5—0,8 mg, was die starke Wirksamkeit des Präparates auch beim Menschen zeigt. Schon bei diesem Präparat wurde die hohe Empfindlichkeit gegen hydrolysierende Agentien beobachtet und ein zuckerfreies Spaltprodukt, nämlich das *Scilla-ridin A*, isoliert, von dem später die Rede sein soll.

Ein etwas abgeändertes Verfahren¹⁾ arbeitete rationeller. Durch dieses wurde die herzwirksame Substanz schon in Form ihres „Tannoids“ gereinigt, d. h. mit organischen Lösungsmitteln wie Essigester u. a. aus salzgesättigtem Wasser ausgeschüttelt und ein sehr hoch wirksames Präparat als sogenanntes „Reintannoid“ erhalten. Verwendete man zur Fällung der Gerbstoffe unlösliche Gerbstofffällungsmittel, so fiel die Nachbehandlung zur Entfernung von überschüssigen Bleisalzen weg und man erhielt sehr rasch eine blei- und gerbstofffreie Glycosid-lösung von hoher Reinheit. Aus ihr konnte durch Verdampfen des Lösungsmittels bei niedriger Temperatur im Vakuum ein ebenfalls sehr hellfarbiges und gleich hochwirksames Präparat erhalten werden.

Bei dem immerhin ziemlich lang dauernden Trocknen der fleischigen Meerzwiebelscheiben war eine Veränderung der empfindlichen herzwirksamen Substanzen noch möglich. Dem trug Dr. W. Kreis²⁾ Rechnung, wenn er in Fortentwicklung der schonenden

¹⁾ Schweiz. Pat. 105 412 (1924) u. a.

²⁾ Schweiz. Pat. 130 021 (1929); D. R. P. 511 794 (1930); U. S. A. Pat. 1 725 652 (1929).

Behandlung die Extraktion der Glycoside bei gleichzeitig weitgehender Abtrennung von Begleitstoffen gewissermassen auf die lebensfrische Meerzwiebelzellschubstanz übertrug¹⁾. Die Trocknung der Meerzwiebelscheiben fiel dadurch in Wegfall, der Zellsaft der Zwiebel wurde als wässrige Rohglycosidlösung aufgefasset. Durch Salzzusatz zu gemahlener frischer Meerzwiebelschubstanz erreichte man eine Coagulation der schleimigen Bestandteile und damit eine Erleichterung der Zerkleinerungsoperation, ferner wie sich später zeigte, eine Ausfällung hydrolytisch wirksamer Enzyme, wodurch diese unwirksam wurden. Gleichzeitig wurden in Analogie zu den vorherigen Verfahren die Herzglycoside in Tannoidform ausgesalzen und ihre Überführbarkeit in das mit Wasser nicht mischbare organische Lösungsmittel erleichtert; der so gewonnene Essigesterauszug der sogenannten Reintannoide war fast frei von Ballaststoffen. Fettartige Bestandteile, Phytosterine etc. konnten nach dem schonenden Eindampfen der Essigesterlösung im Vakuum durch Behandeln mit Äther, in dem die Tannoide unlöslich sind, beseitigt werden. Ein Salzzusatz zu frischer Meerzwiebel wie z. B. Ammoniumsulfat wirkt zugleich konservierend, so dass es nicht einmal nötig ist, die Zwiebel-Salzmasse sofort aufzuarbeiten. Man kann sie ohne Verlust abpressen, wobei nur sehr wenig der wirksamen Schubstanz in den Presssaft geht, trocknen und längere Zeit ohne Einbusse an Wirksamkeit aufbewahren. Getrocknete Meerzwiebelsalzmischung muss freilich vor der Extraktion mit Essigester wiederum angefeuchtet werden. Die Herstellung des Reinglycosidpräparates aus der Tannoidform bereitete keine Schwierigkeiten und geschieht in der oben angegebenen Weise.

Die Bezeichnung „Reinglycosid“ bedeutet, dass unsere so gewonnenen Meerzwiebelpräparate frei von Ballaststoffen sind und eine Wirksamkeit von etwa 1200 Froschdosen (F. D.) pro 1 mg besitzen. Sie stellen indessen ein Gemisch dar und es gelingt schon durch Auflösen des „Reinglycosids“ in wenig Methyl- oder Äthylalkohol und Zusatz von Wasser oder Äther einen grossen Teil des Präparates zur Krystallisation zu bringen. Durch wiederholtes

¹⁾ In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, dass auch das Verfahren zur Gewinnung empfindlicher Pflanzenalkaloide von A. Stoll (siehe z. B. D. R. P. 357 272 (1922), Naturwissenschaften 1923, S. 90; „Ein Gang durch biochemische Forschungsarbeiten“, Berlin 1933, S. 18 u. ff.) das Ausgangsmaterial, z. B. Mutterkorn, in lebendfrischem Zustand benützt. Der dort geübte Zusatz von Elektrolyten wie Aluminiumsulfat hat allerdings noch den besonderen Zweck, die Alkaloide zunächst an die Zellschubstanz zu fixieren, damit die löslichen nicht basischen Bestandteile alkaloidfrei aus der Droge herausgelöst werden können. Auch bei diesem Verfahren werden hierauf die Alkaloide (nach alkalischer Umstimmung der Zellschubstanz) fast frei von Begleitstoffen extrahiert. Die Hauptreinigung erfolgt vor der Extraktion. So wurde das Ergotamin erstmalig rein dargestellt und mit den gleichen Verfahren auch gezeigt, dass frische Tollkirschenblätter primär ihr Hauptalkaloid nicht in der Form des racemischen Atropins, sondern als l-Hyoscyamin enthalten.

Umkristallisieren erhält man einen Stoff mit einer physiologischen Wirksamkeit von nur etwa 1000 F. D. Die schön kristallisierte, schwerer lösliche Fraktion haben wir mit „Scillaren A“ bezeichnet; sie konnte schliesslich in vollkommen einheitlicher Form gewonnen und eingehend untersucht werden. Ihre Beschreibung folgt im nächsten Abschnitt. Es gelang auch, den nicht kristallisierenden Anteil frei von Scillaren A zu erhalten. Diese Substanz, die wir mit Scillaren B bezeichneten, besteht nicht aus einem einzigen chemischen Individuum, wenn auch ihre Wirksamkeit bis zu 1600, in einzelnen Fraktionen sogar bis zu 2000 F. D. angestiegen war.

Ausserlich lassen sich die beiden Komponenten rasch dadurch voneinander unterscheiden, dass Scillaren A wie das A-reiche Gesamtglycosidpräparat bei der *Liebermann'schen* Farbreaktion zunächst eine Rotfärbung aufweist, die bald über Blau zu einem beständigen Grün übergeht, während Scillaren B sogleich eine blaue Farbe aufweist, die bestehen bleibt.

Für eine rationelle präparative Darstellung von Scillaren A und Scillaren B ist es zweckmässig, die Fraktionierung und Komponenten-Trennung bereits mit dem „Reintannoid“ vorzunehmen, da die Löslichkeitsunterschiede der Tannoide grösser sind¹⁾. Das „Reintannoid“ wird mit kaltem Wasser verrieben bis die anfangs zähe Masse flockig geworden ist. Zur Suspension wird dann etwas gesättigte Kochsalzlösung gegeben und filtriert. Während im Rückstand hauptsächlich Scillaren A enthalten ist, das nach Entfernung der Gerbstoffe durch Umkristallisation gereinigt werden kann, enthält die Lösung die leichter wasserlöslichen Anteile der Scillaglycoside, die wir unter dem Namen Scillaren B zusammenfassen, fast vollständig frei von der Komponente A.

3. Scillaren A.

Das noch rohe, wenn auch kristallinische Scillaren A, wovon im vorigen Abschnitt die Rede war, besitzt die Eigentümlichkeit, in heissem Methanol zunächst relativ leicht löslich zu sein (etwa 1:30). Mit steigender Reinheit sind für die Umkristallisation immer grössere Mengen von heissem Holzgeist (zuletzt im Verhältnis 1:120) nötig, um Scillaren A in Lösung zu bringen. Besonders schöne Krystalle entstehen durch Auflösen des reinen Scillarens A in heissem 80-proz. Methylalkohol und Zusatz von warmem Wasser bis zu einem Endgehalt von 50%. Die bis 1 cm langen 6-seitigen Krystallblättchen (vgl. Fig. 1) enthalten 1 Mol. Methylalkohol und 1 Mol. Wasser. In Lösungsmittelfreier Form kristallisiert Scillaren A nach Auflösen in der 20-fachen Menge 85-proz. Äthylalkohols nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade aus.

¹⁾ Schweiz. Patent 134 217 und 142 364 und D. R. P. 486 770 (1929); U. S. A. Pat.-Anmeldg. 218 366 (1933).

Die Einheitlichkeit des Scillarens A wurde durch Verteilungsversuche zwischen Wasser und Essigester unter Zusatz von Methylalkohol, wie im experimentellen Teil ausführlich wiedergegeben ist, sichergestellt. Weitere Beweise dafür lieferten die Analysen und die quantitativen Ausbeuten an Aglycon und Zuckern bei der hydrolytischen Spaltung.

Bei der Analyse zeigte Scillaren A nach dem Trocknen im Hochvakuum einen durchschnittlichen Gehalt von 62,8% Kohlenstoff und 7,8% Wasserstoff. Mit diesen Werten stimmt die Zusammensetzung $C_{37}H_{54}O_{13}$ gut überein. Diese Formel wurde hauptsächlich durch die Spaltungsgleichung, die Bestimmung der glycosidisch gebundenen Zucker und die besonders gründlich durchgeführte Analyse und Molekulargewichtsbestimmung des unten beschriebenen Aglycons *Scillaridin A*, sowohl wie des Progenins, des Proscillaridins A bewiesen. Scillaren A ist linksdrehend und besitzt in 1- bis 3-proz. Lösung in 75-proz. Alkohol die mittlere spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -73,8^\circ$. Der Schmelzpunkt des krystalllösungsmittelfrei krystallisierten Scillarens A ist unscharf und liegt bei 270° (korr.). Aus wasserhaltigem Methylalkohol mit 1 Mol. Methylalkohol und 1 Mol. Wasser krystallisiertes Scillaren A schmilzt unter Gelbfärbung unscharf bei $230\text{--}240^\circ$ (korr.).

Der Hydrolyse mit 1-proz. Schwefelsäure in 50-proz. Methylalkohol unterworfen, zerfällt Scillaren A in das krystallisierende Aglycon Scillaridin A und ein neues Disaccharid, die Scillabiose, die bisher nicht krystallisiert werden konnte. Die Scillabiose besitzt den Drehwert $[\alpha]_D^{20} = -24,8^\circ$ und ist sehr schwer spaltbar. Erst bei 16-stündigem Erhitzen mit 1-proz. wässriger Schwefelsäure erfolgt Spaltung in Rhamnose und Glycose, die beide, wie im experimentellen Teil gezeigt wird, einwandfrei identifiziert werden konnten. Als krystallisiertes Derivat der neuen Biose wurde eine Hexacetylverbindung vom Smp. 97° (korr.) dargestellt.

4. *Scillaridin A*.

Bei der Spaltung: Scillaren A \rightarrow Scillaridin A + Rhamnose + Glycose, deren exakte Formulierung weiter unten gegeben wird, erhält man das Aglycon Scillaridin A in quantitativer Ausbeute (53% vom angewandten Scillaren A) und in krystallisierter, nahezu reiner Form. Es kann aus der 450-fachen Menge absoluten Alkohols umkrystallisiert werden und wird so in derben kleinen Prismen (vgl. Fig. 3) abgeschieden, die kein Krystalllösungsmittel gebunden enthalten und beim Erhitzen im Kapillarrohr unter Verfärbung von 205° an unscharf zwischen 245 und 250° (korr.) schmelzen. In 0,5- bis 1-proz. Lösung in einem Gemisch von Chloroform und Methylalkohol 4:1 besitzt Scillaridin A die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -62,7^\circ$.

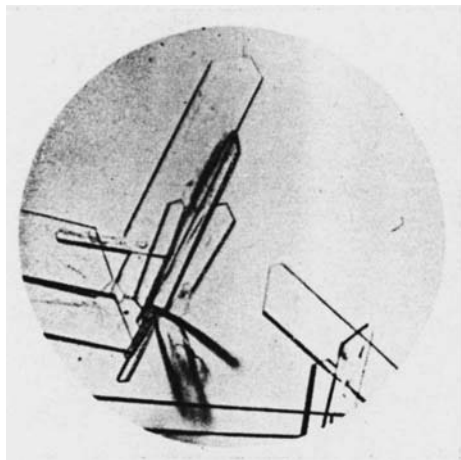


Fig. 1
Scillaren A
(aus 50-proz. Methylalkohol)



Fig. 2
Proscillaridin A
(aus Methylalkohol)

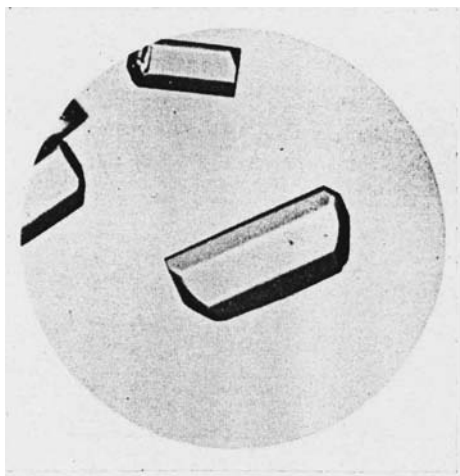


Fig. 3
Scillaridin A (aus absolutem Äthyl-
alkohol)

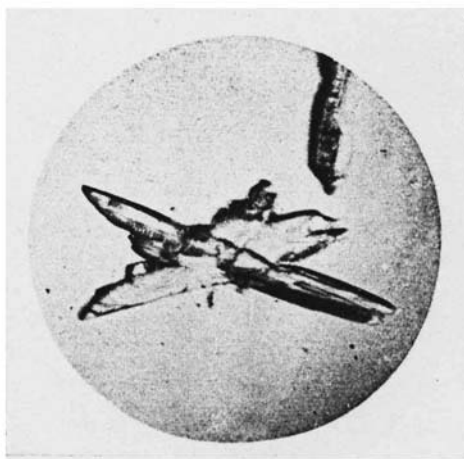
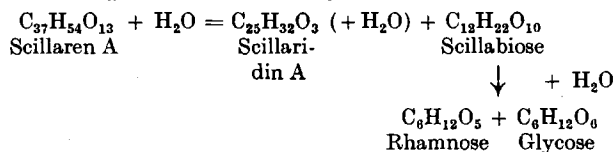


Fig. 4
Anhydrosillaridin A (aus absolutem
Äthylalkohol)

Besondere Gründlichkeit und daher auch vielfache Wiederholung der Elementaranalysen¹⁾ von Scillaridin A waren notwendig, weil unsere Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen auf eine Zusammensetzung des Scillaridins A von $C_{25}H_{32}O_3$ hinweisen. Dieser Befund weicht von den Aglyconformeln mit C_{23} aller bisher gut untersuchten Herzglycoside der Digitalis- und Strophanthusreihe um 2 C-Atome ab. Da die an verschiedenen Orten ausgeführten Analysen mit Präparaten verschiedener Herstellung stets mit der Bruttoformel $C_{25}H_{32}O_3$ übereinstimmten und die Analysen des Scillarens A auf die daraus abgeleitete Zusammensetzung $C_{37}H_{54}O_{13}$ passten, und da auch die später zu besprechenden Derivate Anhydroscillaridin A und namentlich auch Proscillaridin A keine Abweichung zeigten, nehmen wir an, dass die Formel mit 25 Kohlenstoffatomen für das Scillaridin A bewiesen ist. Das Aglycon des Herzgiftes der Meerzwiebel nimmt daher unter den bekannten herzaktiven Substanzen eine Sonderstellung ein, die durch weitere Unterschiede im konstitutionellen Bau (z. B. Zahl der Doppelbindungen) noch mehr betont ist. Die in den ersten Mitteilungen²⁾ über die Herzglycoside und in einigen Patenten angegebenen Formeln für Scillaren A: $C_{36}H_{52}O_{13}$ und für Scillaridin A: $C_{24}H_{30}O_3$ werden durch diese neueren Befunde abgeändert.

Die wichtigsten Ergebnisse unserer analytischen Bearbeitung von Scillaren A finden ihren kurz zusammengefassten Ausdruck in der folgenden Spaltungsgleichung:



Nach dieser Gleichung enthält allerdings das Scillaren A 1 Mol. Wasser mehr als ihm auf Grund der Formel von Scillaridin A zukommen würde. Die Annahme, dass bei der Verseifung 1 Mol. Wasser abgespalten wurde und Scillaridin A ein sekundäres Spaltprodukt sei, ist in Analogie zu den Befunden von Cloetta³⁾ beim Digitoxin und von Windaus⁴⁾ beim Digitalinum verum naheliegend. Die Spaltung des Scillarens A geht indessen unter verhältnismässig milden Hydrolysenbedingungen vor sich, und es konnte bisher in besonderen Versuchen kein wasserreicheres Aglycon nachgewiesen werden. An

¹⁾ Die Elementaranalysen wurden teils in unserem Laboratorium von Dr. E. Wiedemann, teils bei Dr. Schöller in Berlin ausgeführt. Für einige weitere Bestimmungen sind wir Herrn Prof. R. Kuhn in Heidelberg zu Dank verpflichtet.

²⁾ A. Stoll, E. Suter und W. Kreis, Verh. Schweiz. Naturforsch. Ges. **1927**, II, 132 und A. Stoll, Schweiz. Med. Woch.-Schr. **57**, 1169 (1927).

³⁾ M. Cloetta, Arch. expt. Path. Pharmacol. **88**, 113 (1920).

⁴⁾ A. Windaus, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Physik. Kl. **1927**, 422.

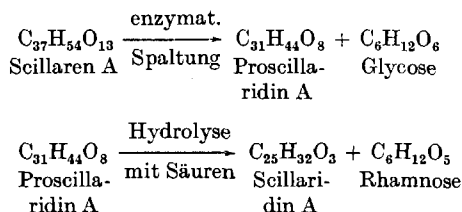
der Aufklärung der Frage, wo und wie die Molekel Wasser abgespalten wird, arbeiten wir noch. Als wichtiges konstitutionelles Merkmal sei erwähnt, dass Scillaridin A, wie auch Scillaren A einen Lactonring enthält, der sich mit Lauge öffnen und so titrieren lässt, wobei wie bei den Aglyconen der Digitalis eine tiefergreifende, konstitutionelle Veränderung eintritt.

5. *Proscillaridin A.*

Bei der Spaltung von Scillaren A mit Säure, wie sie in der oben angeführten Spaltungsgleichung zum Ausdruck kommt, greift die Hydrolyse zwischen Aglycon und Zuckerrest an und spaltet diesen auf einmal als Biose ab. Ganz anders verläuft eine von uns beobachtete enzymatische Hydrolyse; sie spaltet 1 Mol. Glycose, die doch in der Scillabiose so fest an Rhamnose gebunden ist, ab und lässt die gegen schwache Säure so empfindliche Bindung zwischen Rhamnose und Aglycon unberührt.

In einzelnen Versuchen zur Darstellung von Scillaren, die eigentlich dem Studium von oxydativen Fermentwirkungen dienen sollten, blieb das Extraktionsmittel (Essigester) vor dem Salzzusatz tagelang in Berührung mit der Meerzwiebelsubstanz, die sich unter Oxydasewirkung an einzelnen Stellen braun anfärbte. Bei der darauf folgenden Verarbeitung wurde ein besonders leicht krystallisierendes, farbloses Glycosid erhalten, das anfangs für Scillaren A gehalten wurde, sich aber dann als zuckerärmer bzw. aglyconreicher erwies. Diese Beobachtung führte zu der Annahme, dass in den Meerzwiebeln ein zuckerabspaltendes Enzym enthalten sei und es gelang, diese Vermutung zu bestätigen und zu zeigen, dass das enzymatische Abbauprodukt, welches wir als Proscillaridin A bezeichneten, 1 Mol. Glycose weniger enthält als Scillaren A. Die Spaltung mit dem Enzym, das wir Scillarenase nannten, gelang auch mit der Reinsubstanz Scillaren A, wobei krystallisierte Glycose gewonnen werden konnte und führte ebenfalls zum Proscillaridin A. Die spezifische Drehung des neuen Glycosids beträgt $[\alpha]_D^{20} = -82,6^\circ$ in 3- bis 5-proz. methylalkoholischer Lösung; es schmilzt bei 213° (korr.) unter Gelbfärbung. Wie die Figur 2¹⁾ zeigt, krystallisiert Proscillaridin A aus Methylalkohol in prächtigen 4–6seitigen farblosen Tafeln, die 2 Mol. Krystallmethylalkohol enthalten. Proscillaridin A liefert schon bei gelinder saurer Hydrolyse glatt Scillaridin A und Rhamnose, die leicht krystallisiert erhalten werden kann. Die stufenweise Hydrolyse, erst durch Scillarenase, dann mit Säure, wird durch die nachfolgenden Gleichungen wiedergegeben:

¹⁾ In einer vorläufigen Mitteilung von A. Stoll, Schweiz. Med. Woch.schr. 57, 1169 (1927) wurde eine Krystallphotographie eines Präparates wiedergegeben, das irrtümlicherweise für Scillaren A gehalten wurde; es handelte sich dabei, wie wir später gefunden haben, um die schönen Krystalle von Proscillaridin A.



Aus diesen beiden Gleichungen kann man herauslesen, wie man arbeiten muss, um intaktes, d. h. genuines Scillaren zu erhalten. Säuren und höhere Temperaturen bei Gegenwart von Wasser sind der hydrolytischen Spaltung wegen zu vermeiden, und es ist von Anfang an darauf zu achten, dass hydrolytische Enzyme nach der Zerstörung der Zellstruktur ihre abbauende Wirkung auf die genuinen Glycoside nicht entfalten können¹⁾, sonst erhält man eben Präparate, die entweder Aglycon oder Progenin (Proscillaridin A) oder beides enthalten.

Eine ähnliche enzymatische Spaltung ist von *W. A. Jacobs* und *A. Hoffmann*²⁾ bei Strophanthusglycosiden beobachtet worden. Diese Autoren konnten nachweisen, dass die Strophanthussamen ein Enzym enthalten, das sie Strophanthobiase nannten und das k-Strophanthin in Cymar in und Glucose zu spalten vermag. Der Parallelismus der Enzymwirkung in der Strophanthusreihe und in unseren Versuchen an der Meerzwiebel besteht darin, dass in beiden Fällen die Enzyme Glucose, die an einen Desoxyzucker, bei k-Strophanthin Cymarose, bei Scillaren A Rhamnose, gebunden ist, abspalten.

Das weitere Studium der Enzymwirkung führte zur Darstellung eines aus den Zellen herausgenommenen Scilla-Enzympräparates, das in Wasser nicht löslich war, jedoch in Suspension die Untersuchung der für den Beweis der Enzymnatur wesentlichen Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit von Temperatur und Wasserstoffionenkonzentration ermöglichte. Die Ergebnisse unserer Enzymversuche mit Scillarenase sollen gemeinsam mit ähnlichen Studien über den partiellen enzymatischen Abbau der Digitalisglycoside andernorts veröffentlicht werden.

6. Anhydroscillaridin A.

Beim Erhitzen im Hochvakuum auf 150—200° zersetzen sich Scillaren A, Proscillaridin A und Scillaridin A unter Abscheidung kleiner, farbloser, glitzernder Kryställchen an den kälteren Stellen des Destillationsgefäßes. Die analytische Untersuchung zeigte, dass

¹⁾ Das klassische Beispiel eines „enzymhindernden“ Isolierungsverfahrens unter Anwendung lebensfrischen, sehr enzymreichen Ausgangsmaterials bildet bekanntlich die Darstellung von Insulin aus Pankreas von *Banting* und *Best*.

²⁾ J. Biol. Chem. **69**, 153 (1926).

in den Krystallen ein Anhydroscillaridin A von der Zusammensetzung $C_{25}H_{30}O_2$ vorliegt, das also aus Scillaridin A durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser unter Bildung einer Doppelbindung entstanden ist. Anhydroscillaridin A kann ferner aus Scillaridin A durch Behandlung mit Salzsäure in alkoholischer Lösung dargestellt werden¹⁾. Es krystallisiert aus absolutem Äthylalkohol in den in Figur 4 abgebildeten charakteristischen Formen.

Das Anhydroscillaridin A enthält nach dem Ergebnis der Lactontitration noch den Lactonring, jedoch zeigte die Analyse nach *Zerewitinoff* keine Hydroxylgruppe mehr an; die beiden noch vorhandenen Sauerstoffatome gehören zum Lactonring. Charakterisiert ist die Verbindung durch den Schmelzpunkt bei 208° (korr.) und die spezifische Drehung in 11,6-proz. Chloroformlösung $[\alpha]_D^{20} = -148,5^{\circ}$. Anhydroscillaridin A ist lichtempfindlich und färbt sich besonders in Lösung rasch gelb.

7. Konstitutionelle Fragen.

Versuche, noch andere Derivate und Abbauprodukte des Scillaridins A darzustellen, die es ermöglichen sollten, konstitutionelle Fragen zu lösen und den Zusammenhang zu den besonders von *Kiliani*, *Jacobs* und *Windaus* eingehend untersuchten Herzgiften der *Strophanthus*- und *Digitalis*arten zu zeigen, sind im Gang. Wie oben bemerkt, verbraucht Scillaridin A bei der Titration mit Alkalien unter gewissen Bedingungen (siehe experimenteller Teil) 1 Mol. Lauge, was auf das Vorliegen eines Lactonringes hinweist und mit den Befunden bei den andern Aglyconen der Herzglycoside übereinstimmt. Zwei Sauerstoffatome sind auf diese Weise im Lactonring festgelegt. Eine Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome nach *Zerewitinoff* ergab bei Scillaridin A 1 Mol. Methan, so dass das dritte Sauerstoffatom als Hydroxylgruppe nachgewiesen ist.

Als weitere, mehr vorläufige Resultate wären etwa folgende zu nennen:

Eine Acylierung des Scillaridins A ist bisher trotz entsprechenden Versuchen unter verschiedenen Bedingungen nicht gelungen. Hingegen konnte durch Einwirkung von Natriummethylat oder Dimethylsulfat eine Monomethylverbindung dargestellt werden, die jedoch bei der Verseifung kein Scillaridin A zurücklieferte. Dieses Verhalten ist in Analogie zu entsprechenden Beobachtungen von *Windaus* und *Jacobs* am *Strophanthidin*²⁾, die Isomerisierung beim Verseifen gezeigt hatten, zu erwarten. Die Methylverbindung und ihr Verseifungsprodukt zeigten nicht mehr die schöne rote und

¹⁾ Vgl. auch die Darstellung von Anhydrodigitoxigenin aus Digitoxigenin durch *M. Cloetta*, Arch. exp. Path. Pharmacol. **88**, 113 (1920).

²⁾ *A. Windaus* und *L. Hermanns*, B. **48**, 979 (1915), und *W. A. Jacobs* und *M. Heidelberger*, J. Biol. Chem. **54**, 253 (1922).

grüne Färbung bei der *Liebermann'schen* Farbreaktion wie Scillaren A und Scillaridin A, sondern eine bräunliche Missfarbe.

Hydrierungs- und Halogenisierungsversuche wiesen auf das Vorliegen von 3 bis 4 Doppelbindungen im Scillaridin A hin, woraus sich gleichzeitig 4 bis 5 Kohlenstoffringe berechnen lassen. Wir wollen jedoch diese Versuche gemeinsam mit Angaben über die Oxydation, Methylierung und Isomerisierung des Scillaridins A einer späteren Mitteilung, wo wir auch das dazugehörige experimentelle Material bringen werden, vorbehalten.

8. *Scillaren B.*

Während die Komponente A der Scillaglycoside wie vorstehend beschrieben, rein und krystallisiert dargestellt und analytisch und präparativ untersucht werden konnte, ist es bisher noch nicht gelungen, das Gemisch der übrigen Glycoside, das wir auf S. 713 unter dem Namen Scillaren B zusammenfassten, aufzulösen. Auch im Scillaren B liegen Glycoside vor, die bei der hydrolytischen Spaltung in Aglycone und Zucker zerfallen. Bei der Hydrolyse trat jedoch weitgehende Verharzung des Aglyconteiles ein, so dass nur eine sehr geringe Menge als krystallisierte Substanz gewonnen werden konnte. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung der gereinigten, aber nicht mit Sicherheit als einheitlich erkannten Krystalle wiesen auf die früher publizierte¹⁾ Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_3$ für ein Scillaridin B hin, doch darf diese Formel auch in Anbetracht ihrer geringen Verwandtschaft mit den Formeln des Scillaridins A und der übrigen Aglycone der Herzglycoside nicht als endgültig betrachtet werden.

Die Nichteinheitlichkeit des Scillarens B wird bewiesen durch die Gewinnung von Fraktionen mit verschiedenen Eigenschaften, besonders mit Unterschieden im optischen Drehvermögen und durch die Unmöglichkeit, aus den analytischen Bestimmungen der qualitativ nachgewiesenen Zucker, Rhamnose und Glycose, einfache molekulare Verhältnisse abzuleiten.

Bei der relativen Leichtlöslichkeit von Scillaren B in Wasser ist dessen hohe physiologische Wirksamkeit von 1600—2000 F. D. pro mg (nach *Houghton-Straub*²⁾) je nach Fraktionen überraschend, nahm man doch von den Digitalisglycosiden bisher an, dass die in Wasser schwer löslichen, wie Digitoxin, die wirksamsten seien. Es ist indessen wohl möglich, dass die an und für sich schwer löslichen, in Scillaren B zusammengemischten verschiedenartigen Stoffe durch gegenseitige Beeinflussung die gute Wasserlöslichkeit und durch Synergismus in der Wirkung eine so hohe Toxicität

¹⁾ A. Stoll, E. Suter und W. Kreis, Verh. Schweiz. Naturf. Ges. **1927**, II. T., 132; A. Stoll, Schweiz. Med. Woch.schr. **57**, 1169 (1927).

²⁾ E. Rothlin, unveröffentlichte Privatmitteilung.

zustande bringen. Es wird daher eine lohnende Aufgabe sein, Scillaren B genauer zu erforschen. Wir werden die Untersuchung dieses Teilproblems im Rahmen weiterer Arbeiten über die Glycoside der Meerzwiebel fortsetzen.

Experimenteller Teil.

Isolierung des reinen Glycosidgesamtpräparates.

Im folgenden geben wir zwei Beispiele, die zeigen, wie wir am Anfang und in einem viel späteren Stadium unserer Arbeit ballastfreie Glycosidpräparate herstellten. Der erste Verfahrenstyp lehnt sich noch an die Gewinnung von Digitalisglycosiden an, freilich in den besonderen Verhältnissen der Meerzwiebel angepasster Form und unter Verwendung von frischem Ausgangsmaterial, das indessen vor der Verarbeitung noch getrocknet wurde. Die spätere Arbeitsweise, wie sie im zweiten Verfahren beschrieben wird, geht direkt von frischer Meerzwiebel aus und vollzieht Extraktion und gleichzeitig Abtrennung fast der ganzen Menge von Begleitstoffen bei Gegenwart der frischen Meerzwiebelsubstanz. Im ersten Verfahren arbeiteten wir noch ohne Kenntnis der Anwesenheit eines hydrolytischen Enzyms, so dass die damit hergestellten Glycosidpräparate sicher eine teilweise enzymatische Hydrolyse (Abspaltung von Glycose) erlitten hatten. Das neuere zweite Verfahren verhindert die Enzymwirkung vollständig und erfasst die Gesamtheit der Scillaglycoside in ihrer genuinen Form.

Ursprüngliches Verfahren: 8 kg frische Meerzwiebeln werden sorgfältig in feine Scheiben geschnitten, auf Siebe verteilt und in einem Trockenschrank einem ca. 40° warmen Luftstrom ausgesetzt. Die getrockneten Schnitzel (ca. 1 kg) werden fein pulverisiert und mit 5 Liter 95 Vol.-proz. Alkohol in der Kälte rasch extrahiert. Die Verwendung hochprozentigen Alkohols ist wesentlich, da wässriger Alkohol bedeutend mehr Begleitstoffe aufnimmt.

Der im Vakuum unterhalb 35° zur Trockne eingeeengte alkoholische Extrakt (ca. 50 g) wird in 2,5 Liter Wasser gelöst. Die Lösung versetzt man mit 50 cm³ käuflicher doppelt basischer Bleiacetatlösung vom spez. Gew. 1,56—1,62, filtriert und wäscht den Niederschlag mit 1 Liter Wasser aus. Das Filtrat wird mit ca. 50 cm³ einer lauwarmen, 30-gewichtsproz. Dinatriumphosphatlösung entbleit. Man filtriert wiederum und wäscht die Fällung mit 1 Liter Wasser aus; das gesammelte Filtrat, das man mit etwas Soda neutral hält, engt man im Vakuum unterhalb 30° auf 250 cm³ ein und fügt Kochsalz bis zur Sättigung hinzu. Unter dessen aussalzender Wirkung wird nun das Glycosid mit 2 Liter Chloroform, das 10% Methylalkohol enthält, ausgeschüttelt. Die Chloroformmethylalkohollösung

trocknet man mit wasserfreiem Natriumsulfat, filtriert und führt aus dem Filtrat durch zweimaliges Schütteln mit je 250 cm³ Wasser das Glycosid von neuem in wässrige Lösung über. Die ausgeschüttelte Chloroformlösung wird durch Zusatz von Chloroform und Methylalkohol auf zwei Liter mit 10% Methylalkohol versetztes Chloroform ergänzt und für eine weitere Ausschüttlung der kochsalzhaltigen wässrigen Glycosidlösung verwendet usw. Nach siebenmaligem Ausschütteln mit je 2 Liter Chloroform-Methylalkoholgemisch ist die Lösung frei von wirksamem Glycosid. Die vereinigten wässrigen Ausschüttlungen (3,5 Liter) werden im Vakuum unterhalb 30° zur Trockne eingengt. Um die Substanz zu sammeln und leichter zu trocknen, nimmt man den Rückstand in wenig Methylalkohol auf, destilliert das Lösungsmittel wieder ab und trocknet das Glycosid im Exsikkator.

Das so dargestellte Gemisch der reinen Glycoside der Meerzwiebel ist ein weisses bis schwach gelbliches, aschefreies Pulver, das *Fehling'sche* Lösung nicht reduziert und eine physiologische Wirkung von 1200 Froschdosen (F. D.) pro mg (nach *Houghton-Straub*) besitzt.

Neues Verfahren: 2 kg frische Meerzwiebeln werden nach Entfernung der häutigen äusseren Schalen in grobe Stücke geschnitten und dann gemeinsam mit 1,6 kg Ammonium-sulfat energisch zerstampft, um rasch eine innige Mischung zu erreichen. Der so erhaltene dicke Brei wird durch Coliertücher abgepresst und der feste Rückstand noch feiner zerstampft.

Die abgetrennte salzige Lösung enthält nur etwa 5% der in der Meerzwiebel ursprünglich enthaltenen Glycoside, die zweckmässig vernachlässigt werden, aber durch Ausschütteln mit Essigester und Filtrieren der Emulsion durch Talk und Aufarbeiten der Essigesterlösung wie unten angegeben, ebenfalls gewonnen werden können.

Das fein zerriebene Zwiebel-Salzgemenge wird zur Vermeidung von Schwierigkeiten beim späteren Filtrieren zum Schluss hydraulisch abgepresst und hierauf in einer Rührapparatur 12 Stunden lang mit 6 Liter Essigester behandelt. Dann wird filtriert und mit 1 Liter Essigester nachgewaschen. Im Filtrat sind etwa $\frac{2}{3}$ des gesamten Glycosidgehalts enthalten. Zur erschöpfenden Extraktion der Glycoside muss die Meerzwiebelsubstanz noch 2—4 mal mit je 6 Liter Essigester nachbehandelt werden, da die letzten Reste sehr schwer extrahierbar sind.

Die vereinigten Essigesterlösungen werden mittels Filtration durch Talk geklärt und im Vakuum bei 25—30° zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit trockenem Äther angerührt, filtriert und so lange mit Äther nachbehandelt, als dieser noch Verunreinigungen aufnimmt. Nach der Reinigung mit Äther enthält das Pulver bisweilen noch geringe Mengen Ammoniumsulfat, die durch Lösen des Glycosids in absolutem Alkohol, Filtration

und Eindampfen der Glycosidlösung entfernt werden können. Das in einer Ausbeute von 1—10 g erhaltene, je nach der Abart der Scilla gelbliche bis rötliche Produkt ist eine Verbindung der Glycoside mit Gerbstoffen, die wir als „Scilla-Reintannoid“ bezeichnen.

Zur Entfernung der Gerbstoffe werden z. B. 4 g dieses „Reintannoids“ in 1 Liter 50-proz. Äthyl- oder Methylalkohols gelöst und 30 g frisch dargestelltes, alkalifrei gewaschenes und scharf abgepresstes, aber noch feuchtes Bleihydroxyd zugegeben und das gleichmässig suspendierte Gemisch 1—2 Stunden gerührt. Dann wird filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand (etwa 3 g) ist wie bei der ersten Darstellungsvorschrift das ballastfreie Gemisch der Meerzwiebelglycoside. Die Produkte aus beiden Verfahren liessen keine Unterschiede erkennen und zeigten den gleichen physiologischen Wirkungswert (1 mg = 1200 F. D.).

Darstellung von Scillaren A aus dem Gemisch der Reinglycoside.

30 g natürliches Reinglycosidgemisch, wie es nach den vorstehenden Vorschriften erhalten wird, werden in 200 cm³ Methanol gelöst, worauf man in diese Lösung 1 Liter Wasser unter Rühren einträgt. Hierbei fällt die Hauptmenge der schwerlöslichen Komponente A als weisser Niederschlag aus, der sich beim Abtreiben des Methanols im Vakuum bei niederer Temperatur noch vermehrt, während Scillaren B in der wässrigen Lösung bleibt. Die Ausscheidung wird abgenutscht und scharf abgepresst. Für die Krystallisation löst man das noch feuchte Präparat in 50 cm³ Methylalkohol, woraus es sich sehr bald wieder krystallinisch ausscheidet, ein Zeichen für die hohe Reinheit des Ausgangspräparates. Tritt die Krystallisation auch nach einigem Stehen im Eisschrank nicht ein, was bei weniger gutem Ausgangsmaterial der Fall sein kann, so wird die konzentrierte methylalkoholische Lösung nochmals in etwa die fünffache Menge Wasser gegossen, einige Zeit in der Kälte stehen gelassen, abfiltriert und wie oben mit wenig Methylalkohol zur Krystallisation angesetzt, die in der Regel bald beginnt und durch Kratzen oder Impfen beschleunigt werden kann. Stehen im Eisschrank vervollständigt die Krystallisation des Scillarens A, das durch weitere Umkrystallisationen aus Methylalkohol bis zur Einheitlichkeit gereinigt werden kann.

Das, wie oben erwähnt, in der wässrigen Lösung enthaltene Glycosidgemisch Scillaren B kann, wenn auch nur in langwierigen Operationen, von Scillaren A befreit werden. Es ist jedoch zweckmässiger, die Trennung nach dem folgenden Verfahren mit den „Reintannoiden“ vorzunehmen.

Trennung der Glycosidkomponenten in Form ihrer „Reintannoide“.
Scillaren B.

40 g der nach dem neuen Verfahren (S. 721) dargestellten Meerzwiebel-, „Reintannoide“ werden in einer Reibschale mit wenig Wasser zunächst zu einem homogenen Brei verrieben und dieser unter weiterer Wasserzugabe und Reiben verdünnt, bis die schwerlösliche Komponente A flockig ausfällt. Sich bildende Klumpen werden durch Kneten mit etwas Wasser ebenfalls in den körnigen Zustand übergeführt. Im ganzen wird ein Liter Wasser verwendet. Durch Zusatz von 25 cm³ einer gesättigten Kochsalzlösung wird die Ausscheidung der Komponente A vervollständigt, die man nach kurzem Stehen abfiltriert und trocknet.

Die Entfernung der Gerbstoffe wird nach den Angaben bei der Darstellung der Gesamtglycoside (S. 721) vorgenommen. Das erhaltene Glycosid besteht zu etwa zwei Dritteln aus Scillaren A, das durch Umlösen aus Wasser und Umkrystallisieren aus Methylalkohol, wie oben angegeben, rein erhalten wird. Das restliche Drittel besteht aus einem Gemisch von Scillaren A und in Wasser verhältnismässig schwer löslichen Anteilen von Scillaren B, deren Trennung ausserordentlich schwierig ist und hier nicht besprochen werden soll.

Die nach dem Abtrennen der Tannoidkomponente A erhaltene wässrige Lösung des Scillaren B-Gemisches reagiert zumeist schwach sauer und wird nach vorsichtiger Neutralisation z. B. durch verdünnte Natronlauge mit kleinen Portionen eines unlöslichen Gerbstofffällungsmittels wie Bleihydroxyd so oft geschüttelt, bis letzteres weiss bleibt. Aus der zuletzt abfiltrierten Lösung entfernt man geringe Mengen Verunreinigungen saurer Natur durch Ansäuern mit 1 cm³ 2-n. H₂SO₄ pro Liter und wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform und dampft die wieder neutral gemachte wässrige Lösung der Glycoside B nun im Vakuum sorgfältig zur Trockne ein. Absoluter Alkohol löst aus dem Rückstand das Scillaren B in ballast- und Scillaren A-freier Form heraus. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterbleibt Scillaren B als weisses Pulver.

Scillaren B konnte durch Trennungsoperationen in verschiedenartige Fraktionen zerlegt und so als Gemisch erkannt werden, doch gelang bisher in keinem Falle eine Krystallisation. Im Gegensatz zu Scillaren A ist es in Wasser und in den Alkoholen leicht löslich. In Chloroform, Äther und Essigester ist Scillaren B schwer löslich, aber auch hierin leichter als die Komponente A. Im Gegensatz zu dem linksdrehenden Scillaren A dreht das Glycosidgemisch B die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. Scillaren B scheint gegen hydrolytische Spaltung zwischen Zuckerrest und Aglycon beständiger zu sein, denn verdünnte Mineralsäuren verseifen es unter den Bedingungen, wie sie für Scillaren A angegeben sind, viel langsamer.

Durch diese Hydrolyse konnte in sehr geringer Ausbeute ein krystallisierendes Aglycon vom Schmelzpunkt 228—229° (korr.) nach Sintern bei 225° (korr.) gewonnen werden, dessen Analysen 73,1% Kohlenstoff und 7,4% Wasserstoff im Durchschnitt ergaben. Der bei der Molekulargewichtsbestimmung in Phenol gefundene auffallend niedrige Wert (Mol.-Gew. gef.: 244), der für eine Formel $C_{15}H_{18}O_3$ sprechen würde, muss nachgeprüft werden, da Fehlerquellen, wie Krystallwassergehalt der Substanz oder Abspaltung von Wasser in Phenol nicht ausgeschlossen sind.

Die Liebermann'sche Farbreaktion der Meerzwiebelsubstanzen.

Ungefähr 1 mg Substanz wird im Reagensglas in ein paar Tropfen Eisessig gelöst und dann 3 cm³ einer Mischung von 50 Teilen Essigsäure-anhydrid und 1 Teil konz. Schwefelsäure zugegeben. Scillaren A, Proscillaridin A, Scillaridin A und Anhydroscillaridin A zeigen eine rasch vorübergehende karminrote, dann eine andauernde grüne Farbe der Lösung, während das Scillaren B ohne anfängliche rote Phase eine längere Zeit beständige, reinblaue Färbung gibt.

Reinigung, Krystallisation und Beschreibung von Scillaren A.

Das aus dem schwerlöslichen Anteil des „Reintannoides“ erhaltliche Glycosid A kann entweder, wie dort beschrieben, durch Umfällen aus Methylalkohol mit Wasser und Krystallisation aus Methylalkohol in den krystallinen Zustand übergeführt werden, oder man schlämmt zur weiteren Reinigung das rohe Glycosid A in der 5-fachen Menge absoluten Alkohols auf, wobei fast vollständige Lösung eintritt. Beim Stehen scheidet sich aus der gelben Mutterlauge das Glycosid als schon fast weisse Substanz aus, die aber noch bis zu 6 mal aus Methanol umkrystallisiert wird. Je nach dem Reinheitsgrad löst sich Scillaren A in der 30- bis 120-fachen Menge heissen Methylalkohols. Ist die Substanz rein weiss und die grösste Schwerlöslichkeit in Methanol erreicht, so löst man in der 80-fachen Menge heissem 80-proz. Methylalkohol und verdünnt mit soviel warmem Wasser, dass die Lösung 50% Methylalkohol enthält. Beim Erkalten krystallisiert dann das Scillaren A in prächtigen, zu Büscheln vereinigten, bis 1 cm langen Krystallen aus, die aus flachen sechseitigen Tafeln bestehen, deren Habitus aus Fig. 1 ersichtlich ist.

Die so dargestellten Krystalle schmelzen unscharf bei 230—240° (korr.) und enthalten 1 Mol. Methylalkohol und 1 Mol. Wasser fest gebunden. Zur Überführung in eine krystalllösungsmittelfreie Form wird Scillaren A in der 20-fachen Menge 85-proz. Alkohol durch Erwärmen auf dem Dampfbad gelöst und dann weiter erwärmt, bis nach ungefähr 5 Minuten die viel schwerer lösliche, alkohol- und wasserfreie Modifikation in feinen Nadelchen auszukrystallisieren beginnt. So krystallisiertes Scillaren A schmilzt im Kapil-

larrohr unter Gelbfärbung unscharf bei 270° (korr.). Für die Elementaranalyse wurde das Scillaren A bei 100° im Hochvakuum getrocknet. Die aus 50-proz. Methylalkohol krystallisierte Substanz ist nach dem Trocknen hygroskopisch und muss unter Feuchtigkeitsausschluss eingewogen werden. Das aus 85-proz. Alkohol ohne gebundenes Lösungsmittel krystallisierte Scillaren A ist hingegen nicht hygroskopisch und gab bei der Analyse folgende Werte:

I. 4,145 und 3,397 mg Subst. gaben 9,500 und 7,847 mg CO₂ und 2,870 und 2,390 mg H₂O.

Ein hygroskopisches Präparat wurde unter Feuchtigkeitsausschluss analysiert:

II. 3,328 und 3,710 mg Subst. gaben 7,485 und 8,510 mg CO₂ und 2,335 und 2,590 mg H₂O.

C ₃₇ H ₅₄ O ₁₃	Ber.	C 62,86	H 7,70%
	Gef. I	„ 62,50; 63,02	„ 7,75; 7,87%
	II	„ 63,06; 62,58	„ 8,07; 7,81%

Polarisation: 0,4328 (I) und 0,719 (II) g Subst. getrennter Darstellung gelöst in je 25 cm³ 75-proz. Alkohol drehten bei 20° im 2 dm-Rohr die Ebene des polarisierten Lichtes um 2,54° und 4,26° nach links.

$$\text{I } [\alpha]_{\text{D}}^{20} = -73,4^{\circ} \quad \text{II } [\alpha]_{\text{D}}^{20} = -74,1^{\circ}$$

Die Löslichkeit von Scillaren A, ausgedrückt in g gelöster Substanz pro 100 cm³ Lösung beträgt bei 20°:

in absol. Alkohol	0,08
„ 75-proz. „	1,60
„ absol. Methylalkohol	0,50
„ 80-proz. „ „	0,36

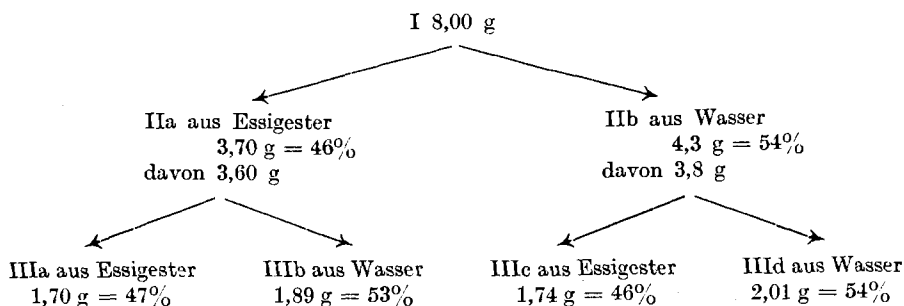
Scillaren A ist sehr schwer löslich in Wasser und fast unlöslich in Chloroform, Essigester und Äther.

Lactontitration: 0,500 g krystall-lösungsmittelfreies Scillaren A wurden in 40 cm³ 75-proz. Alkohol heiss gelöst und nach raschem Abkühlen 15,0 cm³ 0,1-n. NaOH zugesetzt. Nach 20 Stunden wurde das überschüssige Alkali mit 0,1-n. HCl gegen Phenolphthalein zurücktitriert. Verbraucht waren 7,4 cm³ 0,1-n. NaOH.

C ₃₇ H ₅₄ O ₁₃	Ber. Äquiv.-Gew.	706
	Gef. „ „	676

Prüfung des Scillarens A auf Einheitlichkeit.

8,00 g Scillaren A wurden in 1200 cm³ 80-proz. Methylalkohol gelöst und im Scheidetrichter mit 1,6 Liter Wasser und 3 Liter Essigester 1 Minute lang durchgeschüttelt. Sobald sich zwei Schichten gebildet hatten, wurden diese rasch getrennt, um eine Auskrystallisation von Scillaren A zu vermeiden. Durch Eindampfen der Lösungen im Vakuum wurde ihr Gehalt an Substanz ermittelt. Beide Fraktionen wurden nochmals mit den entsprechenden Mengen der gleichen Lösungsmittel fraktioniert. Das Ergebnis der Fraktionierung zeigt folgendes Schema:



Die Konstanz des Verteilungskoeffizienten und die Tatsache, dass die beiden Endfraktionen IIIa und IIId dieselben Eigenschaften, nämlich diejenigen des unveränderten Scillarens A besaßen, beweisen dessen Einheitlichkeit.

Quantitative Hydrolyse von Scillaren A mit Säure.

1,314 g trockenes Scillaren A wurden in 66 cm³ heissem Methylalkohol gelöst und 66 cm³ warme 2-proz. Schwefelsäure hinzugefügt. Die Lösung wurde eine Viertelstunde auf dem Dampfbad am Rückflusskühler gekocht. Nach Beginn des Siedens begann die Abscheidung des Aglucons in glitzernden Kryställchen. Der Rückflusskühler wurde nun entfernt und das offene Gefäß während 2 Stunden auf dem Dampfbad weiter erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt durch ein vorher gewogenes Filter gegossen, mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion nachgewaschen und das zurückbleibende Scillaridin A nach dem Trocknen im Filter gewogen. Ausbeute: 0,698 g.

Das Filtrat wurde soweit eingedampft, bis eine Schwefelsäurekonzentration von 1% erreicht war und die Lösung dann zur vollständigen Spaltung des Disaccharids 15 Stunden auf dem Dampfbad unter Beibehaltung des Volumens erhitzt. Nach dem Abkühlen und Neutralisieren wurde die Menge der Monosaccharide nach der Reduktionsmethode von *Fehling-Lehmann-Schoorl* bestimmt. Parallelversuche mit einem Gemisch von Scillaridin A, Rhamnose und Glycose unter gleichen Bedingungen ergaben für die Zuckerbestimmung einen Korrekturfaktor 1,025, der berücksichtigt wurde. Ausbeute an Zuckern: 0,636 g.

I. 1,314 g Scillaren A gaben 0,698 g Scillaridin A und 0,636 g Rhamnose + Glycose.

II. Bei einem weiteren in gleicher Weise, aber mit entsprechend reduzierter Menge der Lösungsmittel durchgeführten Versuche gaben 0,1527 g Scillaren A 0,080 g Scillaridin A und 0,074 g Rhamnose + Glycose.

Nach der Spaltungsgleichung

Scillaren A = Scillaridin A + Glycose + Rhamnose

Ber.	53,8%	Scillaridin A und	48,7%	Glycose + Rhamnose
Gef. I.	52,9%	„ „ „	48,3%	„ + „
II.	52,5%	„ „ „	48,5%	„ + „

Scillaridin A.

Die Hydrolyse von Scillaren A kann zur präparativen Darstellung des Scillaridins A in gleicher Weise wie bei der quantitativen Spaltung ausgeführt werden. Das rohe Scillaridin A wird aus der 450-fachen Menge heissen absoluten Alkohols umkrystallisiert und so in stark lichtbrechenden einseitig abgerundeten kurzen Prismen erhalten, die in Fig. 3 wiedergegeben sind. Die Krystalle zeigen nach dem Trocknen über Calciumchlorid im Hochvakuum bei 78° keine Gewichtsabnahme und enthalten daher kein Lösungsmittel gebunden.

Scillaridin A färbt sich im Kapillarrohr beim Erhitzen von 205° (korr.) an gelb und schmilzt dann unscharf zwischen 245° und 250° (korr.). Die Löslichkeit von Scillaridin A beträgt bei Zimmertemperatur in 100 cm³ absolutem Alkohol 0,045 g, in Chloroform 0,56 g. Praktisch unlöslich ist die Substanz in Äther und in Wasser.

Polarisation: I. 0,2275 g Scillaridin A gelöst in 25 cm³ eines Gemisches von Chloroform und Methylalkohol im Verhältnis 4:1 drehten bei 20° im 2 dm-Rohr die Ebene des polarisierten Lichtes um 1,14° nach links.

II. 0,1952 g eines Präparats getrennter Darstellung zeigten in 25 cm³ des gleichen Lösungsmittels im 1 dm-Rohr die Drehung -0,49°.

$$\text{I } [\alpha]_D^{20} = -62,6^\circ \qquad \text{II } [\alpha]_D^{20} = -62,8^\circ$$

Zur Analyse wurde Scillaridin A im Hochvakuum bei 78° getrocknet.

Analysen unseres Laboratoriums:

I. 3,835 und 3,445 mg Subst. gaben 11,095 und 9,975 mg CO₂ und 2,885 und 2,655 mg H₂O.

Analysen des Instituts von Prof. Kuhn in Heidelberg:

II. 4,255 und 3,941 mg Subst. gaben 12,31 und 10,41 mg CO₂ und 3,185 und 3,005 mg H₂O.

Analysen von Dr. Schöller, Berlin:

III. 4,879, 5,080 und 4,880 mg Subst. gaben 14,110, 14,660 und 14,125 mg CO₂ und 3,670, 3,780 und 3,600 mg H₂O.

C ₂₅ H ₃₂ O ₃	Ber.	C 78,90	H 8,48%
	Gef.	I. „ 78,93; 78,99	„ 8,42; 8,62%
		II. „ 78,89; 78,96	„ 8,38; 8,53%
		III. „ 78,91; 78,74; 78,97	„ 8,42; 8,33; 8,26%

Arithmetisches Mittel aus diesen 7 Bestimmungen 78,91% C und 8,42% H.

I. 0,641 g Subst. gaben in 20,9 g Phenol eine Gefrierpunktserniedrigung = 0,58°

II. 14,0 mg Subst. zeigten in 150 mg Campher nach der Methode von Rast eine Schmelzpunktserniedrigung von 10,0°.

C ₂₅ H ₃₂ O ₃	Ber.	Mol.-Gew. 380
	Gef.	„ „ I. 370, II. 373

Zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Tschugaeff-Zerewitinoff durch Dr. H. Roth in Heidelberg wurde Scillaridin A feinst pulverisiert und dann 4 Stunden lang bei 100° im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. 13,860 und 15,590 mg

Subst. gaben gelöst in heissem Anisol bei einer Reaktionstemperatur von 95° 0,79 und 0,97 cm³ CH₄ (Red. auf 0° und 760 mm Hg).

C₂₅H₃₂O₃ mit 1 Hydroxylgruppe Ber. OH 4,46%

Gef. „ 4,33; 4,73%

Lactontitration: I. 0,100 g Scillaridin A wurden in 50 cm³ Alkohol heiss gelöst und nach raschem Abkühlen 5,0 cm³ 0,1-n. NaOH zugesetzt. Nach 24 Stunden wurde das überschüssige Alkali mit 0,1-n. HCl gegen Phenolphthalein zurücktitriert. Verbraucht waren 2,65 cm³ 0,1-n. NaOH.

II. In einem zweiten Versuch verbrauchten 0,100 g Scillaridin 2,60 cm³ 0,1-n. NaOH.

C₂₅H₃₂O₃ Ber. Äquiv.-Gew. 380

Gef. „ „ I.: 377, II.: 384

Darstellung und Untersuchung der Scillabiose.

4,0 g Scillaren A wurden in 160 cm³ warmem Methylalkohol gelöst, 160 cm³ warme 2-proz. Schwefelsäure hinzugefügt und das Gemisch auf dem Dampfbad unter Rückfluss erhitzt. Nach einer halben Stunde wurde abgekühlt, das ausgeschiedene Scillaridin abfiltriert und das Filtrat durch Einengen im Vakuum von Methylalkohol befreit, wobei sich noch eine kleine Menge Scillaridin ausschied. Die filtrierte Lösung wurde durch dreimaliges Ausschütteln mit je 50 cm³ Chloroform von den letzten Resten gelösten Aglycons befreit, dann mit einem Überschuss von Bariumcarbonat neutralisiert und das Ganze im Vakuum zur Trockne eingedampft. Aus dem Trockenrückstand konnten mit Wasser 1,9 g Zucker herausgelöst werden, der nach neuerlichem Eindampfen als spröde weisse Masse zurückblieb. Krystallisationsversuche der Scillabiose waren erfolglos. An der Luft wird die Substanz feucht und zähflüssig.

Inversion der Scillabiose: 0,83 g Substanz gelöst in 25 cm³ Wasser dreht die Ebene des polarisierten Lichtes im 2 dm-Rohr um 1,64° nach links. $[\alpha]_D^{20} = -24,8^\circ$. Die Lösung wurde dann mit 25 cm³ 2-proz. Schwefelsäure verdünnt und zur Spaltung der Biose auf dem Dampfbad erwärmt, wobei die Änderung des optischen Drehvermögens verfolgt wurde. Nach 16 Stunden veränderte sich die Drehung nicht weiter. Die Ablesung im 2 dm-Rohr betrug dann + 1,98°, woraus sich $[\alpha]_D^{20} = +29,8^\circ$ berechnet, was dem arithmetischen Mittel aus den spezifischen Drehwerten von d-Glucose und Rhamnose entspricht.

Nachweis der d-Glucose: Das invertierte Zuckergemisch wurde mit Phenylhydrazin umgesetzt und durch mehrmaliges Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes eine kleine Menge eines Osazons vom Smp. 106° (korr.) erhalten, das mit d-Glucose-phenylosazon identisch war. Ferner wurden 2 g des invertierten Zuckergemisches nach *Gans* und *Tollens* unter Benützung der Vorschrift von *Van der Haar*¹⁾ mit Salpetersäure oxydiert. Nach Neutralisation mit Kaliumcarbonat und Ansäuern mit Essigsäure konnten aus dem Reaktionsprodukt nach zweimaligem Umkrystallisieren die typischen Krystalle

¹⁾ Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der Monosaccharide und Aldehydsäuren, S. 100. (Berlin 1920).

des sauren Kaliumsalzes der Zuckersäure dargestellt werden. Zur Analyse wurde dieses in das Silbersalz übergeführt.

0,0710 g Subst. gaben 0,0362 g Ag
 $C_6H_8O_8Ag_2$ Ber. Ag 50,86%
 Gef. „ 50,99%

Nachweis der Rhamnose: 0,8 g invertiertes Zuckergemisch wurden in 10 cm³ Wasser gelöst und mit 1,2 g Presshefe während 3 Stunden der Gärung bei 35° unterworfen. Nach anfangs lebhafter Kohlendioxyd-Entwicklung, die nach der zweiten Stunde gänzlich aufhörte, wurde abfiltriert und nach gründlichem Nachwaschen durch Eindampfen des Filtrats 0,4 g Zucker erhalten. Dessen Identität mit Rhamnose wurde einerseits durch Umkrystallisation und Vergleich der Krystalle mit einem Rhamnosepräparat im Smp. und Mischsmp. von 103° (korr.) und durch die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = +8,4^\circ$ bewiesen.

4,02 g Subst., die in einem grösseren Gärungsversuch gewonnen worden waren, drehten in 100 cm³ Wasser gelöst bei 20° im 1 dm-Rohr die Ebene des polarisierten Lichtes um 0,34° nach rechts.

$$[\alpha]_D^{20} = +8,4^\circ$$

Ferner gab der Zucker beim Destillieren mit Salzsäure Methylfurfurol, das an seiner lichtroten Färbung mit Resorcin in Salzsäure als solches erkannt wurde. Durch Umsatz des Zuckers mit p-Nitrophenylhydrazin wurde ein Hydrazon vom Smp. 186° (korr.) erhalten, das für Rhamnose charakteristisch ist.

Acetylieren der Scillabiose.

Zu 3,0 g Scillabiose gelöst in 60 cm³ Pyridin wurden 15 cm³ Essigsäure-anhydrid gegeben und das Gemisch 4 Tage stehen gelassen. Die Acetylverbindung fiel beim Eingiessen in Eiswasser aus und wurde nach dem Trocknen durch Lösen in absolutem Alkohol unter Zusatz von Benzin bis zur beginnenden Trübung nach mehreren Tagen krystallin erhalten, durch weiteres Umkrystallisieren aus Alkohol und Benzin gereinigt und schliesslich noch zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Die Hexacetyl-scillabiose bestand dann aus feinen Nadelchen vom Smp. 97° (korr.).

3,247 und 4,845 mg Subst. gaben 5,895 und 8,800 mg CO₂ und 1,930 und 2,485 mg H₂O.

$C_{24}H_{34}O_{16}$ Ber. C 49,81 H 5,93%
 Gef. „ 49,53; 49,54 „ 6,65; 5,74%

Acetylbestimmung nach Pregl: 2,770 und 3,238 mg Subst. verbrauchten 2,85 und 3,35 cm³ 0,01-n. NaOH.

$C_{26}H_{34}O_{16}$ (mit 6 Acetylgruppen) Ber. COCH₃ 44,6%
 Gef. „ 44,2; 44,5%

Darstellung von Proscillaridin A aus frischen Meerzwiebeln.

2 kg Meerzwiebeln werden in einer Hackmaschine zerkleinert und der Brei, mit Essigester überschichtet, 7 Tage bei Raumtem-

peratur oder 1 Tag bei 38° stehen gelassen. Darauf setzt man nach Abgiessen des Essigesters 2 kg Ammoniumsulfat zu und zerstampft das Gemisch zu einem feinen Brei. Die auf diese Weise vorbereitete Meerzwiebelsubstanz wird nach dem verbesserten Verfahren zur Isolierung des Glycosidgemisches (S. 721) weiter behandelt, und durch erschöpfende Extraktion mit Essigester das entsprechende Gemisch der „Reintannoide“ dargestellt. Aus diesem trennt man Scillaren B nach der auf Seite 723 beschriebenen Methode ab und erhält nach Entfernung der Gerbstoffe eine Reinglycosidfraktion A in einer Ausbeute von ca. 2,4 g, die im wesentlichen aus Proscillaridin A besteht.

Zur Reinigung des Proscillaridins A krystallisiert man das Rohprodukt wiederholt aus Methylalkohol um. Anfangs genügt die fünffache Menge heissen Methanols, um das Glycosid in Lösung zu bringen, doch steigt bei grösserem Reinheitsgrad die dazu nötige Menge Lösungsmittel bis zu 20 Teilen Methylalkohol auf 1 Teil Proscillaridin A.

Proscillaridin A krystallisiert aus Methylalkohol in bis 1 cm langen 4—6 seitigen, stark lichtbrechenden, farblosen Tafeln (siehe Fig. 2), die nur in einer Methylalkoholatmosphäre haltbar sind. Schon bei kurzem Stehen an der Luft verwittern sie unter Verlust des Krystalllösungsmittels.

Bestimmung des Gehalts an Methylalkohol: 0,6182 g der unversehrten Krystalle verloren im Hochvakuum bei 78° 0,0643 g an Gewicht.

$C_{31}H_{44}O_8 \cdot 2 CH_3OH$	Ber.	Krystallmethylalkohol	10,51%
	Gef.	„	10,40%

Die Löslichkeit von Proscillaridin A in 100 cm³ absolutem Alkohol beträgt bei Zimmertemperatur 4,8 g. Nach dem Trocknen schmilzt Proscillaridin A unter Gelbfärbung bei 213° (korr.).

Polarisation: 1,059 und 0,958 g Proscillaridin A gelöst in je 25 cm³ Methylalkohol drehten die Ebene des polarisierten Lichtes im 2 dm-Rohr bei 20° um 6,96° und 6,35° nach links.

$$[\alpha]_D^{20} = -82,2^\circ \quad \text{und} \quad [\alpha]_D^{20} = -82,9^\circ$$

Zur Elementaranalyse wurde die Substanz bei 78° im Hochvakuum getrocknet. Sie ist hygroskopisch und musste deshalb unter Feuchtigkeitsausschluss eingewogen werden.

I. 4,665 und 4,075 mg Subst. gaben 11,655 und 10,160 mg CO₂ und 3,510 und 3,090 mg H₂O.

Ein getrennt hergestelltes Präparat wurde im Laboratorium von Prof. Dr. R. Kuhn in Heidelberg analysiert:

II. 3,774 und 3,867 mg Subst. gaben 9,440 und 9,645 mg CO₂ und 2,780 und 2,815 mg H₂O.

$C_{31}H_{44}O_8$	Ber. C	68,34	H	8,14%
	Gef. „ I.	68,16; 68,02	„	8,42; 8,49%
	„ „ II.	68,22; 68,20	„	8,24; 8,15%

Hydrolyse von Proscillaridin A mit Säure.

10 g Proscillaridin A werden in 400 cm³ warmem Methylalkohol gelöst, das gleiche Volumen warmer 1-proz. Schwefelsäure zugesetzt und die Lösung ½ Stunde unter Rückfluss gekocht. Gleich nach Beginn des Siedens setzt eine Trübung ein, die von einer Abscheidung glitzernder Kryställchen gefolgt ist. Nach dem Abkühlen wird filtriert und der Rückstand aus der 450-fachen Menge absoluten Alkohols umkrystallisiert. Das auskrystallisierende Scillaridin A ist identisch mit dem bei der Hydrolyse von Scillaren A erhaltenen.

Das Filtrat wird im Vakuum von Methylalkohol befreit und dann das noch gelöste Scillaridin A mit Chloroform erschöpfend ausgeschüttelt. Nach dem Neutralisieren der wässerigen Lösung mit einem Überschuss von Bariumcarbonat und Eindampfen zur Trockne im Vakuum konnten aus dem Rückstand mit wenig Wasser ungefähr 2,5 g Zucker herausgelöst werden, der durch Eindunsten und Verreiben mit Alkohol krystallinisch wurde. Durch Umkrystallisieren aus wässrigem Methylalkohol wurden grosse Krystalle vom Smp. 103° (korr.) erhalten, die durch die optische Drehung $[\alpha]_D^{30} = + 8^\circ$, die Destillation zu Methylfurfurol und das p-Nitrophenylhydrazon vom Smp. 186° (korr.) als Rhamnose-hydrat identifiziert werden konnten.

Die quantitative Scillaridinbestimmung wurde wie beim Scillaren A angegeben durchgeführt. I. 0,2790 g Subst. ergaben 0,1911 g Scillaridin A. II. Zur quantitativen Zuckerbestimmung wurden 0,4870 g Proscillaridin in einem starkwandigen Reagensglas mit 20 cm³ 1-proz. Schwefelsäure unter stetigem Verreiben der sich bildenden Knöllchen während 2½ Stunden auf dem Dampfbad erhitzt. Nach dem Filtrieren und Nachwaschen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Filtrats wurde der Rückstand getrocknet, pulverisiert und nochmals wie oben mit 1-proz. Schwefelsäure 2½ Stunden lang erhitzt. Die vereinigten Filtrate wurden neutralisiert und auf ein kleines Volumen eingeeengt. In dieser Zuckerlösung konnten nach der Methode von *Fehling-Lehmann-Schoorl* 0,1480 g Rhamnose festgestellt werden. III. In einem weiteren Versuch ergaben 0,486 g Proscillaridin A nebeneinander 0,340 g Scillaridin A und 0,142 g Rhamnose.

Nach der Spaltungsgleichung

	Proscillaridin A = Scillaridin A + Rhamnose			
Ber.	69,8%	Scillaridin A und	30,1%	Rhamnose
Gef.	I. 68,5%	„	II. 30,4%	„
	„ III. 69,9%	„	29,2%	„

Anhydrosillaridin A.

Beim Erhitzen im Hochvakuum auf 150—200° färben sich Scillaren A, Proscillaridin A und Scillaridin A gelb bis braun und

zersetzen sich unter Abscheidung von farblosen glänzenden Kryställchen an den kühleren Stellen des Gefässes. Aus 0,20 g Scillaridin A erhielten wir so in 2×10 Stunden 0,060 g Sublimat, das, aus der 100-fachen Menge absoluten Alkohols umkrystallisiert, in schönen dünnen Spiessen erhalten wurde. Als charakteristisches Merkmal zeigen die einzelnen Krystalle oft Formen, die wie Fig. 4 zeigt, an Klingen von Taschenmessern erinnern.

Derselbe Körper konnte in einer besseren Ausbeute durch Erwärmen von Scillaridin A in alkoholischer Salzsäure dargestellt werden. 5,0 g fein pulverisiertes Scillaridin A wurden in einem Gemisch von 680 cm³ absolutem Alkohol und 128 cm³ 35-proz. Salzsäure suspendiert und auf dem Dampfbad am Rückflusskühler erhitzt. 8 Minuten nach Eintritt des Siedens war der grösste Teil des Scillaridins A in Lösung gegangen. Nach Abtrennen eines Rückstandes von 0,65 g durch rasche Filtration in der Hitze setzte im Filtrat Krystallisation ein. Nach 12 Stunden hatten sich 2,1 g Anhydroscillaridin A in langen dünnen Nadeln abgeschieden. Weitere 0,6 g lieferte das Filtrat nach Zusatz von 250 cm³ Wasser. Das Rohprodukt wurde aus der 100-fachen Menge absoluten Alkohols umkrystallisiert und erwies sich dann in allen Eigenschaften identisch mit dem durch Sublimation erhaltenen Präparat. Anhydroscillaridin A ist, wie eine Probe zeigte, im Hochvakuum bei 150° quantitativ und unverändert sublimierbar.

Zur Analyse wurden die Präparate bei 90° im Hochvakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. Elementaranalyse von durch Sublimation dargestelltem Anhydroscillaridin A: 4,390 und 4,448 mg Subst. gaben 13,310 und 13,490 mg CO₂ und 3,160 und 3,240 mg H₂O.

II. Analyse von Anhydroscillaridin A, das durch die Einwirkung alkoholischer Salzsäure dargestellt wurde:

4,533 und 4,324 mg Subst. gaben 13,780 und 13,090 mg CO₂ und 3,267 und 3,285 mg H₂O.

C ₂₅ H ₃₀ O ₂	Ber.	C 82,82	H 8,35%
	Gef. I.	„ 82,69; 82,71	„ 8,06; 8,15%
	Gef. II.	„ 82,90; 82,57	„ 8,06; 8,50%

0,357 g Anhydroscillaridin A gaben in 19,1 g Phenol eine Gefrierpunktserniedrigung = 0,43°

C ₂₅ H ₃₀ O ₂	Ber. Mol.-Gew.	362
	Gef. „ „	353

Zur Lactontitration wurden 0,100 g Substanz in 30 cm³ absolutem Alkohol gelöst und nach Zusatz von 5,0 cm³ n. NaOH 24 Stunden stehen gelassen; dann ergab die Rücktitration mit 0,1-n. HCl gegen Phenolphthalein einen Verbrauch von 2,80 0,1-n. NaOH.

C ₂₅ H ₃₀ O ₂	Ber. Äquiv.-Gew.	362
	Gef. „ „	357

Anhydroscillaridin A zeigte, nach *Tschugaeff-Zerewitinoff* analysiert, keine Hydroxylgruppen an.

Besonders in Lösung färbt sich Anhydroscillaridin A unter der Einwirkung von Licht rasch gelb. Seine Löslichkeit in 100 cm³ absolutem Alkohol beträgt bei Zimmertemperatur 0,35 g. Im Kapillarrohr erhitzt, schmilzt Anhydroscillaridin A unter Gelbfärbung scharf bei 208° (korr.).

Polarisation: 2,904 g Anhydroscillaridin A drehten in 25 cm³ Chloroform gelöst bei 20° im 2 dm-Rohr die Ebene des polarisierten Lichtes um 34,5° nach links.

$$[\alpha]_D^{20} = -148,5^{\circ}$$

Basel, Wissenschaftliches Laboratorium der Chem. Fabrik
vorm. Sandoz.

Beziehungen zwischen der Struktur der Antigene und der Spezifität der Antikörper.

(7. Mitteilung)¹⁾

von H. Erlenmeyer, E. Berger und Martin Leo

(31. V. 33.)

Antigene, in geeigneter Weise dem Organismus zugeführt, veranlassen denselben zur Bildung von Antikörpern. Die ersten serologischen Untersuchungen, in denen als Antigene Stoffgemische von vollständig unbekannter Zusammensetzung zur Verwendung kamen, erbrachten die wichtige Beobachtung, dass die Reaktion des Organismus eine ausgesprochen spezifische ist, da der erzeugte Antikörper in der Regel²⁾ nur mit dem erzeugenden Antigen und nicht noch mit anderen Antigenen reagiert.

Das Problem der immunologischen Spezifität wurde einer eingehenden struktur-chemischen Bearbeitung zugänglich durch die Untersuchungen von K. Landsteiner³⁾, der nach den Vorarbeiten von Obermayer und Pick⁴⁾ in zahlreichen Beispielen zeigen konnte, dass es gelingt, die natürlichen Eiweissarten durch chemische Ein-

¹⁾ 5. Mitteilung s. Bioch. Z. **262**, 196 (1933). — 6. Mitteilung im Druck.

²⁾ So erzeugt das Blutserum einer jeden Tierart einen spezifisch nur mit diesem Serum reagierenden Antikörper. Über einige Ausnahmen siehe H. G. Wells, „Die chemischen Anschauungen über Immunitätsvorgänge“, 2. Aufl., Fischer, Jena 1932.

Was die Reaktionsweise anbelangt, so sei hier nur darauf hingewiesen, dass die Vorstellungen hierüber sich zurückführen lassen einmal auf die Anschauung von P. Ehrlich (siehe H. G. Wells loc. cit. S. 136) und S. Arrhenius (Immunochemie 1907), nach denen es sich um eine Neutralisationsreaktion handelt, die dem Massenwirkungsgesetz gehorcht, und sodann auf J. Bordet, der die Ansicht ausgesprochen hat, dass es sich bei der Bindung des Antigens durch den Antikörper um eine spezifische Adsorption handelt (Studies in Immunity 1909).

³⁾ Zusammenfassung siehe K. Landsteiner, Naturwiss. **18**, 653 (1930).

⁴⁾ Siehe H. G. Wells, loc. cit. S. 184.

Besonders in Lösung färbt sich Anhydroscillaridin A unter der Einwirkung von Licht rasch gelb. Seine Löslichkeit in 100 cm³ absolutem Alkohol beträgt bei Zimmertemperatur 0,35 g. Im Kapillarrohr erhitzt, schmilzt Anhydroscillaridin A unter Gelbfärbung scharf bei 208° (korr.).

Polarisation: 2,904 g Anhydroscillaridin A drehten in 25 cm³ Chloroform gelöst bei 20° im 2 dm-Rohr die Ebene des polarisierten Lichtes um 34,5° nach links.

$$[\alpha]_D^{20} = -148,5^{\circ}$$

Basel, Wissenschaftliches Laboratorium der Chem. Fabrik
vorm. Sandoz.

Beziehungen zwischen der Struktur der Antigene und der Spezifität der Antikörper.

(7. Mitteilung)¹⁾

von H. Erlenmeyer, E. Berger und Martin Leo

(31. V. 33.)

Antigene, in geeigneter Weise dem Organismus zugeführt, veranlassen denselben zur Bildung von Antikörpern. Die ersten serologischen Untersuchungen, in denen als Antigene Stoffgemische von vollständig unbekannter Zusammensetzung zur Verwendung kamen, erbrachten die wichtige Beobachtung, dass die Reaktion des Organismus eine ausgesprochen spezifische ist, da der erzeugte Antikörper in der Regel²⁾ nur mit dem erzeugenden Antigen und nicht noch mit anderen Antigenen reagiert.

Das Problem der immunologischen Spezifität wurde einer eingehenden struktur-chemischen Bearbeitung zugänglich durch die Untersuchungen von K. Landsteiner³⁾, der nach den Vorarbeiten von Obermayer und Pick⁴⁾ in zahlreichen Beispielen zeigen konnte, dass es gelingt, die natürlichen Eiweissarten durch chemische Ein-

¹⁾ 5. Mitteilung s. Bioch. Z. **262**, 196 (1933). — 6. Mitteilung im Druck.

²⁾ So erzeugt das Blutserum einer jeden Tierart einen spezifisch nur mit diesem Serum reagierenden Antikörper. Über einige Ausnahmen siehe H. G. Wells, „Die chemischen Anschauungen über Immunitätsvorgänge“, 2. Aufl., Fischer, Jena 1932.

Was die Reaktionsweise anbelangt, so sei hier nur darauf hingewiesen, dass die Vorstellungen hierüber sich zurückführen lassen einmal auf die Anschauung von P. Ehrlich (siehe H. G. Wells loc. cit. S. 136) und S. Arrhenius (Immunochemie 1907), nach denen es sich um eine Neutralisationsreaktion handelt, die dem Massenwirkungsgesetz gehorcht, und sodann auf J. Bordet, der die Ansicht ausgesprochen hat, dass es sich bei der Bindung des Antigens durch den Antikörper um eine spezifische Adsorption handelt (Studies in Immunity 1909).

³⁾ Zusammenfassung siehe K. Landsteiner, Naturwiss. **18**, 653 (1930).

⁴⁾ Siehe H. G. Wells, loc. cit. S. 184.

griffe, z. B. Kuppeln mit einer Diazoniumverbindung in sog. Komplexantigene überzuführen, die alsdann eine chemisch bekannte Gruppe enthalten. So lässt sich z. B. ein Blutserum durch Kuppeln mit einer Lösung von diazotierter Arsanilsäure in ein komplexes, den Phenylarsinsäurerest führendes Antigen verwandeln. Die Antikörper, die ein solches komplexes Antigen erzeugt, erweisen sich nun als chemospezifisch, d. h. ihre Spezifität ist durch die eingeführte, chemisch bekannte Gruppe determiniert. Die Eiweiss- oder Artspezifität ist insofern verändert, als nunmehr ein mit einem R-azo-Pferdeserum¹⁾ erzeugter Antikörper mit allen R-azo-Proteinen reagiert. Mit Hilfe dieser Methoden konnte *Landsteiner* zahlreiche Beweise für den ausserordentlichen Grad der Spezifität dieser immunologischen Reaktionen erbringen. Er konnte zeigen, dass z. B. komplexe Antigene, die mit isomeren Stoffen wie mit stellungsisomeren Benzolderivaten oder sogar mit spiegelbildisomeren Verbindungen aufgebaut waren, verschiedenartige Antikörper erzeugen und sich daher leicht serologisch differenzieren lassen. Die gleichen Methoden erlaubten aber auch, eine Reihe anderer, für die Kenntnis der serologischen Reaktionen wichtiger Fragen experimentell in Angriff zu nehmen. So konnte die Frage nach den Beziehungen zwischen Antigen und Antikörper von uns im Sinne der Anschauungen von *R. Doerr* dahin beantwortet werden²⁾, dass stofflich keine Beziehungen zwischen Antigen und Antikörper bestehen, sondern dass bei der Antikörperbildung die Strukturen des Antigens in einem völlig anderen Material „abgebildet“ werden. Bei den weiteren Untersuchungen schien es sodann wichtig, nachdem festgestellt war, dass das Antigen nicht stofflich in den Antikörper übergeht, zu erfahren, welche Strukturmerkmale des Antigens bei der Ausbildung der Spezifität des Antikörpers wahrgenommen werden und sich spezifisch in dem Antikörper abbilden. Als Arbeitshypothese diente uns hierbei die Vorstellung, dass in der Feldwirkung der Molekel ein charakteristisches Strukturmerkmal vorliegt, von dem bekannt ist, dass eine Ähnlichkeit hierin sich häufig in einer Übereinstimmung der Eigenschaften ausdrückt³⁾. Gut untersucht ist z. B. die Eigenschaft solcher feldähnlichen Stoffe, sich im Krystallgitter isomorph vertreten zu können⁴⁾, d. h. von einem wachsenden Krystall werden solche Stoffe als gleich „empfundene“. In unserer Arbeitshypothese wird, wenn man so sagen darf, das spezifische Unterscheidungsvermögen der Antikörper mit dem Differenzierungsvermögen der Krystalle verglichen. Feldähnliche Antigene sollten demnach die Ausbildung ähnlicher Anti-

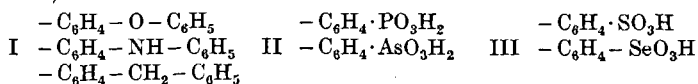
¹⁾ R bedeutet ein organisches Radikal.

²⁾ *Z. Hygiene Infektionskrankheiten* **113**, 79 (1931).

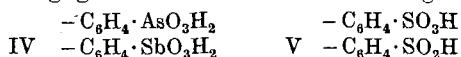
³⁾ Siehe *H. G. Grimm*, *Handb. d. Physik* **24**, 519 (1927).

⁴⁾ *H. G. Grimm, M. Günther und H. Tittus*, *Z. physikal. Chem. [B]* **14**, 169 (1931)..

körper veranlassen, bzw. ein solcher Antikörper sollte mit allen ähnlichen Antigenen reagieren. Für die Richtigkeit unserer Hypothese konnten wir bisher schon eine Reihe von Beispielen anführen, indem wir fanden, dass sich folgende Serien von komplexen Antigenen mit feldähnlichen Gruppen serologisch nicht verschieden verhalten¹⁾).

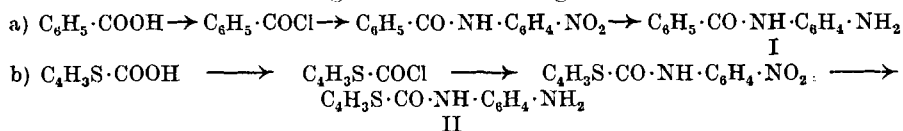


Hingegen erwiesen sich als völlig verschieden die Gruppen:



Wir wollen im Folgenden über weitere vergleichende serologische Studien berichten, die ein Beispiel betreffen, das in mehrfacher Hinsicht Interesse verdient. Es ist schon lange bekannt, dass der Sechsring Benzol eine ausserordentliche Verwandtschaft mit dem heterocyclischen Fünfring Thiophen zeigt. Diese Verwandtschaft erstreckt sich auch auf die physikalischen Konstanten und Eigenschaften der Derivate der beiden Ringsysteme²⁾. Thiophen und Benzol können sich auch isomorph im Krystallgitter vertreten³⁾, so dass mit Sicherheit von einer Ähnlichkeit des molekularen Feldes bei beiden Molekeln gesprochen werden kann.

Um einen serologischen Vergleich zu ermöglichen, mussten wir diazotierbare und kupplungsfähige Verbindungen der beiden Ringe herstellen. Wir gingen hierbei von den beiden Carbonsäuren aus, und führten diese in folgende Verbindungen über:



Verbindung I wurde nach *H. Hübner*⁴⁾ dargestellt, als salzsaures Salz diazotiert und mit Serum gekuppelt.

Verbindung II. Aus dem Chlorid der Thiophen-2-carbonsäure wurde die Nitroverbindung durch Erwärmen mit p-Nitranilin in Form von gelben Nadelchen gewonnen, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 220° schmolzen. Zur Gewinnung der Verbindung II wurde genau wie beim Benzolanalogon I verfahren. Aus dem Chlorhydrat wurde die freie Base durch Fällen mit Sodalösung erhalten. Weisses Pulver vom Smp. 171°.

4,245 mg Subst. gaben 0,4802 cm³ N₂ (15°, 713 mm)
C₁₁H₁₀ON₂S Ber. N 12,8 Gef. N 12,6%

¹⁾ Bioch. Z. **252**, 22 (1932); **255**, 429 (1932); **262**, 196 (1933).

²⁾ *Richter-Anschütz*, Bd. III, 12. Aufl. (1931), S. 21, vergleicht 16 Paare, deren Siedepunkt bzw. Schmelzpunkt im Mittel nur um 3° differieren.

³⁾ *Guye und Tsakalotos*, J. chim. phys. **8**, 340 (1910).

⁴⁾ A. **208**, 295 (1881).

Die beiden Amine I und II lassen sich leicht diazotieren, und die entstehenden Diazoverbindungen kuppeln leicht, wovon wir uns mit Hilfe des β -Naphthols überzeugten. Zur Herstellung der Antigene kuppelten wir mit Schweine-Serum. Die Immunisierung wurde mit dem Antigen aus dem Benzolderivat (I) $C_6H_5CONHC_6H_4 \cdot N_2$ -Schweine-Serum an 5 Kaninchen vorgenommen. Nach 6 intravenösen Injektionen von je $0,5 \text{ cm}^3$ Antigen, ausgeführt in 2—3 tägigen Abständen, enthielten die Sera von 4 Tieren einen chemospezifischen Antikörper, wie wir mit einem Kontrollantigen: $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4N_2$ -Pferde-serum feststellen konnten. Um die Spezifität des Antikörpers darzutun, prüften wir ihn mit 3 weiteren komplexen Antigenen (siehe Tabelle).

Die Prüfung der Antikörper erfolgt in vorliegender Arbeit mit der Präzipitinreaktion, bei der ca. 1 cm^3 der verdünnten Antigenlösung mit $0,15 \text{ cm}^3$ des unverdünnten Antiserum unterschichtet werden. Die Ablesung der Versuche erfolgt nach einstündigem Aufenthalt der Versuchsgläser bei Zimmertemperatur. Die Ergebnisse dieser Kontrollen enthält Tabelle I, in welcher die Zahl der Pluszeichen die Stärke der eingetretenen Präzipitation angibt.

Tabelle I.

Antiserum, enthaltend Antikörper gegen: $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2$ -Schweineserum





Antigen:	Antigenverdünnung			
	100	500	1000	5000
$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2$ -Pferdeserum .	+++	++	+(+)	⊖
$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N_2$ -Pferdeserum . . .	⊖	⊖	⊖	⊖
$H_2O_3As \cdot C_6H_4 \cdot N_2$ -Menschenserum . .	⊖	⊖	⊖	⊖
$HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N_2$ -Menschenserum . . .	⊖	⊖	⊖	⊖

Die Versuche zeigen deutlich, dass der Antikörper spezifisch gegen die Verbindung I eingestellt ist.

Nunmehr untersuchten wir das Verhalten dieser spezifisch gegen die aromatische Verbindung I gerichteten Antikörper gegenüber dem entsprechenden Antigen aus der Thiophenverbindung II. Das Resultat in gleicher Weise mit der Präzipitinreaktion gewonnen, zeigt Tabelle II.

Tabelle II.

Antisera S 34 und S 36, enthaltend Antikörper gegen:
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2$ -Schweineserum

Antigen:		Antigenverdünnung			
		100	500	1000	5000
 $\cdot CO \cdot NH \cdot$  $\cdot N_2$ -Pferdeserum	S 34	+++	++	+(+)	⊖
	S 36	+++	++	+(+)	⊖
 $\cdot CO \cdot NH \cdot$  $\cdot N_2$ -Pferdeserum	S 34	++	++	+(+)	⊖
	S 36	++	++	++	⊖

Aus diesen Versuchen erhellt eindeutig, dass die Ähnlichkeit zwischen Benzol- und Thiophenverbindungen auch im serologischen Vergleichsexperiment besteht, d. h. dass es nicht gelingt, die beiden Verbindungen I und II zu differenzieren. Wir können in diesem Befund eine weitere Stütze für unseren Satz sehen, dass sich Verbindungen mit ähnlichem molekularem Feld im immunologischen Versuch ausserordentlich ähnlich verhalten.

In diesem vorliegenden Fall ist nun auch ein Vergleich zwischen der im serologischen Versuch aufgedeckten Verwandtschaft und der sonstigen physiologischen Wirkungsweise möglich. Durch eine grössere Reihe von Beobachtungen ist schon früher für die Derivate des Paares, Benzol und Thiophen, eine weitgehende Übereinstimmung im physiologischen Verhalten festgestellt worden. Thiophen-2-carbonsäure wird in analoger Weise wie Benzoesäure in Form der Thiophenursäure (isolog zur Hippursäure) vom Organismus ausgeschieden¹⁾. Man kann in folgenden Verbindungen einen Benzolkern durch Thiophen ersetzen, ohne dass sich die Wirkung des Stoffes wesentlich ändert: 1-Phenylchinolin-4-carbonsäure²⁾, Cocain, Eucain A, Stovain, Benzoyl-chinin, Phenacetin³⁾, Novocain⁴⁾.

Man kann demnach feststellen, dass in diesem Falle die im serologischen Experiment sich ergebende Verwandtschaft auch für andere biologische Reaktionen gilt. Ob auch in anderen Fällen von einer Verwandtschaft in serologischen Versuchen auf eine Ähnlichkeit im physiologischen Verhalten geschlossen werden kann, ist bei der geringen Zahl von untersuchten Beispielen noch nicht zu diskutieren.

Hier wäre nur noch auf die Aufgabe hinzuweisen, die Ähnlichkeit von Benzol und Thiophen vom Standpunkt der modernen Strukturlehre zu verstehen. In welcher Weise die aromatische $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppe als Pseudo-Schwefel aufgefasst werden kann, soll jedoch erst in einer späteren Arbeit, an Hand anderer Versuche erörtert werden.

Ein weiterer Versuch sei hier noch angefügt, der angeregt wurde durch die in der Literatur erwähnte Tatsache, dass Naphthalin in einigen Verbindungen mit entsprechenden Benzolverbindungen Mischkrystalle zu bilden vermag⁵⁾. Diese Beispiele sind zu den Fällen von anomaler Mischkrystallbildung zu rechnen, für die bei einigen Verbindungen eine Deutung im Bestehen einer zweidimensionalen

¹⁾ M. Jaffé und H. Levy, B. **21**, 34 58 (1888).

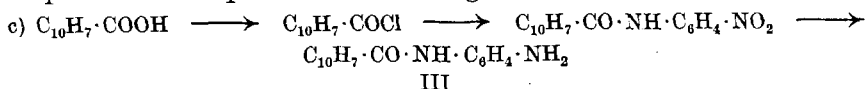
²⁾ M. Hartmann und E. Wybert, Helv. **2**, 60 (1919).

³⁾ W. Steinkopf und W. Ohse, A. **437**, 14 (1924); **448**, 205 (1926).

⁴⁾ H. Gilman und R. M. Pickens, Am. Soc. **47**, 245 (1925).

⁵⁾ β -Azonaphthalin-Stilben und β -Azonaphthalin-Azobenzol, Pascal und Normand, Bl. [4] **13**, 878 (1914).

Struktur und damit Feldähnlichkeit gegeben werden kann¹⁾. Um ein solches Beispiel einer möglichen zweidimensionalen Struktur-analogie serologisch zu prüfen, stellten wir die, der Verbindung I entsprechende Naphthalinverbindung III her:




In der gleichen Weise wie das Thiophenderivat (Verbindung II) wurde über das β -Naphthoylechlorid²⁾ die Verbindung III erhalten. Die Nitroverbindung bildet schwach gelbliche Nadelchen vom Smp. 196°. Die Verbindung III schmilzt bei 167°.

4,430 mg Subst. gaben 0,4410 cm³ N₂ (14°, 713 mm)
C₁₇H₁₄N₂O Ber. N 10,7 Gef. N 11,1%

Das Amin war gut diazotierbar und wurde mit Pferdeserum zu einem Antigen ergänzt. Die Prüfung mit dem Antikörper auf Verbindung I zeigt Tabelle III.

Tabelle III.

Antisera S 34 und S 36, enthaltend Antikörper gegen:
C₆H₅·CO·NH·C₆H₄·N₂-Schweineserum

Antigen:		Antigenverdünnung			
		100	500	1000	5000
 -CO·NH·C ₆ H ₄ ·N ₂ -Pferdeserum	S 34	±	⊖	⊖	⊖
	S 36	⊖	⊖	⊖	⊖

Die Versuche zeigen, dass sich zwischen der vorliegenden Naphthalinverbindung und der entsprechenden Benzolverbindung keine Verwandtschaft im serologischen Verhalten auffinden lässt, woraus aber, da für diese Verbindungen auch keine kristallographische Beobachtungen vorliegen, kein verallgemeinernder Schluss über die Verwandtschaft von Bindungen, die in zwei Dimensionen struktur-ähnlich sind, gezogen werden kann.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.
Hygienische Anstalt.

¹⁾ Siehe K. Spangenberg und A. Neuhaus, *Chemie der Erde* **5**, 438, 554 (1930); H. Seijert, *Z. Kryst.* **83**, 274 (1932).

²⁾ Vgl. A. Baeyer und E. Besemfelder, *A.* **266**, 187 (1891); *F. Bell. Soc.* **1930**, 1985.

Über Chlorophyll a, seine phasepositiven Derivate und seine Allomerisation.

5. Mitteilung über Chlorophyll¹⁾

von Arthur Stoll und Erwin Wiedemann.

(1. VI. 33.)

1. Einleitung.

Durch unsere bisherigen Untersuchungen über Chlorophyll²⁾ sind zahlreiche Befunde³⁾ erhoben worden, zu deren Erklärung die früher aufgestellten Konstitutionsformeln von *H. Fischer* sowie von *J. B. Conant*⁴⁾ besonders in Bezug auf die noch unsichere, für Chlorophyll und seine nächsten Abkömmlinge charakteristische Atomgruppierung um C₇, C₉ und C₁₀ nicht ausreichend waren. Wir haben deshalb für Chlorophyll a und b neue Formulierungen in Vorschlag gebracht⁵⁾, die unseren experimentellen Ergebnissen Rechnung tragen. Sie sind im wesentlichen charakterisiert

1) durch einen Gehalt von fünf statt sechs Sauerstoffatomen in der Reihe der natürlichen Derivate des Chlorophyll a, und einen solchen von sechs statt sieben Sauerstoffatomen in den entsprechenden Derivaten des Chlorophyll b;

2) durch Hydroxylgruppen an C₉ in beiden Reihen der phasepositiven Derivate der Chlorophylle. Bei Verlust der Phase (Allomerisation) werden unter Dehydrierung aus diesen Hydroxylen Carbonyle gebildet;

3) durch die Dihydro-Porphin-Struktur des Kerns unter Erhaltung der für Farbe und Spektrum erforderlichen fortlaufenden Konjugation von Doppelbindungen.

Bis zum Erscheinen unserer ersten Mitteilung⁶⁾ und teilweise auch noch später⁷⁾ sind die Chlorophylle a und b und ihre wichtigsten Derivate von neueren Autoren⁴⁾ mit je einem Sauerstoffatom zuviel geschrieben worden. Unsere analytischen Untersuchungen⁸⁾ klärten die Verhältnisse auf und bestätigten die schon von *R. Willstätter* und Mitarbeitern⁹⁾ angenommenen Bruttoformeln beider Chloro-

¹⁾ 4. Mitteilung: *Helv.* **16**, 307 (1933).

²⁾ *Naturwiss.* 1932 und *Helv.* 1932—1933.

³⁾ Vgl. d. Zusammenstellung *Helv.* **16**, 189 ff. (1933).

⁴⁾ *J. B. Conant* und Mitarbeiter, *Am. Soc.* 1931—1933, und *H. Fischer* und Mitarbeiter, *A. und Z. physiol. Ch.* 1931—1932.

⁵⁾ *Naturwiss.* **20**, 706, 791 (1932).

⁶⁾ *Naturwiss.* **20**, 628 (1932).

⁷⁾ *A.* **498**, 228 (1932); *Am. Soc.* **55**, 795 (1933).

⁸⁾ *Naturwiss.* **20**, 628 (1932) und *Helv.* **16**, 183 (1933).

⁹⁾ *Chlorophyllbuch*, a. v. O.

phyllkomponenten in ihren wichtigsten Derivaten. In Kenntnis unserer Untersuchungen zog dann *H. Fischer* seine leider schon in neuere Handbücher übergegangene¹⁾ sauerstoffreichere Schreibweise der Chlorophylle zurück²⁾ und brachte selbst für die von uns neuerdings wieder bewiesene Auffassung weitere Beweise bei³⁾.

Bezüglich der Anordnung der Seitenketten in unserer Formel für Chlorophyll a stützen wir uns, wie wir nochmals wiederholen wollen⁴⁾, auf die von *H. Fischer* und Mitarbeitern ermittelte und so gut wie sichergestellte Konstitution des Phäoporphyrins a_5 ⁵⁾, schreiben aber auf Grund unserer Benzoylierungs- und Allomerisationsversuche⁶⁾ an Stelle des von *H. Fischer* am Orte C_9 angenommenen Carbonyls eine sekundäre Alkoholgruppe und deuten die Allomerisation ohne Sauerstoffaufnahme als Dehydrierung derselben zu einer Ketogruppe am gleichen Ort⁷⁾.

Auf Grund der Bildungsweise der synthetischen Chlorine⁸⁾, des *J. B. Conant's*chen Vergleichs der Feinstruktur der Spektren⁹⁾, und insbesondere auf Grund der Ergebnisse der katalytischen Hydrierung der Chlorophylle¹⁰⁾ und Phäophorbide¹¹⁾ schreiben wir den Porphinkern des Chlorophylls in der Dihydrostufe, dessen Doppelbindungen wir auf Grund der Untersuchungen über Farbe und Konstitution¹²⁾ in fortlaufender Konjugation annehmen¹³⁾. Um dem Leser das Verständnis der nicht einfachen konstitutionellen Verhältnisse zu erleichtern, wiederholen wir die schon früher von uns publizierten Formeln von Chlorophyll a und Chlorophyll b (vgl. S. 741).

2. Der Sauerstoffgehalt von Chlorophyll a und b.

In unserer 3. Mitteilung¹⁴⁾ haben wir unsere Auffassung über die Zusammensetzung der Chlorophylle ausführlich dargelegt und in Übereinstimmung mit bereits früher¹⁵⁾ gemachten vorläufigen Mitteilungen durch massgebliche analytische Befunde bestätigt. Diese

¹⁾ Z. B. Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie, Nachtrag 1932 S. 152; Handbuch der Pflanzenanalyse 1932, S. 1360; Wissenschaftl. Forschungsber.. Biochemie, II, 1932, S. 99.

²⁾ A. 499, 84 (1932) und folgende Abhandlungen *H. Fischer's*.

³⁾ Ebenda.

⁴⁾ Hinsichtlich eines Vorwurfs *H. Fischer's* in Z. physiol. Ch. 216, 61, Fussnote 2 (1933), der nicht zu Recht besteht. Vgl. Helv. 16, 186 (1933). Ferner: A. Stoll, „Ein Gang durch biochemische Forschungsarbeiten“, 1933, S. 32.

⁵⁾ A. 485, 9 (1931).

⁶⁾ Naturwiss. 20, 706 (1932) und Helv. 16, 189 (1933).

⁷⁾ Ebenda.

⁸⁾ A. 471, 146 und 285 (1929).

¹⁰⁾ Naturwiss. 20, 956 (1932).

⁹⁾ Am. Soc. 53, 3522 (1931).

¹¹⁾ Naturwiss. 20, 791 (1932).

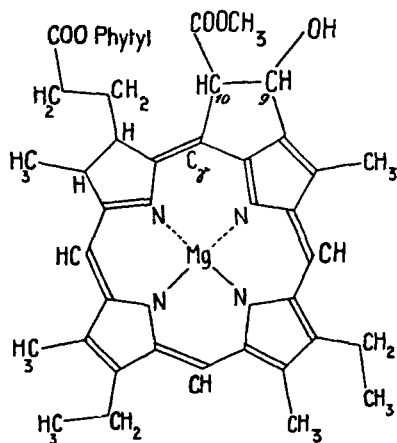
¹²⁾ R. Kuhn und Mitarbeiter, Untersuchungen über Polyanfarbstoffe.

¹³⁾ Naturwiss. 20, 791 (1932).

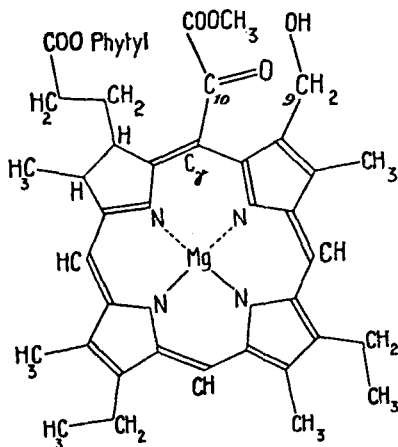
¹⁴⁾ Helv. 16, 183 (1933).

¹⁵⁾ Naturwiss. 20, 628, 706, 791 (1932).

Ergebnisse, ergänzt durch neu aufgefundenene Reaktionen, die im gleichen Sinne sprechen, lassen das Gesamtbild, das man sich heute über die Konstitution der Chlorophylle machen kann, und wie es in den oben angeführten Formeln zum Ausdruck kommt, abgerundet erscheinen.



Chlorophyll a



Chlorophyll b

Herr Dr. E. Burckhardt hat es in unserem Laboratorium unternommen, die Komponententrennung an natürlichem Chlorophyll (Gemisch von a + b) nach dem Verfahren von Willstätter und Stoll, indessen unter Zusatz von Reduktionsmitteln zur Vermeidung der Dehydrierung¹⁾ (Allomerisation) durchzuführen. Wir gelangten so in den Besitz von reinen und vor allem nativen Chlorophyllkomponenten, wie sie in Bezug auf die tadellose Phase bisher kaum existiert haben dürften. Die Herstellung von absolut b-freiem Chlorophyll a gelingt leichter, als von ganz einheitlichem Chlorophyll b²⁾, das bei dem von uns angewandten Entmischungsverfahren leicht etwas Chlorophyll a zurückhält, aber nicht soviel, dass dadurch die analytischen oder spektroskopischen Befunde beeinflusst werden. Anschliessendes mehrfaches Umfällen aus Äther mit Petroläther liefert schliesslich auch reines Chlorophyll b. Die Herstellung so reiner Komponenten des natürlichen Chlorophylls war übrigens mehr eine Aufgabe zur Vervollkommenung präparativer Technik, als dass neue Ergebnisse gegenüber der alten Beschreibung von Willstätter und Stoll³⁾ zu erwarten waren. Auf die grössere Reinheit der Spektren wurde bereits früher aufmerksam gemacht⁴⁾; die neuen Messungen sind im experimentellen Teil wiedergegeben.

¹⁾ A. Stoll und E. Wiedemann, unveröffentlicht.

²⁾ Chlorophyllbuch, S. 165.

³⁾ Chlorophyllbuch, S. 166.

⁴⁾ A. Stoll, „Ein Gang durch biochemische Forschungsarbeiten“, Berlin 1933, S. 37 u. Tafel V.

Unter Anwendung der in unserer III. Mitteilung beschriebenen Technik zur Mikroanalyse hygroskopischer Substanzen¹⁾ haben wir versucht, zu Analysenwerten der reinen Chlorophyllkomponenten mit O₅ für Chlorophyll a und O₆ für Chlorophyll b zu gelangen, d. h. für Chlorophyll a unter den bisher tiefsten Wert²⁾ von 5½ Sauerstoffatomen zu kommen. Die Kohlenstoffwerte unserer Analysen liegen in der Tat nahe an den für O₅ berechneten Werten der Theorie. Die Frage, ob dem natürlichen Chlorophyll a O₅ oder O₆ zukomme, wird somit in Bestätigung der alten *Willstätter*'schen Annahme auch durch unsere direkten Analysen von reinem Chlorophyll a im Sinne von O₅ entschieden, wie nach unseren, vor bald Jahresfrist mit Chlorophyll a-Derivaten durchgeführten Analysen zu erwarten war. An reinem Chlorophyll b bestätigen wir analytisch die alte Bruttoformel mit O₆.

Es widerspricht den Tatsachen, wenn *Hans Fischer* nach Kenntnis unserer 3. Mitteilung über Chlorophyll³⁾ betont, ausschliesslich durch seine Untersuchungen sei in Chlorophyll a und seinen nativen Derivaten an C₁₀ ein Wasserstoffatom, oder, was dasselbe ist, die Zahl der Sauerstoffatome zu fünf gefunden worden⁴⁾, und er habe niemals die Analysenzahlen *R. Willstätter*'s bestritten oder angezweifelt⁵⁾.

Trotz des scharfen Tons, den *H. Fischer* in seinen letzten Chlorophyllarbeiten uns gegenüber anschlägt und den wir im Interesse der Objektivität bedauern, lässt sich an Hand der *Fischer*'schen Abhandlungen ohne weiteres zeigen, dass in bezug auf die endgültige Entscheidung der wichtigen Frage, ob Chlorophyll a 5 oder 6 O-Atome enthält, gerade das Gegenteil der oben angeführten *H. Fischer*'schen Behauptungen richtig ist.

Das Verdienst, zuerst fünf Sauerstoffatome in Chlorophyll a nachgewiesen zu haben, gebührt *R. Willstätter* und *A. Stoll*⁶⁾. *H. Fischer* hat 20 Jahre später⁷⁾, besonders in den Jahren 1931 und 1932 bis zum Erscheinen unserer ersten Mitteilungen⁸⁾ in einer grossen Zahl von Abhandlungen⁹⁾ für Chlorophyll a und dessen von Phytol und Magnesium befreite Farbstoffkomponente, Phäophorbid a, Formeln veröffentlicht, die ausnahmslos durch sechs Sauerstoffatome charakterisiert waren.

Diese über mehrere Jahre reichende irrtümliche Auffassung wurde eingeleitet durch eine Untersuchung von *H. Fischer* und *R. Bäumler*¹⁰⁾, worin gesagt wird: „Phäophorbid a hat nach *Willstätter* 5 Sauerstoffatome und ist ein Monomethylester. Auf Grund unserer Analysen kommt dem Phäophorbid a ein Sauerstoffatom mehr zu und in diesem Sinne spricht auch der weitere Umbau von Phäophorbid a mit Jodwasserstoff.“ Es heisst dort

¹⁾ Helv. **16**, 200 (1933).

²⁾ A. **390**, 327 (1912) und Chlorophyllbuch S. 144.

³⁾ Helv. **16**, 183 (1933).

⁴⁾ Z. physiol. Ch. **216**, 61 und 62 (1933).

⁵⁾ Ebenda, Fussnote 2.

⁶⁾ Vgl. Chlorophyllbuch, a. v. O.

⁷⁾ Vgl. dazu die Bemerkung in der Fussnote *H. Fischer*'s, A. **502**, 176 (1933) „Dies ist die erste Experimentalarbeit dieser Autoren auf dem Chlorophyllgebiet“.

⁸⁾ Naturwiss. **20**, 628, 706, 791 (1932).

⁹⁾ Z. B. in A. **486**, 107 ff. (1931); A. **490**, 1 ff. (1931); A. **490**, 38 ff. (1931); A. **498**, 194 (1932) und anderen Abhandlungen.

¹⁰⁾ A. **474**, 65 (1929).

ferner: „Dagegen ist am Sauerstoffgehalt des Phäoporphyrin a_6 ¹⁾ kein Zweifel, und hiernach sollte auch Phäophorbid a 6 Sauerstoffatome enthalten“ ... „Die Analysenresultate sind aber auch hier nur mit 6 Sauerstoffatomen zu vereinbaren.“ Es werden denn auch in dieser Arbeit mehrere auf 6 Sauerstoffatome stimmende Analysen für Phäophorbid a , sowie für Methylphäophorbid a , und ausserdem zwei Analysen von Phäophorbid b , die 7 Sauerstoffatome ergaben, mitgeteilt. Die Frage, ob *H. Fischer* die Analysenresultate *R. Willstätter's* jemals angezweifelt habe, ist schon auf Grund dieser ersten Gegenüberstellung leicht zu beantworten.

Alle nun folgenden Arbeiten *H. Fischer's*, in denen von Chlorophyll a und seinen nächsten Derivaten die Rede ist²⁾, sind in der Auffassung von 6 Sauerstoffatomen in Chlorophyll a und seinen nächsten Abkömmlingen geschrieben worden. Über einer Teilformel mit 6 Sauerstoffatomen³⁾ schreibt *H. Fischer*, dass dieser Zustand im Phäophorbid a vorhanden sein müsse, und weitere 4 Formeln mit 6 Sauerstoffatomen⁴⁾, darunter drei für Phäophorbid a und eine für Chlorophyll a , erhärten dies.

Eine der folgenden Arbeiten *H. Fischer's* enthält abermals eine Teilformel mit 6 Sauerstoffatomen⁵⁾, wozu im Text gesagt ist, dass dieser Bestandteil im Phäophytin wie im Phäophorbid enthalten sei. Auch die in der gleichen Abhandlung gegebene Erklärung für die Entstehung von Phäoporphyrin a_7 entspringt dem Sinne nach einer Formel von Chlorophyll a mit 6 Sauerstoffatomen, und damit stimmt weiter überein, dass die Bildung von Phäoporphyrin a_5 als Disproportionierung aufgefasst wird.

Die nächste Arbeit *H. Fischer's* ist ebenfalls in der Annahme von 6 Sauerstoffatomen in Chlorophyll a geschrieben, wie die Formeln beweisen⁶⁾. Auch das Entstehen von Purpurin 7⁷⁾ wird, ausgehend von einer Partialformel mit 6 Sauerstoffatomen, formuliert. Im gleichen Sinne wird weiter die Dehydrierung von Phäophorbid a mit Luftsauerstoff und Chinon, die zu Phäoporphyrin a_6 führt, interpretiert⁸⁾.

Allerdings äusserte *H. Fischer* am Ende dieser Arbeit Zweifel an der Richtigkeit seiner Auffassung, und zog die Möglichkeit, dass Chlorophyll a und b bereits sekundäre Oxydationsprodukte seien, in Erwägung. Hätte *H. Fischer* damals an eine Chlorophyll- a -Formel mit 5 Sauerstoffatomen geglaubt, so wären solche Überlegungen wohl gegenstandslos gewesen. Jene Zweifel sind, wie hier hervorgehoben sei, durch unsere Untersuchungen⁹⁾ aufgeklärt worden, und diese führten zur eindeutigen Sicherstellung der sauerstoffärmeren Formeln für natives Chlorophyll a und b .

Durch Decarboxylierung in siedendem Diphenyl hat *H. Fischer* aus Methylphäophorbid a „Desoxy-pyrro-phäophorbid a “ erhalten¹⁰⁾. Diese Namengebung belegt zusammen mit dem Satz: „Es ist also neben der Decarboxylierung noch Reduktion eingetreten, die zum ersten Male hiermit bewiesen ist“ wiederum die Annahme eines 6. Sauerstoffatoms, das von *H. Fischer* als Oxygruppe an C_{10} geschrieben wurde. Der weitere Satz: „Im Chlorin e , haben wir als Seitenketten Carboxyl, Propionsäure- und Glycolsäurerest bewiesen¹¹⁾“ zeigt ferner die Annahme dieser Oxygruppe an C_{10} auch in Chlorin e , wie der Index „ e_7 “ angibt.

Bei nächster Gelegenheit¹²⁾ betrachtet *H. Fischer* die Entstehung von Phäoporphyrin a_7 als „rein hydrolytischen Prozess“, wodurch seine Annahme einer Oxygruppe an C_{10} eindeutig bewiesen wird¹³⁾. Die Bildung von Phäoporphyrin a_6 wird als Verätherung aufgefasst, was neuerdings zeigt, dass *H. Fischer* von dem Glauben an ein 6. Sauerstoff-

1) Der Index bedeutet die Anzahl Sauerstoffatome.

2) Vgl. d. Literaturübersicht S. 742, Fussnote 9.

3) A. **486**, 125 (1931). ⁶⁾ A. **490**, 38 (1931).

4) Ebenda, S. 127, 128, 130. ⁷⁾ Ebenda, S. 47.

5) A. **490**, 3 (1931). ⁸⁾ Ebenda, S. 49, 50.

9) Naturwiss. **20**, 628 (1932) und Helv. **16**, 183 (1933).

10) A. **494**, 75 (1931). Diese Verbindung wird jetzt von *H. Fischer* nur mehr als Pyrro-phäophorbid bezeichnet! Vgl. A. **502**, 191 (1933).

11) Ebenda, S. 78.

12) A. **495**, 1 (1932).

13) Ebenda, S. 2.

atom durchdrungen war. Im Abschnitt dieser Arbeit über die Allomerisation und die Phasenprobe ist dies gesagt: „Für die früher ausgesprochene Vermutung, dass in Chlorophyll a möglicherweise nur 5 Sauerstoffatome enthalten seien, lässt sich keine Stütze beibringen“¹⁾).

Die damalige Auffassung *H. Fischer's* war kurz die folgende: An C_{10} wurde eine Oxygruppe angenommen. Ihre leichte Reduzierbarkeit zu Wasserstoff sollte das Analyseergebnis *R. Willstätter's* erklären und gleichzeitig der Mannigfaltigkeit der *H. Fischer's*chen Versuchsergebnisse Rechnung tragen.

Eine weitere Arbeit zeigt recht gut die Verwirrung, wie sie vor der Bekanntgabe unserer Resultate bestand: Äthyl- und Methylchlorophyllid sowie Methylphäophorbid a wurden mit 5, Phäophytin und Phäophorbid a dagegen mit 6 Sauerstoffatomen geschrieben²⁾.

Die letztere, sauerstoffreichere Schreibweise wurde schliesslich doch wieder als die allein richtige von *H. Fischer* angegeben: „Durch unsere (*H. Fischer's*) Arbeiten ist die Konstitution des Chlorophyll a im wesentlichen aufgeklärt. In den Porphinring ist ein isocyclisches Ringsystem mit einer Keto-, einer Oxy- und einer Carboxylgruppe eingebaut³⁾“ besagt dies in aller Deutlichkeit, wie auch die gleichzeitig gegebenen Formelbilder⁴⁾.

Wir stellen also an Hand zahlreicher *H. Fischer's*cher Literaturzitate ausdrücklich fest: *H. Fischer* hatte bis zum Erscheinen unserer Mitteilungen im August 1932 oft und eindeutig die Auffassung vertreten, Chlorophyll a und seine nativen Derivate enthalten 6 Sauerstoffatome.

Des weiteren hatte sich *H. Fischer* in einer unmittelbar nach unserer 1. Mitteilung⁵⁾ erscheinenden I. Mitteilung über Chlorophyll b⁶⁾ ganz auf die Annahme von 7 Atomen Sauerstoff in Chlorophyll b und seinen phasepositiven Abkömmlingen festgelegt und diesen Befund auch formelmässig ausgedrückt⁷⁾.

Diese ausführliche Zusammenstellung *H. Fischer's*cher Literatur erscheint uns nicht nur im Hinblick auf die Entscheidung über den Sauerstoffgehalt der Chlorophylle notwendig; sie zeigt zugleich, welch eine schwierige Rolle das zuviel angenommene Sauerstoffatom bei konstitutionellen Betrachtungen hat spielen müssen und wie es für die Erklärung mancher Reaktionen dauernd ein Hindernis war. In Kenntnis unserer ersten Mitteilungen⁸⁾ über Chlorophyll verliess *H. Fischer*⁹⁾ seine bisher geübten Formulierungen von Chlorophyll a, sowie von dessen Derivaten und schloss sich den von uns erneut bewiesenen, sauerstoffärmeren Formulierungen an, was sein gutes Recht ist. Im Fall von Chlorophyll b hat er nach dem

¹⁾ Ebenda, S. 9.

²⁾ B. **64**, 201 (1932).

³⁾ A. **498**, 194 (1932).

⁴⁾ Ebenda.

⁵⁾ Naturwiss. **20**, 628 (1932).

⁶⁾ A. **498**, 228 (1932).

⁷⁾ Ebenda, S. 237.

⁸⁾ Naturwiss. **20**, 628, 706 (1932).

⁹⁾ A. **499**, 84; A. **499**, 290 ff. und nachfolgende Abhandlungen *H. Fischer's* 1932-1933.

Erscheinen unserer Arbeiten den Gehalt von 6 Sauerstoffatomen prompt und ohne Kommentar¹⁾ übernommen²⁾.

H. Fischer's Behauptung, ausschliesslich durch seine Untersuchungen sei in Chlorophyll a an Stelle einer Oxygruppe an C₁₀ ein Wasserstoffatom bewiesen worden³⁾, ist also völlig aus der Luft gegriffen; denn nichts ist dafür beizubringen, dass er vor Kenntnis unserer Mitteilung⁴⁾ seine heutige Behauptung zu vertreten versucht hätte. Sein Glaube an ein 6. Sauerstoffatom in Chlorophyll a ging soweit, dass er einigen richtigen Analysen seines Laboratoriums von Methylphäophorbid a, die 5 Atome Sauerstoff ergeben hatten, nicht traute, und im theoretischen Teil derselben Abhandlung dem analytischen Befund durchwegs Formelbilder mit 6 Sauerstoffatomen gegenüberstellte⁵⁾. Auch die analytischen Befunde des Chlorin e- und Rhodin g-Trimethylesters, die ohne komplizierte Hypothesen nur mit unseren sauerstoffärmeren Formeln in Einklang zu bringen waren, vermochten nicht, den Autor von seiner irrigen Annahme abzubringen. Diese Überlegung musste deshalb unterbleiben, weil *H. Fischer* nach eigenen Angaben⁶⁾ bei der Zusammenstellung der Methylphäophorbid a-Analysen nicht zwischen 5 und 6 Sauerstoffatomen entscheiden konnte. Wenn er nun in Kenntnis unserer Arbeiten auf eben diese früher missachteten Analysen von Methylphäophorbid a⁷⁾, die 5 Sauerstoff-Atome ergeben hatten, zurückgreift⁸⁾, und diesen erst mit Hilfe unserer Ergebnisse anerkannten Befund durch vergleichende Energiegehaltsbestimmungen von Methylphäophorbid a und Phäophorphyrin-a₃-Dimethylester⁹⁾, sowie durch die Überführung von Methylphäophorbid a in Chlorin e-Trimethylester¹⁰⁾ neuerdings stützt, so ist damit nur unser analytisches Ergebnis für den Fall des Methylphäophorbid a von *H. Fischer* bestätigt worden. Für Phäophorbid a konnte *H. Fischer* erst kürzlich¹¹⁾ eine Bestätigung unserer Befunde beibringen, und für Chlorin e gibt er nach Bekanntgabe unserer Resultate analytische Ergebnisse an, die auf Formeln mit 6, 7 und 8 Atomen Sauerstoff stimmen¹²⁾.

Unbegreiflich und irreführend ist die völlig unwahre Behauptung *H. Fischer's*¹³⁾, die Analysen von *Stoll* und *Wiedemann*¹⁴⁾ stimmten nicht mit der von ihnen gegebenen Theorie überein, sondern mit einer seiner alten Formeln, die doch 6 Atome Sauerstoff enthält. Die in unserer III. Mitteilung über Chlorophyll¹⁵⁾ gegebenen analytischen Befunde stimmen scharf auf die von uns aufgestellten Formeln mit 5 Sauerstoffatomen für die Derivate von Chlorophyll a (bzw. 6 für Chlorin e) und 6 Sauerstoffatomen für jene von Chlorophyll b (bzw. 7 für Rhodin g). Der Versuch *H. Fischer's*, durch die unrichtige Bemerkung, unsere Analysen stimmten mit dem theoretischen Wasserstoffgehalt nicht überein (wobei übrigens $\pm H_2$ zur Feststellung der Anzahl von Sauerstoffatomen bedeutungslos ist), den Leser von der eigentlichen Frage des Sauerstoffgehalts auf den des Wasserstoffs abzulenken, müssen wir als arge Entgleisung zurückweisen. Auch eine

¹⁾ A. 499, 291 (1932).

²⁾ Anmerkung bei der Korrektur: *H. Fischer* hat inzwischen eine II. Mitteilung über Chlorophyll b veröffentlicht (A. 503, 1 (1933)); die darin gegebenen Formeln sind um 1 Sauerstoffatom ärmer als früher geschrieben und tragen somit den von uns neuerdings erhobenen analytischen Befunden (Helv. 16, 183 (1933)) Rechnung, nicht aber den früheren Analysen *H. Fischer's* (A. 474, 84 (1929)). Auf weitere von *H. Fischer* ohne Erwähnung unserer Publikationen übernommene Gedanken und Befunde werden wir bei Gelegenheit zurückkommen.

³⁾ Z. physiol. Ch. 216, 61 und A. 502, 41 (1933).

⁴⁾ Naturwiss. 20, 628 (1932).

⁵⁾ A. 486, 158, ferner S. 125, 127, 128 (1931).

⁶⁾ A. 471, 146 (1929). ⁷⁾ A. 486, 158 (1931).

⁸⁾ H. 216, 61, Fussnote 2; vgl. auch A. 502, 176 (1933).

⁹⁾ A. 499, 84; A. 499, 290 (1932).

¹⁰⁾ Ebenda. ¹¹⁾ A. 502, 57 (1933).

¹²⁾ A. 499, 87 ff. (1932), vgl. auch A. 474, 91 (1929).

¹³⁾ Z. physiol. Ch. 216, 62, Fussnote und Formel S. 60 (1933).

¹⁴⁾ Helv. 16, 202 (1933). ¹⁵⁾ Helv. 16, 183 (1933).

Unsicherheit bezüglich der Anzahl C-Atome, auf die *H. Fischer* neuerdings die Diskussion ablenken will¹⁾, besteht gar nicht; umso mehr ist der Unterschied im Kohlenstoffgehalt von über 2%, wie er durch ein Sauerstoffatom bewirkt wird, analytisch einwandfrei feststellbar. Wir haben bei der Formel von Chlorin e²⁾ zwei Theorien berechnet, und man kann sich davon überzeugen, dass auch für die Phäophorbide, besonders für Phäophorbid a, ein Plus von zwei Atomen Wasserstoff zu der im experimentellen Teil gegebenen Theorie sehr wohl mit den gefundenen Werten im Einklang steht. Die Bemerkung *H. Fischer's* ³⁾, dass die leichte Verseifbarkeit der Estergruppen bei der Analyse Schwierigkeiten bereiten könne, ist für unsere Analysen nicht stichhaltig; Chlorin e und Rhodin g besitzen keine Estergruppen mehr und die Methoxylgruppe der Phäophorbide ist schwer verseifbar. Gerade diese Substanzen haben schon bei *Willstätter's* Untersuchungen und neuerdings wieder entscheidende Analysen geliefert.

3. Bemerkungen zur Kernstruktur des Chlorophylls.

H. Fischer hat in seinen letzten Arbeiten bemerkt, dass in den Chlorophyllformeln von *Stoll* und *Wiedemann* seine „Anordnung des gesamten Grundsystems ohne weiteres übernommen worden“ sei ⁴⁾. Dies ist, von den nachstehend hervorgehobenen Punkten abgesehen, richtig, und wir hatten es deshalb nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass sich unsere Formeln auf die von *H. Fischer* ermittelte Struktur des Phylloerythrins ⁵⁾ und die damit wahrscheinlich gewordene Formel des Phäoporphyrins a₅ ⁶⁾ stützen⁷⁾.

Auch in der von dem Autor⁸⁾ herangezogenen Broschüre von *A. Stoll*⁹⁾ kommt klar zum Ausdruck, dass wir die weitgehende Sicherstellung der „Kernstruktur des Chlorophylls und Hämins“ „den glänzenden synthetischen Arbeiten von *H. Fischer* in München“ verdanken¹⁰⁾ und dass sich unsere Untersuchungen in erster Linie auf die noch unbekannte, für Chlorophyll charakteristische Atomgruppe von hoher Empfindlichkeit, eben auf die Gruppe von C₇, C₉ und C₁₀ erstreckt haben¹¹⁾. Nachdem wir das seitliche Kohlenstoff-Fünfringgerüst, das nach *H. Fischer* einer so weit abgebauten Chlorophyllsubstanz wie Phylloerythrin auch noch eigen ist, übernommen hatten, so drehte sich die Frage nicht mehr um das „Grundsystem“, sondern um den Gehalt und die Anordnung der Sauerstoff- und Wasserstoffatome. Gerade diese sind es nun aber, die bei den so leicht eintretenden, für natürliches Chlorophyll charakteristischen Reaktionen (Allomerisation = Dehydrierung, braune Phase) die Hauptrolle spielen und nach unserer Auffassung auch beim Assimilationsvorgang mitwirken dürften. Dass wir uns in Bezug auf

¹⁾ A. 502, 177, letzter Abschnitt (1933).

²⁾ Helv. 16, 205 (1933).

³⁾ Z. physiol. Ch. 216, 62 (Fussnote) (1933).

⁴⁾ Ebenda, S. 61.

⁶⁾ A. 485, 9 (1931).

⁵⁾ Synthese: A. 497, 181 (1932).

⁷⁾ Helv. 16, 186 (1933).

⁸⁾ Z. physiol. Ch. 216, 61 (1933).

⁹⁾ *A. Stoll*, Ein Gang durch biochemische Forschungsarbeiten, *Springer*, Berlin 1933.

¹⁰⁾ Ebenda, S. 32.

¹¹⁾ Ebenda, S. 32 und 33.

Anzahl und Anordnung der Sauerstoff- und Wasserstoffatome im isocyclischen Fünfring gleich am Anfang von der Ansicht *H. Fischer's* distanzierten¹⁾, geht schon allein aus der Tatsache hervor, dass er dort zu Unrecht bis dahin ein sechstes Sauerstoffatom unterbringen musste²⁾ und dass er für Allomerisation und braune Phase, die doch am isocyclischen Fünfring ablaufen müssen, keine plausible Erklärung geben konnte³⁾. Hier hat unsere Arbeit eingesetzt, das von *H. Fischer* zu viel angenommene Sauerstoffatom beseitigt⁴⁾ und für Sauerstoff- und Wasserstoffatome eine Anordnung gebracht, die den experimentellen Befunden gerecht wird⁴⁾. In dieser Hinsicht darf man den von *H. Fischer* ausgesprochenen Satz „dass die Abhängigkeit der *Stoll*- und *Wiedemann'schen* „Formulierung“ von der seinigen aus dem Vergleich ohne weiteres“ hervorgehe⁵⁾, füglich umkehren.

Ein Unterschied in der Auffassung von *H. Fischer* und uns besteht indessen auch in bezug auf Gehalt und Anordnung des Wasserstoffs im Porphinkern. So hat uns unter anderem das Ergebnis der katalytischen Hydrierung der Phäophorbide⁶⁾ und Chlorophylle⁷⁾ veranlasst, diese Verbindungen unter Beibehaltung der für Farbe und Spektrum erforderlichen⁸⁾ fortlaufenden Konjugation der Porphinring-Doppelbindungen als Dihydroporphine zu schreiben. Dieser präzisierten Auffassung⁹⁾ steht eine Schreibweise *H. Fischer's* gegenüber, wonach einerseits Chlorophylle, Phäophorbide und Chlorine ohne Festlegung im Wasserstoffgehalt¹⁰⁾ als Porphyrin-Isomere zu betrachten seien¹¹⁾, andererseits aber die grün gefärbten Substanzen, soweit sie keine positive Phase zeigen, seit der formelmässigen Wiedergabe des Verlaufs der Allomerisation von *H. Fischer*¹²⁾ mit 2 Wasserstoffatomen weniger geschrieben werden. Diese Formulierung erforderte die experimentell nicht begründete Annahme von Methylengruppen in β -Stellung¹³⁾. Ferner widerspricht *H. Fischer* damit seinen eigenen Angaben über die vergleichenden Energiegehaltsbestimmungen von Chlorin e- und Chloroporphyrin e-Trimethylester¹⁴⁾. Denn Chlorin-e-Trimethylester kann infolge seiner direkten Bildung aus Chlorin e und seiner Verseifbarkeit zu diesem, konstitutionell davon nicht verschieden sein und leitet sich doch, wie die gelbe Phase bei der Verseifung der Phäophorbide a beweist, von allomerisiertem Chlorophyll a ab. Im Verein mit den von *H. Fischer* zuletzt gegebenen Formelbildern¹⁵⁾ rechnet er dem Phäophorbid a 36 Wasserstoffatome zu, also dem allomerisierten Phäophorbid a 34 H-Atome. Das sind 2 H-Atome weniger als er selbst für eine grosse Zahl von Porphyrinen stets geschrieben und bewiesen hat. Es widerspricht aber allen Erfahrungen, Porphyrine wasserstoffreicher als die zugeordneten grünen Substanzen zu formulieren. Gegenüber der von allen Autoren und auch von *H. Fischer* früher gebräuchlichen Schreibweise besteht also in den letzten Formeln *H. Fischer's* eine Differenz von 2 H-Atomen und nur gegenüber dieser unwahrscheinlichen Annahme ist die wiederholte *H. Fischer'sche* Bemerkung, wir

¹⁾ Naturwiss. 20, 628, 706 (1932).

²⁾ Vgl. Abschnitt 2 dieser Abhandlung.

³⁾ Vgl. A. 495, S. 7 ff. (1932).

⁴⁾ Naturwiss. 20, 706, 791 (1932) und besonders Helv. 16, 183 ff. (1933).

⁵⁾ A. 502, 50 (1933).

⁶⁾ Naturwiss. 20, 791 (1932). ⁷⁾ Ebenda, S. 956.

⁸⁾ *R. Kuhn* und Mitarbeiter, Untersuchungen über Polylenfarbstoffe.

⁹⁾ Naturwiss. 20, 791 (1932).

¹⁰⁾ A. 500, 223 (1933). ¹¹⁾ A. 501, 107 (1933).

¹²⁾ A. 499, 94 (1932) und folgende Abhandlungen *H. Fischer's*.

¹³⁾ Ebenda. ¹⁴⁾ A. 499, 90 (1933).

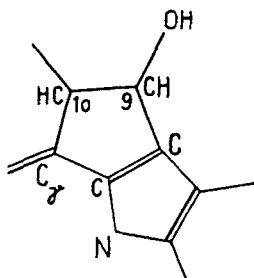
¹⁵⁾ A. 499, 94 (1932) und folgende Abhandlungen *H. Fischer's*.

würden in Chlorophyll a und seinen Derivaten 4 Wasserstoffatome mehr annehmen¹⁾, richtig. Unsere, gegenüber der bisherigen Annahme um 2 H-Atome reichere Schreibweise steht mit den Reaktionen und auch den analytischen Ergebnissen übrigens im Einklang.

Die präzisere und für ganz verschiedene Chlorophyllderivate von uns gleichartig angenommene Struktur des Porphinkerns gestattet auch die Erklärung für die von *H. Fischer* als „sehr auffallend“²⁾ bezeichnete Tatsache, dass die Oxime³⁾ und Hydrazone⁴⁾ der „synthetischen“ Rhodine⁵⁾ Porphyrinspektrum⁶⁾ zeigen, während dies bei den entsprechenden Derivaten von Phäophorbiden b und Rhodin g⁷⁾ nicht der Fall ist. Die Oxime und Hydrazone von Substanzen der b-Reihe besitzen nämlich Spektren der a-Reihe des Chlorophylls⁸⁾, was nur vereinbar ist mit der Annahme der Kernstruktur des Chlorophyll a in diesen Verbindungen. *H. Fischer* behauptet zu Unrecht, wir seien für die Erklärung der Verschiedenartigkeit in den Spektren isomerer Chlorophyllderivate auf Variationen in den Seitenketten angewiesen⁹⁾. Das von uns oft betonte „Fließen“ der konjugierten Doppelbindungen¹⁰⁾ und damit auch die variable Verteilung der Wasserstoffatome im Kern geben die Möglichkeit weitgehender Variationen des Spektrums und der andern Eigenschaften der Substanzen. So gewagte Formulierungen wie Methylengruppen in β -Stellung, wie sie *H. Fischer* annimmt¹¹⁾, erscheinen uns unwahrscheinlich und überflüssig.

4. Zur Struktur des isocyclischen Seitenrings.

Wie oben bemerkt, haben wir s. Z. aus der *Fischer*'schen Formel den seitlichen Kohlenstoffünfring des Phäoporphyrins a₅ für Chlorophyll a und seine nächsten Abkömmlinge übernommen und auf Grund zahlreicher eigener Beobachtungen den darauf entfallenden Sauerstoff und Wasserstoff in folgender Weise verteilt:



1) A. 500, 224 (Fussnote 2), A. 502, 195 (1933). 2) A. 500, 204 (1933).

3) Ebenda.

4) Nach eigenen unveröffentlichten Versuchen.

5) A. 466, 243 (1927).

6) A. 500, 204 (1933) und eigene Beobachtungen (unveröffentlicht).

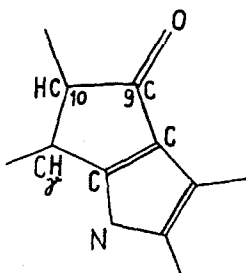
7) Naturwiss. 20, 706 (1932). 8) Helv. 16, 191 (1933).

9) A. 502, 196 (1933).

10) Naturwiss. 20, 791 (1932), Helv. 16, 307 (1933).

11) A. 499, 94 (1932) und die folgenden Abhandlungen *H. Fischer*'s, soweit sie Formeln von Chlorophyll a oder seinen nächsten Derivaten enthalten.

Nachdem nun *H. Fischer* sein 6tes Sauerstoffatom bei Chlorophyll a aufgegeben hat, formuliert er den isocyclischen Seitenring wie folgt¹⁾:



Der Unterschied zwischen beiden Auffassungen ist nicht mehr gross. Trotzdem *H. Fischer* in seiner Formulierung „die Konstitutionsaufklärung des Chlorophylls in Bezug auf die Struktur der Seitenketten, des gesamten Kohlenstoffskelettes“ durch seine „Arbeiten für definitiv bewiesen“ hält²⁾, möchten wir uns an Hand des experimentellen Materials, das wir im folgenden beibringen, erlauben, die beiden Formulierungen zu diskutieren.

Wir möchten bei dieser Gelegenheit einflechten, dass *H. Fischer* auf die Dauer keinen Grund haben wird, unsere anfängliche Publikationsweise in Form vorläufiger Mitteilungen zu beanstanden, wie er es wiederholt getan hat³⁾. Die von *H. Fischer* selbst immer wieder betonten Schwierigkeiten, welche die komplizierten und zum Teil sehr empfindlichen Substanzen auf dem Chlorophyllgebiet in präparativer und analytischer Hinsicht bieten⁴⁾, lassen uns bei unseren engbegrenzten Arbeitsmöglichkeiten nur langsam zahlenmässig belegen, was wir mit Hilfe von Vorversuchen und bewährten qualitativen Reaktionen, der präparativen und analytischen Bearbeitung vorausseilend, finden. Wir arbeiten trotz aller Angriffe *H. Fischer's* ruhig weiter und haben bisher noch keinen Grund zur Annahme, dass wir die zahlenmässigen Belege für die wichtigsten Ergebnisse, wie sie in unseren vorläufigen Mitteilungen publiziert wurden, schuldig bleiben werden.

H. Fischer nimmt in Chlorophyll a und in seinen Derivaten, wie aus der Formel ersichtlich ist, in C₉ eine Ketogruppe an, die allerdings bisher weder in den Chlorophylliden, noch in den phase-positiven Phäophorbiden nachgewiesen werden konnte⁵⁾. Die Annahme dieses Carbonyls wird lediglich gestützt durch den von ihm erbrachten Nachweis einer Ketogruppe in Phäoporphyrin a₅ durch Oximbildung⁶⁾. Da aber Phäoporphyrin a₅ nach *H. Fischer* aus allomerisiertem Phäophorbid a darstellbar ist⁷⁾ und somit die empfindliche, für die Phase des natürlichen Chlorophylls massgebliche Atomgruppierung nicht unverändert enthalten kann, so wird man

¹⁾ Z. B. A. 502, 197 (1933). ²⁾ Ebenda.

³⁾ A. 499, 86 (1932), besonders aber Z. physiol. Ch. 216, 62, Fussnote (1933).

⁴⁾ Vgl. z. B. *H. Fischer* in A. 502, 177 (1933) (Zitat aus A. 474, 70 (1929)).

⁵⁾ A. 490, 42 (1931).

⁶⁾ A. 486, 140 (1931).

⁷⁾ A. 495, 10 (1931). Es heisst dort: „Allomerisiertes Phäophytin (bis jetzt beliebiger Darstellungsart) gibt ausschliesslich Phäoporphyrin a₅.“

auch den Beweis der Ketogruppe in Phäoporphyrin a_5 nicht auf Chlorophyll *a* und seine phasepositiven Derivate, die Chlorophyllide und Phäophorbide, übertragen dürfen. *H. Fischer* führt deren Nichtreagieren mit Ketonreagentien auf sterische Hinderung¹⁾ zurück, eine Annahme, die uns nicht begründet erscheint und der wir uns nicht anschliessen vermögen.

Wir konnten nämlich zeigen, dass die natürlichen Phäophorbide *a* leicht in scharf charakterisierte Benzoylverbindungen²⁾ überführbar sind. Da Benzoylchlorid das typische Reagens für Hydroxylgruppen ist, muss das 5. Sauerstoffatom in Chlorophyll *a* in Hydroxylform vorhanden sein, und zwar nicht etwa in tautomerer Form eines Carbonyls, da Ketonreagentien auf unversehrte Phäophorbide *a* auch nach unseren Versuchen nicht einwirken. Wegen seiner Überführbarkeit in eine Ketogruppe (Dehydrierung bei der Allovermerisation) muss dieses Hydroxyl sekundären Charakter haben. Wir formulierten deshalb im Zusammenhang mit anderen Beobachtungen³⁾ das 5. Sauerstoffatom in Chlorophyll *a* als sekundäres Hydroxyl. Die Ketogruppe des allomerisierten Phäophorbids *a* bzw. des Phäoporphyrins a_5 lässt sich durch Oximbildung glatt nachweisen.

Vor Kenntnis dieser unserer Auffassung hatte *H. Fischer* keinerlei experimentelle Anhaltspunkte für eine sekundäre Alkoholgruppe in Chlorophyll *a* beibringen können und deshalb deren Formulierung als „indiskutabel“⁴⁾ abgelehnt. Nach Kenntnis unserer Versuchsergebnisse vertritt er nun die Meinung, man könne in Chlorophyll *a* unter Verschiebung von H-Atomen und Doppelbindungen seine am Ort C_9 befindliche Ketogruppe ebensogut auch in Form einer Enolgruppe oder eines sekundären Hydroxyls schreiben⁵⁾, womit er sich an unsere Auffassung anlehnt.

Unsere Beobachtungen bei den Phäophorbiden fanden bei den von uns dargestellten Proto-Phäoporphyrinen⁶⁾ eine sehr schöne Parallele und daher eine weitere Stütze. Diese Porphyrine sind, als ausschliessliche Derivate der natürlichen, nicht der allomerisierten Phäophorbide, durch positive Phasen und Bildung von Benzoylderivaten charakterisiert⁷⁾. Wir nehmen in ihnen demgemäss ebenfalls Hydroxyle an, und betrachten so Protophäoporphyrin *a* als das dem natürlichen Phäophorbid *a* entsprechende Porphyrin. Es ist, wie dieses, ein Monomethylester und besitzt nach der Analyse ebenfalls 5 Sauerstoffatome. Bereits bei der Auffindung dieses

¹⁾ A. 502, 195 (1933).

²⁾ Naturwiss. 20, 706 (1932); Helv. 16, 183 (1933).

³⁾ Helv. 16, 183 (1933).

⁴⁾ A. 490, 42 (1931).

⁵⁾ A. 499, 290, 291 (1932).

⁶⁾ Naturwiss. 20, 706 (1932) und Helv. 16, 190 (1933).

⁷⁾ Ebenda.

Porphyrins beobachteten wir, dass es sich sehr leicht unter Verlust seiner hellgelben Phase in Phäoporphyrin a_5 verwandelt¹⁾, und erst nach einer Reihe von Versuchen gelang es, Präparate darzustellen, die haltbar zu sein scheinen. Auch fanden wir stets in den Mutterlaugen der Krystallisationen von Protophäoporphyrin a Phäoporphyrin a_5 vor. Diese Beobachtungen erklären, dass Protophäoporphyrin a beim Behandeln mit Hydroxylamin — im Gegensatz zu den Phäophorbiden a — jedoch nur scheinbar allmählich reagiert und unter Verlust seiner gelben Phase in das Oxim des Phäoporphyrins a_5 übergeht, das durch Vergleich der Spektren, Salzsäure-Zahl und Misch-Schmelzpunkt mit aus Phäoporphyrin a_5 direkt gewonnenem Oxim identifiziert werden konnte. Dieses Verhalten täuscht eine Carbonylgruppe im Protophäoporphyrin a vor; es dürfte aber vor der Umsetzung mit Hydroxylamin Allomerisation (Dehydrierung) unter Bildung von Phäoporphyrin a_5 stattgefunden haben, worauf wir noch zurückkommen werden.

Eine eigenartige Bildungsweise von Protophäoporphyrin a, die mit sehr guter Ausbeute verläuft und über die wir im experimentellen Teil berichten, verdanken wir einer Beobachtung bei der katalytischen Hydrierung des Phäophorbids a mit Palladiummohr. Führt man die Hydrierung in Eisessig bis zur Farblosigkeit weiter, so autoxydiert sich das Perhydroporphin, Licht und Luft ausgesetzt, sehr rasch zum Protophäoporphyrin a unter Tiefrotfärbung. Das neue Porphyrin kann auf diese Weise sehr leicht und in sehr reinem Zustand gewonnen werden.

Es muss hervorgehoben werden, dass die Benzoylierung der Phäophorbide a und des Protophäoporphyrins a deren Eigentümlichkeit, eine positive Phase zu geben, nicht berührt. Die durch Rotverschiebung von Band IV und V bei den Phäophorbiden a und Rotverschiebung aller Banden bei Protophäoporphyrin a leicht erkennbaren Benzoylverbindungen geben hellgelbe Phasen; die mit Säuren leicht durchführbare Abspaltung der Benzoylgruppe ergibt in allen Fällen das unveränderte, phasepositive Ausgangsporphin zurück. Es ist indessen zu beobachten, dass die Phasen der Benzoylverbindungen langsamer ablaufen und dass die Benzoylverbindungen durchwegs schwerer als ihre Ausgangssubstanzen allomerisierbar sind²⁾. Mit der Benzoylierung ist das Hydroxyl blockiert worden. Der langsamere Verlauf von Phase und Allomerisation zeigt, dass diese Vorgänge sich an der Atomgruppierung C_9-C_{10} abspielen müssen. Dieser unserer Erklärung der Allomerisation (ohne Sauerstoffaufnahme³⁾) war vorausgegangen, dass *J. B. Conant*⁴⁾ gezeigt hatte, die Allomerisation der Chlorophylle könne

¹⁾ Naturwiss. **20**, 706 (1932).

²⁾ Helv. **16**, 190 (1933).

³⁾ Naturwiss. **20**, 628 (1932).

⁴⁾ Am. Soc. **53**, 2382 (1931).

eine Dehydrierung sein, die nachher von *H. Fischer*¹⁾ allerdings an den Porphinkern verlegt wurde. Nach Bekanntgabe unserer Auffassung²⁾ kam *H. Fischer* zur Annahme einer Doppelbindung von C_γ nach C_{10} in den allomerisierten Derivaten von Chlorophyll a³⁾; der Übergang von den phasepositiven Chlorophyllen und Phäophorbiden a zu den allomerisierten Substanzen sollte also unter Dehydrierung an diesem Ort erfolgen.

Entgegen der Ansicht *H. Fischer's* halten wir die Annahme einer Doppelbindung $C_\gamma-C_{10}$ zur Charakterisierung des Unterschieds zwischen Chlorinen und Porphyrinen⁴⁾ nicht für nötig, zumal dieser Unterschied auch nach *H. Fischer* zwischen den phasepositiven Phäophorbiden a, die ebenfalls Chlorinspektren zeigen, und den Porphyrinen nicht bestehen soll; auch die Hygroskopizität mancher Chlorophyllderivate, wie wir sie bewiesen haben⁵⁾, darf nicht zum Beweis einer Doppelbindung von C_γ nach C_{10} herangezogen werden⁶⁾, denn sonst müsste wiederum das so hygroskopische Phäophorbid a ebenso diese Doppelbindung enthalten, die aber von *H. Fischer* für phasepositive Substanzen abgelehnt wird⁷⁾.

Auch der Übergang von Methylphäophorbid a mittels Diazomethan in Stickstoffatmosphäre zum Chlorin e-Trimethylester bei Gegenwart von Alkohol, sowie die Bildung von Chlorin e aus Phäophorbiden a durch 30 Sekunden lange Verseifung sind entgegen der Meinung *H. Fischer's*⁸⁾ auf Grund unserer Formulierungen ohne weiteres erklärbar, solange nicht bewiesen ist, dass unter den betreffenden Versuchsbedingungen eine Dehydrierung (= Allomerisation) auch bei Sauerstoff-Ausschluss nicht eintritt. Gegenwart von Alkohol begünstigt bekanntlich die Allomerisation stark. Bei der Bildung von Chlorin e geht durch heisse Verseifung die gelbe Phase innerhalb einer Sekunde schon vorüber, was den raschen Verlauf der Dehydrierung zeigt. Andererseits haben wir uns davon überzeugt, dass die Umsetzung des Methylphäophorbids a mit Diazomethan zum Chlorin e-Trimethylester nicht eintritt, solange (z. B. in ätherischer Lösung) die positive Phase erhalten bleibt.

Wir haben damit, soweit es der Raum ermöglichte, alle wesentlichen Einwände *H. Fischer's* gegenüber der von uns aufgestellten Formel für Chlorophyll a entkräftet. Dagegen vermögen die Formelbilder *H. Fischer's* viele unserer Versuchsergebnisse nicht zu erklären.

¹⁾ A. 495, 12 (1932). ²⁾ Naturwiss. 20, 706 (1932).

³⁾ A. 499, 93 (1932) und folgende Mitteilungen *H. Fischer's* über Chlorophyll a, insbesondere A. 502, 175 ff. (1933).

⁴⁾ A. 502, 190 (1933).

⁵⁾ Helv. 16, 183 ff. (1933). ⁶⁾ A. 502, 190 (1933).

⁷⁾ Vgl. z. B. die Formeln in A. 502, S. 193 und S. 194 (1933).

⁸⁾ A. 502, 195 (1933).

Nach den Erfahrungen, die man bei den Untersuchungen über Chlorophyll seit Jahrzehnten hat machen müssen, war vorauszu-
sehen, dass es ohne Schwierigkeiten nicht gelingen würde, die allo-
merisierten Chlorophyllderivate in reiner und krystallisierter Form
zu fassen. Dennoch gelangten wir zu krystallisierten, phasennegativen
Präparaten, die sich nicht mehr in Fraktionen zerlegen liessen,
weder durch Fraktionieren mit Salzsäure noch durch Umkrystalli-
sation. Es ist uns indessen noch nicht gelungen, die letzten Spuren
des für die Allomerisation verwendeten Jods aus den Präparaten
zu entfernen, um so die Elementaranalysen unkorrigiert angeben zu
können. Wir hoffen dies in einer nächsten Arbeit nachzutragen.
Die vorliegenden Beobachtungen an unseren Präparaten geben uns
indessen bereits einen gewissen Einblick in den Verlauf der Dehy-
drierung. Wir haben die phasepositiven Verbindungen Phäophor-
bid a, Methylphäophorbid a und Protophäoporphyrin a der Allo-
merisation mittels Jod in Eisessiglösung¹⁾ unterworfen und so die
leicht durch geringfügige Violettverschiebung von Band IV und V
des Absorptionsspektrums erkenntlichen allomerisierten Phäophor-
bide a, sowie Phäoporphyrin a₅ erhalten. Die allomerisierten Phäo-
phorbide a krystallisierten nach sorgfältiger Fraktionierung gut
und konnten, wie die entsprechenden phasepositiven Verbindungen,
nach Lösen in Chloroform aus Methylalkohol umkrystallisiert werden.
Alle diese allomerisierten Verbindungen reagieren im Gegensatz
zu den phasepositiven Ausgangssubstanzen in Pyridin glatt und
bereits in der Kälte quantitativ mit Hydroxylamin; es ist also bei
der Allomerisation ein Carbonyl gebildet worden.

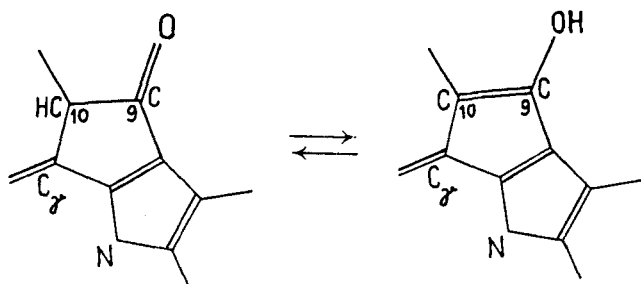
Schon aus unserer ersten Formulierung von Chlorophyll a²⁾
konnte angenommen werden, dass ein durch die Allomerisation
gebildetes Carbonyl am Orte C₉ enolisierbar sein müsste. Es scheint
nun in der Tat, dass auch allomerisierte Substanzen unter gleichen
Bedingungen wie die entsprechenden phasepositiven Verbindungen
sich benzoylieren lassen. Sie sind dann nicht mehr oximierbar,
es sei denn, dass man Bedingungen wählt, unter denen der Benzoyl-
rest wieder abgespalten wird. Es würde also ein und dasselbe Sauer-
stoffatom bald als Enol mit Benzoylchlorid, bald als Carbonyl mit
Hydroxylamin reagieren. Diese Vorstellung der beiden tautomeren
Formen findet in nachstehenden Formeln (S. 754) ihren Ausdruck.

Für diese Formulierung spricht, dass, während Methylphäophor-
bid a auch nicht spurenweise aus ätherischer Lösung in wässrige
Lauge übergeht, allomerisiertes Methylphäophorbid a aus Äther
mit Lauge langsam ausgeschüttelt werden kann. Dieses Verhalten
weist auf den phenolischen Charakter des Hydroxyls hin, das durch

¹⁾ Vgl. Helv. **15**, 1130 (1932).

²⁾ Naturwiss. **20**, 706 (1932).

Enolisierung aus dem Carbonyl allomerisierter Stoffe entstehen kann.



Die Benzoylverbindungen allomerisierter Substanzen zeigten, in Lösung vor dem Spektroskop, in ihrer Salzsäure-Zahl, sowie in der leichten Verseifbarkeit der Benzoylestergruppe unter Rückbildung des Ausgangs-Porphins, ein zu den Benzoylverbindungen der phase-positiven Phäophorbide a und des Protophäoporphyrins a ganz analoges Verhalten; die wichtigsten Unterschiede gegenüber diesen sind der negative Ausfall der Phasenprobe, und die durch die vorausgegangene Allomerisation bedingte Verschiebung der Absorptionsbanden. Zum Vergleich haben wir in der graphischen Darstellung der Absorptionsspektren (siehe experimenteller Teil) die Spektren der Benzoylverbindungen allomerisierter Phäophorbide mitaufgeführt. Die Methoden ihrer Darstellung, ihre Beschreibung und Analyse sollen einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben.

Die Oxime der allomerisierten Phäophorbide a¹⁾ sowie des Phäoporphyrins a₅ sind durch Violettschiebung von Band IV und V bzw. des gesamten Absorptionsspektrums und Erniedrigung der Salzsäure-Zahlen gegenüber den Ausgangsporphinen gekennzeichnet.

5. Zur Beschreibung der Präparate.

Für die neu dargestellten, in dieser Arbeit aufgeführten Substanzen geben wir im experimentellen Teil die in der Körperklasse der Porphine übliche Beschreibung, insbesondere auch die spektroskopischen Ausmessungen in pyridinhaltigem Äther.

An dieser Stelle sei hervorgehoben, dass alle beschriebenen Verbindungen, soweit sie sich nicht bloss durch eine Methylestergruppe unterscheiden, von einander verschiedene Spektren aufweisen, ein Befund, der sie von einander differenziert. Die wichtigsten Spektren sind am Ende der Arbeit in schematischer Darstellung²⁾ veranschaulicht.

Die bekannte Tatsache, dass die Derivate natürlichen Chlorophylls gegenüber den allomerisierten Abkömmlingen durch viel

¹⁾ Naturwiss. 20, 706 (1932).

²⁾ Vgl. Chlorophyllbuch, S. 302.

bessere Krystallisationseigenschaften ausgezeichnet sind, können wir abermals bestätigen. Insbesondere krystallisiert Proto-phäoporphyrin a prachtvoll in rhombischen Krystallen, deren spitze Ecken manchmal gerade abgeschnitten sind, so dass ungleichseitige Sechsecke resultieren. Sie sind in der Durchsicht rotbraun und glänzen im auffallenden Licht lebhaft violett. Die allomerisierten Verbindungen krystallisieren erst nach sehr gründlicher Fraktionierung gut. Die beobachteten Farben in ätherischer Lösung variieren je nach Lage der Absorptionsbanden bei den grünen Verbindungen vom Olivgrün des Phäophorbid a bis zum Reingrün des Oxims des allomerisierten Phäophorbid a, bei den Porphyrinen von kirschrot bei Proto-Phäoporphyrin a bis gelbstichig rot bei der Benzoylverbindung von Phäoporphyrin a₅.

Bezüglich der im experimentellen Teil gegebenen Schmelzpunktangaben ist der Hinweis angezeigt, dass zwar die Daten reproduzierbar sind, der Wert der Angaben jedoch durch die gelegentlich bei den relativ hohen Temperaturen beginnende Zersetzung der Substanzen herabgemindert wird. Der Vergleich bestätigt die altbekannte grössere Löslichkeit aller allomerisierten Verbindungen; doch sind diese in reiner Form schwerer löslich als bisher allgemein angenommen wurde.

6. Zur Frage des „Reinphäophytins“.

H. Fischer hat zu wiederholten Malen „Reinphäophytin Sandoz“ in einer Weise zitiert, die geeignet ist, den Verdacht zu erwecken, als hätte ihm die *Chemische Fabrik vorm. Sandoz* in Basel unter der Bezeichnung einer Reinsubstanz wissenschaftlich oder mindestens fahrlässigerweise ein unreines Präparat geliefert. Zuerst muss festgestellt werden, dass „Reinphäophytin Sandoz“ kein Handelspräparat ist. Die Fabrik Sandoz hat Herrn H. Fischer aus Gefälligkeit und zur Unterstützung seiner Arbeiten Phäophytin in Posten von 5 kg zu wiederholten Malen und zu einem sehr niederen Preise zur Verfügung gestellt, worüber sich Herr H. Fischer früher anerkennend ausgedrückt hat¹⁾. Dass es sich bei dem Preis von Fr. 370.— per Kilo um ein technisches Produkt handeln musste, hat Herr Fischer von Anfang an gewusst. „Reinphäophytin Sandoz“ ist im Gegensatz zum Rohphäophytin aus Chloroform mit Alkohol umgefällt und frei von nicht chlorophyllartigen Bestandteilen. Es zeigt noch die braune Phase, wenn auch nicht immer sehr schön, liefert indessen nach der heissen Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge als Spaltprodukt in guter Ausbeute Chlorin e und Rhodin g. Diese „Spaltungsprobe“ galt bis vor kurzem als chemisches Hauptmerkmal für die Intaktheit von Phäophytin, bis wir als erste im Sommer 1932 zeigen konnten, dass auch „phasenegative“, also allomerisierte Phäophytine, wenn nur Sauerstoffaufnahme unterblieben war, bei der Spaltungsprobe Chlorin e und Rhodin g liefern. Wir hatten so den ersten Einblick in das Wesen der braunen Phase gewonnen und unsere Ergebnisse Mitte August 1932 publiziert²⁾.

Da Herr Fischer in seiner Arbeit³⁾ unsere Korrespondenz über Phäophytin heranzieht, so bin ich (A. Stoll) genötigt, sie, soweit sie die Phäophytinfrage betrifft, hier folgen zu lassen. Mit Brief vom 26. Juli 1932, während meiner Ferienabwesenheit, bestellte Herr Fischer wiederum 5 kg „Phäophytin“. Am 13. August 1932 antwortete ich wie folgt: „Soeben komme ich aus den Ferien zurück und beantworte als ersten Ihren Brief

¹⁾ A. 474, 82 (1929).

²⁾ Naturwiss. 20, 629 (1932).

³⁾ A. 502, 42 (1933).

vom 26. Juli. Wir sind selbstverständlich in der Lage, Ihnen wiederum 5 Kilo Phäophytin zuzusenden, allerdings eben, wie Sie wissen, technische Qualität. Wir haben in der Zwischenzeit unser technisches Phäophytin mit im Laboratorium hergestelltem Präparat verglichen und Unterschiede gefunden, dahingehend, dass das technische Phäophytin wenigstens zum Teil allomerisiert sein muss. Und nun möchte ich Sie anfragen, ob Ihnen mit der bisherigen Qualität trotzdem gedient ist, bevor ich die Bestellung von 5 Kilo in Auftrag gebe. . . .“ Mit Brief vom 16. August 1932, nach Erscheinen unserer I. Mitteilung¹⁾, schrieb Herr *Fischer*: „Besten Dank für Ihren Brief vom 13. August und Ihr Entgegenkommen in der Phäophytinfrage. Die bisherige Qualität genügt mir, da wir, obwohl Sie Ihr Phäophytin mit „Rein-Phäophytin“ bezeichnet haben, die Allomerisation und die Veränderungen restlos erkannt hatten, wie aus unseren Veröffentlichungen klar und deutlich hervorgeht. Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Phylloerythrin, ebenso für Phäoporphyrin a_3 , Phäoporphyrin a_6 und viele andere Spaltprodukte kann aber naturgemäß nur ein relativ billig zugängliches Ausgangsmaterial dienen. Mit den mir zur Verfügung stehenden Mitteln hätte ich niemals mit Chlorophyllid als Ausgangsmaterial meine Chlorophyllarbeiten durchführen können, auch nicht einen Bruchteil. Selbstverständlich müssen alle Ergebnisse mit Material aus völlig unversehrt Chlorophyll verglichen werden und wir haben ja auch bereits in unserer letzten Mitteilung über einzelne Ergebnisse berichtet. Überrascht war ich über Ihre vorläufige Mitteilung in den Naturwissenschaften . . .“, worauf ich am 19. August 1932 antwortete: „Die Bezeichnung „Reinphäophytin“ für das Ihnen bisher gelieferte Präparat konnte natürlich nichts anderes heissen, als von farblosen und gelben Begleitstoffen befreite Phäophytinsubstanz, wie sie für alle technischen Zwecke genügt. Es handelte sich ja auch um ein Produkt technischer Herkunft, das im Gegensatz zum Rohphäophytin einige Reinigungsoperationen durchgemacht hat und wie gesagt aus reiner Chlorophyllsubstanz besteht. Sobald ich davon Kenntnis hatte, dass das Produkt nicht einheitlich ist, d. h. nicht mehr vorwiegend aus den reinen Komponenten a und b besteht, so habe ich die Gelegenheit benützt, Sie bei der ersten Bestellung, die Sie uns neuerdings machten, davon zu benachrichtigen, nämlich in meinem Brief vom 13. ds. M.“ Auf die Anfrage Herrn *Fischer's* vom 2. September 1932: „Nach welchem Verfahren ist übrigens das Phäophytin gewonnen, nach dem auf Seite 254 oder Seite 256 des Chlorophyllbuches beschrieben?“ habe ich ihm am 3. September 1932 unser technisches Verfahren ausführlich mitgeteilt und dann beigefügt: „Dieses technische Phäophytin genügt für alle technischen Zwecke. Für die Lieferungen an Ihr Institut wurde so gewonnenes Phäophytin in Chloroform aufgelöst, die Lösung durch Adsorptionsmittel geklärt und dann mit Alkohol gefällt. Auf die Möglichkeit einer Allomerisation wurde dabei nicht besonders acht gegeben, da eine solche Veränderung an dem Präparat für unsere Zwecke gleichgültig war. Selbstverständlich bin ich gerne bereit, wenn Sie es wünschen, zu veranlassen, dass Ihnen Phäophytinpräparate unter möglichstem Ausschluss einer Allomerisation hergestellt werden. Unsere experimentellen Studien werden uns in Zukunft die geeigneten Vorsichtsmassregeln ermöglichen. Freilich dürften solche Präparate etwas teurer zu stehen kommen, besonders wenn wir am Ende genötigt wären, im Interesse der Reinheit und Einheitlichkeit des Präparates die verlustreiche Extraktion nach dem Nutschenverfahren anzuwenden.“ Herr *Fischer* hat sich zu diesem Vorschlag nicht geäussert. Umso weniger ist es begreiflich, dass er noch im April 1933 publizieren kann: „Das an uns gelieferte Material trug stets die Bezeichnung ‚Reinphäophytin‘ und auch in meiner Korrespondenz mit Herrn Prof. *Stoll* war gegenseitig immer nur von Reinphäophytin die Rede. Wir mussten deshalb annehmen, dass das Präparat nach den Vorschriften von *Willstätter* und *Stoll* gewonnen sei, Vorschriften, die ohne Schwierigkeiten unserer Ansicht nach im technischen Betrieb durchführbar wären.“

Das Verfahren von *Willstätter* und *Stoll* in den langsamer arbeitenden technischen Betrieb übertragen, liefert, wie wir heute bestimmt annehmen können, kein unverändertes Phäophytin, sondern allein die viel schnellere Arbeitsweise des Laboratoriums²⁾, wenn man

¹⁾ A. *Stoll* und E. *Wiedemann*, Naturwiss. 20, 628 (1932).

²⁾ A. 502, 42 (1933). ³⁾ A. *Stoll* und E. *Wiedemann*, Naturwiss. 20, 628 (1932).

nicht, wie wir gefunden haben, durch Zusatz von Reduktionsmitteln die Dehydrierung (Allomerisation) auch im technischen Betrieb vermeidet. Diese Erkenntnis ist aber erst neueren Datums¹⁾.

Im übrigen sei hier bemerkt, dass das *Fischer'sche* Laboratorium im Laufe der letzten Jahre Hunderte von Grammen Reinchlorophyll (krystallisiertes Methyl- und Äthylchlorophyllid und natürliches Chlorophyll), die in unserem Laboratorium hergestellt worden sind, bezogen hat. Diese bestanden aus intakter Chlorophyllsubstanz, sodass es für *H. Fischer* und seine Mitarbeiter ein Leichtes war, alle mit dem billigeren Phäophytin erhaltenen Resultate, „mit Material aus völlig unversehrtem Chlorophyll“ zu vergleichen. (S. Brief von *H. Fischer* vom 26. August 1932.) Es sei übrigens hier bemerkt, dass auch allomerisierte Phäophytin- oder Phäophorbid a-Präparate, wenn diese bei der energischen Verseifung noch Chlorin e liefern, ebenfalls nur O₂ enthalten. Die abfällige Stellungnahme Herrn Fischers gegenüber „Reinphäophytin Sandoz“ ist nach dem ganzen Sachverhalt völlig ungerechtfertigt und gegenüber der Firma *Sandoz* unfair.

Diese ausführliche Darstellung der „Reinphäophytin“-Frage würde sich wohl nicht lohnen, wenn sie nur aus Prestigegründen erfolgt wäre; sie zeigt indessen einmal mehr aufs eindringlichste, welch grundlegende Bedeutung bei den Untersuchungen komplizierter Naturstoffe die Verwendung unversehrten Ausgangsmaterials besitzt.

Experimenteller Teil.

(Mitbearbeitet von *C. J. E. Zumbach*)

Analysen von Chlorophyll a und Chlorophyll b. Die nach den Angaben von S. 741 dargestellten Präparate hatten sich als optisch aktiv erwiesen²⁾ und zeigten in pyridinhaltigem Äther folgendes Absorptionsspektrum³⁾:

Komponente a:		
I <u>679,6—641,9</u>	II <u>625,6—600,7</u>	III <u>582,7—568,1</u> (unscharf)
660,6	611,8	575,7 ca.
IV <u>537,9—530,0</u>	V <u>510,7—494,0</u> mμ; EA 471,0 ... 448,9	
535,7	502,2	

Intensitäten: I; II; III, IV, V.

Komponente b:			
I <u>669,5—629,8</u>	II <u>603,0—587,8</u>	III 564,9 ca. (Mittel) ...	IV <u>552,9—532,8</u> mμ
650,1	594,0		542,8
EA scharf 489,8.			

Intensitäten: I; II; IV; III.

Chlorophyll a schmolz unter Zersetzung bei 150°—153° korr., die Komponente b bei 183°—185° korr. Im übrigen konnte die Beschreibung der Komponenten, wie sie von *R. Willstätter* und *A. Stoll* gegeben wurde⁴⁾, bestätigt werden. Von diesen Autoren wird bereits erwähnt, dass bei der Trennung des Chlorophylls a + b in seine

¹⁾ *A. Stoll* und *E. Wiedemann*, unveröffentlicht.

²⁾ *A. Stoll* und *E. Wiedemann*, *Helv.* **16**, 307 (1933).

³⁾ Abbildungen dieser Spektren wurden bereits von *A. Stoll* in „Ein Gang durch biochemische Forschungsarbeiten“, *Julius Springer*, Berlin 1933, Tafel V, wiedergegeben.

⁴⁾ Chlorophyllbuch, S. 166.

Komponenten nach dem Verfahren der Verteilung zwischen Petroläther und wasser haltigem Methylalkohol gelegentlich die Komponente b noch geringfügige Beimengungen der Komponente a enthalten kann¹⁾, womit wir den von dem unsrigen abweichenden Spektralbefund des Chlorophylls b, wie er von *R. Willstätter* und *A. Stoll* bekanntgegeben worden war²⁾, erklären.

Die Präparate wurden zur Analyse im Hochvakuum (0,001 mm) bei 25° getrocknet. Nach einigen Stunden war unter nur geringfügigem Gewichtsverlust Gewichtskonstanz erreicht. Vorsichtshalber wurden die Konstantwägungen unter Ausschluss neuerlichen Zutritts von Feuchtigkeit zur getrockneten Substanz vorgenommen.

Chlorophyll a:

3,215; 4,290; 4,620 mg Subst. gaben 8,685; 11,535; 12,455 mg CO₂,
2,225; 3,045; 3,210 mg H₂O und 0,135; 0,149; 0,220 mg MgO.
5,325 mg Subst. 0,301 cm³ N₂ (26°, 740 mm)

C ₅₅ H ₇₂ O ₅ N ₄ Mg				
Ber. C 73,92	H 8,13	N 6,28	Mg 2,72%	
C ₅₅ H ₇₄ O ₅ N ₄ Mg				
Ber. C 73,76	„ 8,33	„ 6,26	„ 2,72	
Gef. „ 73,68; 73,50; 73,54	„ 7,74; 7,96; 7,77	„ 6,24	„ 2,53; 2,10, 2,87%	

Chlorophyll b:

5,440; 4,645; 5,420 mg Subst. gaben 14,355; 12,270; 14,410 mg CO₂,
3,705; 3,225; 3,890 mg H₂O, und 0,270; 0,255; 0,255 mg MgO.
4,574 mg Subst. 0,247 cm³ N₂ (28°, 739 mm)

C ₅₅ H ₇₂ O ₆ N ₄ Mg				
Ber. C 72,61	H 7,98	N 6,17	Mg 2,68%	
C ₅₅ H ₇₄ O ₆ N ₄ Mg				
Ber. C 72,46	„ 8,19	„ 6,15	„ 2,67%	
Gef. „ 71,97; 72,04; 72,51	„ 7,62; 7,77; 8,03	„ 5,95	„ 2,99; 3,31; 2,84%	

Die gefundenen Werte bestätigen die Bruttoformeln von *R. Willstätter* und *A. Stoll*³⁾ und schliessen sauerstoffreichere Formulierungen aus.

Benzoylverbindung des Phäophorbids a. 100 mg Phäophorbid a werden in 2 cm³ reinen Pyridins gelöst und mit 2 cm³ Benzoylchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird kräftig durchgeschüttelt und dann bei Zimmertemperatur ½ Stunde sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wird eine Probe entnommen, in Äther übergeführt und spektroskopiert. Ist eine deutliche Verschiebung des IV. und V. Absorptionsbandes von $\lambda = 1-2 \mu$ gegen das rote Ende des Spektrums (im Vergleich zu Phäophorbid a) wahrnehmbar geworden, so ist die Umsetzung eingetreten und es können zur weiteren Aufarbeitung mehrere gleiche, ebenfalls spektroskopisch geprüfte Ansätze vereinigt werden. Das Reaktionsgemisch wird zunächst mit

¹⁾ Chlorophyllbuch, S. 165.

²⁾ Chlorophyllbuch, S. 169 ff. und Tafel I und VIII.

³⁾ A. 390, 327 (1912) und Chlorophyllbuch, S. 144.

viel Äther (pro 100 mg Porphin etwa 1 Liter Äther) verdünnt. Die so erhaltene Lösung wird zur Entfernung des Pyridins mehrfach mit 2-proz. Salzsäure, und anschliessend mit Wasser ausgewaschen. Inzwischen ist 20-proz., mit Äther gesättigte, wässrige Salzsäure auf 0° abgekühlt worden. Damit wird nun die ätherische Lösung in rascher Operation 6—8 mal ausgezogen; die sauren Auszüge werden nacheinander mit Äther gewaschen, anschliessend mit frischem Äther überschichtet und mit Wasser verdünnt; dann geht bei kräftigem Umschütteln die Benzoylverbindung in den Äther über. Diese für die Abtrennung von Benzoesäure notwendige Fraktionierung der Benzoylverbindung mit Salzsäure darf nicht oberhalb von 0° vorgenommen werden, da sonst wie bei der Trennung des Phäophytins in seine Komponenten¹⁾ Verseifung eintritt, und Phäophorbid a zurückgebildet wird. Arbeitet man jedoch bei tiefer Temperatur und rasch, so bleibt die Benzoylverbindung erhalten, die sich beim Einengen der zuletzt erhaltenen ätherischen Lösung in Kryställchen abscheidet.

Benzoyl-phäophorbid a bildet, aus Chloroform-Methylalkohol umkrystallisiert, kleine, prismatische Krystalle, die in Pyridin und Chloroform leicht, in Aceton mässig, und in Alkoholen und Äther schwer löslich sind. Eine mittels Pyridin erhaltene Lösung in Äther zeigt eine reiner grüne Farbe als eine Vergleichslösung von Phäophorbid a.

Absorptionsspektrum in pyridinhaltigem Äther:

I	<u>683,3—650,6</u>632,7	II	<u>619,5—600,8</u>	III	<u>567,3—555,8</u>
	667,5			610,0		561,9
IV	<u>541,0—530,3</u>	V	<u>512,8—492,2</u>	VI	<u>479,0—465,2</u>	mμ; EA. 440,0
	534,9		501,7		471,9	

Intensitäten: I, V, IV; II; III, VI.

Die ätherische Lösung der Verbindung zeigt mit 30-proz. methylalkoholischer Kalilauge eine gelbe Phase, wie Phäophorbid a. Bei ihrem Ablauf ist eine geringfügige farblose Abscheidung zu beobachten, die wahrscheinlich aus Kaliumbenzoat besteht. Die Salzsäure-Zahl des Benzoylphäophorbids a ist 18, also gegenüber Phäophorbid a erhöht, der Smp. kor. liegt bei 210°—211°. Die neue Verbindung ist sehr leicht in Phäophorbid a zurückzuverwandeln. Führt man sie aus ihrer ätherischen Lösung bei Zimmertemperatur in 20-proz. Salzsäure über, so genügt es, die saure Lösung einige Minuten sich selbst zu überlassen, um vollständige Verseifung zu erzielen. Treibt man nach dieser Zeit die Substanz in frischen Äther, so ist am Spektralfund, der Salzsäure-Zahl 16, und der abscheidungsfreien, gelben Phase zu erkennen, dass Phäophorbid a zurückgebildet wurde.

¹⁾ Chlorophyllbuch, S. 274.

Die Benzoylierung von Phäophorbid a gelingt quantitativ, die Verluste bei der Isolierung der krystallisierten Verbindung betragen etwa 30%, so dass die Ausbeute 70% beträgt.

Zur Analyse wurde zweimal aus Chloroform-Methylalkohol umkrystallisiertes Benzoyl-phäophorbid a verwendet, das nach mehr-
tägigem Aufbewahren neben Phosphorpentoxyd unter gewöhn-
lichem Druck gewichtskonstant geworden war. Eine Weitertrocknung
bei 25° unter 0,001 mm Druck bewirkte auch bei Wägung unter
Ausschluss nachherigen Zutritts von Feuchtigkeit zur Substanz
keine weitere Gewichtsabnahme.

4,510; 3,905; 3,814 mg Subst. gaben 11,960; 10,320; 10,100 mg CO₂ und 2,410; 1,980;
1,930 mg H₂O.

2,679; 2,368 mg Subst. gaben 0,189; 0,179 cm³ N₂ (26°, 741 mm)

4,080; 4,340 mg Subst. gaben 1,47; 1,59 mg AgJ

C₄₂H₄₂O₆N₄

Ber. C 72,17

H 6,06

N 8,02

OCH₃ 4,44%

C₄₂H₄₂O₆N₄

Ber. C 71,96

„ 6,33

„ 8,00

„ 4,43%

Gef. C 72,32; 72,08; 72,20

„ 5,98; 5,67; 5,66

„ 7,85; 8,41

„ 4,76; 4,84%

Benzoylierung von Methyl- und Phytlyphäophorbid a. In genau
gleicher Weise, wie vorstehend beschrieben ist, kann Methylphäo-
phorbid a in eine Benzoylverbindung übergeführt werden. Da
sich in diesem Falle die Umsetzung etwas langsamer vollzieht,
überlässt man zweckmässig das Reaktionsgemisch bei Zimmer-
temperatur etwa 3 Stunden lang sich selbst. Nach dieser Zeit wird
eine entnommene Probe, in Äther übergeführt, vor dem Spektroskop
die gleiche Verschiebung zeigen, wie sie bei Phäophorbid a beschrieben
wurde.

Eine Anzahl Versuche, die Benzoylverbindung des Methyl-
phäophorbids a in reinem, krystallisiertem Zustand zu isolieren,
scheiterten, da die Benzoyl-estergruppe dieser Substanz äusserst
leicht, unter Regenerierung von Methylphäophorbid a (kenntlich
an der Salzsäure-Zahl 18, der Wiederkehr des ursprünglichen Spek-
trums, Erhaltung der gelben Phase) gespalten wird. Diese Rück-
verwandlung tritt bereits beim Versuch der Fraktionierung mit
unter 0° abgekühlter Salzsäure ein. Umkrystallisationsversuche
aus Äther verliefen nicht befriedigend; in anderen Lösungsmitteln,
wie Aceton und Methylalkohol wurde wiederum eine teilweise Spal-
tung der Benzoyl-estergruppe beobachtet. Die Isolierung der reinen
Benzoylverbindung wurde vorläufig zurückgestellt; vielleicht kann
die Beständigkeit derselben in ätherischer Lösung beim Schütteln mit
0,1-n. NaOH zu ihrer Reinigung (Entfernung der Benzoesäure)
herangezogen werden.

Die Umsetzung von Methylphäophorbid a mit Benzoylchlorid
scheint auf Grund des spektroskopischen Befundes zu mindestens
80% einzutreten.

Phäophytin a lässt sich mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung ebenfalls zu einer Benzoylverbindung umsetzen, wie die Gleichartigkeit der spektroskopischen Verschiebung anzeigt. Die Umsetzung tritt zu mindestens 80% ein, und die gelbe Phase bleibt erhalten. Doch ist auch hier die Beständigkeit der Benzoylverbindung gegenüber stark gekühlter Salzsäure zu gering, als dass eine Fraktionierung möglich wäre. Bei einem Versuch der Fraktionierung wurde *Phäophytin a*, kenntlich an der Wiederkehr des Spektrums, der Salzsäure-Zahl 29 und an der Erhaltung der gelben Phase, zurückgebildet.

Versuche zur Oximierung von Phäophorbid a. In zahlreichen Versuchen und unter weitgehender Variation der Bedingungen wurde die Oximierung von *Phäophorbid a*, meist in Pyridinlösung, angestrebt. Nachdem Versuche mit Hydroxylamin in Pyridin, auch mit Zusatz von Soda, selbst bei 10-tägigem Stehen des Reaktionsgemisches bei 25° ganz erfolglos waren (täglich entnommene Proben ergaben stets unverändertes *Phäophorbid a*), wurden weitere Versuche bei erhöhter Temperatur vorgenommen. Auch diese verliefen negativ, schliesslich wurden bei längerem Erhitzen auf 100° Zersetzungserscheinungen beobachtet. *Phäophorbid a* verhält sich also unter Bedingungen, unter denen noch keine Allomerisation eintritt, gegenüber Hydroxylamin passiv.

Versuche zur Oximierung von Methylphäophorbid *a* und Phytyl-phäophorbid *a* verliefen in genau gleicher Weise ebenfalls negativ.

Darstellung von allomerisiertem Phäophorbid a. In zahlreichen Ansätzen wurde die Allomerisation von *Phäophorbid a* mittels Jod in Eisessiglösung ausgeführt. Hierbei ergab sich zunächst, dass die zur Umsetzung verwendete Menge Jod (2—20 Gramm-atome Jod auf 1 Mol *Phäophorbid a*) nur den zeitlichen Verlauf der Allomerisation beeinflusst. Werden 2 J auf 1 *Phäophorbid a* angewendet, so ist achttägiges Stehenlassen des Reaktionsgemisches bei 25° (im Dunkeln) zu vollständiger Allomerisation erforderlich, während bei Anwendung einer 10 mal grösseren Menge Jod die gleiche Umsetzung in 48 Stunden beendet ist. Da die unter Variation der Jodmenge erhaltenen Präparate des allomerisierten *Phäophorbids a* nicht von einander unterschieden werden konnten, verfahren wir zur Darstellung von allomerisiertem *Phäophorbid a* wie folgt: 500 mg *Phäophorbid a* werden unter gelindem Erwärmen in 150 cm³ Eisessig und 2,5 g Jod in 100 cm³ Eisessig zur Lösung gebracht. Die beiden Lösungen werden vereinigt und das Reaktionsgemisch bleibt 48 Stunden bei 25° im Dunkeln stehen. Dann wird eine Probe entnommen und in Äther übergeführt. Sie zeigt vor dem Spektroskop eine sehr kleine, aber deutliche Violettverschiebung um $\lambda = 2 \mu$

von Band IV und V gegenüber einer Vergleichslösung von Phäophorbid a. Des weiteren fällt die Phasenprobe nach gründlicher Ausschüttelung der ätherischen Lösung mit wässriger Thiosulfat- oder Hydrosulfatlösung (zur Entfernung freien Jods) negativ aus. Dann wird zunächst die das allomerisierte Phäophorbid a enthaltende Rohlösung filtriert, da sich in ihr mitunter etwas unverändertes Phäophorbid a abscheiden kann. Das Filtrat wird in 2,5—3 Liter Äther eingegossen, und die so erhaltene, tief grün gefärbte Lösung gründlich mit Wasser und dann mit einer wässrigen Lösung von Natriumthiosulfat ausgeschüttelt. Nach abermaligem Waschen mit Wasser (zur Entfernung restlicher Spuren von Thiosulfat) wird mit Salzsäure fraktioniert. Zur Extraktion des allomerisierten Phäophorbids a aus dem Äther eignet sich 16—17-proz. Salzsäure; im Restäther bleibt nur wenig Chlorophyllsubstanz. Die durch Verdünnen der sauren Lösung mit Wasser und Ausschütteln mit Äther schliesslich erhaltene Lösung von rein grüner Farbe wird stark eingengt; dann scheidet sich das allomerisierte Phäophorbid a in sehr kleinen, unregelmässig ausgebildeten blauschwarzen Prismen ab.

Auf diese Weise dargestellte Präparate sind noch nicht rein. Vor allem enthalten sie noch Jod, das nicht ohne weiteres durch Umkrystallisieren entfernt ist und sogar bei der Darstellung von Derivaten in diese mit übergeht.

Bestimmung des Jod-Gehalts von aus Äther isoliertem allomerisiertem Phäophorbid a:

8,498 mg Subst. gaben 1,305 mg AgJ (Halogenbestimmung nach *Pregl*)
Gef. J 8,30%

Dieser Jodgehalt lässt sich durch Wiederholung der Fraktionierung vermindern; die jodhaltigen Nebenprodukte scheinen dabei im Restäther zu bleiben. Es empfiehlt sich ferner, bei jeder Fraktionierung auch eine Ausschüttelung mit Thiosulfatlösung vorzunehmen.

Ein auf diese Weise doppelt fraktioniertes Präparat ergab bei der Jod-Bestimmung in 7,295 mg Substanz nur mehr eine offenbar von Silberjodid herrührende Opaleszenz, so dass der Jodgehalt sich bis auf schätzungsweise $\frac{1}{2}\%$ vermindert haben musste.

Auf diese Weise gereinigtes allomerisiertes Phäophorbid a krystallisiert aus Chloroform-Methylalkohol in kleinen Prismen von dunkelblau-violetter Farbe.

Absorptionsspektrum in pyridinhaltigem Äther:

I	<u>684,8—651,1</u>	... 635,4	II	<u>618,3—601,7</u>	III	<u>566,5—556,6</u>
	667,9			610,5		560,5
IV	<u>537,7—527,5</u>	V	<u>512,3—490,0</u>	VI	<u>476,3—461,5</u> m μ ;	Endabsorption: 438,8.
	532,7		500,0		469,0	

Intensitäten: I, V, IV; II; III, VI.

Die Salzsäure-Zahl der Verbindung ist 16, die Löslichkeit in den üblichen Solventien gegenüber Phäophorbid a erhöht; nur in Alkoholen besitzt auch allomerisiertes Phäophorbid a eine recht geringe Löslichkeit. Es zeigt keinen Schmelzpunkt. Ausbeute 30—40 %.

Die Untersuchung des allomerisierten Phäophorbids a sowie seiner Derivate ist noch nicht beendet, die elementaranalytischen Befunde werden nachgetragen.

Darstellung von allomerisiertem Methylphäophorbid a. Die Allomerisation von Methylphäophorbid a mittels Jod in Eisessiglösung gelingt noch schneller als die des freien Phäophorbids a. Bereits nach 12-stündigem Stehen des Reaktionsgemisches ist die Phase nicht mehr sichtbar und der Spektralbefund in gleicher Weise, wie vorstehend beschrieben, verändert. Die Reindarstellung der Verbindung ist ebenfalls schwierig. Allomerisiertes Methylphäophorbid a besitzt die Salzsäure-Zahl 18 (wie Methylphäophorbid a), und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie der allomerisierte Monomethylester.

Auch Phytyl-phäophorbid a ist auf gleiche Weise in die allomerisierte Verbindung überführbar.

Oximierung des allomerisierten Phäophorbids a. 0,5 g allomerisiertes Phäophorbid a werden in 10 cm³ Pyridin in der Kälte gelöst. Dann werden 2 g Hydroxylamin-chlorhydrat zugegeben. Die Umsetzung zum Oxim des allomerisierten Phäophorbid a tritt in der Kälte schnell ein, ist aber erst nach etwa 24 Stunden beendet. Eine in Äther übergeführte Probe zeigt dann vor dem Spektroskop eine Violettverschiebung der Banden IV und V gegenüber einer Vergleichslösung von allomerisiertem Phäophorbid a. Ist die spektroskopische Veränderung zum Stillstand gekommen, so führt man das Reaktionsgemisch in 2 Liter Äther über und fraktioniert mit Salzsäure. Zuerst wird mit 2—4-proz. Salzsäure das Pyridin herausgewaschen, dann entnimmt man mit 14-proz. Salzsäure das gegenüber allomerisiertem Phäophorbid a etwas stärker basische Oxim und führt es nach Waschen der sauren Lösung mit Äther in frischen Äther über. Die ätherische Lösung des fraktionierten Oxims scheidet dasselbe bei starkem Konzentrieren als blauschwarzes, mikrokristallines Pulver ab.

Die so erhaltene, feste Verbindung ist noch nicht rein. Sie wird zweckmässig noch einige Male umfraktioniert, wobei Vor- und Nach-Fraktion abgetrennt werden. Die Mittelfraktion scheidet dann das Oxim aus Äther in undeutlich ausgebildeten Krystallen ab, die nach der Analyse noch Jod enthalten (herrührend von der Darstellung des allomerisierten Phäophorbid a):

8,000 mg Subst. gaben 0,580 mg AgJ. Gef. J 3,92%.

Sie müssen deshalb nochmals durch Umfraktionieren und Ausschütteln der Ätherlösungen mit Thiosulfatlösung gereinigt werden. Die Darstellung analysenreinen Oxims ist also schwierig.

Eine kleine Probe des gereinigten, aus Äther krystallisierten Oxims zeigte in pyridinhaltigem Äther folgendes Absorptionsspektrum:

I	<u>684,8—649,3</u> ...631,9	II	<u>617,7—602,3</u>	III	<u>564,9—552,1</u>
	667,1		610,2		559,1
IV	<u>534,2—526,5</u>	V	<u>513,0—486,5</u> m μ	VI	(nicht mehr messbar)
	530,0		499,7		

Endabsorption: 440,0.

Intensitäten: I, V; II; IV; III.

Die Lösung des Oxims in Äther ist von rein grüner Farbe; $\frac{2}{3}$ der Substanz werden aus Äther an 13-proz. Salzsäure abgegeben. Die Phasenprobe fällt negativ aus. Das Oxim lässt sich durch kurzes Erwärmen in 30-proz. Salzsäure anscheinend in seine Komponenten spalten; denn das dabei zurückgebildete Produkt stimmte in Salzsäure-Zahl (16) und Spektrum mit allomerisiertem Phäophorbid a überein.

In Ergänzung dieser Versuche konnte festgestellt werden, dass allomerisiertes Phäophorbid a in Pyridin auch mit Hydrazin und mit Phenylhydrazin umgesetzt werden kann. Die durch charakteristische Spektren ausgezeichneten Verbindungen wurden zunächst nicht näher untersucht.

Oximierung des allomerisierten Methylphäophorbid a. Unter den vorstehend beschriebenen Versuchsbedingungen kann auch allomerisiertes Methylphäophorbid a in sein Oxim übergeführt werden. Zur Erzielung einer guten Ausbeute bleibt lediglich das Reaktionsgemisch etwa 48 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Das Dimethylester-Oxim zeigt in ätherischer Lösung vor dem Spektroskop die gleiche Verschiebung der Banden IV und V gegenüber seinem Ausgangsmaterial, wie sie beim Oxim der Estersäure beschrieben ist. Nach gründlicher Fraktionierung mit Salzsäure erhält man das Dimethylester-Oxim in sehr kleinen, blauschwarz glänzenden Kryställchen aus konzentrierter ätherischer Lösung. Das Spektrum in Äther ist gleich dem der Monomethylestersäure, die ätherische Lösung gibt mit 30-proz. methylalkoholischer Kalilauge keine gelbe Phase und lässt beim Schütteln mit 14-proz. Salzsäure $\frac{2}{3}$ der Substanz in die Säure übergehen.

Darstellung von Proto-Phäoporphyrin a. Ausgangsmaterial ist reinstes, mehrfach umkrystallisiertes und optisch aktives¹⁾ Phäophorbid a. 0,5 g davon werden in 25 cm³ Eisessig suspendiert, wobei nur teilweise Lösung eintritt. Gleichzeitig wird eine Lösung von Jodwasserstoffsäure d = 1,5 puriss. in Eisessig derart bereitet, dass 1—1,5 cm³ der Säure zu 25 cm³ Eisessig gegeben werden. Diese

¹⁾ A. Stoll und Wiedemann, Helv. 16, 307 (1933).

Lösung setzt man der Suspension des Phäophorbid a in Eisessig zu, worauf dieses (als Jodhydrat) in Lösung geht. Es ist zweckmässig, diesen Ansatz noch mehrfach zu unterteilen, z. B. in 5 Portionen zu je 0,1 g Phäophorbid a. Das Reaktionsgemisch wird entweder durch kurzes Stehenlassen bei Zimmertemperatur oder durch gelindes Erwärmen bis auf etwa 50° zur Umsetzung gebracht. Sobald der Farbumschlag nach leuchtend orange eingetreten ist, gibt man die Lösung in 3 Liter Äther, und wäscht zunächst viermal mit je 1 Liter Wasser aus. Die Waschwässer werden vereinigt, einmal mit ½ Liter Äther ausgeschüttelt und dieser zur ätherischen Stammlösung zurückgegeben. Nun wird die dunkel gefärbte ätherische Lösung 3 mal mit je ½ Liter einer 15-proz. Natriumthiosulfatlösung ausgeschüttelt, wobei durch die Entfernung freien Jods die Farbe der Ätherlösung in tiefes Weinrot übergeht. Nun wird das Porphyrin durch fünfmaliges Ausschütteln mit je 300 cm³ 12,5-proz. Salzsäure dem Äther entnommen (eine Vorextraktion mit schwächerer Salzsäure entnimmt kein Porphyrin), die saure Lösung mit Äther gewaschen und das Porphyrin anschliessend durch Verdünnen der sauren Lösung mit Wasser in frischen Äther übergeführt. Die so erhaltene Ätherlösung wird nochmals mit Thiosulfatlösung und anschliessend mit Wasser gewaschen, filtriert und zur Krystallisation eingeengt.

Proto-Phäoporphyrin a krystallisiert aus erkaltendem Äther in prachtvollen rhombischen Täfelchen, deren spitze Ecken manchmal abgeschnitten sind, so dass ungleichseitige sechseckige Täfelchen resultieren. Die Krystalle sind in der Durchsicht braun und zeigen in der Aufsicht dunkelviolette Farbe mit lebhaftem Oberflächen-glanz. Ihre mittels Pyridin bereitete ätherische Lösung ist kirschrot.

Spektrum in pyridinhaltigem Äther:

I	<u>639,2—634,2</u>	II	<u>598,5—578,2</u> (gegliederter Streifen!)
	636,7		588,5
III	<u>566,6—556,3</u>	IV	<u>527,6—515,4</u> m μ (asymmetrisch!)
	561,0		522,2

Endabsorption bei 446,7. Intensitäten: III; II, IV; I.

Proto-Phäoporphyrin a zeigt eine positive Phase: Unterschichtet man eine ätherische Lösung, die auch etwas Pyridin enthalten kann, mit 30-proz. methylalkoholischer Kalilauge, so färben sich beide Flüssigkeiten einen Augenblick lang hell kanariengelb; dann wird die Farbe der Lauge sattgrün und schliesslich braun, während der Äther allmählich farblos wird. Bei diesem Vorgang wird so gut wie quantitativ Chloroporphyrin e₈, kenntlich an Spektrum und Salzsäure-Zahl, gebildet. Die Salzsäure-Zahl von Proto-Phäoporphyrin a ist 11¹⁾, der Schmelzpunkt korr. wurde zu 287° bestimmt.

¹⁾ Die HCl-Zahl von Phäoporphyrin a₅ ist 9. Vgl. H. Fischer, Moldenhauer und Süss, A. 486, 139 (1931).

Umkristallisationsversuche aus Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen führten zu nicht befriedigenden Resultaten, da stets Zersetzungserscheinungen beobachtet wurden oder zum mindesten die Phase litt. Deshalb nehmen wir das Porphyrin mit Pyridin in der Kälte auf (worin es nur mässig löslich ist), führen es in Äther über und wiederholen mit dieser Lösung die vorstehend beschriebene Reinigungsoperation noch ein- bis zweimal. Die so erhaltenen, prachtvollen Krystallisationen sind analysenrein und anscheinend haltbar, während die Mutterlaugen stets Phäoporphyrin a_5 -Spektrum und keine positive Phase zeigen (vgl. später). Die Ausbeute an Proto-Phäoporphyrin a betrug in zahlreichen Versuchen etwa 40%, bezogen auf das eingesetzte Phäophorbid a.

Zur Analyse wurde Protophäoporphyrin a im Hochvakuum (0,001 mm) bei 25° neben Phosphorpentoxyd zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Wägungen erfolgten unter Ausschluss nachträglichen Zutritts von Feuchtigkeit zur getrockneten Substanz¹⁾.

3,960; 3,956; 4,008 mg Subst. gaben 10,270; 10,19; 10,35 mg CO₂ und 2,275; 2,14; 2,15 mg H₂O.

4,415; 4,985 mg Subst. gaben 0,372; 0,422 cm³ N₂ (23°, 754 mm)

4,333; 4,201 mg Subst. gaben 1,49; 1,44 mg AgJ.

C₃₅H₃₈O₅N₄
Ber. C 70,91

H 6,13

N 9,46

OCH₃ 5,23%

C₃₅H₃₈O₅N₄
Ber. C 70,68

H 6,44

N 9,43

„ 5,22%

Gef. „ 70,73; 70,25; 70,43

„ 6,43; 5,92; 6,00

„ 9,64; 9,69

„ 4,54; 4,53%

*Proto-Phäoporphyrin a aus Phäophorbid a durch katalytische Hydrierung*²⁾. 0,1 g Phäophorbid a werden in 50 cm³ Eisessig puriss. unter gelindem Erwärmen in Lösung gebracht und nach Zusatz von 25—50 mg frisch bereiteten Palladiums³⁾ in der Schüttelente auf übliche Weise hydriert. Die Lösung wird nach etwa 2—3 Stunden fast farblos. Ist dies erreicht, so wird der Versuch unterbrochen und die Lösung, die sich, Licht und Luft ausgesetzt, durch Autoxydation sehr rasch tiefrot färbt, filtriert. Das Filtrat wird, wie vorstehend beschrieben, aufgearbeitet. Die Ausschüttelungen mit Thiosulfatlösung kommen in Wegfall. Die Fraktionierung mit Salzsäure verläuft ganz glatt, da keine Nebenprodukte auftreten, und die schliesslich erhaltene ätherische Lösung scheidet beim Konzentrieren das Porphyrin in prachtvollen Rhomben aus. Die Mutterlauge kann hierbei fast farblos werden und dementsprechend erreicht die Ausbeute in diesen Versuchen 70% und mehr. Die Krystalle erwiesen sich in ihrem Verhalten gegenüber Lösungsmitteln, sowie in ätherischer Lösung vor dem Spektroskop, gegenüber 11-proz.

¹⁾ Vgl. A. Stoll und Wiedemann, Helv. 16, 200 (1933).

²⁾ A. Stoll und Wiedemann, Naturwiss. 20, 791 (1932).

³⁾ Nach der von R. Willstätter und Waldschmidt-Leitz gegebenen Vorschrift B. 54, 123 (1921).

Salzsäure und 30-proz. methylalkoholischer Kalilauge, womit nach Ablauf der gelben Phase Aufspaltung zu Chloroporphyrin e_6 eintritt, als identisch mit anderweitig gewonnenem Proto-Phäoporphyrin a . Der Beweis durch übereinstimmende Elementaranalyse soll noch nachgetragen werden.

Vergleichsweise Darstellung von Phäoporphyrin a_5 aus allomerisiertem Phäophorbid a mittels Eisessig-Jodwasserstoff. In teilweiser Bestätigung der Angaben *H. Fischer's*¹⁾, wonach allomerisiertes Phäophytin beliebiger Darstellungsart und insbesondere allomerisiertes Phäophorbid a ausschliesslich Phäoporphyrin a_5 gibt, wurde gefunden, dass allomerisiertes Phäophorbid a , nach der für Proto-Phäoporphyrin a gegebenen Darstellungsvorschrift mit Eisessig-Jodwasserstoff behandelt, in Phäoporphyrin a_5 übergeht. Es erwies sich in allen Einzelheiten als identisch mit dem weiter unten beschriebenen Phäoporphyrin a_5 , das durch Allomerisation von Proto-phäoporphyrin a erhalten wurde.

Benzoylverbindung des Proto-Phäoporphyrins a . 0,2 g Proto-Phäoporphyrin a werden, eventuell unter gelindem Erwärmen, in 15–20 cm³ Pyridin aufgelöst. Zur Lösung gibt man in der Kälte 2 cm³ Benzoylchlorid, schüttelt um und überlässt das Reaktionsgemisch etwa 1 Stunde lang sich selbst. Nach dieser Zeit wird eine in Äther übergeführte Probe vor dem Spektroskop die quantitative Umsetzung durch Verschiebung sämtlicher Absorptionsbanden nach Rot anzeigen. Ist dies der Fall, so trägt man das Reaktionsgemisch in 1½ Liter Äther ein und wäscht das Pyridin mit 2-proz. Salzsäure heraus. Anschliessend wird zur Entfernung etwa noch vorhandener kleiner Spuren von Protophäoporphyrin a einmal mit 12,5-proz. Salzsäure ausgeschüttelt, und, um längere Berührung der Benzoylverbindung mit Säure zu vermeiden, mit Wasser nachgewaschen. Inzwischen ist 28-proz., mit Äther gesättigte, auf etwa – 5° abgekühlte Salzsäure bereitet worden, die nun zur Fraktionierung der Benzoylverbindung verwendet wird. Acht Auszüge von je 40 cm³ der starken, kalten Säure werden sofort mit Äther gewaschen. Die darin enthaltene Benzoylverbindung wird dann so schnell als möglich durch Verdünnen mit Wasser von 0° und Übersichten mit Äther in diesen übergeführt. Die reine Ätherlösung wird weiter mit Wasser neutral gewaschen, filtriert und auf ein kleines Volumen eingengt, wodurch die Benzoylverbindung des Proto-Phäoporphyrins a in kleinen Kryställchen erhalten wird.

Die Verbindung lässt sich aus Chloroform-Methylalkohol umkrystallisieren, wobei kleine Prismen resultieren. Ihr Schmelzpunkt kor. liegt bei 211°–212°, die Salzsäure-Zahl ist 25.

¹⁾ *H. Fischer, Filser und Plötz, A. 495, 10 (1932); ferner A. 502, 53, 56 (1933).*

Spektrum in pyridinhaltigem Äther:

I	<u>648,3 ca.—639,0 ca.</u> (verwaschen)	II	<u>605,0 ca.—581,7 ca.</u> (verwaschen)
	643,7 ca.		593,0 ca.
.... III	<u>575,7 ca.—561,5</u>	IV	<u>532,2—519,3 mμ</u> ; Endabsorption ab 450,0
	568,2		525,7

Intensitäten: III, II; IV; I.

Die Phase der Verbindung verläuft gleich wie die des Proto-Phäoporphyrins a, jedoch beobachtet man dabei eine Abscheidung, die aus Kaliumbenzoat bestehen dürfte. Durch starke Salzsäure, z. B. 25-proz., wird die Benzoyl-estergruppe bei 25° in wenigen Minuten abgespalten, und Proto-Phäoporphyrin a zurückgebildet. Dieses wurde durch sein Spektrum, seine Salzsäure-Zahl und seine hellgelbe Phase identifiziert.

Zur Analyse wurde die Benzoylverbindung des Proto-Phäoporphyrin a im Hochvakuum (0,001 mm) bei 25° zur Gewichtskonstanz getrocknet, die ohne nennenswerten Gewichtsverlust erreicht wurde. Eine Analyse wurde vorsichtshalber unter Ausschluss von Feuchtigkeit gemacht, doch erwies sich die Verbindung nicht als hygroskopisch.

4,880; 4,013 mg Subst. gaben 12,925; 10,620 mg CO ₂ und 2,430; 2,02 mg H ₂ O				
5,062; 4,286 mg Subst. gaben 0,377; 0,319 cm ³ N ₂ (23°, 753 mm)				
3,964 mg Subst. gaben 1,39 mg AgJ				
C ₄₂ H ₄₀ O ₆ N ₄	Ber. C 72,38	H 5,79	N 8,05	OCH ₃ 4,45%
C ₄₂ H ₄₂ O ₆ N ₄	Ber. „ 72,17	„ 6,06	„ 8,02	„ 4,44%
	Gef. „ 72,23; 72,17	„ 5,57; 5,62	„ 8,51; 8,54	„ 4,63%

Benzoylverbindung des Proto-Phäoporphyrins a aus der Benzoylverbindung des Phäophorbid a. Trotz der leichten Verseifbarkeit der Benzoyl-estergruppe der hier beschriebenen Verbindungen wurde versucht, die Benzoylverbindung des Phäophorbid a mittels Eisessig-Jodwasserstoff in die des Proto-Phäoporphyrins a überzuführen. Der Versuch gelang, und die entstandene Verbindung konnte an ihrem Spektralbefund, der Salzsäure-Zahl 25, der gelben Phase und der Überführbarkeit in Proto-Phäoporphyrin a mittels 25-proz. Salzsäure als Benzoylverbindung des Proto-Phäoporphyrins a erkannt werden.

Die Oximierung von Proto-Phäoporphyrin a als solchem gelingt nicht. Beim Behandeln mit Hydroxylamin tritt langsam eine Oximierung ein, aber nur nach Massgabe, wie sich durch Allomerisation das phasenegative Phäoporphyrin a₅ bildet, wie folgender Versuch deutlich zeigt:

0,2 g Proto-Phäoporphyrin a werden in 15 cm³ Pyridin gelöst und 2 g Hydroxylamin-chlorhydrat zugegeben. Überlässt man dann das Reaktionsgemisch längere Zeit sich selbst, so tritt teilweise Oximierung ein. Unter den angegebenen Versuchsbedingungen wird

in 3—4 Tagen etwa die Hälfte des Porphyrins umgesetzt. Zur Aufarbeitung wird die Lösung von wieder abgeschiedenem Proto-phäoporphyrin a abfiltriert, in 2 Liter Äther übergeführt, das Pyridin mit 2 proz. Salzsäure herausgewaschen, und dann unter spektroskopischer Kontrolle mit 9-proz. Salzsäure fraktioniert. In diese Säure geht das gebildete Oxim über, während im Restäther Proto-phäoporphyrin a zurückbleibt. Das schliesslich wieder in Äther übergeführte Oxim krystallisiert aus diesem beim Einengen in kleinen Nadelchen oder Prismen aus. Spektralfund, Salzsäure-Zahl 9 und die negative Phasenprobe sprachen für das Vorliegen des Oxims des Phäoporphyrins a_5^1), wie auch der Befund, dass Proto-phäoporphyrin a beim Behandeln mit Lösungsmitteln, wie Pyridin, Alkoholen etc. leicht seine positive Phase verliert und unter geringfügiger Änderung seines Spektrums in Phäoporphyrin a_5 übergeht²⁾.

Spektrum des Oxims in pyridinhaltigem Äther:

I <u>631,2—626,3</u>		II <u>589,0—571,5</u> (gegliedert)	
628,7		580,8	
III <u>553,1—544,8</u>	IV <u>521,9—505,8</u> m μ ; Endabsorption ab 445 (unscharf)		
549,1	513,2		

Intensitäten: III, IV, II; I.

Darstellung des allomerisierten Proto-phäoporphyrins a = Phäoporphyrin a_5 . Protophäoporphyrin a kann in vollkommener Analogie zu Phäophorbid a mittels Jod in Eisessig allomerisiert werden. 0,2 g Proto-phäoporphyrin a werden in 80 cm³ Pyridin gelöst und unter gutem Kühlen mit einer Lösung von 1 g Jod in 60 oder mehr cm³ Eisessig versetzt. Meistens schon nach 24 Stunden zeigt eine dem Reaktionsgemisch entnommene Probe in Äther vor dem Spektroskop durch Verschiebung der Absorptionsbanden nach Violett die vollständige Allomerisation an. Auch ist dann die gelbe Phase erloschen. Zur Aufarbeitung des Versuchs wird die Lösung filtriert, in etwa 2½ Liter Äther eingetragen und die tief gefärbte Ätherlösung zunächst mit Wasser, dann mit Thiosulfatlösung und abermals mit Wasser gewaschen. Dann wird zur Entfernung geringer Spuren stark basischer Verbindungen einmal mit 3—4-proz. Salzsäure ausgeschüttelt, die jedoch in gut verlaufenen Versuchen nur sehr wenig Substanz aufnimmt. Anschliessend wird mit 10—11-proz. Salzsäure extrahiert; diese nimmt fast das gesamte Porphyrin auf, das dann in frischen Äther übergeführt wird, woraus es sich beim Konzentrieren in kleinen Krystallen abscheidet. Wir fanden in pyridinhaltigem Äther folgenden Spektralfund:

¹⁾ A. 486, 140 (1931).

²⁾ A. Stoll und E. Wiedemann, Naturwiss. 20, 706 (1932).

I	$\frac{637,1-631,0}{633,2}$	II	$\frac{593,8-574,1}{584,0}$	III	$\frac{564,7-555,1}{559,8}$
IV	$\frac{526,0-514,0}{520,3}$	m μ (asymmetrisch!); Endabsorption ab 447,1			

Intensitäten: III; II, IV; I.

Die Salzsäure-Zahl ist 9. Führt man die Phasenprobe aus, so beobachtet man nur in der ätherischen Schicht eine schwache Gelbfärbung, während die Lauge sofort grün bis braun gefärbt wird. Hierbei wird Chloroporphyrin e_6 neben kleinen Mengen eines anderen Porphyrins, vielleicht Chloroporphyrin e_4 , gebildet.

Genau die gleichen Eigenschaften zeigt das aus allomerisiertem Phäophorbid a durch Behandlung mit Eisessig-Jodwasserstoff dargestellte Phäoporphyrin a_5 (vgl. S. 767), so dass wir die beiden Verbindungen als identisch betrachten.

Die Oximierung des Phäoporphyrins a_5 . Im Gegensatz zu Proto-Phäoporphyrin a reagiert Phäoporphyrin a_5 in Pyridinlösung innerhalb 24 Stunden quantitativ mit Hydroxylamin. Das reagierende Carbonyl ist eben in Phäoporphyrin a_5 bereits gebildet. Die Oximierung wurde nach der auf S. 768 gegebenen Vorschrift durchgeführt, wobei in dem vorliegenden Fall natürlich die ganze Substanz reagiert. Die dort gegebene Beschreibung des Reaktionsprodukts gilt auch für das aus Phäoporphyrin a_5 gebildete Oxim.

Insbesondere wurden die Spektren dieser beiden Oxime, ihre Salzsäure-Zahlen und auch die Löslichkeitsverhältnisse als gleich befunden. Im Mischschmelzpunktsversuch war eine Depression nicht feststellbar, so dass wir die beiden Oxime für identisch halten, was wir durch die Elementaranalysen noch zu bestätigen hoffen.

Dem Spektrum und der Salzsäure-Zahl nach wurde das gleiche Oxim ferner aus dem Oxim des allomerisierten Phäophorbid a durch Umsetzung mit Eisessig-Jodwasserstoff erhalten.

Zur Ausführung spektroskopischer Untersuchungen von Lösungen.

Es ist eine bekannte Tatsache, dass spektroskopische Messungen von Farbstoffen in Lösung während des präparativen Arbeitens so vorgenommen werden, dass eine Lösung des Farbstoffes geeigneter Konzentration in einem Reagenzglas vor den Spalt des Instrumentes gebracht und mit meist divergentem Licht durchstrahlt wird. Diese Methode hat stets die Missbilligung der Physiker erfahren¹⁾, da hierbei leicht (Parallaxen-)Fehler auftreten können, die das Messresultat unkontrollierbar verändern. Andererseits bringt die Verwendung von, den optischen Anforderungen entsprechenden, biplanen Küvetten für den Chemiker manche Nachteile mit sich, besonders wenn man rasch arbeiten will, oder wenn veränderliche Spektralerscheinungen verfolgt werden sollen.

¹⁾ Vgl. Carl Zeiss, Jena, Mess. 260 VII, S. 12.

Es wurde deshalb versucht, unter Beibehaltung des Reagenzglases als Gefäß für die zu messende Lösung, dessen fehlerhafte Anwendung auszuschliessen. Wir konstruierten auf einfachste Weise die beiden in Fig. 1 abgebildeten Reagenzglashalter, die in Verbindung mit dem Taschenspektroskop und dem Gitterspektroskop von *Zeiss* verwendet werden. Sie sind im wesentlichen dadurch charakterisiert, dass bei richtiger, und einmal sorgfältig vorge-

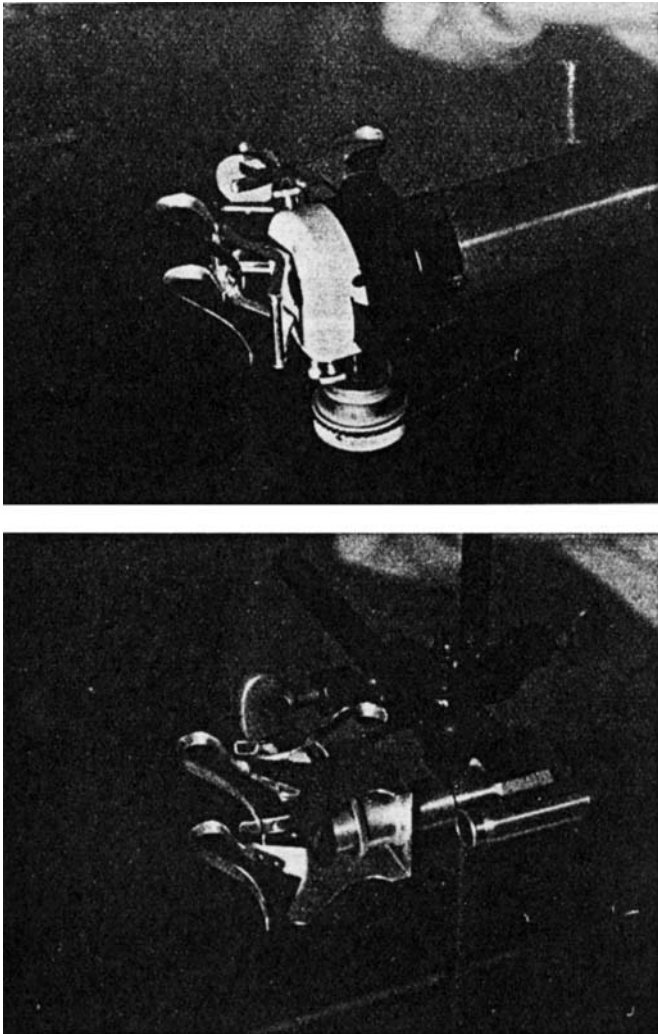


Fig. 1.
Zentrierende Reagenzglashalter für das *Zeiss*'sche
Gitter- und Taschenspektroskop.

nommener Verbindung des Halters mit dem Instrument, Reagenzgläser sogar verschiedener Dicke durch die im gleichen Winkel gegen zwei Parallelen der optischen Achse des Instruments geneigten Auflagekanten zwangsweise zentriert werden. Dies gilt für Projektion und Überprojektion; für die letztere ist noch ein beweglicher, kleiner Beleuchtungsspiegel vorhanden. Ist das zur Beleuchtung verwendete Lichtstrahlenbündel schwach divergent oder parallel gerichtet, so sind durch die beschriebene Anordnung Fehler weitgehendst ausgeschaltet. Kontrollmessungen an Linienspektren mit und ohne Zwischenschaltung üblicher Reagenzgläser verschiedener Dicke, gefüllt mit Lösungsmitteln oder leer, ergaben innerhalb der Messgenauigkeit des *Zeiss'schen* Gitterspektroskops (etwa $\pm 1 \text{ \AA}$) genau übereinstimmende Werte. Wir sind deshalb dazu übergegangen, alle unsere spektroskopischen Messungen mittels dieser Anordnung vorzunehmen.

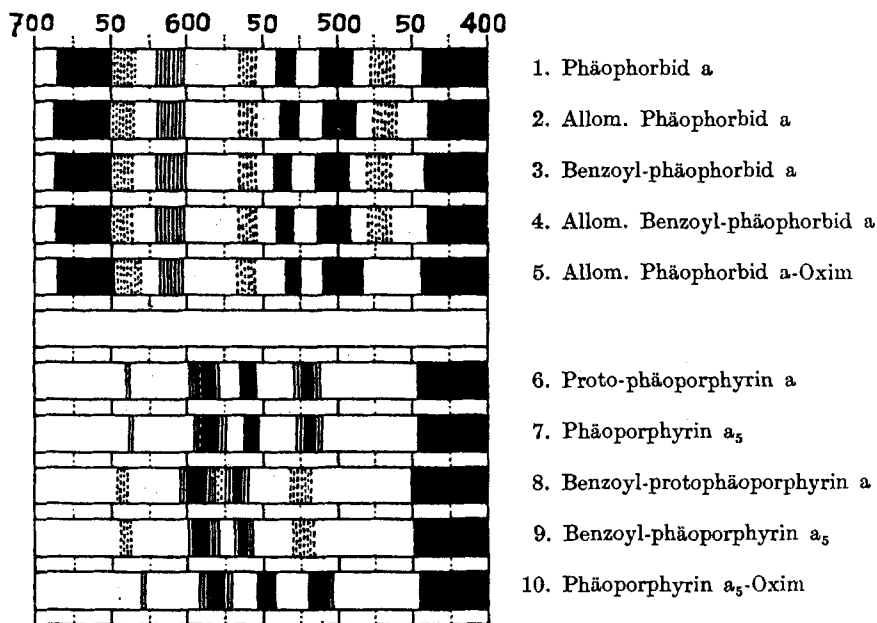


Fig. 2.

Die Abbildung zeigt in der üblichen Art der Darstellung (s. z. B. Chlorophyllbuch, S. 302) die Spektren verschiedener Chlorophyll-derivate in pyridinhaltigem Äther. Lage, Ausmass und Intensität der Absorptionsbanden sind aus den zahlenmässigen Angaben im Text der Beschreibungen unserer Substanzen genauer zu entnehmen.

Wissenschaftliches Laboratorium der Chem. Fabrik
vorm. Sandoz, Basel.

Sur l'oxydation catalytique de l'acénaphène en solution

par H. Paillard et R. Duckert.

(1. VI. 33.)

L'acénaphène est un hydrocarbure que l'ensemble de ses propriétés rapproche du naphthalène et de l'anthracène. Tous ces corps trouvent un emploi dans l'industrie des produits intermédiaires sous forme de leurs dérivés de substitution et d'oxydation.

Pour obtenir ces derniers, de nombreuses méthodes ont été proposées; parmi les plus modernes, citons les procédés d'oxydation catalytique qui ont été appliqués d'abord au naphthalène et à l'anthracène. Les succès de la catalyse dans ce nouveau domaine encore récent ont incité les chimistes à reprendre l'étude de l'acénaphène, maintenant facilement accessible, et de ses dérivés d'oxydation. Celle-ci a été réalisée par un très grand nombre de modes différents: deux cependant ne semblent pas encore avoir été essayés:

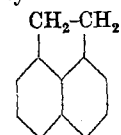
- 1) l'oxydation électrolytique,
- 2) l'oxydation catalytique en phase dissoute par l'oxygène sous pression.

Nous nous sommes proposés d'étudier systématiquement le second de ces deux procédés qui, pour d'autres hydrocarbures (anthracène, naphthalène, etc.) a fait l'objet de diverses publications et brevets.

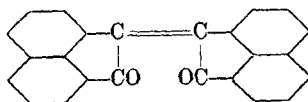
BIBLIOGRAPHIE¹⁾:

Voici un bref résumé des travaux qui ont paru sur l'oxydation de l'acénaphène:

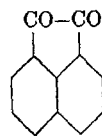
1. *Oxydation par voie chimique*: Nous ne mentionnerons que les belles recherches de Graebe²⁾ et de ses collaborateurs qui étudièrent l'action de différents agents oxydants sur l'acénaphène; ils obtinrent ainsi plusieurs dérivés dont nous ne citerons que la bi-acénaphtylidène-dione, l'acénaphène-quinone et l'acide naphtalique:



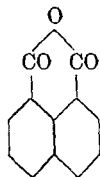
Acénaphène



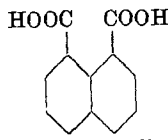
Bi-acénaphtylidène-dione
(Biacénone)



Acénaphène-quinone



Anhydride naphtalique



Acide naphtalique

¹⁾ Pour la bibliographie complète se reporter à R. Duckert, thèse Genève n° 932 (1933).

²⁾ B. 20, 657 (1887); 25, 653 (1892); A. 276, 1 (1893); 290, 217 (1896).

2. *Oxydation catalytique en phase gazeuse*: Ce procédé a d'abord été appliqué au naphthalène et à l'anthracène; il a fait l'objet de nombreux travaux. En principe les vapeurs de l'hydrocarbure à oxyder sont mêlées à l'air et circulent sur un catalyseur maintenu à une température convenable.

L'oxydation de l'acénaphthène par cette méthode n'a été étudiée que depuis 1921 et les recherches ont d'emblée revêtu un caractère industriel. Dans l'espace de dix années il a été pris une quinzaine de brevets; nous n'en mentionnerons que quelques-uns:

En 1924, G. Bailey et A. Craver¹⁾ préconisent des catalyseurs tels que les oxydes de fer, de nickel et de cobalt. Plus tard, O. Jaeger et ses collaborateurs²⁾ étudient sur l'acénaphthène l'action catalytique de la plupart des métaux pris sous forme de leurs oxydes, de leurs sels ou de complexes tels que les zéolithes. Les plus actifs sont ceux des 5ème et 6ème groupes du système périodique des éléments.

La température exerce une grande influence sur la nature des produits résultant de la réaction et sur les rendements; elle serait comprise entre 200 et 550°. Suivant les conditions, l'acénaphthène soumis à l'oxydation catalytique par ces procédés donne de l'acénaphthène-quinone ou de l'anhydride naphthalique; il est possible d'arriver aux anhydrides phthaliques et maléiques.

3. *Oxydation catalytique en phase dissoute par l'oxygène sous pression*: Ce procédé n'a pas encore été appliqué à l'acénaphthène; en revanche, dans le cas de l'anthracène, l'oxydation en phase dissoute a fait l'objet de plusieurs recherches dont nous donnons un aperçu, les procédés mis en œuvre nous ayant paru susceptibles d'être utilisés, par analogie, pour l'acénaphthène.

En 1915, la firme Meister, Lucius et Brüning³⁾ préconise l'oxygène sous pression comme agent d'oxydation, en présence de catalyseurs métalliques (oxydes de Cu, Fe, Ni, Co et Pb). Les dissolvants indiqués sont: l'ammoniaque, la pyridine ou des dissolvants neutres; température: 170°. L'emploi de dissolvants alcalins est encore mentionné par H. Schrader⁴⁾.

Mais c'est la «Worms, A. G.»⁵⁾ qui s'est le plus occupée de ces oxydations, voici le résumé de ses brevets:

L'anthracène est dissous soit dans l'acide ou l'anhydride acétique, soit dans l'acide ou l'anhydride propionique, soit encore dans le nitrobenzène ou le chlorobenzène. L'oxydation se fait au moyen de l'oxygène sous pression en présence d'oxydes d'azote comme catalyseurs. Ces oxydes d'azote sont fournis aux dépens de nitrite de sodium, d'acide nitrique fumant ou de nitrate de cobalt. La seule température indiquée est 80—90°.

Récemment (1930) l'I. G. Farbenindustrie⁶⁾ a pris deux brevets d'oxydation en autoclave à de hautes pressions (50—60 kg/cm²). L'oxygène est introduit avec de la vapeur d'eau; la température est de 250°. De nombreux catalyseurs (à raison de 1% de la quantité d'hydrocarbure) sont cités; en voici la liste: oxydes et hydroxydes de U, Cr, V, Cu, Ce, Co, Ni, Fe, Os, Zn, Mn.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Description des principaux produits d'oxydation:

1. Acénaphthène, C₁₂H₁₀. P. de f. 93,5°; p. d'éb. 279° (Graebe).

L'acénaphthène qui a servi à nos expériences provenait de la «Gesellschaft für Teer-verwertung» à Duisburg-Meiderich. Il était très pur et fondait à 93°.

2. Acénaphthène-quinone, C₁₂H₆O₂; feuilletts jaune d'or; p. de f. 261° (Graebe).

¹⁾ A. P. 1 439 500 (1920) — C. 1924, I. 2823.

²⁾ F. P. 649 292 (1927); 680 100 (1929); A. P. 1 844 390 (1932); etc.

³⁾ D. R. P. 292 681 (1914), C. 1916, II. 208.

⁴⁾ C. 1921, I. 537.

⁵⁾ E. P. 156 538 (1921); E. P. 169 145 (1921); E. P. 156 540 (1921); etc.

⁶⁾ D. R. P. 537 434 et 539 476 (1929), C. 1932, I. 1000.

3. Acide naphthalique, $C_{12}H_8O_4$; cristaux incolores ou jaunes très clairs. P. de f. 150—160°; il y a déjà perte d'eau à 140° et anhydrisation¹⁾. L'acide naphthalique est soluble dans le carbonate de sodium et dans l'acide chlorhydrique à 15% bouillant; il précipite de cette solution par refroidissement.

4. Anhydride naphthalique, $C_{12}H_6O_3$. P. de f. 266° (*Graebe et Gfeller*²⁾).

5. Bi-acénaphtylidène-dione, aiguilles rouges fusibles à 295° (*Graebe*); elle ne s'est pas formée au cours de nos essais d'oxydation catalytique. Nous avons cependant préparé tous ces produits pour en vérifier les propriétés et mettre au point les méthodes d'analyse dont nous avons besoin. Pour ces préparations nous avons travaillé selon les données de *Graebe* et de ses collaborateurs.

Méthodes de travail.

Appareils: Nous avons fait quelques oxydations à la pression atmosphérique dans un ballon à 3 cols muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur mécanique.

Les oxydations sous pression ont été faites dans de petits autoclaves dont plusieurs ont été construits dans le laboratoire même.

Méthodes analytiques: Nous nous sommes basés sur les données de *Graebe et Gfeller*³⁾; dans notre cas, par suite de la présence de grandes quantités d'acénaphène non oxydé et de résines, nous avons procédé comme suit: le mélange des produits résultant d'un essai est traité par une solution alcaline bouillante; ensuite cette dernière est acidifiée à chaud par son volume d'acide chlorhydrique. L'acénaphène non oxydé et les résines précipitent en une masse spongieuse qui se sépare facilement par décantation tandis que la liqueur abandonne l'acide naphthalique par refroidissement. Ce traitement doit être répété de nombreuses fois pour extraire la totalité de l'acide naphthalique. L'extraction de l'acénaphène-quinone se fait ensuite à l'aide d'une lessive de bisulfite de sodium.

Calcul des rendements; action oxydante propre du catalyseur: Le rendement d'oxydation a été calculé sur la quantité d'acénaphène mise en œuvre pour chaque essai; pour simplifier, les produits d'oxydation ont été estimés en acide naphthalique qui d'ailleurs se produit en quantité prépondérante.

Pour déterminer l'action exacte de l'oxygène comme oxydant, il faut tenir compte de l'action oxydante propre exercée par un catalyseur tel que le permanganate de potassium. Un calcul simple montre qu'employé à raison de 1% du poids de l'acénaphène utilisé, il peut élever par sa propre action oxydante les rendements en acide naphthalique de 0,5%; l'erreur est donc négligeable; de même avec les autres catalyseurs tels que les nitrates et les nitrites, etc.

Résultats expérimentaux:

1. *Essais d'oxydation à la pression atmosphérique:* Nous avons constaté pour ces essais qu'en l'absence de catalyseurs, l'acénaphène reste inaltéré tant que l'on opère en solution acétique. En utilisant comme dissolvant le dichlorobenzène ortho qui permet d'atteindre la température de 175°, l'hydrocarbure est légèrement oxydé, mais le rendement est inférieur à 1%. La présence de catalyseurs (V_2O_5 , $(NH_4)_2MoO_4$, $Na_2U_2O_7$, etc.) l'élève à 2% au maximum.

¹⁾ *Behr et van Dorp*, B. 6, 60 et 753 (1873).

²⁾ *Graebe et Gfeller*, loc. cit.

³⁾ *Graebe et Gfeller*, loc. cit.

L'emploi de l'autoclave qui permet d'augmenter la concentration de l'oxygène et la température s'impose.

2. *Essais d'oxydation sous pression; essais sans catalyseur.* Nous avons procédé à une série d'expériences sans catalyseurs; en voici un résumé

Tableau I.
OXYDATIONS SOUS PRESSION, SANS CATALYSEUR.
Influence du dissolvant.
Pression initiale d'O₂: 8 kg/cm².

N ^o	C ₁₂ H ₁₀	Dissolvant	P.	T.	Durée	R.
	gr.	cm ³	kg/cm ²	°	h.	%
7	10	—	21	200	6	1
8	10	100 H ₂ O ¹⁾	20	200	6	1
9	5	50 CH ₃ CO ₂ H	35	250	1	3
10	10	100 C ₆ H ₅ Cl	17	200	6	3,5
11	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	12	200	6	4,5

Tableau II.
OXYDATIONS SOUS PRESSION, SANS CATALYSEUR.
Influence de la température.
Pression initiale d'O₂: 8 kg/cm².

N ^o	C ₁₂ H ₁₀	Dissolvant	P.	T.	Durée	R.
	gr.	cm ³	kg/cm ²	°	h.	%
12	10	50 C ₆ H ₅ Cl	15	150	6	1
10	10	100 C ₆ H ₅ Cl	17	200	6	3,5
11	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	12	200	6	4,5
13	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	23	250	1	5,5

L'élévation de température augmente le rendement, mais celui-ci reste toujours faible. Outre les dissolvants qui figurent dans ces tableaux, nous en avons essayé d'autres, tels que le tétrachlorure de carbone, le p-chlorophénol et l'o-nitrochlorobenzène; tous ces corps sont attaqués par l'oxygène ou se décomposent sous l'influence de la température; leur utilisation n'est donc pas possible. L'acide acétique, recommandé dans beaucoup de brevets, n'a donné lieu qu'à des mécomptes car, malgré les précautions (autoclaves doublés de verre), il attaque les joints et d'autre part les rendements restent inférieurs à ceux que donne l'o-dichlorobenzène qui s'est révélé comme un dissolvant de choix pour nos oxydations; le monochlorobenzène est également utilisable.

3. *Essais d'oxydation sous pression; action des oxydes d'azote.* Le tableau suivant en donne un aperçu:

¹⁾ L'eau n'est qu'un milieu de suspension et non un véritable dissolvant.

Tableau III.
OXYDATIONS SOUS PRESSION, CATALYSEUR: OXYDES D'AZOTE.
Action catalytique des oxydes d'azote.
 Pression initiale d'O₂: 8 kg/cm².

N°	C ₁₂ H ₁₀	Dissolvant	P.	T.	Durée	Catalyseur	R.
	gr.	cm ³	kg/cm ²	°	h.		%
7	10	— ¹⁾	21	200	6	—	1
16	5	— ¹⁾	16	200	1	NaNO ₂	7
10	10	100 C ₆ H ₅ Cl	17	200	6	—	3,5
18	5	50 C ₆ H ₅ Cl	21	200	6	NaNO ₂	6,5
13	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	23	250	1	—	5,5
19	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	26	250	1	NaNO ₂	9
9	5	50 CH ₃ CO ₂ H	35	250	1	—	3
20	5	50 CH ₃ CO ₂ H	39	250	1	NaNO ₂	15
14	10	100 H ₂ O	27	250	6	—	1
21	5	50 H ₂ O	43	250	6	nitrite d'isoamyle	9
12	10	50 C ₆ H ₅ Cl	15	150	6	—	1
22	10	100 C ₆ H ₅ Cl	15	150	6	nitrite d'isoamyle	4,5

Nous sommes donc bien en droit de dire que les oxydes d'azote ont une action catalytique déterminée sur l'oxydation de l'acénaphène.

Le tableau suivant se rapporte à l'influence de la nature chimique du corps générateur d'oxydes d'azote; le cas des nitrites ou nitrates de métaux lourds sera examiné plus loin.

Tableau IV.
OXYDATIONS SOUS PRESSION, CATALYSEUR: OXYDES D'AZOTE.
Influence de la nature chimique du générateur d'oxydes d'azote.
 Pression initiale d'O₂: 8 kg/cm².

N°	C ₁₂ H ₁₀	Dissolvant	P.	T.	Durée	Catalyseur	R.
	gr.	cm ³	kg/cm ²	°	h.		%
19	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	26	240	1	NaNO ₂	9
41	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	20	230	2	HNO ₃	7
23	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	27	250	1	nitrite d'isoamyle	8
24	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	27	300	1	C ₆ H ₅ NO ₂ + Cu	9
25	5	50 C ₆ H ₅ Cl	15	150	6	NaNO ₂	4
22	10	100 C ₆ H ₅ Cl	15	150	6	nitrite d'isoamyle	4,5
26	5	50 C ₆ H ₅ Cl	17	200	6	C ₆ H ₅ NO ₂ + Cu	4,5

Nous avons étudié les générateurs d'oxydes d'azote suivants:

NaNO₂, en présence de CH₃CO₂H ou de HNO₃

HNO₃ concentré (D = 1,52).

C₅H₁₁NO₂ nitrite d'isoamyle.

C₆H₅NO₂ et C₆H₅NO₂ + Cu.

Le nitrobenzène, sauf en présence de cuivre, n'a aucune action catalytique. D'ailleurs, jusqu'à présent, ce liquide a été employé comme dissolvant et non comme catalyseur (*Worms A. G.*).

¹⁾ Essai fait avec l'acénaphène fondu.

L'élévation de température augmente les rendements comme dans le cas des essais sans catalyseur comme on le voit ci-dessous :

Tableau V.

OXYDATIONS SOUS PRESSION, CATALYSEUR: OXYDES D'AZOTE.

Influence de la température.

Pression initiale d'O₂: 8 kg/cm².

N°	C ₁₂ H ₁₀	Dissolvant	P.	T.	Durée	Catalyseur	R.
	gr.	cm ³	kg/cm ²	°	h.		%
30	10	100 H ₂ O	13	150	6	NaNO ₂	< 1
31	10	100 H ₂ O	22	200	6	NaNO ₂	1
17	10	100 H ₂ O	38	250	6	NaNO ₂	4
32	20	200 CH ₃ CO ₂ H	8	125	6	NaNO ₂	0
33	20	200 CH ₃ CO ₂ H	12	160	6	NaNO ₂	3
20	5	50 CH ₃ CO ₂ H	39	250	1	NaNO ₂	15

De nombreux essais auxquels nous avons procédé avec divers dissolvants en utilisant les oxydes d'azote comme catalyseurs, il résulte que l'emploi du monochlorobenzène et du dichlorobenzène est celui qui est le plus recommandable; en l'absence d'un dissolvant l'acénaphtène tend à se carboniser.

Nous avons étudié l'influence de la durée d'oxydation:

C'est un facteur très important dans le cas où l'on travaille sans dissolvant, car la carbonisation est d'autant plus grande que l'opération dure plus longtemps.

Tableau VI.

OXYDATIONS SOUS PRESSION, CATALYSEUR: OXYDES D'AZOTE.

Influence de la durée d'oxydation.

Pression initiale d'O₂: 8 kg/cm².

N°	C ₁₂ H ₁₀	Dissolvant	P.	T.	Durée	Catalyseur	R.
	gr.	cm ³	kg/cm ²	°	h.		%
38	5	—	18 à 30	200	6	NaNO ₂	Com- bustion
16	5	—	16	200	1	NaNO ₂	7
39	10	100 C ₆ H ₄ Cl ₂	32	250	6	nitrite d'isoamyle	5
23	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	27	250	1	nitrite d'isoamyle	8
40	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	32	250	6	NaNO ₂	11,5
19	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	26	250	1	NaNO ₂	9

Si l'on opère dans un dissolvant, le facteur durée ne semble jouer qu'un rôle tout à fait secondaire. En effet, les variations dans le pourcentage des produits d'oxydation sont faibles (1—3%), que l'opération dure 1 ou 6 heures.

Remarquons pour terminer que la présence d'oxydes d'azote ne modifie pas la nature des produits d'oxydation; il se forme de l'acénaphthène-quinone en très faibles quantités et de l'acide naphthalique comme dans les essais sans catalyseurs.

4. *Essais d'oxydation sous pression; catalyseurs: oxydes de métaux lourds:* Nous avons fait une étude comparative de l'action catalytique de divers oxydes ou sels de métaux lourds. Notre intention était d'essayer les catalyseurs proposés pour l'oxydation de l'anthracène et de l'acénaphthène en phase gazeuse. La plupart des éléments métalliques ont été étudiés, à l'exception des alcalins et alcalino-terreux. Nous avons fait un choix, en nous basant sur les brevets de *A. O. Jaeger* et *R. Norton*, de la *Selden C^o* et de *G. Bailey* et *A. Craver*, de la *Barrett C^o*, qui relèvent le fait que ce sont les éléments des 5, 6 et 7ème groupes du système périodique qui ont la plus grande activité catalytique.

Nous avons étudié des métaux des groupes indiqués en choisissant surtout ceux qui présentent plusieurs stades d'oxydation possibles:

5ème groupe: Ti, Zr, Sn, Ce, Pb, Th.

6ème groupe: As, Sb, Bi, V.

7ème groupe: Cr, Mo, W, U.

A cette liste nous avons ajouté le Mn, le seul élément du 8ème groupe à caractère nettement métallique, et qui ne soit pas trop rare, ainsi que Fe, Ni, Co du 9ème groupe.

Nous avons employé ces métaux sous la forme de leurs oxydes, ou sous celle de sels de leurs acides, en les prenant toujours à leur stade d'oxydation maximum.

Ils étaient introduits dans l'autoclave à l'état pulvérulent dans la proportion de 1 à 2% de la quantité d'acénaphthène.

Voici un aperçu de nos chiffres: Les catalyseurs métalliques que nous avons étudiés ne donnent pas de meilleurs résultats que les oxydes d'azote; le rendement maximum est 15% dans les deux cas, et ce chiffre est plutôt une exception, la moyenne étant de 8% environ.

Tableau VII.

Action du catalyseur: oxydes de métaux lourds.

5 gr. $C_{12}H_{10}$. — 50 cm³ dissolvant. — Pression initiale O_2 : 8 kg/cm². — Durée: 1 h.

Catalyseur	Sans dissolvant				H_2O				$C_6H_4Cl_2$				CH_3CO_2H			
	N ^o	P.	T.	R.	N ^o	P.	T.	R.	N ^o	P.	T.	R.	N ^o	P.	T.	R.
		kg/cm ²	°	%		kg/cm ²	°	%		kg/cm ²	°	%		kg/cm ²	°	%
ZrO ₂ . . .	45	20	200	4	46	32	230	5	47	37	300	10				
SnO ₂ . . .	48	24	210	6	49	47	250	5	50	32	300	8				
ThO ₂ . . .	57	18	190	6	58	40	250	9	59	36	300	11				
BiO ₂ . . .	60	17	190	5	61	48	250	2	62	45	310	12				
As ₂ O ₃ . . .	63	24	210	2	64	44	250	6	65	30	300	1				
V ₂ O ₅ . . .									66	60	320	12	67	39	250	3
CrO ₃ . . .	68	21	200	4	69	45	250	6	70	39	300	10				
MoO ₃ . . .					71	48	250	6	72	38	300	12				
W ₃ O ₈ . . .	76	20	200	6	77	40	250	6,5								
Fe ₂ O ₃ . . .	78	21	200	3	79	38	230	2	80	35	300	9				
Ni ₂ O ₃ . . .	81	22	200	10	82	47	250	2	83	31	290	6				

Les oxydes de thorium, vanadium et molybdène ainsi que les vanadates, molybdates, uranates et permanganates se sont montrés les plus actifs de nos catalyseurs; ce sont précisément ces corps qui ont été le plus recommandés dans les brevets d'oxydation catalytique.

Tableau VIII.

Action du catalyseur: anions de métaux lourds.

5 gr. $C_{12}H_{10}$. — 50 cm³ dissolvant. — Pression initiale O_2 : 8 kg/cm². — Durée: 1 h.

Catalyseur	Sans dissolvant				H_2O				$C_6H_4Cl_2$				CH_3CO_2H			
	N ^o	P.	T.	R.	N ^o	P.	T.	R.	N ^o	P.	T.	R.	N ^o	P.	T.	R.
		kg/cm ²	°	%		kg/cm ²	°	%		kg/cm ²	°	%		kg/cm ²	°	%
NH_4VO_3 .	87	22	200	6	88	41	240	8	89	38	300	12				
$H_2K_2Sb_2O_7$	90	21	200	4,5	91	41	240	5,5	92	39	300	8				
K_2CrO_4 . .									93	38	300	8				
$(NH_4)_2MoO_4$	94	18	190	6	95	41	240	6,5	112	25	270	6				
Na_2WO_4 .					96	45	250	12	97	45	310	3				
$Na_2U_2O_7$.	98	23	200	8					99	37	300	15	100	39	250	3
$KMnO_4$. .	101	17	190	5	102	48	250	10	103	38	300	11				

Influence du dissolvant: Les meilleurs rendements ont été obtenus dans l'orthodichlorobenzène; dans l'eau les résultats sont, le plus souvent peu satisfaisants, et dans le cas d'opérations sans dissolvant, ils sont très faibles.

Nous avons relevé quelques exceptions: l'oxyde nickelique a donné, dans une opération sans dissolvant, un rendement de 10% tandis que son activité a été à peu de chose près nulle dans les autres expériences.

Le tungstate de sodium et le pentoxyde d'arsenic, contrairement à tous nos autres catalyseurs, ont donné de meilleurs résultats dans l'eau que dans l'orthodichlorobenzène. Nous ne pouvons donner d'explication de ce phénomène que dans le cas du pentoxyde d'arsenic; ce dernier en effet réagit avec l'o-dichlorobenzène.

En ce qui concerne l'action de la durée d'oxydation, nous avons fait les mêmes constatations que pour les essais de la série précédente. Des expériences ont été tentées en suspension alcaline; elles figurent dans le tableaux IX.

Tableau IX.

Oxydations en suspension alcaline: 50 cm³ sol. NaOH à 10%.

Pression initiale d' O_2 : 8 kg/cm².

N ^o	$C_{12}H_{10}$	P.	T.	Durée	Catalyseur	R.
	gr.	kg/cm ²	°	h.		%
109	5	45	250	1	$(NH_4)_2MoO_4$	4
110	5	45	250	1	V_2O_5	2
111	5	48	260	1	WO_3	10

En terminant, disons qu'il se forme dans tous ces essais de l'acide naphtalique et de l'acénaphtène-quinone.

Lorsque les rendements d'oxydation sont élevés, il est possible de séparer une quantité de quinone égale aux 10 % de la totalité des produits d'oxydation. La quinone se présente surtout dans les opérations faites en présence de catalyseurs tels que le molybdène, le tungstène ou l'uranium.

5. *Essais d'oxydation sous pression; catalyseurs « mixtes »*: Les expériences précédentes ayant montré l'action favorable des oxydes d'azote et celle de certains oxydes et composés de métaux lourds, nous avons entrepris une série d'essais dans laquelle ces deux actions se trouvent associées; pratiquement beaucoup de nitrates de métaux lourds dégagent facilement des oxydes d'azote et réalisent ainsi des catalyseurs « mixtes ». De tels corps agissent simultanément dans la solution d'acénaphène et dans la phase vapeur qui surmonte cette solution. Le tableau ci-dessous résume quelques unes de nos observations:

Tableau X.
OXYDATIONS SOUS PRESSION, CATALYSEURS MIXTES.

Action du catalyseur.

$C_{12}H_{10}$: 5 gr. — Dissolvant: 50 cm³. — Pression initiale d'O₂: 8 kg/cm². — Durée: 1 h.

Catalyseur	Sans dissolvant				H ₂ O				C ₆ H ₄ Cl ₂			
	N°	P.	T.	R.	N°	P.	T.	R.	N°	P.	T.	R.
		kg/cm ²	°	%		kg/cm ²	°	%		kg/cm ²	°	%
Th (NO ₃) ₄ . . .									113	41	300	10
V(NO ₃) ₅ ou V ₂ O ₅ + 10 HNO ₃ .									114	45	300	13
BiONO ₃									115	57	310	12
UO ₂ (NO ₃) ₂ . . .									116	35	280	7
Mn(NO ₃) ₂					117	60	270	10	118	37	300	20
Fe(NO ₃) ₃	119	23	200	2	120	48	250	7	121	31	260	13
Ni(NO ₃) ₂					122	40	300	4				
CoNa ₃ (NO ₂) ₆ . .					123	20	200	5				

Ainsi qu'on le voit, le nitrate de manganèse se montre particulièrement actif.

Nous avons également fait quelques observations sur l'influence de la nature du dissolvant, de la durée et de la température. Ces observations confirment celles qui ont été relevées dans les autres séries d'essais; la température joue le rôle essentiel et plus elle est élevée, meilleur est le rendement.

Le tableau suivant se rapporte à l'étude d'un facteur dont nous n'avons pas parlé jusqu'à présent: la pression initiale de l'oxygène mesurée au remplissage de l'autoclave.

On voit que l'emploi de faibles pressions initiales favorise nettement le rendement; dans ce cas, avec les autoclaves utilisés la quantité d'oxygène introduite sous une pression de 3 kg/cm² ne représentait que les 50 % de la quantité théorique nécessaire à l'oxydation complète de l'acénaphène en acide naphthalique. Une pression initiale élevée augmente les chances de destruction d'une partie

de l'hydrocarbure par combustion, combustion qui peut même prendre une allure explosive comme nous avons eu l'occasion de le constater au cours de nos recherches. A noter d'autre part que le rendement de 24% est le maximum que nous avons atteint.

Tableau XI.
OXYDATIONS SOUS PRESSION, CATALYSEURS MIXTES.
Influence de la pression initiale d'oxygène.

N°	C ₁₂ H ₁₀	Dissolvant	P. initiale O ₂	P.	T.	Durée	Catalyseur	R.
	gr.	cm ³	kg/cm ²	kg/cm ²	°	h.		%
113	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	8	41	300	1	Th(NO ₃) ₄	10
128	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	5	18	250	2	Th(NO ₃) ₄	15
114	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	8	45	300	1	V(NO ₃) ₅	13
129	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	5	32	300	1	V ₂ O ₅ + 10 HNO ₃ ou	15
130	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	3	44	310	3	Mn(NO ₃) ₂	24
118	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	8	37	300	1	Mn(NO ₃) ₂	20
131	5	50 C ₆ H ₄ Cl ₂	15	18	150	3	Mn(NO ₃) ₂	8
132	1	4 C ₆ H ₄ Cl ₂	40	53	150	4	Mn(NO ₃) ₂	5

Dans cette série les produits d'oxydation sont l'acide naphthalique et l'acénaphène-quinone dont la proportion ne dépasse pas les 10% du premier de ces corps.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Dans ce travail, nous avons étudié l'oxydation de l'acénaphène en solution par l'oxygène sous pression en présence de catalyseurs.

Nous avons défini le rendement d'oxydation et mis au point une méthode permettant de le mesurer. Nous avons examiné l'influence de différents facteurs sur ce rendement.

Parmi ces différents facteurs, les plus importants sont: la nature du catalyseur, la température, la pression initiale de l'oxygène. Le meilleur catalyseur est le nitrate de manganèse; quant à la température, plus elle est élevée, plus le rendement augmente. Nous n'avons cependant pas dépassé 310° pour des raisons d'appareils, la pression croissant rapidement avec la température. La pression initiale de l'oxygène doit être faible, c.-à-d. que l'on doit introduire dans l'autoclave une quantité de ce gaz inférieure à la quantité théoriquement exigée pour l'oxydation complète de l'acénaphène en acide naphthalique.

La présence d'un dissolvant est indispensable et évite la carbonisation de l'acénaphène dans une large mesure. Le plus pratique est l'o-dichlorobenzène qui n'est pas attaqué dans les condi-

tions de nos expériences et permet le travail à des températures élevées sans qu'il y ait lieu de craindre une pression trop forte.

A température élevée l'acénaphène est légèrement autoxydable.

Le meilleur rendement que nous ayons observé est de 24%; le procédé d'oxydation par l'oxygène sous pression en présence de catalyseurs d'une mise en œuvre délicate donne des rendements inférieurs aux méthodes purement chimiques ou aux méthodes d'oxydation catalytique en phase gazeuse.

Genève, Laboratoires de chimie technique et théorique
de l'Université, avril 1933.

Contribution à l'étude des sels de la guanylurée et de la biguanide

par L. A. Deshusses et J. Deshusses.

(1. VI. 33.)

INTRODUCTION.

La dicyandiamidine ou guanylurée présente un certain intérêt industriel. La recherche et le dosage de cette base sont aussi nécessaires aujourd'hui dans les engrais dérivés de la cyanamide que dans certains produits industriels. Or, le dosage de la guanylurée par la précipitation de son complexe de nickel comporte quelques difficultés et plusieurs restrictions.

La réaction de *Grossmann* et *Schück* est connue depuis 1906 et son adaptation au dosage de la guanylurée date de 1919. Depuis lors, aucune méthode nouvelle n'a été proposée. La recherche d'un procédé nouveau de dosage est donc d'une grande utilité.

Le présent travail procède de cette constatation et complète une note précédemment publiée¹⁾.

Nous avons cherché, sans succès d'ailleurs, à doser la guanylurée et la biguanide en les précipitant sous forme de silico-, de phospho- et d'arsénotungstates ou encore à l'état de phosphomolybdates, de styphnates ou de picrolonates.

Toutefois, malgré qu'il comporte une conclusion négative, le présent travail n'est pas vain puisqu'il nous a permis de décrire des sels nouveaux et de préciser la formule de sels déjà signalés.

Pour exprimer la composition des sels que nous avons préparés, nous avons le choix entre plusieurs procédés, soit que nous utilisions la notation dualistique, soit que nous adoptions les idées

¹⁾ L. Deshusses, Trav. chim. alim. et hygiène **20**, 235 (1929).

tions de nos expériences et permet le travail à des températures élevées sans qu'il y ait lieu de craindre une pression trop forte.

A température élevée l'acénaphène est légèrement autoxydable.

Le meilleur rendement que nous ayons observé est de 24%; le procédé d'oxydation par l'oxygène sous pression en présence de catalyseurs d'une mise en œuvre délicate donne des rendements inférieurs aux méthodes purement chimiques ou aux méthodes d'oxydation catalytique en phase gazeuse.

Genève, Laboratoires de chimie technique et théorique
de l'Université, avril 1933.

Contribution à l'étude des sels de la guanylurée et de la biguanide

par L. A. Deshusses et J. Deshusses.

(1. VI. 33.)

INTRODUCTION.

La dicyandiamidine ou guanylurée présente un certain intérêt industriel. La recherche et le dosage de cette base sont aussi nécessaires aujourd'hui dans les engrais dérivés de la cyanamide que dans certains produits industriels. Or, le dosage de la guanylurée par la précipitation de son complexe de nickel comporte quelques difficultés et plusieurs restrictions.

La réaction de *Grossmann* et *Schück* est connue depuis 1906 et son adaptation au dosage de la guanylurée date de 1919. Depuis lors, aucune méthode nouvelle n'a été proposée. La recherche d'un procédé nouveau de dosage est donc d'une grande utilité.

Le présent travail procède de cette constatation et complète une note précédemment publiée¹⁾.

Nous avons cherché, sans succès d'ailleurs, à doser la guanylurée et la biguanide en les précipitant sous forme de silico-, de phospho- et d'arsénotungstates ou encore à l'état de phosphomolybdates, de styphnates ou de picrolonates.

Toutefois, malgré qu'il comporte une conclusion négative, le présent travail n'est pas vain puisqu'il nous a permis de décrire des sels nouveaux et de préciser la formule de sels déjà signalés.

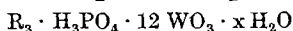
Pour exprimer la composition des sels que nous avons préparés, nous avons le choix entre plusieurs procédés, soit que nous utilisions la notation dualistique, soit que nous adoptions les idées

¹⁾ L. Deshusses, Trav. chim. alim. et hygiène 20, 235 (1929).

de *Miolati-Rosenheim*, soit encore que nous suivions les vues de *Copaux*.

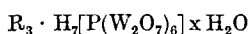
Dans le cas particulier, nous n'avons pas d'argument expérimental à faire valoir pour adopter l'une plutôt que les autres expressions.

Pour *Drummond*, la composition des phosphotungstates de bases organiques peut être représentée par l'expression générale

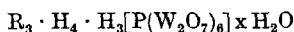


où *R* est la base monoacide.

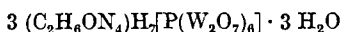
Nous sommes restés fidèles à cette notation tout en reconnaissant que divers faits expérimentaux sont mieux expliqués par les formules de *Miolati-Rosenheim*:



ou de *Copaux*:

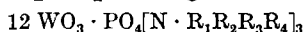


Ainsi, notre phosphotungstate de guanylurée pourrait, comme maintes bases ternaires et la plupart des alcaloïdes, être représenté par la formule



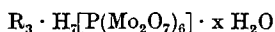
Récemment M. et Mme *Kahane* ont constaté que les formules des phosphotungstates d'hydrates d'ammonium quaternaires comme la choline et ses dérivés, de la triéthylolamine ne sauraient être exprimées selon la notation coordonnée de *Miolati-Rosenheim* ou de *Copaux*, les sels complexes de ces bases cristallisant à l'état anhydre.

L'expression de ces phosphotungstates anhydres serait plutôt:



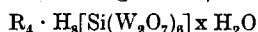
A noter que nos sels contiennent tous de l'eau qui est éliminée à la température de 100—105°.

L'acide phosphomolybdique donne des sels qui, dans le système de notation de *Miolati-Rosenheim* sont représentés par la formule générale

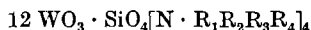


Les phosphomolybdates de guanylurée et de biguanide peuvent entrer dans le cadre de cette notation.

Dans la série des silicotungstates, la notation devient



Là encore, *Kahane* trouve préférable d'adopter pour les cas qu'il étudie l'expression



Cette formule est d'ailleurs inapplicable aux sels que nous décrivons.

La notation que nous adoptons dans cette note a été choisie par raison de commodité et ne laisse en rien préjuger de la constitution exacte des composés.

I. SELS DE GUANYLURÉE.

Grossmann a étudié la réaction des sels de nickel sur la dicyanodiamidine¹⁾ et établi sa méthode de dosage du nickel. Cette réaction a donné lieu à quelques travaux intéressants, notamment à ceux de *Lidholm*²⁾, *Berkhoud*³⁾, *Popp*⁴⁾ et *Garby*⁵⁾.

Plus récemment, *Grammont*⁶⁾, *Cochet*⁷⁾, *Auguet*⁸⁾ et *Pien*⁹⁾ ont étudié et mis au point le dosage de la guanylurée par la voie du complexe de nickel.

Enfin, *Fluch*¹⁰⁾ adapte cette même technique au dosage acidimétrique du nickel.

Malgré ces recherches, les difficultés inhérentes au dosage de la guanylurée par son complexe subsistent, des restrictions au dosage sont signalées et des divergences d'opinion se manifestent.

Les sels et complexes de la guanylurée connus à ce jour sont les suivants:

Chlorhydrate, nitrate, sulfate, acétate.

Picrate (*Bamberger*¹¹⁾, *Söll et Stutzer*¹²⁾, *Ostrogowitch*¹³⁾).

Chloraurate et bromaurate (*Ostrogowitch*¹⁴⁾).

Phosphotungstate (*Suida*¹⁵⁾).

Complexes: de cuivre et de nickel (*Grossmann*¹⁶⁾ (1906 et 1908).

Complexe de palladium (*Thüringer*¹⁷⁾ (1914).

Aucun autre composé que le complexe de nickel ne s'est révélé plus apte à servir au dosage de la guanylurée et n'a été proposé dans cette intention. A noter que la guanylurée ne précipite pas le xanthidrol¹⁸⁾.

¹⁾ *Grossmann et Schück*, B. **39**, 3356 (1906); Z. anal. Ch. **47**, 170 (1908).

²⁾ *Lidholm*, B. **46**, 156 (1913).

³⁾ *Berkhoud*, Zentralbl. Agrikulturchem. **44**, 151 (1915).

⁴⁾ *Popp*, Mitteil. Deutsch. Landw. Ges., **32**, 776 (1917).

⁵⁾ *Garby*, Ind. eng. Chem. **17**, 266 (1925).

⁶⁾ *Grammont*, Bl. [4] **33**, 123 (1923).

⁷⁾ *Cochet*, Ann. Falsif. **1925**, 396.

⁸⁾ *Auguet*, Ann. Sci. agron. **1925**, No. 6, 501.

⁹⁾ *Pien*, Thèse Caen, 1928 (étude chimique et agronomique sur la cyanamide calcique).

¹⁰⁾ *Fluch*, Z. anal. Ch. **69**, 232 (1926).

¹¹⁾ *Bamberger et Seeberger*, B., **26**, 1584 (1893).

¹²⁾ *Söll et Stutzer*, B. **42**, 4532 (1909).

¹³⁾ *Ostrogowitch*, G. **39** (a), 540 (1909).

¹⁴⁾ *Ostrogowitch*, Loc. cit.

¹⁵⁾ *Suida*, Z. physiol. Ch., **68**, 381 (1910).

¹⁶⁾ *Grossmann*, loc. cit.

¹⁷⁾ *Thüringer*, Thèse Genève, 1914.

¹⁸⁾ *Frenkel*, Ann. chim. anal. [2] **2**, 234 (1920).

Nous avons été conduits à préparer de nouveaux sels de la guanylurée, dans l'espoir d'en trouver un convenable au dosage pondéral de la base.

Nous avons préparé: le picrate, le styphnate, le picrolonate, le phosphomolybdate, le phosphotungstate, le silicotungstate, le sel de la guanylurée et de l'acide 6-chloro-5-nitro-m-toluène-sulfonique.

DESCRIPTION DES SELS PRÉPARÉS.

Picrate.

Ce sel est formé par la réaction molécule sur molécule des deux composés. On le prépare en ajoutant une solution d'acide picrique à la solution de sulfate de la base. Il répond à la formule:



Le point de fusion indiqué par *Bamberger* et *Seeberger* est 253° à 254°; *Söll* et *Stutzer* le situent à 265° environ. *Ostrogowitch* a observé que le point de fusion ne peut être repéré si l'on chauffe progressivement le tube et que le produit fond en un liquide rouge orangé si l'on jette le tube capillaire dans un bain porté à 280°.

Notre picrate a été cristallisé plusieurs fois dans l'eau bouillante. Nous avons vérifié que le sel chauffé progressivement se décompose en noirissant. Nous avons fixé le point de fusion par tâtonnement en jetant le tube dans un bain porté à des températures déterminées, oscillant autour du point de fusion exact.

Le point de fusion non corrigé de notre picrate est situé à 260°.

Styphnate.

Sel jaune clair qui, cristallisé lentement de sa solution aqueuse bouillante, se présente en longues aiguilles brillantes. Là encore, la réaction a lieu molécule sur molécule dans les mêmes conditions que précédemment.

Point de fusion: 224°. Le corps fond en un liquide rouge qui se décompose avec dégagement gazeux.

Le dosage de l'azote a été effectué par combustion.

0,1374 gr. de sel donnent 36,6 cm³ N₂ (723 mm., 23°)

$\text{C}_2\text{H}_6\text{ON}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3(\text{OH})_2$	Calculé N 28,23%
	Trouvé „ 28,37%

Picrolonate $\text{C}_2\text{H}_6\text{ON}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_4$.

L'acide picrolonique utilisé provient de la maison *Kahlbaum*.

Le sel se prépare en additionnant la solution de sulfate de guanylurée d'une quantité calculée d'acide picrolonique en solution alcoolique concentrée. La précipitation est presque instantanée. Le sel essoré est recristallisé dans l'eau bouillante.

Le sel jaune-clair est formé de fines aiguilles. Il est constitué, comme pour les deux sels précédents, d'une molécule de guanylurée pour une molécule d'acide picrolonique.

Le point de fusion du picrolonate ne peut être fixé par un chauffage progressif et il faut avoir recours à l'artifice indiqué plus haut.

Le picrolonate fond à 253° (non corrigé) en un liquide noir qui se décompose.

L'azote a été dosé par combustion.

I. 0,1552 gr. subst. donnent 45,1 cm³ N₂ (725 mm., 24,5°)

II. 0,1276 gr. subst. donnent 36,0 cm³ N₂ (725 mm., 21,5°)

C₂H₆ON₄ · C₁₀H₈O₅N₄ Calculé N 30,60%
 Trouvé I. „ 30,79, II. 30,34%

Fluosilicate, 2 (C₂H₆ON₄) · H₂SiF₆.

La préparation de ce sel peut se faire comme suit:

Dissoudre 5 gr. de sulfate de guanylurée dans 40 cm³ d'eau. Ajouter progressivement et tout en agitant, une solution d'acide fluosilicique à 30° Bé. On continue à brasser le liquide et le précipité ne tarde pas à apparaître. On sépare le sel par essorage et on sèche à l'air.

L'addition d'alcool aux eaux-mères permet de récupérer encore un peu de sel.

Rendement total: 4,5 g. de fluosilicate.

Le sel cristallise en petits cristaux blancs facilement solubles dans l'eau.

Pour en faire l'analyse, nous avons dosé l'azote selon le procédé de *Kjeldhal* et le fluor à l'état de fluorure de calcium après élimination de la silice. Celle-ci est recueillie, calcinée et pesée sous forme de SiO₂.

0,3008 gr. subst. ont neutralisé 34,86 cm³ H₂SO₄ 0,2-n.

0,3290 gr. subst. ont neutralisé 38,03 cm³ H₂SO₄ 0,2-n.

1,0800 gr. subst. donnent 0,7032 gr. CaF₂

1,0780 gr. subst. donnent 0,1852 gr. SiO₂

2 (C₂H₆ON₄) · H₂SiF₆ Calculé N 32,40 F 32,49 SiO₂ 17,34%
 Trouvé „ 32,34; 32,44 „ 31,69 „ 16,71%

Phosphomolybdate, 3 (C₂H₆ON₄)H₃PO₄ · 12 MoO₃ · 5 H₂O.

La préparation du sel a lieu de la façon suivante à l'aide de l'acide phosphomolybdique de *Kahlbaum*.

On porte à l'ébullition une solution de sulfate de guanylurée. On y laisse couler lentement une solution d'acide phosphomolybdique en léger excès.

Par refroidissement il se précipite des tables cristallines jaunes d'autant plus volumineuses que le refroidissement est plus lent.

Après recristallisation dans l'eau bouillante et séchage à l'air, le composé répond à la formule



En faisant agir l'acide phosphomolybdique à froid, le sel obtenu est amorphe; il peut être cristallisé dans l'eau chaude.

Analyse du composé.

Eau: Chauffage du produit à 105° jusqu'à poids constant.

Azote: Désagrégation par l'acide sulfurique concentré et dosage selon *Kjeldhal*.

Anhydride phosphomolybdique: Calcination prudente du sel au rouge sombre jusqu'à poids constant.

Anhydride phosphorique: Désagrégation du produit par fusion au carbonate de sodium selon la technique de *Mellet*¹⁾. Précipitation de l'acide phosphorique par la mixture magnésienne en présence d'un fort excès de chlorure d'ammonium. Dissolution du précipité dans HCl et reprécipitation par la mixture magnésienne après neutralisation de l'acide par l'ammoniaque. Calcination du précipité, pesée à l'état de pyrophosphate de magnésium.

Les chiffres analytiques suivants se rapportent:

a. au phosphomolybdate amorphe.

b. au „ microcristallin.

c. au „ cristallisé en grosses tables.

N a. 1,0554 gr. subst. ont neutralisé 29,0 cm³ H₂SO₄ 0,2-n.
b. 1,0316 gr. subst. ont neutralisé 28,7 cm³ H₂SO₄ 0,2-n.
c. 1,0810 gr. subst. ont neutralisé 29,8 cm³ H₂SO₄ 0,2-n.

P₂O₅ a. 1,2172 gr. subst. donnent 0,0630 gr. Mg₂P₂O₇
b. 1,1231 gr. subst. donnent 0,0579 gr. Mg₂P₂O₇
c. 1,0082 gr. subst. donnent 0,0541 gr. Mg₂P₂O₇

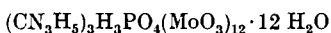
P₂O₅·24MoO₃ a. 0,6544 gr. subst. donnent 0,5231 gr. P₂O₅·24 MoO₃
b. 0,6348 gr. subst. donnent 0,5112 gr. P₂O₅·24 MoO₃
c. 1,0328 gr. subst. donnent 0,8338 gr. P₂O₅·24 MoO₃

H₂O b. 2,2906 gr. subst. perdent 0,0940 gr. à 105°
c. 3,0356 gr. subst. perdent 0,1260 gr. à 105°

3 (C₂H₆ON₄)H₃PO₄·12 MoO₃·5 H₂O

Calc.	N 7,56	P ₂ O ₅ 3,19	P ₂ O ₅ ·24 MoO ₃ 80,96%
Trouvé	„ 7,69; 7,79; 7,72	„ 3,30; 3,29; 3,42	„ 79,94; 80,53; 80,73%
		Calc. H ₂ O 4,05%	
		Trouvé „ 4,10; 4,15%	

La formule ainsi établie est analogue à celle du phosphomolybdate de guanidine²⁾

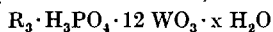


Phosphotungstate, 3 (C₂H₆ON)H₃PO₄·12 WO₃·5 H₂O.

La préparation de ce composé est analogue à la précédente à cela près que l'acide phosphomolybdique est remplacé par l'acide phosphotungstique. 5 gr. de sulfate de guanylurée pure permettent d'obtenir 32 gr. de phosphotungstate amorphe pur. Le sel est recristallisé dans l'eau chaude; on obtient des tables blanches dont la formule calculée est analogue à celle du phosphomolybdate



Elle correspond donc à la formule générale des phosphotungstates d'acides aminés telle que *Drummond*³⁾ l'a exprimée:



¹⁾ *Mellet*, *Helv.* **6**, 656 (1923).

²⁾ *Rosenheim et Pinsker*, *Z. anorg. Ch.* **70**, 73 (1911).

³⁾ *Drummond*, *Biochem. J.* **12**, 5 (1918).

L'analyse du composé a été faite dans les mêmes conditions que pour le phosphomolybdate. Cependant les chiffres analytiques ci-dessous se rapportent à la substance desséchée à 100—105°.

N	I. 1,0224 gr. subst. ont neutralisé 19,2 cm ³ H ₂ SO ₄ 0,2-n.
	II. 1,0090 gr. subst. ont neutralisé 18,92 cm ³ H ₂ SO ₄ 0,2-n.
P ₂ O ₅	I. 0,7450 gr. subst. donnent 0,0270 gr. Mg ₂ P ₂ O ₇
	II. 0,5150 gr. subst. donnent 0,0201 gr. Mg ₂ P ₂ O ₇
P ₂ O ₅ ·24 WO ₃	I. 0,3048 gr. subst. donnent 0,2730 gr. P ₂ O ₅ ·24 WO ₃
	II. 0,5440 gr. subst. donnent 0,4888 gr. P ₂ O ₅ ·24 WO ₃
H ₂ O	I. 6,1122 gr. subst. perdent 0,1746 gr. à 105°
	II. 3,0000 gr. subst. perdent 0,0869 gr. à 105°
3 (C ₂ H ₆ ON ₄)·H ₃ PO ₄ ·12 WO ₃ ·5 H ₂ O	Calculé H ₂ O 2,74%
	Trouvé „ 2,85; 2,89%
3 (C ₂ H ₆ ON ₄)·H ₃ PO ₄ ·12 WO ₃	Calculé N 5,27
	Trouvé „ 5,26; 5,24
	P ₂ O ₅ 2,23%
	„ 2,31; 2,49%
P ₂ O ₅ ·24WO ₃	Calculé 89,55%
	Trouvé 89,56%

La substance séchée à l'air perd 5 molécules d'eau lorsqu'on la chauffe à 105°.

Essais de dosage de la guanylurée par l'acide phosphotungstique.

Suida (loc. cit.) n'a pas étudié le sel qu'il a signalé.

Il indique que la dicyandiamidine est complètement précipitée par l'acide phosphotungstique.

Les essais de précipitation que nous avons effectués confirment partiellement cette indication.

Les réactifs sont les suivants:

Solution de sulfate de guanylurée pure, 2 gr. dans 250 cm³.

Solution d'acide phosphotungstique à 10%.

A 15 cm³ de la solution du guanylurée on ajoute à chaud 20 cm³ de la solution d'acide. Après refroidissement, on filtre et calcine.

L'azote de la dicyandiamidine présent dans la solution est calculé à partir du poids de l'anhydride phosphotungstique. Le titre de la solution de guanylurée a été vérifié par le dosage de l'azote selon la méthode *Kjeldhal* ainsi que par précipitation sous la forme du complexe de nickel.

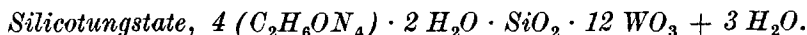
Azote présent (*Kjeldhal*) 0,0409 gr.

Azote trouvé (complexe de nickel) 0,0403 gr.

Azote trouvé (phosphotungstate) 0,0398 gr.

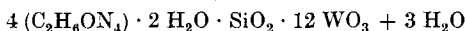
Dès que la solution est plus diluée, la précipitation est moins complète, le précipité étant assez soluble dans l'eau. Les résultats sont alors beaucoup moins favorables. En effectuant la précipitation du phosphotungstate dans un volume d'eau double, on ne récupère que 0,0381 gr. d'azote.

Le dosage de la base par son phosphotungstate ne présente donc aucun avantage sur le procédé au complexe de nickel.



On dissout 10 gr. d'acide silicotungstique dans 10 cm³ d'eau. On fait une solution de 5 gr. de sulfate de guanylurée dans 70 cm³ d'eau. On verse à froid un léger excès de la solution acide dans la solution de guanylurée. On filtre. En ajoutant le poids du sel obtenu par concentration des eaux-mères à la masse principale, on obtient 15,6 gr. de silicotungstate. On recristallise dans 30 cm³ d'eau.

Le sel est blanc, cristallisé en tables brillantes. Il est très soluble dans l'eau. Séché à l'air, il répond à la formule suivante:



Il perd 3 molécules d'eau à 100°.

Cette formule est conforme à celle des silicotungstates de morphine, de codéine, de thébaine, d'atropine et de cocaïne telles qu'elles ont été établies par *Bertrand*, puis par *Heiduschka* et *Wolf*¹⁾. Elle correspond au silicotungstate de pyridine analysé par *Bertrand*.

Les chiffres analytiques suivants, obtenus avec la substance séchée à l'air se rapportent:

a.	Au sel non recristallisé.					
b. et c.	A deux échantillons de sel recristallisé.					
N	a.	1,0222 gr. subst. ont neutralisé	24,2 cm ³	H ₂ SO ₄	0,2-n.	
	b.	1,0298 gr. subst. ont neutralisé	21,1 cm ³	H ₂ SO ₄	0,2-n.	
	c.	1,0128 gr. subst. ont neutralisé	25,1 cm ³	H ₂ SO ₄	0,2-n.	
SiO ₂ · 12 WoO ₃	a.	1,1636 gr. subst. donnent	0,9795 gr.	SiO ₂ · 12 WO ₃		
	b.	1,0924 gr. subst. donnent	0,9266 gr.	SiO ₂ · 12 WO ₃		
	c.	1,0838 gr. subst. donnent	0,9182 gr.	SiO ₂ · 12 WO ₃		
H ₂ O	a.	4,2550 gr. subst. perdent	0,0681 gr.	à 105°		
	b.	3,6672 gr. subst. perdent	0,0568 gr.	à 105°		
$4C_2H_6ON_4 \cdot 2H_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3 + 3H_2O$						
	Calculé	N 6,70	SiO ₂ · 12 WO ₃	85,10	H ₂ O	1,61%
	Trouvé a	„ 6,63	„	a 84,18	„ a	1,60%
	b	„ 6,82	„	b 84,82	„ b	1,55%
	c	„ 6,94	„	c 84,72%		

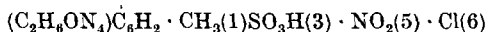
Sels et complexes divers.

Outre les sels que nous venons de décrire, nous avons préparé et étudié un certain nombre de sels et complexes dont aucun ne nous a donné de bons résultats lorsque nous l'avons appliqué au dosage de la base.

Signalons brièvement:

a) *L'arsénotungstate de guanylurée* obtenu à partir de l'acide lutéo-arsénotungstique de *Kehrmann*. La préparation de l'acide présente des difficultés, l'analyse du sel de guanylurée est délicate et nous croyons nécessaire de revenir sur la question. La solubilité de l'arsénotungstate de guanylurée dans l'eau à la température ordinaire (15°) est voisine de 0,3 gr. dans 100 cm³. Elle est plus élevée que celle du phosphotungstate et la précipitation de la base est moins complète.

b) Le sel de l'acide 6-chloro-5-nitro-m-toluènesulfonique répond à la formule:



¹⁾ *Heiduschka* et *Wolf*, Schw. Apoth. Z. **58**, 213 (1920).

L'acide a été préparé selon les indications de *Davis*¹⁾.

Nous avons constaté que cet acide ou son sel de sodium précipite fort bien la guanylurée. Toutefois la solubilité du sel de guanylurée est trop élevée (0,34 gr. dans 100 cm³ d'eau à 15°) pour que le dosage de la base puisse se faire dans de bonnes conditions.

II. SELS DE BIGUANIDE.

L'obligation où nous nous sommes trouvés d'identifier et de doser la biguanide dans un mélange complexe de composés azotés nous a conduits à préparer une série de sels de composition définie.

Les composés qui suivent ont déjà été décrits:

Chlorhydrate²⁾, sulfate²⁾, sulfate acide³⁾, acétate⁴⁾; chloroplatinate⁵⁾, picrate⁶⁾, les complexes de cuivre et de nickel⁷⁾.

Nous avons préparé le phosphotungstate et le phosphomolybdate de biguanide.

L'acide silicotungstique ne précipite pas la base dans les conditions où nous nous sommes placés.

Phosphotungstate de biguanide, $3 C_2H_7N_5 \cdot 2 (H_3PO_4 \cdot 12 WO_3 \cdot 9 H_2O)$.

On dissout 2 gr. de sulfate de biguanide dans 200 cm³ d'eau bouillante. On ajoute un excès d'une solution d'acide phosphotungstique (de la maison *Kahlbaum*). Le précipité blanc est recueilli puis recristallisé dans l'eau bouillante. Le sel est peu soluble dans l'eau.

L'analyse en a été faite sur la substance desséchée à l'air, selon la technique indiquée pour le sel correspondant de guanylurée.

Les chiffres sont les suivants:

a. substance amorphe,

b. substance recristallisée.

N a. 1,1308 gr. subst. ont neutralisé 13,4 cm³ H₂SO₄ 0,2-n.

b. 1,0216 gr. subst. ont neutralisé 12,4 cm³ H₂SO₄ 0,2-n.

P₂O₅ b. 1,3650 gr. subst. donnent 0,0474 gr. Mg₂P₂O₇

P₂O₅ · 24 WO₃ a. 1,0248 gr. subst. donnent 0,9386 gr. P₂O₅ · 24 WO₃

b. 1,0282 gr. subst. donnent 0,9422 gr. P₂O₅ · 23 WO₃

H₂O a. 5,0620 gr. subst. perdent 0,1366 gr. à 105°.

b. 4,8926 gr. subst. perdent 0,1192 gr. à 105°.

$3 (C_2H_7N_5) 2 (H_3PO_4 \cdot 12 WO_3) \cdot 9 H_2O$

Calculé N 3,37 P₂O₅ 2,28 P₂O₅ · 24 WO₃ 91,66 H₂O 2,60%

a) „ 3,32 „ — „ 91,59 „ 2,70%

b) „ 3,40 „ 2,21 „ 91,63 „ 2,43%

¹⁾ *Davis*, Soc. **121**, 787 (1922); **123**, 2976 (1923).

²⁾ *Herth*, M. **1**, 88 (1880).

³⁾ *Emich*, M. **4**, 409 (1883).

⁴⁾ *Andreasch*, M. **48**, 145 (1927).

⁵⁾ *Rathke*, B. **12**, 779 (1879).

⁶⁾ *Bamberger* et *Dickmann*, B. **25**, 543 (1892).

⁷⁾ *Blair* et *Braham*, Am. Soc. **44**, 2342 (1922); *Garby*, Ind. eng. chem. **18**, 8 (1926).

Phosphomolybdate de biguanide, $3(C_2H_7N_5)2(H_3PO_4 \cdot 12 MoO_3)12 H_2O$.

On obtient aisément ce sel dans les mêmes conditions que précédemment.

Toutefois la cristallisation du sel dans l'eau chaude donne lieu à une décomposition lorsqu'on fait bouillir trop longtemps. La couleur jaune des cristaux disparaît, il se forme un composé insoluble dans l'eau chaude qui, sur l'entonnoir de *Büchner*, ressemble à un carton d'amiante.

Pour recrystalliser le sel, il faut opérer rapidement la dissolution et le filtrage.

L'analyse peut être exécutée selon la méthode que nous avons exposée à propos du molybdate de guanylurée.

Dans les chiffres qui suivent, les analyses indiquées sous la rubrique a) se rapportent à la substance amorphe, et ceux de la rubrique b) au sel recrystallisé.

Dans les deux cas, la substance analysée a été desséchée à l'air.

N	a. 1,2470 gr. subst. ont neutralisé 22,4 cm ³ H ₂ SO ₄ 0,2-n.
	b. 1,0366 gr. subst. ont neutralisé 19,0 cm ³ H ₂ SO ₄ 0,2-n.
P ₂ O ₅	b. 0,5510 gr. subst. donnent 0,01314 gr. Mg ₂ P ₂ O ₇
P ₂ O ₅ · 24 MoO ₃	a. 1,1254 gr. subst. donnent 0,9546 gr. P ₂ O ₅ · 24 MoO ₃
	b. 1,0366 gr. subst. donnent 0,8878 gr. P ₂ O ₅ · 24 MoO ₃
H ₂ O	a. 5,4394 gr. subst. perdent 0,3384 gr. à 105°.
	b. 4,1508 gr. subst. perdent 0,2264 gr. à 105°
$3(C_2H_7N_5)2(H_3PO_4 \cdot 12 MoO_3) \cdot 12 H_2O$	
Calculé	N 5,03 P ₂ O ₅ 3,40 P ₂ O ₅ · 24 MoO ₂ 86,26 H ₂ O 5,18%
Trouvé a)	„ 5,03 „ — „ 84,82 „ 6,22%
b)	„ 5,13 „ 3,63 „ 85,64 „ 5,45%

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

1. L'idée qui a donné lieu à la présente note était de rechercher des sels ou complexes peu solubles de la guanylurée et de la biguanide afin de les utiliser pour le dosage de ces bases.

2. Nous avons préparé et établi la formule des composés suivants de la *guanylurée*: styphnate et picrolonate, fluosilicate, phosphotungstate et phosphomolybdate, 6-chloro-5-nitro-m-toluène-sulfonate.

3. Nous avons préparé et établi la formule des composés suivants de *biguanide*: phosphotungstate et phosphomolybdate.

4. Des essais de précipitation et de dosage de la guanylurée ont été effectués avec les acides phosphotungstique, arsénotungstique et phosphomolybdique.

Les précipités obtenus sont trop solubles et l'analyse pondérale n'est pas réalisable sans correction de solubilité à l'aide de ces réactifs.

Laboratoire de Chimie agricole, Châtelaine-Genève.

De la sensibilité à la lumière des composés nitrés aromatiques I. Dérivés péri du nitro-1-naphtalène

par Robert-E. Steiger.

(1. VI. 33.)

Les recherches de *Ciamician* et *Silber*¹⁾, celles de *Sachs* et de ses collaborateurs²⁾ avaient révélé que certains composés nitrés aromatiques, les dérivés ortho du nitrobenzène, subissent des transformations chimiques sous l'action des rayons lumineux.

La réaction photochimique la mieux connue³⁾ est la transformation de l'aldéhyde o-nitrobenzoïque en acide o-nitroso-benzoïque, découverte par *Ciamician* et *Silber*.

On a signalé depuis, à maintes reprises et de divers côtés, que bien d'autres composés ortho-nitrés s'isomérisent à la lumière ou sont altérés par celle-ci.

Nous avons observé en 1923 qu'un dérivé péri du nitro-1-naphtalène, le méthyle-8-nitro-1-naphtalène-sulfochlorure-5, obtenu alors pour la première fois par nitration du méthyle-naphtalène-sulfochlorure correspondant, est très sensible à l'action de la lumière solaire ou diffuse⁴⁾. Le projet fut formé à l'époque de rechercher si la substance-mère de ce composé, le méthyle-8-nitro-1-naphtalène et d'autres dérivés de l'acide méthyle-8-nitro-1-naphtalène-sulfonique-5 présentaient cette propriété au même degré. En rappelant que *Sachs* et *Hilpert*⁵⁾ avaient formulé en 1904 la règle suivante: « Tous les composés aromatiques qui contiennent un groupe nitro en position ortho par rapport à un groupe —CH= sont sensibles à la lumière », nous écrivions alors que l'on concevait très bien que la sensibilité à la lumière fût plus prononcée chez les composés naphtaléniques dans lesquels les mêmes groupes voisinaient en péri.

Il a été signalé depuis⁶⁾ que la sulfanilide-5 et la sulfamide diéthylée-5 du méthyle-8-nitro-1-naphtalène, obtenues par action des amines respectives sur le sulfochlorure correspondant, sont également fort instables à la lumière. Ces trois corps, à l'état solide, se transforment par insolation en des produits d'aspect rouge-orange

¹⁾ *G. Ciamician* et *P. Silber*, B. **34**, 2040 (1901); **35**, 1996 (1902).

²⁾ *F. Sachs* et collaborateurs, B. **35**, 2707, 2716 (1902); **36**, 962, 3302, 4373 (1903); **37**, 1870, 3425 (1904).

³⁾ Voir le chapitre consacré à ce corps par *F. Bachér* dans *Abderhalden*, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 2, II., 1, pp. 1339—1968 (1929).

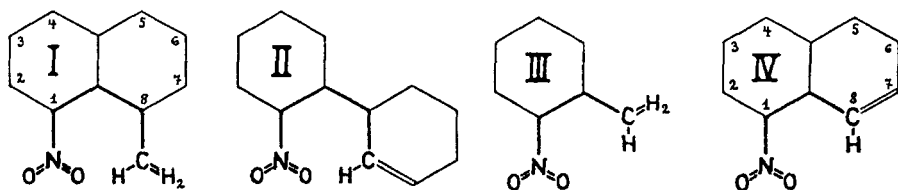
⁴⁾ *R.-E. Steiger*: De quelques nouveaux dérivés du méthyle-1-naphtalène. Thèse. Genève 1923.

⁵⁾ *F. Sachs* et *S. Hilpert*, B. **37**, 3426 (1904).

⁶⁾ *R.-E. Steiger*, Helv. **13**, 175 (1930).

et leurs solutions dans les dissolvants organiques usuels se colorent immédiatement à la lumière. Comme on pouvait s'y attendre, la sulfamide-5 du méthyle-8-nitro-1-naphtalène et le méthyle-8-nitro-1-naphtalène lui-même, se comportent de la même façon.

On peut dire que la réaction photochimique, observée pour le composé I et ses dérivés en 5, est conditionnée par la présence simultanée dans la molécule des groupes CH_3 et NO_2 et qu'il y a interaction de ces groupes.



Ceci découle du comportement à la lumière des dérivés du nitro-1-naphtalène où la position péri n'est occupée que par un atome d'hydrogène (IV). En effet, lorsque la sulfamide-5, la sulfanilide-5 du nitro-1-naphtalène et quelques autres dérivés de l'acide nitro-1-naphtalène-sulfonique-5, qui seront décrits ailleurs, sont parfaitement exempts d'isomères 1,8¹⁾, ces corps paraissent être stables à l'état solide et ils ne subissent qu'une lente transformation à l'état dissous. Leurs solutions dans les dissolvants usuels sont incolores ou jaune pâle, elles prennent peu à peu des teintes plus foncées lorsqu'on les soumet à une insolation prolongée. D'après la règle de *Sachs* et *Hilpert* on pouvait s'attendre à une certaine action photochimique. L'inspection de la formule IV montre en effet que la molécule de chacun de ces corps contient en quelque sorte un groupe $-\text{CH}=\text{}$ en position ortho par rapport au groupe nitro. Ces composés se différencient nettement de leurs homologues et s'apparentent à l'o-nitro-toluène par leur faible réactivité.

Le comportement de l'o-nitro-toluène (III) a été étudié à plusieurs reprises; de l'avis des divers observateurs²⁾ cette substance ne s'altère que dans une très faible mesure à la lumière.

Si l'on remarque que parmi les dérivés monosubstitués du nitrobenzène, seuls les composés ortho donnent lieu ou peuvent donner lieu à des réactions photochimiques qui le plus souvent consistent en l'oxydation du groupe $-\text{CH}=\text{}$ au dépens du groupe nitro, réactions qui seraient intramoléculaires, on est conduit à admettre l'importance capitale de la disposition dans l'espace des

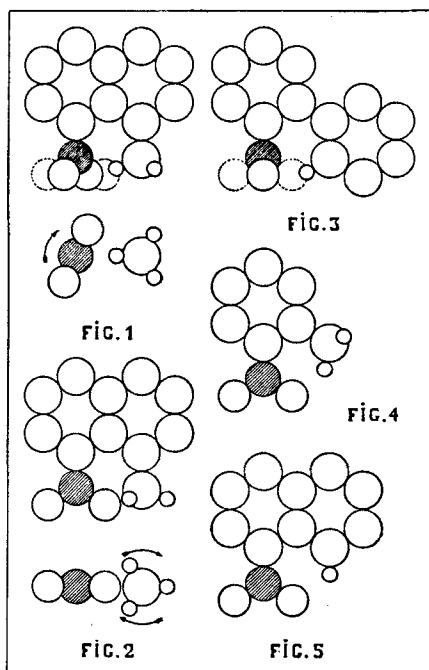
¹⁾ Tous les dérivés de l'acide nitro-1-naphtalène-sulfonique-8 sont instables à la lumière. Des études portant sur ces composés paraîtront sous peu.

²⁾ *F. Sachs* et *S. Hilpert*, loc. cit., p. 3427; *E. Bamberger*, résultats communiqués à *R. Scholl*, M., 34, 1017, note 1 (1913). Voir également: *G. Ciamician* et *P. Silber*, B. 45, 43 (1912); *H. Suida*, M. 33, 1279 (1912).

atomes de ces substituants et cela bien entendu sans préjuger des autres facteurs qui peuvent entrer en ligne de compte. Seul un modèle stéréochimique construit sur des bases les plus proches possible de la réalité peut montrer le degré de proximité atteint suivant les cas.

Dans les figures 1 à 5 les atomes entrant dans la composition des molécules sont représentés par des cercles dont la circonférence est la limite optique de la sphère projetée et dont les rayons ont pour cote les valeurs suivantes: $r_C = 0,725 \text{ \AA}^1$; $r_H = 0,29 \text{ \AA}^2$; $r_O = 0,59 \text{ \AA}$; $r_N = 0,67 \text{ \AA}$ (cercles striés). Pour la simplification des schémas, les atomes d'hydrogène attachés aux noyaux ont été le plus souvent omis.

Dans la molécule des dérivés péri du type I, des ensembles NO_2 et $-\text{CH}=\text{}$ se trouvent être dans des conditions de proximité spatiale qui peuvent sembler des plus favorables à l'accomplissement de réactions photochimiques suivant un mode strictement intramoléculaire.



La figure 1 montre l'ensemble nitro en rotation sur le pivot qu'est l'atome de carbone 1 du double noyau et l'imminence de la collision avec l'hydrogène du groupe méthyle le plus proche.

¹⁾ On aurait pu utiliser pour les atomes de carbone des groupes méthyle représentés dans les fig. 1, 2 et 4 la valeur plus correcte $0,77 \text{ \AA}$.

²⁾ L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci. **18**, 293 (1932).

Dans la figure 2, les centres des atomes d'oxygène du groupe nitro sont situés dans le plan qui comprend ceux de tous les atomes de carbone du double noyau. S'il y a rotation dans l'un ou l'autre sens du groupe méthyle sur le pivot constitué par l'atome de carbone 8, l'un ou l'autre des deux atomes d'hydrogène symétriquement disposés de chaque côté du plan entre en contact avec l'oxygène voisin.

L'extrême réactivité de ces corps à la lumière est, à n'en pas douter, due à cette proximité qui ne se retrouve, ni dans la molécule de l'o-nitro-toluène (III), ni dans celle du nitro-1-naphtalène (IV) ou de ses dérivés.

La figure 4 permet d'évaluer la distance qui sépare les atomes significatifs des deux groupes ortho.

La figure 5 représente la molécule du nitro-1-naphtalène. L'orientation donnée au groupe nitro (toute arbitraire) est celle déjà vue dans les figures 2 et 4. Ceci aux fins de comparaisons.

La comparaison des formules I et II fait apparaître l'analogie qui existe entre la structure du méthyle-8-nitro-1-naphtalène et celle de l'o-nitro-diphényle.

D'après ce qui précède les dérivés ortho nitrés du diphényle devraient être sensibles à l'action de la lumière.

Dans la figure 3, les atomes d'oxygène qui sont dans un plan perpendiculaire à celui du dessin peuvent entrer en contact, s'il y a rotation de l'ensemble, avec l'hydrogène ortho du groupe phényle, les deux noyaux restant bien entendu coplanaires au cours du processus.

Nous avons été assez heureux de trouver plus tard confirmation de ces vues en lisant qu'en 1901 *Niementowski*¹⁾ avait constaté, à sa surprise, et l'instabilité du diméthyle-4,4'-dinitro-2,6'-diphényle, corps en aiguilles jaune-or qui devient brun foncé en l'espace d'une heure lorsqu'il est exposé à la lumière directe du soleil, et la stabilité parfaite dans les mêmes conditions de la substance-mère de ce composé, du dinitro-2,6'-diphényle. Ceci est moins fait pour étonner depuis que l'on sait que dans les dérivés du diphényle les deux noyaux ne sont pas forcément disposés dans un même plan. L'observation positive de *Niementowski* fait bien augurer des possibilités que ce domaine réserve à l'étude photochimique que nous comptons y entreprendre.

Partie expérimentale.

Méthyle-8-(-1)-nitro-1-(-8)-naphtalène-sulfamide-5(-4).

Verser 100 cm³ d'une dissolution glacée de gaz ammoniac dans l'alcool absolu (à environ 20 % en poids) dans une solution tiède de 8,58 gr. (0,03 mol) de méthyle-8-(-1)-nitro-1-(-8)-naphtalène-sulfochlorure-5(-4) pur²⁾ dans 30 gr. de toluène. La réaction se déclare aussitôt. Il se forme un précipité d'amide. Laisser reposer le mélange pendant une heure à température ordinaire, puis évaporer à

¹⁾ *S. v. Niementowski*, B. **34**, 3332 (1901).

²⁾ *R.-E. Steiger*, Helv. **13**, 183 (1930).

sec sous pression réduite. Reprendre le résidu avec de l'eau. Concentrer quelque peu pour chasser les restes de matières volatiles. Essorer. Laver à fond à l'eau et ensuite à l'heptane. Sécher les cristaux par aspiration sur le filtre puis dans un dessiccateur. Rendement: 7,77 gr. (97% de la théorie). Purification: 9,34 gr. d'amide brute furent dissous dans 271 gr. d'alcool absolu bouillant. La solution fut filtrée chaude après addition de noir. Le filtrat jaune pâle fut agité au cours de la cristallisation qui débute à chaud. Le mélange fut refroidi à 15°. Les cristaux furent lavés, d'abord avec de l'alcool absolu refroidi à 15°, puis à l'heptane qui déplace l'alcool et furent très bien séchés sur le filtre dans le courant d'air produit par l'aspiration créée. Récupéré: 6,40 gr. 6,39 gr. de ce produit furent dissous dans 185,4 gr. d'alcool absolu bouillant. La solution saturée obtenue fut refroidie à + 4°. Les cristaux furent lavés avec un peu d'alcool absolu à 4°, puis, comme auparavant, à l'heptane et séchés sur du pentoxyde de phosphore. Récupéré: 5,26 gr. Faire toutes ces opérations à la lumière artificielle faible. Ce corps fond à 236° (corr.) en s'altérant. Il est très peu soluble dans le benzène; il est soluble dans 29 parties en poids d'alcool absolu à la température d'ébullition du mélange.

$C_{11}H_{10}O_4N_2S$ (266,15)	Calculé C 49,59	H 3,79%
	Trouvé „ 49,83	„ 3,83%

Le comportement à la lumière de ce composé est sensiblement le même que celui du méthyle-8-nitro-1-naphtalène (voir les indications données à cet endroit).

Méthyle-8-nitro-1-naphtalène.

Convertir du méthyle-8-(-1-)nitro-1-(-8-)naphtalène-sulfochlorure-5(-4)¹⁾ en sel de sodium de l'acide méthyle-8-(-1-)nitro-1-(-8-)naphtalène-sulfinique-5(-4). Suivre les indications qui ont été données pour la réduction du sulfochlorure isomère¹⁾. Le sel ci-dessus est moins soluble que celui de l'acide méthyle-5-(-1-)nitro-1-(-5-)naphtalène-sulfinique-8(-4). Pour empêcher toute cristallisation au cours de la réaction, opérer la réduction à une température plus élevée que 40—50°. Chauffer et maintenir à environ 90°. Filtrer chaud. Cristallisation abondante par refroidissement. Glacer. Saturer le mélange d'acide chlorhydrique concentré. L'acide sulfinique se sépare sous forme d'une pâte qui ne tarde pas à se solidifier. Essorer. Laver à l'acide chlorhydrique. Faire barboter un fort courant de vapeur d'eau dans un mélange de cet acide et de 20 parties en poids d'acide sulfurique de densité 1,50, maintenu à 100°. Le méthyle-nitro-naphtalène formé par décomposition de l'acide méthyle-nitro-

¹⁾ R.-E. Steiger, Helv. 13, 183 (1930).

naphtalène-sulfonique¹⁾ est entraîné; il se solidifie dans le ballon récepteur. Vu l'instabilité du composé, faire cette opération qui est de longue durée à la lumière artificielle. Le rendement est mauvais; il se peut qu'en grande partie l'acide nitro-sulfonique mis en œuvre soit transformé en acide nitroso-sulfonique par transposition moléculaire²⁾.

Dissoudre le dérivé nitré dans 3 parties en poids d'alcool à 90% chaud. Laisser revenir lentement à température ordinaire, puis glacer le mélange. Laver les cristaux à l'alcool à 90% glacé et les sécher sur du pentoxyde de phosphore. La purification fut faite sur 5,1 gr. de produit brut dans une pièce faiblement éclairée à l'électricité. Les cristaux jaune pâle obtenus après trois cristallisations furent conservés à l'abri de la lumière. Ils fondaient à 65° (corr.)³⁾.

Ce corps est extrêmement sensible à l'action de la lumière. Ses solutions s'altèrent déjà à la lumière d'une lampe électrique de faible intensité. Lorsqu'on les transfère de l'obscurité complète dans une pièce faiblement éclairée par la lumière diffuse du jour, elles virent au jaune pâle en quelques minutes. Lorsqu'on les expose directement aux rayons solaires, elles prennent une couleur jaune vif en l'espace d'une minute environ, puis acquièrent rapidement des teintes beaucoup plus foncées. Les solutions benzéniques et pyridiques sont rouge brun après 40 minutes d'exposition au soleil et sont à peu près rouge opaque après deux heures. Les dérivés substitués en 5 de ce corps, tels que la sulfamide, la sulfanilide, la sulfamide diéthylée, se comportent sensiblement de la même façon.

Nitro-1-naphtalène-sulfamide-5.

Ce corps a déjà été obtenu par *Cleve*⁴⁾ qui donne comme p. de f. 225°. *Erdmann* et *Süvern*⁵⁾ indiquent que ce composé fond à 229°. Ce point est encore trop bas. Ces auteurs n'ont publié aucun détail de préparation. On peut opérer de la manière suivante: Ajouter 70 cm³ d'une dissolution de gaz ammoniac dans l'alcool absolu (à environ 20% en poids) à une suspension de 2,72 gr. (0,01 mol) de nitro-1-naphtalène-sulfochlorure-5 tout à fait pur, finement pulvérisé, dans 10 cm³ (ou davantage) d'alcool absolu. Porter le mélange à sa température d'ébullition et l'y maintenir pendant quelques minutes jusqu'à dissolution (presque complète) du sulfochlorure et cristallisation commençante de l'amide. Ajouter alors 80 cm³

¹⁾ On doit à *H. Erdmann* et *C. Süvern*, A. **275**, 308 (1893), l'intéressante observation que les sels de l'acide nitro-1-naphtalène-sulfonique-8 sont décomposés en nitro-1-naphtalène et anhydride sulfureux lorsqu'on les chauffe en milieu acide sulfurique pas trop concentré.

²⁾ Voir: *A. Reissert*, B. **55**, 863 (1922).

³⁾ Cf. *V. Veselý*, *F. Štursa*, *H. Olejníček* et *E. Rein*, Coll. trav. chim. de Tchécoslovaquie **1**, 511 (1929).

⁴⁾ *P.-T. Cleve*, Bl. [2], **24**, 510 (1875).

⁵⁾ *H. Erdmann* et *C. Süvern*, A. **275**, 248 (1893).

d'eau. Essorer après refroidissement à la glacière. Laver à fond, d'abord à l'eau, au benzène ensuite pour enlever le sulfochlorure n'ayant pas réagi. Rendement: 2,30 gr (91 % de la théorie). L'amide fut purifiée par cristallisation de l'alcool absolu. Elle est soluble dans 50 parties en poids de ce dissolvant à la température d'ébullition du mélange. Le produit obtenu après trois recristallisations fondait nettement vers 236° (corr.) en s'altérant. La purification fut encore poussée plus loin. Les cristaux déposés par refroidissement de la solution benzénique saturée à l'ébullition furent dissous dans de la pyridine. La solution jaune pâle fut diluée avec de l'eau; les cristaux séparés furent lavés avec un mélange de pyridiné et d'eau, pauvre en pyridine, et finalement à l'alcool absolu. Même point de fusion qu'auparavant. L'amide est difficilement soluble dans le benzène et dans le chloroforme, même à chaud; elle est très soluble dans la pyridine.

Nitro-1-naphtalène-sulfanilide-5.

Ce composé ne peut être obtenu à l'état pur que si l'on part d'un nitrosulfochlorure parfaitement pur, exempt d'isomère 1,8. Les pertes à la purification sont assez élevées en raison de la grande solubilité de ce corps.

Ajouter 10,9 gr. (0,04 mol) de nitro-1-naphtalène-sulfochlorure-5 finement pulvérisé à 35,4 gr. (0,38 mol; excès 0,30 mol) d'aniline. Chauffer à 80° dans un bain et agiter le mélange jusqu'à dissolution complète du sulfochlorure. Laisser refroidir, puis plonger le tube dans un bain de glace et d'eau et y verser 100 cm³ d'acide chlorhydrique 4,0-n. L'anilide se sépare à l'état de pâte. La triturer dans un mortier et la laver avec de l'eau acidulée glacée jusqu'à obtention d'un produit pulvérulent pouvant être recueilli sur un entonnoir. Le laver à fond à l'eau, puis le dissoudre dans 50 cm³ (1,25 équivalents) de soude caustique 1,0-n. Acidifier très lentement le filtrat en agitant. L'anilide précipitée se solidifie lorsqu'on la triture avec de la glace pilée. Laver à fond à l'eau glacée et sécher. Le rendement est presque quantitatif. Recristalliser plusieurs fois dans de l'alcool à 90 % ou dans de l'alcool absolu chaud. Très bien sécher les cristaux qui ont une forte tendance à retenir du dissolvant. Le produit obtenu fondait vers 123° (corr.).

$C_{16}H_{12}O_4N_2S$ (328,17)	Calculé C	58,50	H	3,69	N	8,54%
	Trouvé „	58,75	„	3,62	„	8,69%

L'anilide est soluble dans environ son poids d'alcool à 95 % à la température d'ébullition du mélange. Elle se dissout dans le benzène.

Qu'il me soit permis de remercier vivement ici M. P. Lecomte du Noüy, de son excellent accueil et des grandes facilités qu'il a bien voulu m'accorder dans les laboratoires qu'il dirige.

Paris, Institut Pasteur, Service de Biophysique Moléculaire.

Note sur l'ozonation de l'acide oléique et de l'huile de lin et sur l'évolution des produits de cette ozonation

par E. Briner, C. Denzler et H. Paillard.

(1. VI. 33.)

Dans des recherches antérieures relatives à l'ozonation d'hydrocarbures non saturés, il a été établi que les produits de l'ozonation abandonnés à eux-mêmes évoluaient en des systèmes plus stables avec dégagement de différents corps gazeux. C'est ainsi que les produits d'ozonation de l'éthylène, du butylène 1,2 et de l'isobutylène¹⁾ donnent principalement de l'hydrogène¹⁾, et que les produits d'ozonation du propylène et du butylène 2,3¹⁾ dégagent surtout du méthane²⁾. La formation de ces gaz s'explique par la production intermédiaire de dérivés peroxydiques, par exemple le di-oxyéthylperoxyde³⁾ lors de l'évolution de l'ozonide d'éthylène.

L'instabilité des ozonides et leur évolution en systèmes plus stables ont été mises en évidence aussi d'une autre façon: par la diminution, avec le temps, de la chaleur de combustion, comme il a été établi pour l'ozonide de l' α -terpinéol⁴⁾.

A l'occasion de recherches sur l'ozonation de l'acide oléique et de l'huile de lin⁵⁾, nous avons fait des constatations semblables pour les produits d'ozonation de l'acide oléique et de l'huile de lin. Pour ces deux derniers corps, nous avons examiné également si la présence de l'ozone, en dehors de sa participation à la formation d'ozonides, provoquait en outre une fixation supplémentaire d'oxygène en vertu d'un effet catalytique. Une telle action catalytique ne s'est pas manifestée d'une façon sensible dans le cas de l'acide oléique; en revanche, dans l'ozonation de l'huile de lin, il a été reconnu que, dans certaines conditions, un supplément appréciable d'oxygène est fixé du fait de l'ozone.

¹⁾ E. Briner et P. Schnorf, *Helv.* **12**, 155 (1929); E. Briner et R. Meier, *Helv.* **12**, 529 (1929).

²⁾ Tout récemment, en confirmation des données ci-dessus, des auteurs américains, Houtz et Adkins, *Am. Soc.*, **55**, 1609 (1933), étudiant l'action des ozonides comme catalyseurs de polymérisation, ont trouvé que l'ozonide du di-isobutylène dégagait un gaz riche en méthane (43%).

³⁾ E. Briner et P. Schnorf, loc. cit.; à l'appui de ce mécanisme, nous signalons que la transformation inverse, déshydratation du peroxyde, a pu être effectuée récemment par Rieche, *Z. angew. Chem.* **45**, 441 (1932), qui a obtenu de l'ozonide du butylène par déshydratation du di-oxyéthylperoxyde.

⁴⁾ E. Briner, M. Mottier et H. Paillard, *Helv.* **13**, 1030 (1930); c'est d'ailleurs par suite de la très grande instabilité de l'ozonide d'acétylène qu'il a été impossible de préparer ce corps [E. Briner et R. Wunenburger, *Helv.* **12**, 787 (1929)].

⁵⁾ C. Denzler, thèse Genève 1933.

Partie expérimentale.

Mode opératoire. — Nous nous sommes proposé de déterminer aussi exactement que possible, à l'aide d'un appareil approprié¹⁾, les quantités d'ozone fixées. Le principe du mode opératoire²⁾ consiste à diviser, par une bifurcation, le courant d'ozone issu des appareils de production en un circuit de dosage et un circuit d'utilisation. La répartition entre les deux circuits étant toujours maintenue identique à l'aide d'un réglage basé sur l'emploi de manomètres, on mesure, dans une opération préalable, le rapport des quantités d'ozone circulant dans les deux branches, ce qui donne le coefficient par lequel il convient de multiplier l'ozone du circuit de dosage pour obtenir l'ozone ayant passé dans le circuit d'utilisation. Retranchant ensuite, de cette dernière quantité l'ozone qui n'a pas été absorbé par le système à ozoner, et qui est retenu dans l'absorbeur à iodure placé après, on obtient la quantité d'ozone absorbée par la réaction d'ozonation.

En ce qui concerne les réactions chimiques qui se passent dans l'ozonation, nous nous sommes principalement intéressés à la possibilité d'une participation de l'oxygène par voie catalytique. Cela étant, il n'a pas été nécessaire de procéder à l'analyse chimique des produits de l'ozonation en les soumettant à une hydrolyse. Celle-ci donne d'ailleurs des produits nombreux qui auraient été difficiles à doser exactement. C'est ainsi que, dans le cas de l'ozonation de l'acide oléique, on se serait trouvé en présence notamment d'acide nonylique, d'acide azélaïque, d'aldéhyde azélaïque et d'acide di-oxystéarique et, dans le cas de l'huile de lin, le problème eût été encore plus complexe.

Dès lors, il nous a paru beaucoup plus simple d'avoir recours à une méthode purement pondérale consistant à peser avant et après l'expérience le ballon laboratoire où s'accomplit l'ozonation. Ce ballon a été agencé³⁾ de façon à pouvoir être détaché facilement (joint rodé) de l'appareil en évitant toute perte de substance lors de la pesée³⁾. Au ballon laboratoire est reliée (autre joint rodé) une ampoule de condensation qui est immergée durant les opérations dans un *Dewar* renfermant le mélange réfrigérant alcool-neige carbonique (-80°) et qui retient ainsi divers produits entraînés par le courant gazeux. A la suite de l'ampoule de condensation sont placés un ou plusieurs absorbeurs destinés à absorber l'ozone non consommé et d'autres gaz ou vapeurs, dégagés par le système en voie d'ozonation, comme par exemple l'anhydride carbonique dans l'ozonation de l'huile de lin.

La pesée, avant et après l'ozonation, du ballon laboratoire et de l'ampoule de condensation, en comptant, s'il y a lieu, les quantités de gaz ou vapeurs dégagés durant l'ozonation, fournit l'augmentation de poids subie par le système du fait de l'ozonation. En comparant cette augmentation de poids, déduction faite de l'augmentation due à l'autoxydation, au poids de l'ozone consommé, tel qu'il résulte du mode d'évaluation signalé plus haut, on pourra tirer des indications sur l'intervention ou non d'une action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone.

Ozonation de l'acide oléique.

Il est bien connu que l'oxygène gazeux exerce, surtout à chaud, une action oxydante sur l'acide oléique. Cette action, qui est susceptible d'être accélérée par divers catalyseurs, fournit toute une série de produits acides tels que les acides di-oxystéarique, nonylique, iso-oléique, formique, acétique, etc.

¹⁾ Il est décrit en détails dans la thèse de C. Denzler, loc. cit.

²⁾ Ce principe a été utilisé avec succès dans les recherches antérieures portant sur l'étude de l'action catalytique de l'ozone [voir notamment E. Briner, H. Biedermann, *Helv.* **12**, 1227 (1932)].

³⁾ Voir la description détaillée des appareils, avec figures, dans la thèse de C. Denzler, loc. cit.

Quant à la réaction de l'ozone sur l'acide oléique, elle a été étudiée par plusieurs auteurs, notamment par *Harries*¹⁾. Elle donne des ozonides et des peroxydes.

Recherche d'une action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone.

La méthode pondérale, dont le principe a été exposé ci-dessus a été employée. Les tableaux suivants contiennent les résultats de quelques-unes de nos séries d'essais. Selon le principe de la méthode pondérale utilisée, une action catalytique d'oxydation serait révélée par des valeurs positives — supérieures aux erreurs d'expériences — des différences inscrites dans la dernière colonne.

Essais sans dissolvant.

Tableau I.

Conc. de O ₃	Temp.	Débit	Ac. oléique (gr.)	Augmentation de poids observée		Différence
				dans l'ozonation défalquée de O ₃ disparu	dans l'autoxydation (gr.)	
3%	20°	10 l/h	17,37	0,129	0,134	- 0,005
3%	60°	10 l/h	18,90	0,296	0,288	+ 0,008
3%	100°	10 l/h	16,90	0,305	0,319	- 0,014
4%	20°	10 l/h	16,82	0,119	0,134	- 0,015
4%	60°	10 l/h	17,53	0,293	0,288	+ 0,005
4%	100°	10 l/h	18,05	0,304	0,319	- 0,015

Comme on le voit par l'examen de ces chiffres, les différences inscrites dans la dernière colonne sont faibles, les unes positives, les autres négatives; elles ne dépassent pas les erreurs d'expériences. Il faut en conclure que, à côté de la fixation directe de l'ozone, il ne s'est pas produit de fixation supplémentaire appréciable d'oxygène par une action catalytique exercée par l'ozone.

Essais avec dissolvant.

Nous avons opéré sur des solutions à 20% d'acide oléique dans l'acide acétique glacial; ce dissolvant n'est que très peu attaqué par l'ozone. Pour ces opérations, nous avons été amenés à ajouter, après le condenseur, un absorbeur contenant de la soude caustique pour absorber les traces d'acide acétique entraînées. Il a été tenu compte de ces quantités pour le calcul des variations de poids.

¹⁾ Voir son livre « Untersuchungen über das Ozon ».

Tableau II.

Conc. de O ₃	Temp.	Débit	Ac. oléique (gr.)	Augmentation de poids observée		Différence
				dans l'ozonation (gr.) défalquée de O ₃ disparu	dans l'autoxydation (gr.)	
3‰	20°	10 l/h	4,865	0,189	0,200	- 0,011
3‰	60°	10 l/h	5,054	0,304	0,321	- 0,017
4‰	20°	10 l/h	4,873	0,205	0,200	+ 0,005
4‰	60°	10 l/h	4,447	0,327	0,321	+ 0,006

Là encore les variations de poids sont si faibles qu'il faut conclure par la négative à une action catalytique appréciable d'oxydation.

Ozonation de l'huile de lin.

L'huile de lin est, comme on le sait, constituée principalement par des éthers glycériques des acides linoléique, linolénique et oléique. Son ozonation a été étudiée par divers auteurs¹⁾ qui l'ont proposée en vue de favoriser la dessiccation. Il nous a paru intéressant d'examiner aussi l'ozonation de l'huile de lin au point de vue de l'intervention d'une action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone.

La méthode est celle qui a été suivie dans l'ozonation de l'acide oléique. Cependant, comme un dégagement non négligeable de gaz carbonique s'est manifesté, ce gaz a été retenu dans un absorbeur à baryte, puis ensuite dosé (méthode de Kohn-Abrest); son poids a été ajouté à l'augmentation de poids enregistrée après l'ozonation.

Les résultats de quelques-unes de nos séries d'expériences sont consignés dans les tableaux suivants:

Tableau III.

Conc. de O ₃	Temp.	Débit	Huile de lin (gr.)	CO ₂ (gr.)	Augmentation de poids observée		Différence
					dans l'ozonation (gr.) défalquée de O ₃ disparu	dans l'autoxydation (gr.)	
0,5 ‰	20°	10 l/h	31,04	0,014	0,002	0,016	—
0,5 ‰	60°	10 l/h	30,82	0,041	0,198	0,125	+ 0,114
0,5 ‰	100°	10 l/h	32,45	0,041	0,498	0,612	- 0,073
1,1 ‰	20°	10 l/h	33,74	0,026	0,011	0,016	+ 0,011
1,1 ‰	60°	10 l/h	32,54	0,022	0,250	0,125	+ 0,147
1,1 ‰	100°	10 l/h	35,63	0,022	0,586	0,612	- 0,004
2,5 ‰	20°	10 l/h	31,52	0,026	0,023	0,016	- 0,013
2,5 ‰	60°	10 l/h	34,73	0,041	0,434	0,125	+ 0,350
2,5 ‰	100°	10 l/h	33,43	0,022	0,518	0,612	- 0,072

¹⁾ Voir la littérature de ce sujet dans la thèse de C. Denzler, Genève 1933.

Ainsi qu'il ressort de l'inspection de ces chiffres dans le cas de l'huile de lin, il s'est produit, à la température de 60°, une catalyse d'oxydation exercée par l'ozone, qui provoque la fixation d'un supplément d'oxygène de beaucoup supérieur aux erreurs d'expériences possibles. C'est ainsi que, pour la concentration d'ozone 2,5% et à 60°, le supplément d'oxygène fixé par catalyse due à l'ozone atteint à peu près 3 fois le poids de l'oxygène fixé par autoxydation. Il y a donc dans l'huile de lin des corps pour lesquels l'ozone fonctionne comme catalyseur d'autoxydation¹⁾.

Evolution des produits d'ozonation.

Produits d'ozonation de l'acide oléique. — L'évolution de ces produits a été mise en évidence de trois façons: 1° par le dégagement des gaz, 2° par la variation de la composition des produits d'ozonation, 3° par une diminution de leur chaleur de combustion.

1. *Le dégagement gazeux.* Il a été observé et mesuré de la manière suivante: le produit d'ozonation de l'acide oléique a été placé dans un petit ballon mis en relation, par une canalisation pourvue d'un robinet, d'une part avec une burette et d'autre part avec un appareil producteur de vide. Le dégagement gazeux se produit déjà à la température ordinaire, mais il s'accélère beaucoup avec l'élévation de température. En maintenant l'acide oléique ozoné (environ 50 gr.) à 90—100° nous avons recueilli en 5 jours à peu près 50 cm³ de gaz qui ont été soumis à l'analyse dans un appareil d'Orsat.

En outre, la proportion d'hydrogène, gaz dont il était important de reconnaître la production, a été contrôlée ensuite en employant de l'air liquide, qui permet d'éliminer par condensation tous les hydrocarbures et en plus le gaz carbonique. L'analyse a donné les renseignements suivants (résultats moyens):

CO ₂	12,5%
O ₂	1,0%
CO	—
Corps non saturés	0,5%
CH ₄	14 %
H ₂	55 %

On voit d'après ces chiffres que l'évolution du produit d'ozonation de l'acide oléique a donné un gaz renfermant de fortes proportions d'hydrogène (55% environ) et de méthane (14% environ). Ce fait, rapproché de ceux signalés dans l'introduction, met en évidence l'évolution des ozonides. La transformation très marquée subie par les produits d'ozonation de l'acide oléique se manifeste d'ailleurs par les changements que l'on constate dans sa consistance et son aspect: au début, le produit est jaune, transparent et très visqueux; avec le temps, il devient blanc, opaque et sa consistance est à peu près celle du saindoux. Ces changements s'opèrent plus vite à chaud ou si le produit d'ozonation a été chauffé pendant un certain temps.

¹⁾ Comme il le fait notamment pour l'aldéhyde benzoïque, l'acide sulfureux et les sulfites.

2. *Variation de composition.* Des analyses ont été faites sur un produit d'ozonation fraîchement préparé et sur un produit d'ozonation abandonné à lui-même pendant une année dans un ballon fermé. Le premier de ces produits a donné à l'analyse les résultats moyens suivants:

C 68,1 H 10,7 O 21,2%

L'ozonide théorique de l'acide oléique répondrait à la formule $C_{18}H_{34}O_5$ et aurait la composition:

C 65,45 H 10,30 O 24,25%

Comme on le voit, cette composition diffère quelque peu de celle du produit d'ozonation fraîchement préparé. Ceci provient de ce que, dans l'ozonation, il n'a pas été possible de transformer intégralement l'acide oléique en ozonide; le système devient tellement visqueux que l'absorption se fait très mal. L'analyse du produit d'ozonation ancien a donné les résultats moyens ci-après:

C 66,3 H 10,4 O 23,3%

Comparant la composition des deux produits, on constate la diminution de la teneur en carbone et de la teneur en hydrogène et, ce qui en est la conséquence, une augmentation de la teneur en oxygène. Ces variations proviennent du dégagement de l'hydrogène et des corps hydrocarbonés durant l'évolution.

3. *La chaleur de combustion du produit d'ozonation et la diminution de cette chaleur.* Cette chaleur de combustion a été déterminée par la méthode de la bombe calorimétrique. Pour le produit d'ozonation fraîchement préparé, on a trouvé la valeur 7.895 calories-grammes. Ce chiffre ne correspond pas à la chaleur de combustion de l'ozonide puisque le produit n'est pas de l'ozonide pur. Néanmoins un calcul simple, basé sur la différence entre la composition trouvée et la composition théorique, a permis d'évaluer à 76% la teneur du produit en ozonide pur. Connaissant la chaleur de combustion de l'acide oléique, qui forme les 24% du produit, on déduit, comme valeur approximative, pour la chaleur de combustion de l'ozonide 7.392 calories-grammes. De cette valeur et de la chaleur de combustion de l'acide oléique (9.495 cal.-gr.) on tire, pour les chaleurs de formation de l'ozonide et de l'acide oléique, les valeurs respectives 422 Cal. et 177 Cal. Tenant compte en outre de la chaleur de formation de l'ozone —34 Cal., on obtiendra l'expression thermochimique:

acide oléique + ozone = ozonide + 279 Cal.

On voit donc que la formation d'un ozonide est un processus fortement exothermique, ce qui avait été déjà mis en évidence dans une note précédente¹⁾. D'ailleurs, cette exothermicité est

¹⁾ E. Briner, M. Mollier et H. Paillard, loc. cit.

rendue manifeste par le dégagement de chaleur très marqué qui accompagne l'ozonation.

Comme il l'a été dit, la transformation du produit d'ozonation se révélera aussi par des variations de la chaleur de combustion. Cette transformation consistant en une stabilisation, on devra enregistrer une diminution, avec le temps, de la chaleur de combustion. Il a été trouvé en effet, pour l'ozonide ancien, la chaleur de combustion 7.560 cal.-gr., ce qui correspond à un abaissement de la chaleur de combustion. Un résultat semblable avait été trouvé dans l'étude relative à l'évolution de l'ozonide de terpinéol¹⁾.

Evolution du produit d'ozonation de l'huile de lin.

Elle a été suivie et caractérisée par le dégagement gazeux. Le produit étudié a été préparé en faisant barboter de l'ozone dans l'huile de lin. Le système ainsi obtenu peut être considéré comme un mélange d'ozonides des différents corps non saturés contenus dans l'huile de lin. Le produit est plus solide que le produit d'ozonation de l'acide oléique; il a la consistance d'une gelée. Il a été maintenu à 90—100° dans l'appareil dont il a été question à propos de l'acide oléique. Après 4 ou 5 jours, nous avons pu recueillir une quantité de gaz suffisante pour l'analyse, laquelle a donné les résultats suivants:

CO ₂	20,0%
H ₂	33,0%
CH ₄	23,4%
O ₂	2,5%
CO	4,6%

On conclut de cette opération que le produit d'ozonation de l'huile de lin n'est pas stable, qu'il subit une évolution lente à la température ordinaire, plus rapide à chaud. Celle-ci est accompagnée du dégagement d'un mélange gazeux renfermant principalement de l'hydrogène, du méthane et du gaz carbonique.

RÉSUMÉ.

Comme d'autres ozonides étudiés antérieurement, les produits d'ozonation de l'acide oléique et de l'huile de lin subissent une évolution caractérisée par le dégagement d'un mélange gazeux renfermant de fortes proportions d'hydrogène et de méthane et très peu d'oxygène.

D'autres particularités de cette évolution: changement de composition, diminution de la chaleur de combustion, ont été étudiées pour le produit d'ozonation de l'acide oléique.

L'ozonation de l'acide oléique est un phénomène fortement exothermique.

¹⁾ E. Briner, M. Mottier et H. Paillard, loc. cit.

On a déterminé le bilan de fixation de l'oxygène durant l'ozonation. Ce bilan a fait apparaître, pour l'huile de lin et dans certaines conditions, un supplément d'oxygène fixé dû à l'intervention d'une catalyse d'oxydation exercée par l'ozone. Un phénomène semblable ne s'est pas manifesté d'une manière appréciable dans l'ozonation de l'acide oléique.

Laboratoires de Chimie technique et théorique de
l'Université de Genève, mai 1933.

Action de l'ozone sur le séchage de l'huile de lin

par C. Denzler ¹⁾.

1. VI. 33.)

Du fait que l'huile de lin est employée comme corps de base dans la fabrication des vernis gras, il nous a paru intéressant de vérifier si l'ozone pouvait jouer un rôle dans cette fabrication.

Les vernis gras sont obtenus soit par chauffage prolongé de l'huile de lin, soit par solubilisation de corps appelés « siccatifs » dans de l'huile de lin plus ou moins chauffée. Ces « siccatifs » sont des substances, telles que les linoléates ou résinates de manganèse, cobalt, plomb, etc., qui, incorporés à une huile siccative ont le pouvoir de diminuer le temps de séchage de cette huile.

Il était tout indiqué de penser que l'ozone, incorporé à l'huile de lin pourrait jouer le rôle d'un siccatif.

L'action de l'ozone sur l'huile de lin n'a pas fait l'objet d'un travail d'ensemble, à notre connaissance du moins. Nous avons cependant trouvé dans la littérature plusieurs mentions de traitement d'huile de lin par l'ozone.

L'ozone a été en général employé pour déterminer la constitution des composés de l'huile de lin. Un seul article traitant le sujet au point de vue pratique est celui de *Pierron*²⁾. Nous en donnons un court résumé:

« Si on traite des huiles siccatives, avant leur transformation en vernis, avec de l'ozone, le séchage est activé; de même le traitement après vernissage est avantageux.

La *Heinze Electric Company* Lowell, U. S. A., traite les magnétos d'autos par l'ozone dans les fours de séchage et l'huile est également traitée auparavant par l'ozone. La *Schubert Piano Company* traite ses instruments par de l'air ozoné dans des chambres de séchage.

L'huile de lin crue est traitée à 65—90° par O₃ et devient rapidement épaisse et dure, puis fonce après 6 heures de temps. En dessous de 40° on a besoin de 8-10 heures pour le durcissement. »

¹⁾ Voir thèse N° 934, Genève: C. Denzler: Recherches sur l'ozonation de l'ac. oléique et de l'huile de lin.

²⁾ *Pierron*, Rev. Chim. Ind. 30, 109 (1921).

On a déterminé le bilan de fixation de l'oxygène durant l'ozonation. Ce bilan a fait apparaître, pour l'huile de lin et dans certaines conditions, un supplément d'oxygène fixé dû à l'intervention d'une catalyse d'oxydation exercée par l'ozone. Un phénomène semblable ne s'est pas manifesté d'une manière appréciable dans l'ozonation de l'acide oléique.

Laboratoires de Chimie technique et théorique de
l'Université de Genève, mai 1933.

Action de l'ozone sur le séchage de l'huile de lin

par C. Denzler ¹⁾.

1. VI. 33.)

Du fait que l'huile de lin est employée comme corps de base dans la fabrication des vernis gras, il nous a paru intéressant de vérifier si l'ozone pouvait jouer un rôle dans cette fabrication.

Les vernis gras sont obtenus soit par chauffage prolongé de l'huile de lin, soit par solubilisation de corps appelés « siccatifs » dans de l'huile de lin plus ou moins chauffée. Ces « siccatifs » sont des substances, telles que les linoléates ou résinates de manganèse, cobalt, plomb, etc., qui, incorporés à une huile siccative ont le pouvoir de diminuer le temps de séchage de cette huile.

Il était tout indiqué de penser que l'ozone, incorporé à l'huile de lin pourrait jouer le rôle d'un siccatif.

L'action de l'ozone sur l'huile de lin n'a pas fait l'objet d'un travail d'ensemble, à notre connaissance du moins. Nous avons cependant trouvé dans la littérature plusieurs mentions de traitement d'huile de lin par l'ozone.

L'ozone a été en général employé pour déterminer la constitution des composés de l'huile de lin. Un seul article traitant le sujet au point de vue pratique est celui de *Pierron*²⁾. Nous en donnons un court résumé:

« Si on traite des huiles siccatives, avant leur transformation en vernis, avec de l'ozone, le séchage est activé; de même le traitement après vernissage est avantageux.

La *Heinze Electric Company* Lowell, U. S. A., traite les magnétos d'autos par l'ozone dans les fours de séchage et l'huile est également traitée auparavant par l'ozone. La *Schubert Piano Company* traite ses instruments par de l'air ozoné dans des chambres de séchage.

L'huile de lin crue est traitée à 65—90° par O₃ et devient rapidement épaisse et dure, puis fonce après 6 heures de temps. En dessous de 40° on a besoin de 8-10 heures pour le durcissement. »

¹⁾ Voir thèse N° 934, Genève: C. Denzler: Recherches sur l'ozonation de l'ac. oléique et de l'huile de lin.

²⁾ *Pierron*, Rev. Chim. Ind. 30, 109 (1921).

Un article de *Schiffkorn*¹⁾ ne semble pas si favorable et dit entre autres:

« L'humidité de l'air ainsi que la teneur de l'air en ozone sont nuisibles au durcissement des vernis. L'ozone formé lors de la production de rayons ultraviolets est tout à fait nuisible et son action se fait sentir en ce que la couche de vernis redevient collante et molle à l'humidité. Comme ce sont les rayons à courte longueur d'onde ($< 1900 \text{ \AA}$) qui produisent de l'ozone, il a été proposé de les absorber.

Pour nous rendre compte si l'ozone pouvait jouer le rôle de siccatif vis-à-vis de l'huile de lin, nous avons procédé de deux manières:

1. Nous avons fait barboter un ozone d'une concentration connue dans l'huile de lin, avons appliqué le corps formé comme un vernis et avons mesuré le temps de séchage à l'air libre; nous avons fait un essai comparatif avec une huile non traitée par l'ozone.

2. Nous avons enduit une plaque de verre avec de l'huile de lin crue et l'avons laissée sécher dans une atmosphère d'ozone de concentration connue, puis avons mesuré les temps de séchage. Pour cette deuxième opération, nous nous sommes servis de dessiccateurs à vide dans lesquels nous avons introduit les plaques à étudier, avons fait le vide, puis avons introduit l'ozone de concentration connue; après chaque lecture nous avons procédé de la même façon.

Nos mesures ont été faites sur un appareil du type « E. M. P. A. » décrit dans la thèse de M. le D^r Geret²⁾³⁾.

L'huile de lin est appliquée régulièrement en couche mince au moyen d'un pinceau sur une plaque de verre de $10 \times 20 \text{ cm}$. Au moyen de 3 vis, une platine portant la plaque de verre peut être amenée dans la position désirée, de sorte que toute la surface peut être étudiée.

L'appareil comprend un fléau de balance ayant une rainure à sa partie supérieure et pouvant basculer autour d'un point fixe; ce fléau porte d'une part à sa gauche un dispositif de suspension mobile, où s'accroche un tampon de 50 gr., d'autre part une « partie mobile » de 350 gr. avec une plume enregistreuse et se dirigeant vers la droite.

Le tampon possède à sa partie inférieure une rondelle de cuir chromé de 1 cm^2 de surface; il se pose totalement sur la surface enduite d'huile, de sorte que le cuir est pressé avec un poids de 50 gr. sur la couche à étudier.

« La partie mobile » roule sur le fléau et fait basculer ce dernier au moment où elle équilibre la « force de collage » de 1 cm^2 de couche d'huile vis-à-vis de la rondelle de cuir; elle est actionnée automatiquement par un dispositif mécanique après 30 sec. de contact avec une vitesse constante de 20 cm/sec .

L'appareil comprend encore un tambour sur lequel se place une feuille de papier, ainsi qu'un dispositif électrique actionnant la plume enregistreuse. La plume enregistreuse dessine des traits plus ou moins longs sur cette feuille de papier et s'écarte du tambour au moment précis où le fléau bascule.

¹⁾ *Schiffkorn*, Chem. Umschau **13**, 185 (1931).

²⁾ *Geret*, Thèse E. P. F. N° 637, Zurich.

³⁾ Nous tenons à remercier M. le Professeur Dr. *Schlöpfer*, directeur de la section des combustibles du Laboratoire fédéral d'essais des matériaux pour l'amabilité qu'il a eue à notre égard, en mettant à notre disposition l'appareil « E. M. P. A. ».

La première opération consiste à étalonner l'appareil avec le poids de 50 gr. seul. On obtient ainsi une certaine longueur de trait sur le papier, qui correspond à un poids de 50 gr.; la longueur double correspond à un poids de 100 gr.; etc. On peut donc ainsi, par une simple mesure de longueur, obtenir le nombre de grammes qu'il a fallu appliquer sur la rondelle de cuir chromé pour la décoller de la couche d'huile: c'est le « poids de décollage ».

Pour avoir des mesures comparatives, il faut encore tenir compte de la surface de contact exacte entre le cuir et la couche d'huile. En effet, suivant l'épaisseur de la couche, le degré de séchage, etc., le contact peut être plus ou moins complet entre les deux surfaces. Il faudra donc exprimer les valeurs trouvées en grammes/cm². En général, on fait 3 à 5 mesures dont on prend la moyenne.

La « force de collage » d'une couche d'huile augmente continuellement pendant la formation du film jusqu'au moment où la cohésion intérieure de ce film devient plus grande que l'adhésion vis-à-vis du tampon; c'est le moment où le tampon n'emporte plus rien de la couche d'huile, tout en collant quand même. La « force de collage » possède alors sa valeur maxima (1000 à 2000 gr./cm²), et 30 à 50 minutes plus tard, elle tombe à 50 gr./cm². La couche est alors sèche vis-à-vis des poussières (staubtrocken). On continue l'étude de la couche avec un appareil de grattage (Ritzapparat) pour déterminer le moment où la couche est sèche de part en part. Nous n'avons pas fait de mesures avec ce dernier appareil, et nous nous sommes contentés de comparer quelques couches avec l'appareil dont nous donnons la description ci-dessus.

Nous donnons sous forme de courbes les valeurs trouvées pour les temps de séchage des couches d'huile étudiées; les temps s'y trouvent en ordonnées et les gr./cm² en abscisses. Pour avoir des résultats comparables, nous avons toujours dû étendre des couches d'huile de même épaisseur. Nous nous sommes servis à cet effet d'un flacon à peser muni d'un petit pinceau fixé dans son couvercle. Nous avons pu ainsi, en pesant le flacon avant et après le badiageonnage, connaître exactement le nombre de gr. d'huile mis sur la couche; par simple mesure de la surface de la couche et en admettant une densité de 0,94 pour l'huile de lin, il nous a été facile de calculer l'épaisseur de la couche.

Dans nos essais l'épaisseur de la couche d'huile a toujours été d'environ 7 à 8 μ .

Dans les essais 1 et 2, nous avons examiné des huiles traitées par barbotage au moyen de l'ozone puis séchées à l'air sur des plaques de verre en couche mince.

Dans les essais 3 et 4, nous avons examiné des couches d'huile de lin crue traitées par de l'oxygène ozoné dans un dessiccateur.

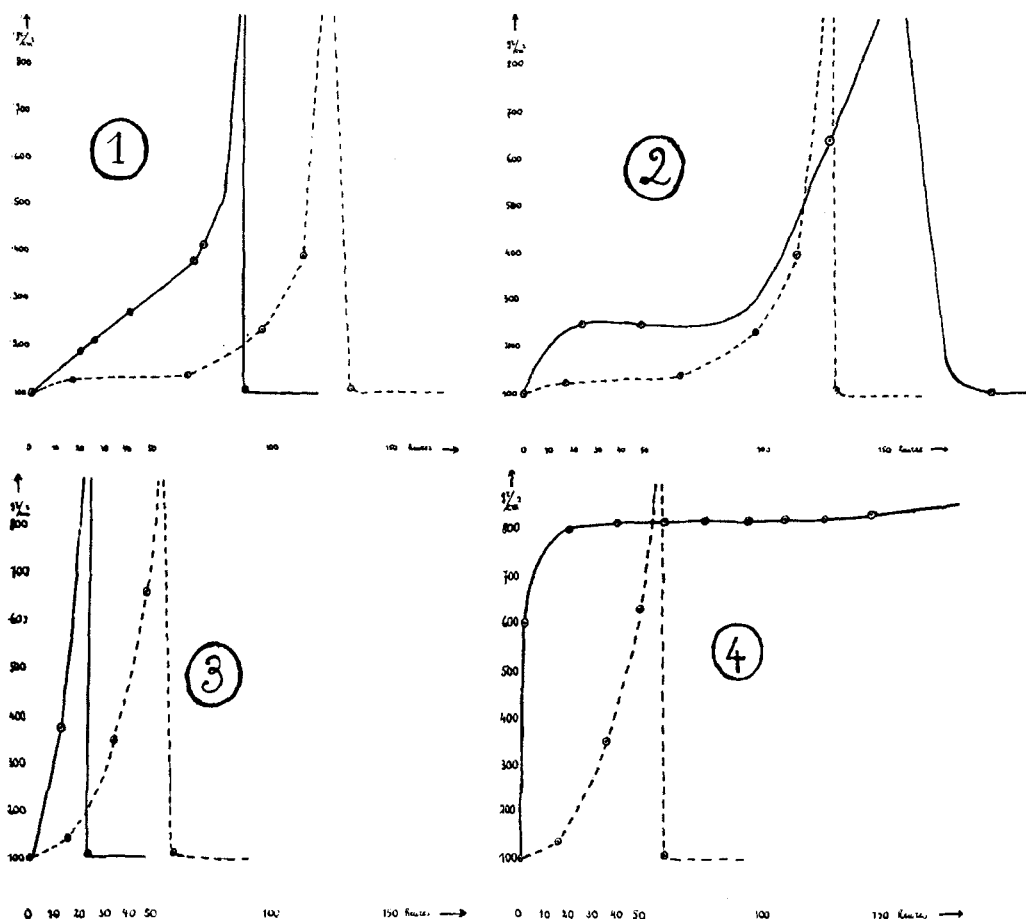
Dans les essais 5 à 7, nous avons examiné des couches d'huile de lin crue traitées par de l'air ozoné dans un dessiccateur.

Nous donnons sur le même graphique, à titre comparatif, les essais faits avec et sans ozone.

Nous pouvons tirer les conclusions suivantes de ces essais:

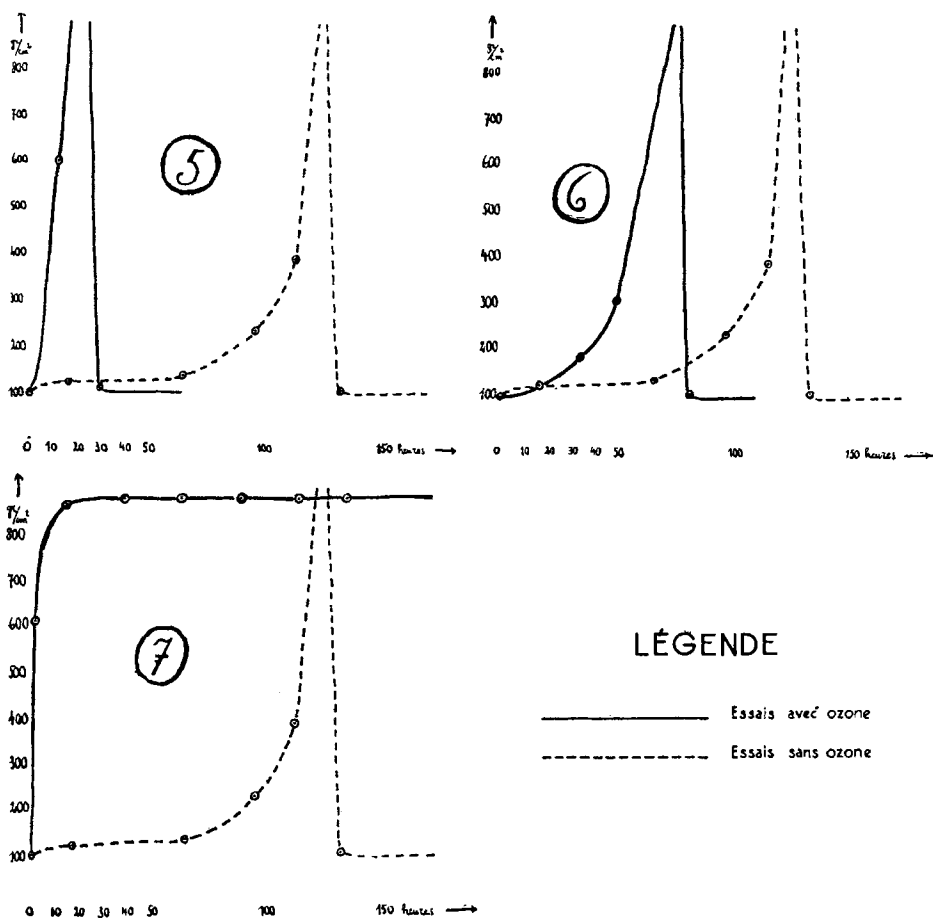
a) En faisant barboter de l'ozone jusqu'à saturation dans de l'huile de lin, cette dernière s'épaissit et acquiert la consistance d'un vernis, mais sèche très lentement comme le montre la courbe (2); en incorporant seulement un peu d'ozone on arrive à abaisser le

temps de séchage de 5 jours et demi à 3 jours et demi environ (1). Les couches, une fois sèches, sont transparentes et se prêteraient assez bien à être utilisées comme vernis.



Courbes représentant les vitesses de séchage de l'huile de lin.

b) En traitant des couches d'huile de lin par de l'oxygène ozoné à concentration d'ozone très faible (0,4 %), nous sommes arrivés à abaisser le temps de séchage de 60 à 22 heures (courbe 3). La couche est également transparente une fois sèche, et peut servir comme vernis. Si nous augmentons la concentration 0,4 à 0,8 %, la couche devient très vite collante mais ne sèche plus; d'autre part, la couche devient opaque et craquelée et ne se prête plus comme vernis (courbe 4).



Courbes représentant les vitesses de séchage de l'huile de lin (suite).

c) Enfin, en traitant une couche d'huile avec de l'air ozoné, une concentration d'ozone d'environ 0,25 % abaisse le temps de séchage de 5½ jours à 3 jours et une concentration de 0,5 % l'abaisse à 30 heures (courbes 5—6). Avec la concentration de 0,5 % la couche devient légèrement opaque et ne se prêterait pas très bien comme vernis. Une concentration d'ozone de 1 % n'est pas favorable au séchage de la couche d'huile et donne les mêmes résultats observés sur la courbe 4 (courbe 7).

Laboratoire de Chimie technique et théorique
de l'Université de Genève, mai 1933.

Polyterpene und Polyterpenoide LXXXIII¹⁾

Über die Dehydrierung von Cholesterin, Ergosterin und Cholsäure mit Selen oder Palladium

von L. Ruzicka, M. W. Goldberg und G. Thomann.

(31. V. 33.)

Wir hatten kürzlich über die Dehydrierung der Cholsäure mit Selen berichtet²⁾. Im Gegensatz zu *Diels* und *Karstens*³⁾, die früher dabei Chrysen als einziges Dehydrierungsprodukt beschrieben hatten, konnten wir diesen Kohlenwasserstoff trotz vieler Bemühungen überhaupt nicht beobachten, isolierten dagegen vier andere Kohlenwasserstoffe (vgl. Tabelle S. 816), von denen drei sicher nicht mit Chrysen $C_{18}H_{12}$ (Smp. 253—254° korr.) verwechselt werden können. Der vierte unserer Kohlenwasserstoffe (Smp. 239—240°), der dem Chrysen am nächsten steht und der beim Mischen mit Chrysen (im Verhältnis 1:1) zwar keine Depression⁴⁾, aber doch ein deutliches „Unschärferwerden“ des Schmelzpunktes zeigt, weicht in seinen Analysenwerten (Gef. C 94,0 und H 6,0%) so sehr von den für Chrysen berechneten (Ber. C 94,73 und H 5,27%) ab, dass an eine vollständige Identität beider nicht zu denken ist⁵⁾. Ausserdem zersetzt sich unser Kohlenwasserstoff, der sich übrigens im Fluoreszenzmikroskop als ein Gemisch erwies, beim Schmelzpunkt, während Chrysen unzersetzt schmilzt und oberhalb 200° schon in beträchtlichem Masse sublimiert, auch wenn es mit anderen Kohlenwasserstoffen vermengt ist.

Es musste natürlich die Frage nach den Ursachen dieser widersprechenden Beobachtungen geprüft werden und da hatten wir in erster Linie die von *Diels* und *Karstens* angegebenen Eigenschaften

¹⁾ Helv. 16, 327 (1933).

²⁾ Helv. 16, 216 (1933).

³⁾ A. 478, 135 (1930). Vgl. auch *Karstens*, Diss. Kiel 1930, S. 17.

⁴⁾ Daraus kann natürlich infolge der um 14° verschiedenen Smp. keine Schlussfolgerung gezogen werden.

⁵⁾ *King* und *Rosenheim*, J. Soc. Chem. Ind. 52, „Chem. and Ind.“ 287 (1933) sprechen zwar die Vermutung aus, dass dieser Kohlenwasserstoff unreines Chrysen sei, ebenso wie der von *Butenandt*, Nature, Aug. 1932, durch Zinkstaubdestillation des Follikelhormons beobachtete Kohlenwasserstoff vom Smp. 239—240°. Dazu sei bemerkt, dass sowohl *Butenandt* wie wir unsere beiden Kohlenwasserstoffe durch eine Mischprobe verglichen haben und dabei eine Depression von 1—2° beobachteten, woraus bei den geringen zur Verfügung gestandenen Substanzmengen keine bündige Schlussfolgerung gezogen werden kann. Es ist in Erwägung zu ziehen, dass wenigstens in unserem Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{14}$ (?) das ungesättigte Analogon des 1,2-Cyclopentano-phenanthrens (I) oder eines Methylderivats desselben vorliegt, wie wir schon früher bemerkten, Helv. 16, 223 (1933).

ihres Chrysenpräparates zu berücksichtigen. In der Dissertation *Karstens*¹⁾ sind folgende Analysenwerte dafür angegeben:

C 94,0, 93,40, 93,92, **94,18, 94,13** H 6,07, 6,05, 5,93, **5,78, 5,84%**

Diese Werte stimmen nun mit denen unseres Kohlenwasserstoffs vom Smp. 239—240° gut überein, weichen aber weit über die üblichen Fehlergrenzen hinaus von denen für Chrysen berechneten ab. In der Publikation von *Diels* und *Karstens* sind zwar nur die oben fettgedruckten Werte aufgenommen, die sich den Chrysenwerten am meisten nähern, aber immer noch beträchtlich (C — 0,6 und H + 0,5%) davon abweichen. Wichtig scheint uns dabei die Tatsache zu sein, dass sich diese Abweichungen gerade kompensieren, was auf einen wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoff hindeutet (Ber. für C₁₈H₁₄ C 93,87 und H 6,13%). *Diels* und *Karstens* geben weiter an, dass ihr Präparat (Smp. 249°) mit Chrysen keine Schmelzpunktsdepression zeigt und dass die Schmelzpunkte der daraus bereiteten Derivate, der Nitroverbindung und des Chinons, mit den in der Literatur für Nitrochrysen (Smp. 207°) und für Chrysenchinon (Smp. 231°) angegebenen übereinstimmen. Wir hatten daraus die Schlussfolgerung gezogen, dass das von *Diels* und *Karstens* als reines Chrysen bezeichnete Präparat ein Gemisch war und dass die Derivate vielleicht dennoch auf das darin enthaltene Chrysen, dessen Nachweis uns nicht gelungen war, zurückzuführen sei.

*Diels*²⁾ hält in einer soeben erschienenen Mitteilung (ohne neue Experimente) am Vorliegen von reinem Chrysen in seinem Präparate fest (als Beweis erwähnt er auch die Analysenwerte!) und glaubt den Unterschied im Verlaufe der beidseitigen Dehydrierungen darauf zurückführen zu können, dass a) er und *Karstens* Cholsäure dehydrierten, wir dagegen von Cholatriensäure ausgegangen seien und b) dass wir die doppelte Menge Selen genommen hätten. *Diels* erhebt also gegen uns den — wie wir zeigen wollen — sehr unberechtigten und zum Teil unsachgemässen Vorwurf, wir hätten ein anderes Ausgangsprodukt benützt und es mit einer ganz verschiedenen Menge Reagens behandelt. Zum angeblichen Unterschied a) wäre zu bemerken, dass Cholsäure bekanntlich bei der 340—360° betragenden Dehydrierungstemperatur nicht existenzfähig ist, sondern schon vorher unter Wasserabspaltung in Cholatriensäure übergeht. Es ist experimentell unmöglich, in einem Kolben von üblicher Grösse Cholsäure mit Selen direkt auf etwa 350° zu erhitzen, da infolge gleichzeitiger Wasser- und Selenwasserstoffabspaltung die ganze Masse davonschäumen würde. *Diels* und *Karstens* geben auch ausdrücklich an³⁾:

¹⁾ l. c. Seite 17.

²⁾ B. **66**, 487 (1933).

³⁾ l. c. Seite 135.

100 g der so gereinigten Säure werden in einem Bade zunächst einige Stunden auf 260° erhitzt. Erst wenn das Schäumen aufgehört hat, wird die Temperatur auf 340—360° gesteigert¹⁾.

Wir haben uns übrigens durch Vorschalten eines Chlorkalkturmes davon überzeugt, dass während der Wasserabspaltung der Cholsäure bei etwa 260° in Gegenwart von Selen kaum eine Selenwasserstoffbildung zu konstatieren ist, die Dehydrierung also in diesem Zeitpunkte höchstens spurenweise vor sich gehen könnte. Der Unterschied unserer Arbeitsweise bestand also nur darin, dass wir die Wasserabspaltung in Abwesenheit von Selen durchführten. Was nun den Punkt b) anbelangt, so wird in den *Annalen*²⁾ die angewandte Selenmenge überhaupt nicht angegeben, ebenso wenig ob die Zugabe des Selens vor oder nach der Entwässerung der Cholsäure stattfand, man konnte also denken, dass diese Umstände von den Autoren nicht als wesentlich betrachtet werden.

Um dennoch diese von *Diels* beanstandeten, nach unserer Meinung zum Teil nur fiktiven Unterschiede auszuschalten, haben wir die Dehydrierung von Cholsäure mit Selen ganz genau nach seinem Wunsche wiederholt und konnten dabei wieder kein Chrysen auffinden, trotzdem wir uns unter anderem auch des von *Diels* dringend empfohlenen³⁾ „Kunstgriffs der Umkrystallisation des verunreinigten Chrysens aus siedendem Thiophen“ bedienten. Man konnte leicht in geringer Menge ein unscharf bei etwa 250° schmelzendes Kohlenwasserstoffgemisch erhalten, das wohl wie Chrysen aussieht, aber mit diesem eine etwa 15° betragende Schmelzpunktsdepression gibt. Bei der Oxydation unseres Präparats mit Chromsäure erhielten wir kein Chrysen-chinon, sondern nur ein davon stark abweichendes Gemisch, und ebensowenig gelang es, die für Chrysen so charakteristische Additionsverbindung an 2,7-Dinitroanthrachinon⁴⁾ zu fassen.

Wir könnten uns den Unterschied unserer Beobachtungen nur dann erklären, wenn das Chrysen von *Diels* und *Karstens* lediglich als Nebenprodukt in kleiner Menge erhalten worden und uns daher entgangen wäre⁵⁾. Es wird aber von diesen Autoren Chrysen ausdrücklich als der Hauptbestandteil der krystallisierenden Dehydrierungsprodukte beschrieben. *Diels* hebt weiter hervor, dass ihm die Entstehung von Chrysen aus Cholsäure und Selen nicht so über-

¹⁾ Dass *Diels* nun diese grundlegende Eigenschaft der Cholsäure übersieht, ist umso merkwürdiger, als er in A. 478, 131 (1930) ausdrücklich angibt: „Die Verwendung von Cholatriensäure statt Cholsäure änderte an dieser Erfahrung nichts.“ Er hatte also auch die Dehydrierung von Cholatriensäure untersucht.

²⁾ In der Diss. *Karstens* wird allerdings die gleiche Gewichtsmenge Selen wie Cholsäure angegeben.

³⁾ B. 66, 488 (1933).

⁴⁾ *Schmidt*, J. pr. [2] 9, 251 (1874).

⁵⁾ Und letztere Möglichkeit können wir selbstverständlich nicht ausschließen!

raschend erscheine, da es doch auch aus Cholesterin und Palladium¹⁾ entstehe. Eine gewisse Merkwürdigkeit gewinnt dieser Zusammenhang aber, wenn man bedenkt, dass *Diels*²⁾ und Mitarbeiter aus Cholesterin und Selen sowie aus Ergosterin und Selen kein Chrysen, sondern andere aromatische Dehydrierungsprodukte beschrieben haben. Dies veranlasste uns schon vor einiger Zeit, die wichtigsten von *Diels* und seiner Schule auf diesem Gebiete beschriebenen Dehydrierungen nachzuarbeiten, wobei wir wieder auf einige Unstimmigkeiten gestossen sind.

Wir haben die von *Diels* und seinen Mitarbeitern sowie die von uns bei den einzelnen Dehydrierungen isolierten Kohlenwasserstoffe in einer Tabelle zusammengestellt. Zu den einzelnen Kolonnen 1—3 dieser Tabelle wäre zu bemerken, dass unter 1 und 2 Kohlenwasserstoffe angeführt sind, die man regelmässig in den Fraktionen findet, welche tiefer sieden als diejenigen, woraus die unter 3 angeführten Kohlenwasserstoffe isoliert werden. Die Grenze dieser beiden Fraktionen liegt ungefähr bei 210—220° (0,1 mm). Die Kohlenwasserstoffe 1 findet man in den leichter löslichen und die unter 2 genannten in den schwerer löslichen Anteilen der gleichen Fraktionen. Zur ersten Trennung durch Löslichkeit wandten wir in der Regel Petroläther, Cyclohexan oder Essigester an. Für die Reinigung und Trennung der einzelnen Kohlenwasserstoffe voneinander wurden verschiedene Lösungsmittel mit annähernd gleichem Erfolg benützt. Entgegen der Meinung von *Diels*, besonders bezüglich des Thiophens, konnten wir dabei höchstens eine gewisse Erleichterung oder Erschwerung der Arbeit beobachten, nie aber eine prinzipielle Abweichung der Resultate.

Zu den fünf in der Tabelle S. 816 angeführten Dehydrierungsoperationen werden wir hier einzelne Bemerkungen folgen lassen, verweisen aber wegen der genaueren Einzelheiten ausdrücklich auf den experimentellen Teil.

Cholesterin + Se. Von den *Diels*'schen Angaben sind wir darin abgewichen, dass wir die doppelte Menge Selen anwandten, da die von *Diels*, *Gädke* und *Körding* angegebene während der Operation meistens vollständig verbraucht wird. Unsere Resultate stimmen mit den seinigen überein, bis auf geringe Abweichungen in den Schmelzpunktsangaben, die wohl auf verschiedene Art der Bestimmungen zurückzuführen sind. Wenn man alle Analysen des Kohlenwasserstoffs vom Smp. ca. 125° von *Diels* und uns und besonders unsere Bemühungen, diesen Kohlenwasserstoff in verschiedener Weise weiter zu reinigen, berücksichtigt, so könnte die

¹⁾ *Diels* und *Gädke*, B. **58**, 1231 (1925); **60**, 140 (1927).

²⁾ *Diels*, *Gädke* und *Körding*, A. **459**, 1 (1927); *Diels* und *Kurstens*, A. **478**, 129 (1930).

Diels'sche Formel $C_{18}H_{16}$ als ziemlich sicherstehend erscheinen. Der relativ unscharfe Schmelzpunkt dieses Kohlenwasserstoffs wie auch unsere unten erwähnten synthetischen Versuche lassen Zweifel an der Richtigkeit der Formel aufkommen. Vom Kohlenwasserstoff vom Smp. 225° haben wir zur Charakterisierung noch die Doppelverbindung mit 2,7-Dinitro-anthrachinon bereitet, die bei 240° korr. schmilzt. Die Analysen des Kohlenwasserstoffs wie auch dieser Doppelverbindung stimmen sowohl für die Formel $C_{25}H_{24}$, wie auch $C_{26}H_{24}$ (über den Grund der Bevorzugung der ersteren vgl. unten), nicht dagegen für $C_{25}H_{22}$.

Tabelle.

Übersicht der Dehydrierungsprodukte.

Reaktion	Diels u. Mitarb.			Unsere Beobachtungen ¹⁾ (alle Smp. korr.)		
	1.	2.	3.	1.	2.	3.
Cholesterin + Se	$C_{18}H_{16}$ 128°	—	$C_{25}H_{24}$ 220°	$C_{18}H_{16}$ 124°	nicht genau untersucht	$C_{25}H_{24}$ 225°
Cholesterin + Pd	Gemisch oberhalb 100°	Chrysen 248°	KW ²⁾ 324°	Gemisch oberhalb 100°	Gemisch ca. 250°	$C_{25}H_{24}$ 220°
Ergosterin + Se	$C_{18}H_{16}$ 125°	—	$C_{25}H_{24}$ 219°	$C_{18}H_{16}$ 126°	Gemisch ca. 250°	$C_{26}H_{26}$ 214°
Cholsäure + Se	—	Chrysen 250°	—	$C_{18}H_{16}$ 124°	$C_{18}H_{14}$ 239° u. Gemisch ca. 250°	$C_{21}H_{16}$ u. $C_{21}H_{14}$ 275° 329°
Cholatrien- säure + Pd	nicht untersucht			KW ³⁾ 125°	Gemisch ca. 250°	nicht untersucht

Cholesterin + Pd. Die tiefer siedenden, leicht löslichen kristallisierten Kohlenwasserstoffe haben wir ebenso wenig wie *Diels* und Mitarbeiter trennen können. Mit grösseren Substanzmengen wird dies vielleicht möglich sein, jedenfalls aber wesentlich schwieriger als in den anderen Fällen, wo das „reine“ $C_{18}H_{16}$ (?) isoliert wurde. Chrysen konnten wir dagegen keinesfalls isolieren. Die Fraktionen, in denen die Anwesenheit dieses Kohlenwasserstoffs hätte vermutet werden können, erwiesen sich immer als Gemische. Wir heben hier ausdrücklich hervor, dass unsere im experimentellen

¹⁾ Alle von uns angegebenen Formeln sollen zunächst (vgl. dagegen unten über die weitere Entscheidung in einzelnen Fällen) nur die durch die Analyse gefundene Zusammensetzung angeben. Insbesondere bleibt es ungewiss, ob die beiden Kohlenwasserstoffe mit C_{18} nicht um ein Kohlenstoffatom ärmer sind.

²⁾ Es werden von diesem Kohlenwasserstoff nur Analysenwerte angegeben, ohne Vorschlag einer Bruttoformel.

³⁾ Nicht analysiert.

Teil in dieser Beziehung gemachten Angaben nur einen Teil unserer Bemühungen zur Isolierung des Chrysens darstellen (dies gilt ebenso auch für die noch zu besprechenden Dehydrierungsoperationen). Wir haben sowohl hier wie bei den folgenden Dehydrierungen jeweils Fraktionen vom ungefähren Smp. 250° erhalten, die ausnahmslos mit Chrysen gemischt Schmelzpunktsdepressionen gaben und sich beim weiteren Umkrystallisieren als Gemische erwiesen, deren Schmelzpunkt noch weiter gesteigert werden konnte. Ausgeführte Analysen, die auch nicht alle im experimentellen Teil angegeben sind, lagen innerhalb der von *Diels* und Mitarbeitern angeführten Zahlen, die im C-Wert mindestens 0,5% zu niedrig und im H-Wert 0,5% zu hoch sind. Die aus unseren Präparaten hergestellten Doppelverbindungen mit 2,7-Dinitro-anthrachinon schmolzen etwa $25-40^{\circ}$ tiefer als die des Chrysens. Wir müssen auch in diesem Falle wieder feststellen, dass Chrysen bei uns höchstens in experimentell nur schwer nachweisbaren Spuren vorliegen könnte.

Ein Grund dieses Unterschiedes mag vielleicht in der von *Diels* und uns eingehaltenen verschiedenen Temperatur bei der Dehydrierung sein. *Diels* und *Gädke* geben die Temperatur nirgends an, sondern beschrieben lediglich, zunächst am Rückfluss gekocht und dann nach und nach alle flüchtigen Anteile mit freier Flamme überdestilliert zu haben. Wir haben dagegen nur am Rückfluss erhitzt und dabei nie eine Innentemperatur von etwa 330° ($\pm 5-10^{\circ}$) im Dehydrierungsgemisch überschritten. Während *Diels* und Mitarbeiter bei ihren Dehydrierungen die abgespaltenen Gase vernachlässigten, haben wir diese bei allen unseren Operationen gemessen und konnten so den Gang der Reaktion genau verfolgen. Aus Cholesterin wurden so bei $320-330^{\circ}$ 5,9 Mol Gas abgespalten, wovon 1,2 Mol Methan und 4,7 Mol Wasserstoff waren. Da verschiedene Dehydrierungsreaktionen nebeneinander vor sich gehen und die Ausbeuten an isolierbaren Produkten äusserst gering sind, kann aus der Gasanalyse allerdings kaum ein weitgehender Schluss gezogen werden.

Dass unsere Dehydrierungsbedingungen andere waren als bei *Diels*, folgt auch aus dem von uns als Hauptanteil der krystallisierten und gut charakterisierten Dehydrierungsprodukte isolierten $C_{25}H_{24}$, wogegen *Diels* und *Gädke* einen nicht genauer untersuchten Kohlenwasserstoff vom Smp. 324° (Gef. C 93,8 und H 5,4%) beobachteten. Unser $C_{25}H_{24}$ (wegen der Formel gelten die Bemerkungen von oben) schmilzt 5° tiefer als das von der Dehydrierung des Cholesterins mit Selen herrührende, ebenso schmolz die Additionsverbindung mit 2,7-Dinitro-anthrachinon 3° tiefer. Die Präparate geben aber keine Schmelzpunktsdepressionen. Ein Unterschied liegt nur in der Fluoreszenzfarbe im ultravioletten Licht. Der mit Selen bereitete Kohlenwasserstoff leuchtet fahlgrün und der von der Palladiumdehydrierung leuchtend violett. Ob dieser Unterschied nur von

einer analytisch nicht nachweisbaren Verunreinigung herrührt oder aber auf einer Verschiedenheit in der Konstitution beruht, kann erst eine eingehendere Untersuchung zeigen.

Ergosterin + Se. Auch bei dieser Operation erhielten wir aus den tiefer siedenden Fraktionen des Dehydrierungsgemisches ausser dem auch von *Diels* und *Karstens* beobachteten $C_{18}H_{16}$ (?) das von diesen Autoren nicht beschriebene „chrysenähnliche“ Gemisch vom Smp. ca. 250° , das die schon oben erwähnten Eigenschaften aufwies. Abweichend von *Diels* und *Karstens* sind ferner unsere Resultate bei der genaueren Untersuchung des Kohlenwasserstoffs aus der höhersiedenden Fraktion. Während *Diels* und *Karstens* den gleichen Schmelzpunkt und Analysenwerte beobachteten wie beim Kohlenwasserstoff aus Cholesterin und Selen¹⁾, schmolz unser Präparat aus Ergosterin um 11° tiefer. Es sei besonders betont, dass unsere Analysenpräparate beider Kohlenwasserstoffe noch mindestens 5mal aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisiert wurden, nachdem konstanter Schmelzpunkt erreicht war. Übrigens sind diese Kohlenwasserstoffe die am leichtesten in reiner Form zu erhaltenden Dehydrierungsprodukte der ganzen in obiger Tabelle angegebenen Reihe. Verschieden ist auch die Fluoreszenzfarbe im ultravioletten Licht: fahlgrün beim Kohlenwasserstoff aus Cholesterin und Selen, dagegen leuchtend violett bei dem aus Ergosterin (letztere Fluoreszenzfarbe stimmt dagegen überein mit der des Kohlenwasserstoffs aus Cholesterin und Palladium). Ferner war auch die Doppelverbindung mit 2,7-Dinitro-anthrachinon verschieden: die aus Ergosterin schmilzt 14° höher (254° korr.). Die Analysenwerte der Dinitro-anthrachinon-Verbindungen können für die Ermittlung der Bruttoformel nicht herangezogen werden, da sie bei öfterem Umkrystallisieren teilweise wieder zerfallen und etwas abweichende Analysenwerte geben, ohne dabei den Schmelzpunkt zu ändern. Die Analysenwerte der beiden Kohlenwasserstoffe waren auch deutlich verschieden. Es seien hier die Analysenwerte dieser zwei mit Selen und des aus Cholesterin mit Palladium erhaltenen Kohlenwasserstoffs zusammengestellt. Die Mittelwerte der jeweils 4—5 Analysen, die von je zwei verschiedenen Präparaten gemacht wurden, sind in Klammern fettgedruckt beigelegt:

Cholesterin + Pd	C	92,59; 92,53; 92,91; 92,73; (92,68)	
	H	7,43; 7,24; 7,25; 7,27; (7,30)	
Cholesterin + Se	C	92,55; 92,49; 92,82; 92,66; 92,68; (92,64)	
	H	7,48; 7,39; 7,29; 7,37; 7,30; (7,36)	
Ergosterin + Se	C	92,13; 92,14; 92,12; 92,29; (92,17)	
	H	7,60; 7,94; 7,91; 7,90; (7,84)	
	$C_{26}H_{26}$ Ber. C	92,26	H 7,74
	$C_{26}H_{24}$ „ „	92,80	„ 7,20
	$C_{25}H_{24}$ „ „	92,54	„ 7,46

¹⁾ Diese Autoren geben auch noch an, aus beiden Kohlenwasserstoffen die bei 263° schmelzende Dinitroverbindung erhalten zu haben.

Die Werte erlauben in keinem Falle eine sichere Entscheidung zwischen der Formel mit 26 und der mit 25 C-Atomen. Obwohl der Kohlenwasserstoff aus Ergosterin mit denen aus Cholesterin keine Schmelzpunktsdepression zeigt (ebenso wenig wie Additionsprodukte an Dinitro-anthrachinon), was bei der Verschiedenheit der Schmelzpunkte kein Anlass zu einer weitergehenden Folgerung sein kann, müssen wir ihn ausser auf Grund der im Durchschnitt um 0,5% tieferen C-Werte und der um 0,5% höheren H-Werte auch noch wegen der verschiedenen Krystallformen¹⁾ für verschieden erklären.

Cholsäure (Cholatriensäure) + Se. Zu unseren oben und bei früherer Gelegenheit²⁾ gemachten Angaben wäre noch nachzutragen, dass zur Charakterisierung des $C_{18}H_{16}$ (?) auch noch die Doppelverbindung mit Trinitrotoluol (neben dem schon benützten Pikrat und der Verbindung mit Trinitrobenzol) herangezogen wurde, die sich durch einen scharfen und konstant bleibenden Schmelzpunkt auszeichnet. Weniger geeignet für diese Zwecke ist dagegen die Verbindung mit 2,7-Dinitroanthrachinon. Der früher²⁾ von uns beschriebene Kohlenwasserstoff vom Smp. 314—324° konnte jetzt noch besser gereinigt und in Form von bei 345—347° korr. schmelzenden schmalen Blättchen erhalten werden. Die Analysenwerte blieben dagegen praktisch unverändert, am besten auf $C_{21}H_{14}$ stimmend. Dieser Kohlenwasserstoff gibt mit Picen ($C_{22}H_{14}$) vom Smp. 362° korr. keine Schmelzpunktsdepression. Erst eine eingehendere Untersuchung wird über die Frage der Identität oder Verschiedenheit beider Auskunft geben können.

Cholatriensäure + Pd. Die beim Erhitzen bis auf eine Temperatur von 340° (im Reaktionsgemische) abgespaltenen 5 Mol Gas bestanden aus 1 Mol CH_4 , 0,6 Mol $CO + CO_2$ sowie 3 Mol H_2 und einem Rest, der hauptsächlich aus Butan und Buten zusammengesetzt war. Nachdem wir uns davon überzeugt hatten, dass bei dieser Dehydrierung die reinen Produkte eher schwerer zu isolieren sind als bei der Selendehydrierung, verzichteten wir vorläufig auf eine eingehendere Untersuchung aller Fraktionen. Die Anwesenheit des $C_{18}H_{16}$ (?) konnte durch Schmelzpunkt und Mischprobe des Kohlenwasserstoffs selbst sowie der Additionsverbindung mit Trinitrobenzol bewiesen werden. Ferner wurde auch hier das „chrysen-ähnliche“ Gemisch beobachtet.

Zusammenfassend wäre also zu betonen, dass es uns *nicht gelungen ist, bei irgendeiner Dehydrierung Chrysen zu fassen*. Wir haben oben einige der möglichen Gründe der Abweichung unserer und der Diels'schen Resultate diskutiert, müssen aber zugeben,

¹⁾ Vgl. darüber die genauen Angaben am Ende des experimentellen Teils.

²⁾ Helv. 16, 222 (1933).

dass uns der wirkliche Grund unbekannt ist. Wenn bei den *Diels*-schen Palladiumdehydrierungen unter anderem die wohl höhere Temperatur¹⁾ massgebend gewesen sein mag, so fällt bei der Selendehydrierung nach den vorliegenden experimentellen Angaben diese Möglichkeit weg. Wegen der prinzipiellen Wichtigkeit der Frage nach der Ringerweiterung des Fünf- zum Sechsring, die mit der Chrysenbildung aus Cholesterin und Cholsäure verbunden wäre, ist es wünschenswert, dass zur weiteren Klärung diese Dehydrierungsreaktionen auch von dritter Seite Bearbeitung fänden. Auch das Studium der Dehydrierung gewisser synthetischer Verbindungen ähnlichen Baus, wie die Ringe C und D des Cholesterins, dürfte dazu beitragen. Vorläufig scheint festzustehen, dass es Bedingungen gibt, wo die Dehydrierung von Cholesterin und Cholsäure nicht oder nur zu ganz geringen Mengen Chrysen führt. Daher können wir nur die von *Diels* und uns einwandfrei und übereinstimmend nachgewiesenen Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{16}$ (?) und $C_{25}H_{24}$ sowie die von uns in Abweichung bzw. Ergänzung der *Diels*'schen Beobachtungen isolierten $C_{18}H_{14}$ (?), $C_{21}H_{18}$, $C_{21}H_{14}$ und $C_{26}H_{26}$ als für die Konstitutionsaufklärung der Ausgangskörper wichtig betrachten, um so mehr als nur diese Kohlenwasserstoffe mit den Ergebnissen des Abbaus von Cholesterin, Ergosterin und den Gallensäuren in Einklang stehen.

Die Aufklärung der Konstitution der eben genannten Dehydrierungsprodukte wäre ein wichtiger Beitrag sowohl zur Kenntnis des Baus der Ringe C und D des Cholesterins und der Gallensäuren wie auch der „Zuverlässigkeit“ der Selendehydrierung. Wir wollen in dieser Beziehung zuerst das einfachste Dehydrierungsprodukt $C_{18}H_{16}$ (?) betrachten. *Rosenheim* und *King*²⁾ sowie *Windaus*³⁾, die diese Formel als sichergestellt betrachten, bezeichneten den Kohlenwasserstoff als γ -Methyl-1,2-cyclopentano-phenanthren (II) unter der Annahme einer Wanderung der Methylgruppe aus der vermutlichen Stellung 13 der Ausgangsstoffe nach 17, gleichzeitig mit der Abspaltung der langen Seitenkette vom letzteren Kohlenstoffatom. Wir⁴⁾ hatten kürzlich darauf hingewiesen, dass nach dem damaligen Stand unserer Kenntnisse über den Abbau der Gallensäuren ausserdem auch die α -Stellung für die Methylgruppe beim $C_{18}H_{16}$ in Frage gekommen wäre, sofern die Formel nicht $C_{17}H_{14}$ ist. Inzwischen haben wir das α -Methyl-1,2-cyclopentano-phenan-

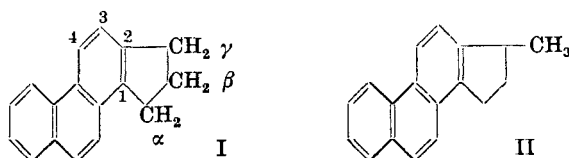
¹⁾ In diesem Zusammenhange wäre an die Bildung des Chrysens nach *Raudnitz, Petru* und *Haurowitz*, Z. physiolog. Ch. **209**, 106 (1932), bei der Zinkstaubdestillation von Cholesterin zu denken, wo die Temperatur leider nicht angegeben ist, aber bei dunkler Rotglut (also wohl 500° und höher) gearbeitet wurde.

²⁾ J. Soc. Chem. Ind. **52**, „Chem. and Ind.“ 299 (1933).

³⁾ Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Mathem. phys. Kl. **1933**, 95.

⁴⁾ Helv. **16**, 223 (1933).

thren synthetisch hergestellt¹⁾ und es als verschieden von $C_{18}H_{16}$ (?) befunden. Nach diesen synthetischen Arbeiten bleibt die Möglichkeit immer noch bestehen, dass die Formel $C_{17}H_{14}$ vielleicht die richtige ist. Jedenfalls stehen beide Formeln mit der Fünfgliedrigkeit des Ringes D sowie mit der Lage der zweiten Methylgruppe des Cholesterins am Kohlenstoff 13 im Einklang. Wenn die Formel $C_{18}H_{16}$ die richtige wäre, so müsste neben der γ - auch die 3-Stellung für die Methylgruppe im 1,2-Cyclopentano-phenanthren berücksichtigt werden, da bei einer Wanderung derselben aus der Stellung 13 des Cholesterins (entsprechend der Stellung 2 bei I) beide benachbarte Ringatome (12 und 17 beim Cholesterin entsprechend γ - oder 3 bei I) als neuer Platz der Methylgruppe in Frage kommen. Hier kann erst weitere experimentelle Arbeit Sicherheit schaffen.



Wieland und Dane²⁾ haben unterdessen den ersten auf Abbauresultaten sich stützenden, ziemlich plausiblen Hinweis auf die Stellung 13 der Methylgruppe im Gallensäurerüst und somit auch auf die Fünfgliedrigkeit³⁾ des Ringes D vorgebracht, und es wären somit die beiden Forschungsrichtungen zum vorläufig gleichen Ergebnis gekommen, das aber in beiden Fällen nicht endgültig bewiesen ist. Es muss dies ausdrücklich hervorgehoben werden, da gerade auf diesem Gebiet in letzter Zeit verschiedene Einzelheiten der Konstitutionsformeln, denen ein sehr verschiedener Sicherheitsgrad zukommt, als gleichwertig bezeichnet und betrachtet werden. Die Unsicherheit der letzten Ausführungen von Wieland und Dane liegt darin begründet, dass sie sich ausschliesslich auf die Ringbildungs- und Umlagerungsleichtigkeit und Vergleiche mit einfacheren ziemlich verschiedenen Analoga stützen, es ist damit aber immerhin ein wesentlicher Fortschritt erzielt gegenüber dem früheren Hinweis für die Anwesenheit der Methylgruppe in 13, der sich auf die Verseifungsleichtigkeit eines Esters gründete⁴⁾. Ferner liegt in der Überführung von Ätiobiliansäure in 1,2-Dimethyl-phenantren durch Butenandt, Weidlich und Thompson⁵⁾ ein weiterer Hinweis auf die Stellung der Methylgruppe in 13 vor. Dieser Hinweis besteht aber nur dann zu Recht, wenn durch eine andere Tatsache die Fünfgliedrigkeit des

¹⁾ Helv. 16, 833 (1933).

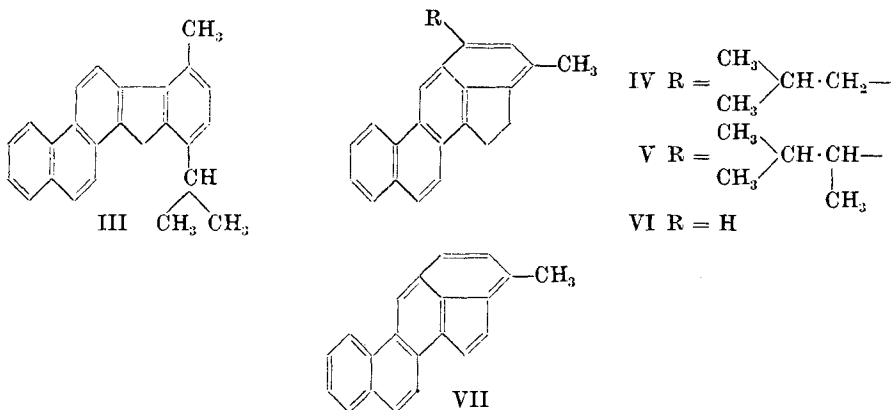
²⁾ Z. physiol. Ch. 216, 91 (1933).

³⁾ Es liegt ein Missverständnis vor, wenn Wieland und Dane, l. c. 94, schreiben: „Gegen unsere Auffassung, dass Ring D ein Fünfring sei, eine Auffassung, die von fast allen auf dem Gebiete tätigen Autoren geteilt wird, erhebt neuerdings Ruzicka Bedenken.“ Nachdem sich herausgestellt hat, dass in den Dehydrierungsprodukten mit 18 C-Atomen aus dem Cholesterin keine hydrierten Chrysenabkömmlinge vorliegen (Helv. 16, 222 (1933)), haben wir keine Bedenken gegen die Fünfgliedrigkeit des Ringes D geäußert, sondern nur gegen die frühere Wieland'sche Beweisführung für diese Fünfgliedrigkeit. Dass wir in dieser Beurteilung keineswegs allein stehen, ergibt sich aus einer gleichzeitig und unabhängig von uns erfolgten Bemerkung von Windaus, l. c. S. 94, lautend: „Diese (gemeint ist die Wieland'sche der thermischen Zersetzung der Ätiobiliansäure) Beweisführung scheint aber nicht völlig überzeugend...“

⁴⁾ Vgl. über die Unzulänglichkeit dieser Beweisführung Helv. 16, 219 (1933).

⁵⁾ B. 66, 601 (1933).

Ringes D als bewiesen angenommen wird, da sonst die beiden (nicht nur die eine) Methylgruppen des 1,2-Dimethyl-phenanthrens von Ringatomen eines Sechsrings in D herühren könnten.



Für die aus Cholesterin oder Ergosterin und Selen nach *Diels* entstehenden Kohlenwasserstoffe ist von *Rosenheim* und *King* (l. c.) sowie *Windaus* (l. c.) die Formel III ($\text{C}_{25}\text{H}_{32}$) in Erwägung gezogen worden unter Voraussetzung der von *Diels* und *Karstens* behaupteten Identität der beiden Kohlenwasserstoffe. Da wir aber nachgewiesen haben, dass die Kohlenwasserstoffe aus den beiden Sterinen verschieden sind, so kommt die Schliessung des fünften Ringes zwischen der Seitenkette und dem Kohlenstoff 12¹⁾ in erster Linie in Betracht, da bei einem derartigen Reaktionsmechanismus das 28ste C-Atom des Ergosterins erhalten bleibt und somit den Unterschied in den Analysenwerten des Kohlenwasserstoffs aus Cholesterin (IV) ($\text{C}_{25}\text{H}_{24}$) und des aus Ergosterin (V) ($\text{C}_{26}\text{H}_{26}$) gut erklärt.

Die gleichen Anschauungen gelten auch für die vermutliche Konstitution der Dehydrierungsprodukte vom Smp. 275° und 345°, die wir aus Cholsäure und Selen erhielten. Dem ersteren könnte in Übereinstimmung mit den Analysenwerten Formel VI ($\text{C}_{21}\text{H}_{16}$) und dem letzteren Formel VII ($\text{C}_{21}\text{H}_{14}$) zukommen.

Experimenteller Teil²⁾.

Dehydrierung von Cholesterin mit Palladium.

(Goldberg).

Ausführung der Dehydrierung.

Versuch A. 60 g krystallwasserhaltiges Cholesterin wurden mit 20 g 10-proz. Palladium-Kohle³⁾ in einer Apparatur (Glaskolben mit

¹⁾ Einen solchen Ringschluss diskutierten schon *Rosenheim* und *King*, J. Soc. Chem. Ind. 51, „Chem. and Ind.“ 954 (1932).

²⁾ Alle hier angegebenen Schmelzpunkte sind korrigiert.

³⁾ Hergestellt genau nach der Vorschrift von *Diels* und *Gädke*, B. 58, 1232 (1925).

Steigrohr von etwa 50 cm), die die entwickelte Gasmenge aufzufangen und zu messen erlaubte, etwa 50 Stunden im Metallbade auf 325—340° erhitzt (Temperatur im Bade gemessen, woraus sich nach unseren Beobachtungen eine Temperatur im Dehydrierungsgemisch von etwa 300—310° ergibt). Es wurden in dieser Zeit 5,2 Mol Gas abgespalten (= 20 Liter). Nach bestimmten Zeiten wurden folgende Gasvolumina abgelesen:

Zeit (Stunden) . . .	1½	4	7	24	50
Volumina (L) . . .	6	11,5	13,3	16,5	20,0

Die Dehydrierung wurde so geleitet, dass man das im Anfange abgespaltene Wasser durch Erhitzen des Steigrohres in eine Vorlage abdestillierte. Später wurde von Zeit zu Zeit die ganz geringe Menge bei der Badtemperatur siedender Anteile ebenfalls in die Vorlage abdestilliert. Der Kolbeninhalt wurde nach Beendigung der Dehydrierung mit Benzol erschöpfend extrahiert. Bei der Destillation des Extraktes erhielt man folgende Fraktionen:

1) bis 180° (12 mm), 0,1 g; 2) 180—215° (0,5 mm) (hauptsächlich oberhalb 200°), 9,6 g; 3) 215—240° (0,5 mm) 6,0 g; 4) oberhalb 240° (0,5 mm), 4,7 g. Die Fraktionen 2—4 sind teilweise krystallisiert.

Versuch B. Es wurden 50 g Cholesterin mit 15 g 10-proz. Palladiumkohle 28 Stunden auf 355—360° Badtemperatur erhitzt (also etwa 320—330° im Substanzgemisch), wobei man sonst die gleiche Arbeitsweise wie im Versuch A einhielt. Es wurden etwa 18,5 Liter = 5,9 Mol Gas abgespalten. Die nach bestimmten Zeiten abgelesenen Volumina waren:

Zeit (Stunden) . . .	1½	4	7	24	28
Volumina (L) . . .	7,6	11,5	13,6	17,6	18,3

Eine Gasanalyse ergab 20% CH₄ und 80% H₂ entspr. 1,2 bzw. 4,7 Mol.

Das Material von zwei Dehydrierungen (also aus 100 g Cholesterin) wurde zusammen bei 0,3 mm Druck destilliert:

1) bis 190°, 3,1 g, flüssig; 2) 190—210°, 13,1 g; 3) 210—230°, 10,0 g; 4) oberhalb 230°, 9,3 g (Fraktionen 2—4 teilweise fest).

Verarbeitung der Fraktion 2 (Kohlenwasserstoff vom Smp. ca. 250° korr.)

Aus der Petrolätherlösung dieser Fraktionen scheiden sich bei —10° Krystalle ab (aus Versuch B 0,7 g). Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle erhielt man farblose, bei ungefähr 215° korr. unscharf schmelzende Krystalle. Wiederholtes Umlösen aus absolutem Alkohol sowie aus einem Gemisch desselben mit Essigester lieferte schliesslich bei 250—255° korr. (Versuch A) bzw. 246—248° (B) etwas unscharf unter Bräunung schmelzende farblose Blättchen, die mit Chrysen (Smp. 253—254° korr.) eine Schmelzpunktsdepression von min-

destens 10—15° geben. Im Fluoreszenzmikroskop leuchten diese Präparate hellblau.

- A. 1,402 mg Subst. gaben 4,85 mg CO₂ und 0,74 mg H₂O
 B. 3,264 mg Subst. gaben 11,16 mg CO₂ und 1,89 mg H₂O
 2,254 mg Subst. gaben 7,715 mg CO₂ und 1,31 mg H₂O

C₁₈H₁₂ Ber. C 94,73 H 5,27%

C₁₈H₁₄ „ „ 93,87 „ 6,13%

Gef. (A) C 94,34; (B) 93,25; 93,35 (A) H 5,91; (B) 6,48; 6,50%

Sowohl vom Versuch A wie B wurden die bei etwa 240° schmelzenden Anteile aus der Mutterlauge der eben erwähnten Präparate mit 1 Mol 2,7-Dinitro-anthrachinon in kochender Xylollösung zusammengebracht. Die beim Erkalten ausfallende rostrote Additionsverbindung krystallisierte man aus Toluol mehrmals um. Die vom Versuch A konnte so bis zum konstanten Schmelzpunkt von 281—283° korr. gebracht werden. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 70° getrocknet.

3,361 mg Subst. gaben 8,97 mg CO₂ und 1,20 mg H₂O

C₃₂H₁₈N₂O₆ (aus C₁₈H₁₂) Ber. C 72,99 H 3,42%

C₃₂H₁₆N₂O₆ („ C₁₈H₁₄) „ „ 72,71 „ 3,82%

Gef. „ 72,78 „ 3,99%

Beim Mischen mit der wesentlich schwerer löslichen zinnoberroten Dinitro-anthrachinonverbindung des Chrysens (Smp. 306—307°) wird ein unter etwa 280° liegender unscharfer Mischschmelzpunkt beobachtet.

Der Schmelzpunkt der Additionsverbindung aus Versuch B konnte nur bis etwa 260—265° korr. gebracht werden.

Die in Petroläther und Alkohol leicht löslichen Anteile der Fraktion 2, die in den Mutterlauge von der Abscheidung und Reinigung der oben beschriebenen Krystalle blieben, lieferten auch keine einheitlichen Produkte. Man konnte daraus ein Pikrat herstellen, das nach dem Regenerieren ein z. T. krystallisierendes Kohlenwasserstoffgemisch lieferte, das unscharf um 100° und etwas höher schmolz. Auch beim nochmaligen Dehydrieren desselben mit Palladiumkohle bei etwa 330° änderten sich die Eigenschaften nicht wesentlich. Reinigungsversuche durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure in Benzol führten auch nicht zu charakterisierbaren Produkten.

Verarbeitung der Fraktion 4 (Kohlenwasserstoff vom Smp. 220—221° korr.).

Man löste das Gemisch in heissem Essigester. Nach dem Erkalten und Stehenlassen bei —10° schieden sich Krystalle ab, die von beiden Versuchsreihen getrennt verarbeitet wurden. Der Schmelzpunkt der Rohprodukte lag bei etwa 200° (0,65 g aus Versuch A und 1,2 g aus Versuch B). Nach 4—5-maligem Umkrystallisieren, abwechselnd aus Toluol oder Butylacetat, wird der konstant bleibende Schmelzpunkt von 220—221° korr. (Sintern bei 219°) erreicht. Die farblosen glänzenden Blättchen fluoreszieren genau gleich wie auch das Rohprodukt und die Zwischenfraktionen im ultravioletten Licht leuchtend rotviolett. Mit dem bei 225—226°

korr. schmelzenden Kohlenwasserstoff aus Cholesterin und Selen tritt keine Schmelzpunktsdepression ein. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 130° getrocknet.

A.	2,937 mg Subst.	gaben	9,97 mg CO ₂	und	1,95 mg H ₂ O
	3,030 mg Subst.	gaben	10,28 mg CO ₂	und	1,96 mg H ₂ O
B.	3,088 mg Subst.	gaben	10,52 mg CO ₂	und	2,00 mg H ₂ O
	3,078 mg Subst.	gaben	10,465 mg CO ₂	und	2,00 mg H ₂ O
C ₂₆ H ₂₄	Ber.	C	92,80	H	7,20%
C ₂₅ H ₂₄	„	„	92,54	„	7,46%
	Gef. (A)	„	92,59; 92,53	(A)	„ 7,43; 7,24%
	(B)	„	92,91; 92,73	(B)	„ 7,25; 7,27%

Das Präparat A war vielleicht schwach sauerstoffhaltig.

Da der Kohlenwasserstoff B zuerst etwa 1% Sauerstoff enthielt, wurde er 1 Stunde mit 1-proz. absolutem alkoholischen Kali gekocht, und dann die auch in der Wärme unlöslichen Krystalle abfiltriert und wie vorher umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt blieb genau gleich und das Präparat war nun sauerstofffrei. Das Präparat A war schon ohne diese Reinigung ziemlich frei von Sauerstoff.

Aus den Kohlenwasserstoffen A und B wurde in siedender Xylollösung die Additionsverbindung mit 2,7-Dinitro-anthrachinon hergestellt. Die beim Erkalten ausfallende ziegelrote Verbindung schmolz in beiden Fällen bei 236—237° korr. und nach dem Umkrystallisieren aus Xylol höchstens 1° höher.

A.	3,208 mg Subst.	gaben	8,92 mg CO ₂	und	1,41 mg H ₂ O
	3,187 mg Subst.	gaben	8,865 mg CO ₂	und	1,39 mg H ₂ O
B.	3,185 mg Subst.	gaben	8,78 mg CO ₂	und	1,42 mg H ₂ O
	3,128 mg Subst.	gaben	8,64 mg CO ₂	und	1,37 mg H ₂ O
C ₄₀ H ₃₀ O ₆ N ₂	(aus C ₂₆ H ₂₄)	Ber.	C 75,68	H	4,77%
C ₃₉ H ₃₀ O ₆ N ₂	(aus C ₂₅ H ₂₄)	„	„ 75,21	„	4,86%
	Gef. (A)	„	75,83; 75,87	(A)	„ 4,92; 4,88%
	(B)	„	75,19; 75,33	(B)	„ 4,99; 4,90%

Der Mischschmelzpunkt mit der bei 240—241° korr. schmelzenden Dinitro-anthrachinonverbindung des aus Cholesterin und Selen erhaltenen Kohlenwasserstoffs vom Smp. 225—226° korr. zeigt keine Depression.

Aus der Fraktion 3 der Dehydrierungsprodukte konnte in kleinen Mengen der gleiche bei 220—221° schmelzende Kohlenwasserstoff isoliert werden, der mit den oben beschriebenen Präparaten aus der Fraktion 4 nach der Mischprobe identisch war.

Dehydrierung von Cholesterin mit Selen.

(Thomann.)

Ausführung der Dehydrierung.

50 g trockenes Cholesterin wurden mit 100 g Selen in einem geräumigen Rundkolben¹⁾ zunächst 2—3 Stunden auf 280° und dann während etwa 40 Stunden auf 330—360° Badtemperatur erhitzt, wonach die Selenwasserstoffentwicklung stark nachgelassen

¹⁾ Vgl. wegen der Apparatur Helv. 16, 224 (1933).

hatte. Das ganze Dehydrierungsgemisch wurde gepulvert und einige Tage mit Äther erschöpfend extrahiert. Das ausgezogene Öl wurde durch Destillation bei 0,1 mm Druck in folgende Anteile zerlegt:

1) 100—150°, 2) 150—185°, 3) 185—210°, 4) 210—240°, 5) 240—290°

Die Fraktionen 2, 3 und 5 krystallisieren teilweise.

Untersuchung der Fraktionen 2 und 3 (Kohlenwasserstoff vom Smp. 124—125°).

Diese beiden Fraktionen wurden nochmals sorgfältig destilliert und in einige Anteile zerlegt, wovon besonders der bei 160—170° (0,1 mm) siedende gut krystallisierte. Durch Verreiben mit Pentan bei tiefer Temperatur konnten die Krystalle von einem Öl befreit werden, das sich beim Stehen an der Luft ziemlich rasch bräunt. Durch einfaches Umkrystallisieren konnte kein einheitliches Produkt erhalten werden. Dies gelang erst bei Anwendung des Dreieckverfahrens, wobei schliesslich farblose, schwach bläulich fluoreszierende Blättchen gewonnen wurden, die bei 124—125° korr. schmolzen und mit dem aus Cholsäure bereiteten Kohlenwasserstoff des gleichen Schmelzpunktes keine Schmelzpunktsdepression zeigten. Zum Vergleich wurde ferner auch das Trinitrobenzolat hergestellt. Mehrmaliges Umkrystallisieren desselben aus Alkohol lieferte orangerote Nadeln vom Smp. 151° korr. Die Mischprobe mit dem Produkt aus Cholsäure (Smp. 147—148°), das allerdings einen tieferen C-Wert zeigte, gab keine Depression. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 20° getrocknet.

3,752 mg Subst. gaben 8,941 mg CO₂ und 1,48 mg H₂O

3,041 mg Subst. gaben 7,235 mg CO₂ und 1,205 mg H₂O

3,357 mg Subst. gaben 0,288 cm³ N₂ (22°, 727 mm)

C₂₄H₁₉O₆N₃ (aus C₁₈H₁₈) Ber. C 64,69 H 4,30 N 9,43%

C₂₃H₁₇O₆N₃ (aus C₁₇H₁₄) „ „ 64,00 „ 3,97 „ 9,74%

Gef. „ 64,91; 64,88 „ 4,41; 4,34 „ 9,49%

Durch Spalten mit Lauge liess sich der Kohlenwasserstoff aus dem Trinitrobenzolat nicht gut regenerieren. Man erhielt dabei nur rote Harze.

Aus den anderen Anteilen der Fraktionen 2 und 3 konnten nur geringe Mengen des bei etwa 125° schmelzenden Kohlenwasserstoffs erhalten werden. Die höchstsiedenden Anteile gaben hauptsächlich zwischen etwa 135 und 180° schmelzende Gemische.

Untersuchung der Fraktionen 4 und 5 (Kohlenwasserstoff vom Smp. 225—226°).

Durch Verreiben dieser Fraktionen mit Hexan oder Pentan und Stehenlassen bei -15° erhielt man ein gelbes Krystallpulver, das nach dem Abfiltrieren zuerst aus Pyridin und dann aus Dioxan umkrystallisiert wurde. Man erhielt so einen in ganz schwach gelb-

lichen Blättchen krystallisierenden Kohlenwasserstoff vom Smp. 224—225° korr. Noch zweimaliges Umlösen aus Butylacetat (einmal unter Zusatz von etwas Kohle) lieferte schliesslich ein farbloses bei 225—226° korr. schmelzendes Produkt. Alle diese Präparate und auch die Produkte aus den Mutterlaugen zeigen im Fluoreszenzmikroskop ein fahlgrünes Leuchten.

		2,991 mg Subst. gaben 10,15 mg CO ₂ und 2,00 mg H ₂ O
		2,651 mg Subst. gaben 8,99 mg CO ₂ und 1,75 mg H ₂ O
		3,020 mg Subst. gaben 10,21 mg CO ₂ und 1,995 mg H ₂ O
		3,370 mg Subst. gaben 11,45 mg CO ₂ und 2,22 mg H ₂ O
		3,390 mg Subst. gaben 11,52 mg CO ₂ und 2,21 mg H ₂ O
C ₂₆ H ₂₄	Ber. C 92,80	H 7,20%
C ₂₅ H ₂₄	Ber. „ 92,54	„ 7,46%
	Gef. „ 92,55; 92,49; 92,82; 92,66; 92,68	„ 7,48; 7,39; 7,29; 7,37; 7,30%

Aus diesem Kohlenwasserstoff wurde in kochender Xylollösung die Additionsverbindung mit 2,7-Dinitro-anthrachinon hergestellt. Die ziegelrote Verbindung schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Xylol bei 239—240°. Nochmaliges Umlösen erhöhte den Schmelzpunkt auf 240—241°. Von beiden Präparaten wurde nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 70° eine Analyse ausgeführt.

239—240°	3,849 mg Subst.	gaben 10,63 mg CO ₂ und 1,71 mg H ₂ O
240—241°	3,024 mg Subst.	gaben 8,35 mg CO ₂ und 1,33 mg H ₂ O
C ₄₀ H ₃₀ O ₆ N ₂	(aus C ₂₆ H ₂₄)	Ber. C 75,68 H 4,77%
C ₃₉ H ₃₀ O ₆ N ₂	(aus C ₂₅ H ₂₄)	„ „ 75,21 „ 4,86%
	Gef. „ 75,32; 75,31	„ 4,97; 4,92%

Dehydrierung von Ergosterin mit Selen.

(Goldberg.)

Ausführung der Dehydrierung.

100 g Ergosterin wurden mit 200 g Selen 18 Stunden auf eine Badtemperatur von 330—350° und dann noch 24 Stunden auf eine solche von 350—360° erhitzt. Dabei wurden geringe Mengen einer ziemlich tief siedenden Flüssigkeit beobachtet, die durch das Steigrohr in die Vorlage überging und wohl von der Abspaltung der langen Seitenkette herrührt. Das Reaktionsgemisch extrahierte man erschöpfend mit siedendem Benzol. Dabei wurden etwa 125 g Selen zurückgewonnen. Die Destillation des Benzolextraktes bei 0,3 mm Druck lieferte folgende Fraktionen:

- 1) 180—210°, 9,8 g; 2) 210—230°, 12,3 g; 3) 230—280°, 15 g

Die Fraktionen 1 und 2 sind teilweise krystallisierende Öle, während Fraktion 3 zähflüssig ist.

Untersuchung der Fraktion 1 (Kohlenwasserstoff vom Smp. 126—127° korr.)

Nach dem Verreiben mit Petroläther liess man die Substanz einige Zeit bei —10° stehen. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Petroläther erhielt man 0,75 g eines

schwach gefärbten Krystallpulvers, dessen nach einmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol bei etwa 135° liegender Schmelzpunkt durch weiteres 7-maliges Umlösen auf etwa 235—237° anstieg. Die Substanzmenge war für eine weitere Reinigung zu gering. Mit Chrysen gemischt tritt eine Depression des Smp. auf etwa 230° ein. Aus den Mutterlaugen gelang es nicht, durch fraktioniertes Krystallisieren zu einem einheitlichen Körper zu gelangen.

Die in Petroläther gelöst gebliebenen Anteile wurden in ätherischer Lösung mit Pikrinsäure versetzt und eingedampft. Den Rückstand wusch man mit Petroläther und zerlegte die fester Anteile mit Soda. Umkrystallisieren des dabei erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches aus Methylalkohol (Kohlezusatz) lieferte 0,65 g Substanz. Fraktioniertes Krystallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel unter Abtrennen höherschmelzender Anteile ergab schliesslich geringe Menge eines auch bei mehrmaligem Umlösen konstant bei 126—127° korr. (sintert bei 125°) schmelzenden in Nadelchen krystallisierenden Kohlenwasserstoffs.

Untersuchung der Fraktion 2 (Gemisch vom Smp. etwa 255° korr.).

Die nach mehrtägigem Stehen mit Petroläther bei —10° erhaltene krystallisierte Substanz (1 g) vom Smp. etwa 150° wurde einmal aus Äthylalkohol unter Zusatz von etwas Kohle und dann mehrmals aus einem Gemisch von Äthylalkohol und Essigester umkrystallisiert. Man erhielt schliesslich ein unter dem Fluoreszenzmikroskop uneinheitlich erscheinendes (blau mit grünlichen Anteilen) Gemisch, das unter Zersetzung und Bräunung bei 254—256° korr. schmilzt (sintert bei 249°). Mit reinem Chrysen gemischt tritt eine Depression des Smp. um 10° ein. Diese Substanz enthielt noch etwas Sauerstoff (Gef. C 92,5 und 6,7%). Die Verbindung mit 2,7-Dinitro-anthrachinon schmolz unscharf bei etwa 265° korr. und war nicht einheitlich.

Untersuchung der Fraktion 3 (Kohlenwasserstoff vom Smp. 214—215°).

Die zähflüssige Substanz wurde in Cyclohexan gelöst und mit Petroläther gefällt. Man liess dann noch einige Tage bei —10° stehen. Das abgenutzte gelblich-graue Pulver wurde in Essigesterlösung mit Tierkohle entfärbt und nach dem Versetzen der Lösung mit dem gleichen Volumen Petroläther bei —10° krystallisieren lassen. Die farblose Substanz schmolz so bei etwa 180°. Öfteres Umkrystallisieren aus Butylacetat oder Essigester steigerte den Smp. bis auf 214—215° korr., wo er auch nach mehrmaligem Umlösen konstant blieb. Zur Analyse trocknete man im Hochvakuum bei 80° (Analyse a). Die Mutterlaugen des reinsten Präparats wurden eingedampft und in benzolischer Lösung mit konz. Schwefelsäure geschüttelt. Die nicht umgesetzten Anteile gaben wieder den bei 214—215° korr. schmelzenden Kohlenwasserstoff (er sintert bei 213°) (Analysen b).

a.	2,944 mg Subst.	gaben 9,946 mg CO ₂ und 2,00 mg H ₂ O
b.	3,087 mg Subst.	gaben 10,43 mg CO ₂ und 2,19 mg H ₂ O
	3,076 mg Subst.	gaben 10,39 mg CO ₂ und 2,175 mg H ₂ O
	3,103 mg Subst.	gaben 10,50 mg CO ₂ und 2,19 mg H ₂ O
C ₂₆ H ₂₆	Ber. C 92,26	H 7,74%
C ₂₇ H ₂₆	„ „ 92,51	„ 7,49%
C ₂₇ H ₂₈	„ „ 92,00	„ 8,00%
Gef.	„ 92,13; 92,14; 92,12; 92,29	„ 7,60; 7,94; 7,91; 7,90%

Alle Präparate dieses Kohlenwasserstoffs, auch die nicht ganz reinen Anteile, krystallisieren in deutlich ausgebildeten Nadelchen, die im Fluoreszenzmikroskop violett leuchten. Gemischt mit dem bei 220—221° schmelzenden, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisierenden Kohlenwasserstoff aus Cholesterin und Palladium, sowie mit dem ebenso aussehenden, aus Cholesterin und Selen erhältlichen Kohlenwasserstoff vom Smp. 225—226° tritt keine Depression des Schmelzpunktes ein.

Aus dem reinen Kohlenwasserstoff wurde in siedender Xylol-lösung die Additionsverbindung mit 2,7-Dinitro-anthrachionon bereitet. Die ziegelroten Blättchen schmelzen bei 254—255° korr. Ein- oder mehrmaliges Umkrystallisieren aus Xylol ändert den Schmelzpunkt nicht, es tritt aber doch wohl teilweise Spaltung der Additionsverbindung und Anreicherung des Kohlenwasserstoffs im Krystallisat ein ohne Änderung des Schmelzpunktes. Die folgenden Analysen sind mit drei verschiedenen Präparaten ausgeführt, die im Hochvakuum bei etwa 90° getrocknet waren.

	2,532 mg Subst. gaben 6,98 mg CO ₂ und 1,15 mg H ₂ O	
	3,076 mg Subst. gaben 8,54 mg CO ₂ und 1,40 mg H ₂ O	
	2,741 mg Subst. gaben 7,71 mg CO ₂ und 1,14 mg H ₂ O	
C ₄₀ H ₃₂ O ₆ N ₂	(aus C ₂₈ H ₂₆) Ber. C 75,44	H 5,06%
C ₄₁ H ₃₂ O ₆ N ₂	(aus C ₂₇ H ₂₆) „ „ 75,91	„ 4,96%
C ₄₁ H ₃₄ O ₆ N ₂	(aus C ₂₇ H ₂₈) „ „ 75,68	„ 5,26%
	Gef. „ 75,19; 75,72; 76,71	„ 5,09; 5,09; 4,64%

Die Mischprobe mit der bei 240—241° korr. schmelzenden Doppelverbindung, gewonnen ausgehend von Cholesterin und Selen, schmolz bei 245° korr.

Dehydrierung von Cholsäure mit Selen.

(Thomann.)

Ausführung der Dehydrierung.

100 g reiner Cholsäure wurden mit 100 g gepulvertem Selen zunächst 6 Stunden bis zur Beendigung der Wasserabspaltung und Bildung von Cholatriensäure auf eine Badtemperatur von 260—280° erhitzt. Während dieser Zeit muss der Hals des Kolbens, worin sich das Gemisch befindet, häufig mit einer Flamme geheizt werden, damit durch schäumende Substanz keine Verstopfung bewirkt wird. Die Badtemperatur wird dann gegen 340° erhöht und erst dann beginnt lebhaftere Selenwasserstoffentwicklung. Der Versuch wurde dann 90 Stunden bei einer Temperatur von 340—360° gehalten, es war schon nach etwa 40 Stunden kaum mehr eine Selenwasserstoffentwicklung zu bemerken, da das Selen inzwischen ganz aufgebraucht war. Das gepulverte Dehydrierungsgemisch extrahierte man erschöpfend mit siedendem Benzol, wobei kein Selen mehr übrig blieb. Bei der Destillation (bei 0,2 mm) wurden folgende Fraktionen abgetrennt:

1) 125—160°, 2) 155—190°, 3) 190—200°, 4) 200—210°, 5) 210—290°

Nachdem die 4. Fraktion übergegangen war, wurde das Ansatzrohr des Destillierkolbens kurz abgeschnitten und statt dessen eine „Wurst“ angeschmolzen. Die Fraktionen 2—5 werden teilweise fest.

Vergebliche Versuche zur Isolierung des Chrysens.

Die Fraktionen 2—4 wurden separat in Petroläther aufgenommen und einige Zeit bei —10° gehalten. Es scheidet sich überall ein in farblosen Blättchen krystallisierendes

Gemisch ab, das filtriert und aus verschiedenen Lösungsmitteln abwechselnd umkrystallisiert wurde. Verwendung fanden dabei Alkohol, Essigester und Thiophen. Es konnten aus allen Fraktionen Krystalle erhalten werden, die einen ähnlichen Schmelzpunkt wie Chrysen, also etwa 250°, aufweisen, und wie dieses in Blättchen krystallisierten. Die Schmelzpunkte dieser Präparate waren: aus Fraktion 2 = 240—245° korr., aus Fraktion 3 = 250—255° korr. und aus Fraktion 4 = 252—257° korr. Alle diese wie auch andere Präparate gaben ausnahmslos beim Zusatz von Chrysen deutliche Depressionen des Schmelzpunktes, die mindestens 10° und höchstens 20° betrugen.

Einige dieser Präparate wurden in siedender Xylollösung mit 2,7-Dinitro-anthrachinon versetzt. Die beim Erkalten ausfallenden roten Niederschläge schmolzen zwischen 250—260° korr. Durch Umkrystallisieren konnten diese Schmelzpunkte nicht wesentlich erhöht werden, sie blieben auch sehr unscharf.

Eine kleine Menge eines solchen Kohlenwasserstoffgemisches vom Smp. von etwa 255° wurde in Eisessiglösung mit der gleichen Gewichtsmenge Chromtrioxyd in der Hitze oxydiert. Es tritt rasch Grünfärbung ein und nach 2 Stunden war die Chromsäure aufgebraucht. Nach dem Ausfällen mit Wasser erhielt man ein rotes Produkt, das beim wiederholten Umkrystallisieren aus Eisessig eine sehr voluminöse dunkelrote Fällung gibt, die keinen eigentlichen Schmelzpunkt aufweist, sondern sich beim Erhitzen von etwa 100° ab allmählich zu zersetzen beginnt.

Über den bei etwa 125° schmelzenden Kohlenwasserstoff (C₁₈H₁₆?).

Aus den leichter löslichen Anteilen der Fraktionen 2 und 3 konnten durch Versetzen mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung, Verdunstenlassen und Waschen des Rückstandes mit kaltem Petroläther Pikratgemische erhalten werden, woraus mit Soda die Kohlenwasserstoffe regeneriert wurden. Die daraus wieder bereiteten Pikrate und Trinitrobenzolate schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei etwa 115° korr. (Pikrat) bzw. 146° korr. (Trinitrobenzolat). Sowohl beim weiteren Umkrystallisieren wie auch beim Aufbewahren zersetzen sich diese Additionsverbindungen unter Abscheidung von Kohlenwasserstoff. Etwas beständiger ist die Additionsverbindung mit Trinitrotoluol, die man in alkoholischer Lösung bereitete. Auch bei viermaligem Umkrystallisieren aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt unverändert scharf bei 95° korr.

3,710 mg Subst. gaben 8,94 mg CO₂ und 1,59 mg H₂O

C₂₅H₂₁O₆N₃ Ber. C 65,34 H 4,61%

Gef. „ 65,72 „ 4,80%

Der zu hohe C-Gehalt rührt von geringen Mengen Kohlenwasserstoff her, den man im Fluoreszenzmikroskop erkennen kann (einzelne leuchtende Partikelchen). Auch der früher¹⁾ von uns aus Cholsäure und Selen bereitete Kohlenwasserstoff vom Smp. 124—125° lieferte das gleiche Trotylat (Schmelzpunkt und Mischprobe 95° korr.)

Mit 2,7-Dinitro-anthrachinon wird aus siedender Essigesterlösung ein hellbraunes Additionsprodukt erhalten, das bei etwa 230° unter Zersetzung schmilzt und beim Umkrystallisieren wieder leicht zerfällt.

¹⁾ Helv. 16, 225 (1933).

Über einen Kohlenwasserstoff vom Smp. 345—347° korr.

Die Fraktion 5 wurde aus dem Wurstansatz mit heissem Essigester herausgelöst. Die in der Kälte abgeschiedene Fällung wurde durch abwechselndes Umkrystallisieren (anfangs zur Entfärbung unter Zusatz von Tierkohle) aus Toluol, Pyridin und schliesslich Butylacetat in feinen stark glänzenden dünnen Blättchen vom Smp. 345—347° korr. erhalten. Im Fluoreszenzmikroskop leuchtet die Substanz hell blauviolett. Mit Picen von Smp. 362—363° korr. wird ein Mischschmelzpunkt von etwa 335° beobachtet.

2,990 mg Subst. gaben 10,34 mg CO₂ und 1,48 mg H₂O

3,121 mg Subst. gaben 10,81 mg CO₂ und 1,55 mg H₂O

C₂₂H₁₆ Ber. C 94,25 H 5,74%

C₂₁H₁₄ „ „ 94,70 „ 5,30%

Gef. „ 94,32; 94,47 „ 5,54; 5,55%

Dehydrierung der Cholatriensäure mit Palladium.

(Thomann.)

Ausführung der Dehydrierung.

100 g Cholsäure wurden zunächst in bekannter Weise zur Wasserabspaltung geschmolzen. Nach dem Erkalten fügte man 35 g 10-proz. Palladiumkohle zu und erhitzte während 3 Stunden von 300—350° (Badtemp.), wobei 3 Mol Gas abgespalten wurden. Die Umsetzung geht nun langsamer vor sich. Zur Abspaltung des 4. Mols Gas war weiteres 10-stündiges Erhitzen nötig, wobei man die Badtemperatur auf 360° steigerte. Zur Abspaltung des 5. Mols Gas erhitzte man 17 Stunden bis auf 370°. Es findet dabei schon ziemliche Braunfärbung des Reaktionsgemisches statt. Die entweichenden Gase wurden über Wasser, das mit einer dicken Paraffinölschicht bedeckt war, aufgefangen. Vor der Analyse entfernte man aus dem Gas durch langsames Durchleiten durch eine auf — 80° gekühlte Spirale den leicht kondensierbaren Anteil. Derselbe siedet in der Hauptsache bei etwa — 1° und besteht wohl aus einem Gemische von Butan und Buten. Die Analyse des nicht kondensierten Gases ergab:

CO₂ 2%, CO 11%, CH₄ 22%, H₂ 65%.

Das mit Benzol extrahierte Dehydrierungsgemisch wurde bei 0,1 mm in folgende Anteile zerlegt:

1) 140—160°, 2) 160—180°, 3) 180—190°, 4) 190—210°, 5) 210—300°

Die Fraktionen 2—5 werden z. T. fest.

Aufarbeitung der einzelnen Fraktionen.

Gearbeitet wurde in der oben bei der Dehydrierung der Cholsäure mit Selen beschriebenen Weise. Es seien hier nur kurz die wichtigsten Resultate mitgeteilt. Die Anwesenheit des bei etwa 125° korr. schmelzenden Kohlenwasserstoffs wurde wahrscheinlich gemacht durch Isolierung einer geringen Menge eines bei dieser Temperatur schmelzenden Produkts aus Fraktion 2, das ein bei 146° korr. schmelzendes Trinitro-

benzolat lieferte. Die Isolierung dieser Produkte war aber schwieriger als bei der Selenhydrierung.

Aus den Fraktionen 3 und 4 wurden in Blättchen krystallisierende Präparate gewonnen, die bei etwa 255° unscharf schmolzen und mit Chrysen Schmelzpunktsdepressionen von etwa 15° gaben.

Krystallographische Untersuchung der Kohlenwasserstoffe $C_{25}H_{24}$ aus Cholesterin und des $C_{26}H_{26}$ aus Ergosterin.

(ausgeführt im mineralog. Institut der Techn. Hochschule Zürich von H. Waldmann).

1. $C_{25}H_{24}$ aus Cholesterin + Pd (Smp. 220—221°, aus Essigester). Die Substanz zeigt unter dem Mikroskop „brettartige“ Ausbildung, d. h. die Krystalle sind langgestreckt und ziemlich breit, aber dünn, was makroskopisch den Eindruck von blättrig oder schuppig erweckt. Die Längskanten sind abgeschrägt; der Querschnitt ist ein langgestrecktes schiefes Parallelogramm. Weitere charakteristische Flächen sind nicht erkennbar. Bei der optischen Untersuchung zeigen die Krystalle gerade Auslöschung. Parallel der Längsrichtung (b-Achse) verläuft als Hauptschwingungsrichtung die optische normale n_β , deren Wert wenig, aber eindeutig grösser ist als 1,658 (α -Bromnaphtalin). Quer hierzu, in der „Brettebene“, herrscht ein mittlerer Brechungsindex n_γ , der beträchtlich höher ist als 1,66, aber niedriger als 1,74 (Methylenjodid). Die Ebene der optischen Achsen steht senkrecht zu n_β , also quer zur „Brettebene“. Es konnte nur der Ausstichpunkt einer optischen Achse beobachtet werden (Dispersion $\rho > \nu$), er befand sich stets sehr nahe bei der Mikroskopachse. Daraus ist zu erklären, dass viele der untersuchten Blättchen keine scharfe Auslöschung zeigten. Die Doppelbrechung ist ziemlich hoch (und die Indikatrix wahrscheinlich positiv). Aus diesem Befund ergibt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass die Substanz monoklin krystallisiert.

Ein aus Butylacetat krystallisiertes Präparat zeigte genau die gleichen Merkmale. Es war nur die feinschuppige Ausbildung besonders ausgeprägt.

2. $C_{25}H_{24}$ aus Cholesterin + Se (Smp. 225°). Sowohl aus Essigester wie aus Butylacetat krystallisierte Präparate zeigten genau die gleichen Merkmale wie die Präparate unter 1.

3. $C_{26}H_{26}$ aus Ergosterin + Se (Smp. 214—215°, aus Essigester). Der Habitus dieser Krystalle ist deutlich nadelig, d. h. der Querschnitt ist isometrisch. Makroskopisch lässt sich die nadelige Ausbildung auch erkennen. Charakteristische Merkmale der Krystallgestalt fehlen. Die Unterschiede gegenüber 1 sind sehr gering. Auch die optischen Eigenschaften sind bei beiden Präparaten sehr ähnlich. Der wichtigste Unterschied ist folgender: n_β ist hier deutlich, wenn auch nur wenig niedriger als 1,658. In den meisten Fällen wurde senkrecht zu n_β ein n_γ beobachtet, das zwischen 1,66 und 1,74 liegt; nur in wenigen Fällen wurden grössere Werte gefunden als 1,74. In diesen Fällen gelangte wahrscheinlich der grössere Brechungsindex n_γ zur Beobachtung, was bei dem isometrischen Querschnitt leicht verständlich ist. Aus demselben Grunde wurde die eine optische Achse in verschiedener Neigung zur Mikroskopachse beobachtet. Die wahrscheinlichste Krystalsymmetrie ist auch hier die monokline.

Die Mikroanalysen wurden in unserer Mikrochem. Abt. von Dr. M. Furter ausgeführt.

Organisch-Chem. Laboratorium der Eidg. Tech. Hochschule
Zürich.

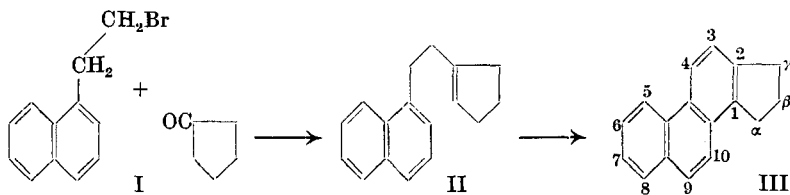
Polyterpene und Polyterpenoide LXXXIV¹⁾.
Synthese des 1,2-Cyclopentano-phenanthrens, des α - und des
 β -Methylderivats desselben und des Chrysens

von L. Ruzicka, L. Ehmann, M. W. Goldberg und H. Hösl.

(1. VI. 33.)

Dem einfachsten, gut charakterisierten Dehydrierungsprodukt, das bei der Behandlung von Cholesterin, Ergosterin und Cholsäure mit Selen und vielleicht auch mit Palladium entsteht, und das die Bruttoformel $C_{18}H_{16}$ oder $C_{17}H_{14}$ und einen Smp. von etwa 125° besitzt, sollte nach der neuesten Cholesterinformel die Konstitution des 1,2-Cyclopentano-phenanthrens (III) oder eines Methylderivats, mit α - oder γ - oder 3-ständiger Methylgruppe zukommen²⁾. Da zwar alle Analysen des Kohlenwasserstoffs vom Smp. 125° gut auf die Formel $C_{18}H_{16}$ stimmen, dessen Schmelzpunkt aber nicht sehr scharf ist, so haben wir schon vor kurzem gewisse Zweifel an dieser Bruttoformel geäußert und auch die des niederen Homologen in Erwägung gezogen²⁾. Eine Entscheidung wäre nach zwei Methoden möglich: entweder durch Versuche, den bei der Dehydrierung erhaltenen Kohlenwasserstoff weiter zu zerlegen und zu reinigen, oder durch Synthese der in Betracht kommenden Kohlenwasserstoffe. Die Versuche in der ersten Richtung sind noch nicht abgeschlossen. Über unsere bisherigen synthetischen Versuche möchten wir hier berichten.

Es gibt sicher verschiedene Wege, die zur Synthese der oben genannten Verbindungen führen werden. So wäre z. B. an eine Cyclisation des durch Umsetzung der *Grignard*'schen Verbindung von β -(Naphtyl-1)-äthylbromid (I) mit Cyclopentanon zugänglichen Kohlenwasserstoffs II, entsprechend der Synthese des Octohydrophenanthrens von *Bogert*³⁾, sowie Dehydrierung des Cyclisierungsproduktes zum 1,2-Cyclopentano-phenanthren (III) zu denken.



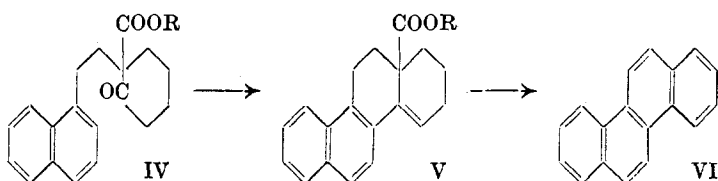
¹⁾ LXXXIII. Mitt. Helv. **16**, 812 (1933).

²⁾ Vgl. darüber z. B. Helv. **16**, 222 und 812 (1933).

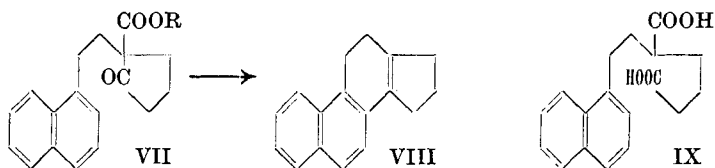
³⁾ Science **77**, 289 (1933). Über Versuche in dieser Richtung wollen wir später berichten.

Uns war es aber um die Auffindung einer Methode zu tun, die über die Synthese der genannten aromatischen Ringsysteme hinaus auch die künstliche Gewinnung gewisser sterinähnlicher Körper und anderer damit zusammenhängender wichtiger Naturverbindungen erlauben würde. Wir sind auf der Suche nach einem solchen Synthesegang auf eine Methode gestossen, die bis zu einem gewissen Grade als eine Modifikation der *Wallach'schen*¹⁾ Umwandlung von Benzylmenthol in Methyl-isopropyl-hexahydrofluoren und der Phenanthren-synthese von *Bardhan* und *Sengupta*²⁾ zu betrachten ist.

Wir beschreiben zunächst eine neue Synthese des Chrysens nach diesem Prinzip, die gleichzeitig auch als Beweis für die Richtigkeit unseres Ringschlusses zu betrachten ist. Aus β -(Naphthyl-1)-äthylbromid und Cyclohexanon-carbonester stellten wir den Ketoester IV her, der beim Kochen mit einem Gemisch gleicher Teile konz. Schwefelsäure und Wasser eine Cyclisation zum Hexahydrochrysen-carbonester (V) erleidet. Letzterer lieferte bei der Dehydrierung mit Palladiumkohle Chrysen (VI).



In teilweise analoger Weise wurde aus dem Naphthyläthylbromid und Cyclopentanon-carbonester das Kondensationsprodukt VII hergestellt, woraus mit starker Schwefelsäure in einem Arbeitsgang durch Ketonspaltung und weiter Dehydrierung der wohl intermediär vorliegenden Dihydroverbindung VIII sofort das gesuchte 1,2-Cyclopentano-phenanthren (III) gebildet wurde.

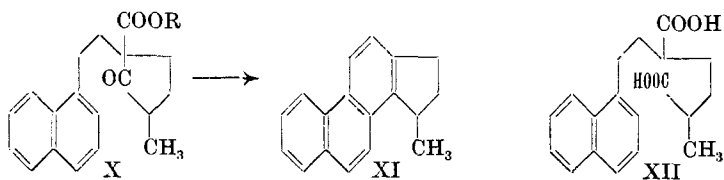


Für die Bezeichnung der einzelnen Stellen des 1,2-Cyclopentano-phenanthrens schlagen wir die aus der Formel III ersichtliche Bezifferung vor.

Das α -Methyl-1,2-cyclopentano-phenanthren (XI) wurde gewonnen aus dem Kondensationsprodukt X, das man aus Naphthyläthylbromid und 3-Methyl-cyclopentan-2-on-1-carbonester bereitete.

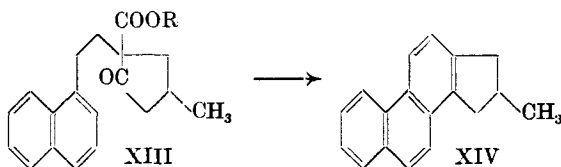
¹⁾ A. 305, 261 (1899).

²⁾ Soc. 1932, 2520.



Nebenbei sei bemerkt, dass die beiden Ketoester VII und X bei der Behandlung mit Alkali leicht zu den entsprechenden Dicarbonsäuren IX und XII aufgespalten werden.

Schliesslich lieferte uns das Kondensationsprodukt XIII, gewonnen aus 4-Methyl-cyclopentan-2-on-1-carbonester und Naphthyl-äthylbromid, das β -Methyl-1,2-cyclopentano-phenanthren (XIV).



Wesentlich an unserer Arbeitsweise ist, dass in Abweichung von den genannten beiden älteren analogen Ringbildungsreaktionen nicht eine Carbinolgruppe oder eine Kohlenstoffdoppelbindung, sondern die Ketogruppe bei der Cyclisation beteiligt ist. Auf die besondere Bedeutung dieses Punktes werden wir später zurückkommen.

Hier sei nur der vorläufige Gewinn erwähnt, den diese Synthesen für die Aufklärung des Kohlenwasserstoffs vom Smp. 125° aus Cholesterin abwerfen. Mit letzterem vergleichbar ist von den bis jetzt synthetisch gewonnenen Kohlenwasserstoffen nur das 1,2-Cyclopentano-phenanthren. Die Schmelzpunkte der beiden Kohlenwasserstoffe wie einiger Derivate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	Aus Cholesterin	Synthet. C ₁₇ H ₁₄	Misch- proben
Kohlenwasserstoff	124–125°	134–135°	130–131°
Pikrat	117–118°	133–134°	124–126°
Trinitrobenzolat .	150–151°	165–166°	150–151°
Trotylat	95–96°	100–101°	91–92°

Auf die Mischproben der drei Additionsverbindungen kann vielleicht kein besonderes Gewicht gelegt werden, speziell nicht auf die der Trotylate, da letztere Verbindungen infolge des leichten Zerfalls beim Umkrystallisieren nicht immer analysenrein erhalten werden konnten. Da sonst bei den Mischproben keine Depressionen

beobachtet wurden, so kann in Erwägung gezogen werden, dass dem durch Dehydrierung des Cholesterins und der Gallensäuren entstehenden Kohlenwasserstoff vielleicht doch die Formel $C_{17}H_{14}$ zukommt, worüber aber erst dessen Reindarstellung und weiter auch der Vergleich mit dem synthetischen γ -Methyl- und dem 3-Methyl-1,2-cyclopentano-phenanthren endgültige Auskunft geben werden. Auf weitere Schlussfolgerungen für die Konstitution der Sterine und Gallensäuren, sowie den Mechanismus der Selendehydrierung¹⁾ soll erst eingegangen werden, wenn diese Arbeiten zu einem klaren Resultate geführt haben werden.

Experimenteller Teil.

Synthese des Chrysens (VI).

(Mitbearbeitet von W. Bossard und E. Schmid.)

β -(Naphthyl-1)-äthanol.

Diese Verbindung war von Grignard²⁾ aus α -Naphthylmagnesiumbromid und Glykolchlorhydrin hergestellt. Wir ersetzten für diesen Zweck den letzteren Körper durch Äthylenoxyd³⁾.

Mit 2,5 g Magnesium, das durch Erhitzen mit 0,6 g Jod aktiviert war, wurde eine Lösung von 21 g α -Brom-naphtalin in 100 cm³ absolutem Äther umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde auf -10° abgekühlt und langsam eine Lösung von 5,5 g Äthylenoxyd in 50 cm³ Äther zugefügt. Das Gemisch liess man sich innerhalb 3 Stunden auf Zimmertemperatur erwärmen, erhitze dann noch einige Zeit am Rückfluss und destillierte den Äther fast vollständig ab, wobei zu beachten ist, dass man den Rückstand nicht etwa längere Zeit am kochenden Wasserbad erhitzt. Aufgearbeitet wurde durch Zufügen von Eis und Salzsäure. Das erhaltene Naphthyl-äthanol (= 11,6 g, 68% Ausbeute) siedet bei 125° , 0,2 mm.

Bromid. 11,6 g Naphthyl-äthanol wurden mit 50 g 33-proz. Bromwasserstoff-Eisessig 36 Stunden im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Durch Verdünnen mit Wasser. Aufnehmen in Äther, Waschen mit Sodalösung und Destillieren erhielt man 11,6 g des Bromids vom Sdp. 114° (0,15 mm).

Kondensation von β -(Naphthyl-1)-äthylbromid (I) mit Cyclohexanon-carbonester.

3 g gepulvertes Kalium unter 75 cm³ Benzol werden mit 13 g Cyclohexanon-carbonester⁴⁾ versetzt. Die sofort einsetzende Um-

¹⁾ Im Zusammenhang mit der Wanderung der Methylgruppe aus der Stellung 13 des Cholesteringerüsts (vgl. z. B. Formel IV in Helv. **16**, 217 (1933) an die eine der benachbarten Stellungen bei der Dehydrierung, also in die γ - oder 3-Stellung des 1,2-Cyclopentano-phenanthrens (III), die im Falle der Richtigkeit der Formel $C_{18}H_{16}$ anzunehmen wäre.

²⁾ Bl. [3] **29**, 944 (1903).

³⁾ Nach Grignard, Ann. chim. [8] **10**, 30 (1907).

⁴⁾ Hergestellt nach Kötze und Michels, A. **350**, 210 (1906).

setzung ist nach 1 Stunde beendet. Die klare hellgelbe Lösung wird 7 Tage mit 19 g Naphtyläthylbromid in einem Ölbade von 100—110° gekocht. Aufgearbeitet wurde durch Schütteln mit Eiswasser und Destillation. Man erhielt dabei 5,7 g des bei 208—212° (0,3 mm) siedenden Kondensationsprodukts IV. Die Ausbeute beträgt so zwar nur 25 %, man erhält aber die Hauptmenge des nicht umgesetzten Bromids unverändert zurück.

Überführung des Ketoesters IV in Chrysen (VI).

2,3 g Ketoester wurden mit 50 cm³ Schwefelsäure, die durch Mischen gleicher Volumina konz. Säure und Wasser hergestellt war, 4 Tage zum Sieden erhitzt. Bei der Destillation des mit Äther erschöpfend extrahierten und dann mit Lauge gewaschenen Reaktionsgemisches erhielt man 1,4 g einer bei etwa 170° (0,2 mm) siedenden Fraktion die vollständig erstarrte. Der anfangs bei 135—140° liegende Schmelzpunkt stieg durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol auf 145—146° (korr.).

3,549 mg Subst. gaben 10,69 mg CO₂ und 2,31 mg H₂O

4,186 mg Subst. gaben 3,100 mg Ag J (Mikro-Zeisel)

C₂₁H₂₂O₂ Ber. C 82,4 H 7,2 CH₃O 14,6 %

Gef. „ 82,17 „ 7,29 „ 14,21 %

1,1 g des so erhaltenen Hexahydro-chrysen-carbonsäure-äthylesters (V) erhitzte man mit 0,9 g 10-proz. Palladiumkohle¹⁾ 5 Stunden auf 300—320° Badtemperatur, wobei 220 cm³ (= 2 Mol) Wasserstoff entwickelt wurden. Das mit Äther ausgezogene und im Hochvakuum destillierte Rohprodukt schmolz bei etwa 230°. Durch Umkrystallisieren abwechselnd aus Alkohol und Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 253—254° (korr.). Mit reinstem Chrysen aus Teer, das den gleichen Schmelzpunkt aufweist, tritt keine Depression ein. Sublimation im Hochvakuum bei 160° änderte den Schmelzpunkt nicht.

3,167 mg Subst. gaben 11,00 mg CO₂ und 1,52 mg H₂O

3,121 mg Subst. gaben 10,825 mg CO₂ und 1,48 mg H₂O

C₁₈H₁₂ Ber. C 94,73 H 5,27 %

Gef. „ 94,73; 94,60 „ 5,37; 5,31 %

Zur weiteren Charakterisierung bereitete man nach Schmidt²⁾ aus dem synthetischen Chrysen die Additionsverbindung mit 2,7-Dinitro-anthrachinon durch Umsetzung der Komponenten in siedender Xylollösung. Die nach dem Umkrystallisieren aus Xylol bei 306—307° schmelzende zinnoberrote Verbindung, die zur Analyse im Hochvakuum bei 70° getrocknet wurde, gab mit dem bei dem gleichen Temperatur schmelzenden aus dem Teerchrysen bereiteten Präparat keine Schmelzpunktsdepression.

3,419 mg Subst. gaben 9,15 mg CO₂ und 1,09 mg H₂O

C₃₂H₁₈O₆N₂ Ber. C 72,98 H 3,45 %

Gef. „ 73,01 „ 3,57 %

¹⁾ Hergestellt nach Diels und Gädke, B. 58, 1232 (1925).

²⁾ J. pr. [2] 9, 251 (1874). Es wird hier der Smp. 294°, wohl nicht korr., für die Additionsverbindung angegeben, was mit unserer Beobachtung übereinstimmt.

Synthese des 1,2-Cyclopentano-phenanthrens (III)

(mitbearbeitet von E. Schmidt.)

Kondensation des β -(Naphthyl-1)-äthylbromids mit Cyclopentanon-carbonester.

2 g gepulvertes Kalium wurden mit einer Lösung von 8,0 g Cyclopentanon-carbonester in 50 cm³ Benzol 10 Stunden gekocht, wonach das Kalium vollständig verbraucht war. Die Umsetzung geht hier ziemlich langsam vor sich, da die gebildete Kaliumverbindung auch in der Siedehitze schwerlöslich ist und das Kalium dadurch mit einer Kruste bedeckt wird. Nach Zusatz von 13,3 g Bromid wurde 9 Tage im Ölbad auf 100—110° erhitzt. Aufgearbeitet wurde durch Versetzen mit Eiswasser, Abtrennen der Benzollösung und wiederholtes Ausziehen der wässrig-alkalischen Lösung mit Äther, wobei Emulsionbildung lästig in Erscheinung tritt. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches wird ein Teil des angewandten Bromids zurückgewonnen. Das Kondensationsprodukt (= 7 g, 44% Ausbeute) sott bei 188—189° (0,1 mm) als schwach gefärbte Flüssigkeit.

$C_{20}H_{22}O_3$ Ber. C 77,4 H 7,1%
Gef. „ 76,9 „ 7,1%

Bei 2-tägigem Kochen des Ketoesters mit der 10-fachen Menge 10-proz. Kalilauge am Rückfluss (Ölbad 160°) werden nur geringe Mengen neutraler Produkte erhalten. Die beim Ansäuern der alkalischen Lösung ausfallende Säure (wohl die Dicarbonsäure IX) schmolz nach dem Umkrystallisieren aus 40-proz. Alkohol bei 153—154° und wurde nicht näher untersucht. Mit der im folgenden Abschnitt beschriebenen homologen Säure tritt eine Depression des Schmelzpunktes um etwa 10° ein.

Überführung des Ketoesters VII in 1,2-Cyclopentano-phenanthren (III).

3,9 g Ketoester wurden mit 50 cm³ Schwefelsäure (1 : 1) 70 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Ausziehen mit Äther, Waschen mit Sodalösung und Verdampfen erhält man einen festen Rückstand (= 2,7 g), der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 133—134° (korr.) schmolz. Analysiert wurden zwei Präparate mit gleichem Schmelzpunkt, von zwei verschiedenen Arbeitsgängen herrührend.

3,042 mg Subst. gaben 10,44 mg CO₂ und 1,75 mg H₂O
3,058 mg Subst. gaben 10,49 mg CO₂ und 1,74 mg H₂O
 $C_{17}H_{14}$ Ber. C 93,53 H 6,47%
Gef. „ 93,60; 93,56 „ 6,44; 6,37%

Gegen Brom in Kohlenstofftetrachlorid ist der Kohlenwasserstoff vollständig gesättigt. Der Mischschmelzpunkt mit dem bei 124—125° (korr.) schmelzenden Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$ (?) aus Cholesterin und Selen liegt bei 130—131° (korr.).

In der Mutterlauge dieses Präparats sind tiefer schmelzende Anteile enthalten, die wohl teilweise noch nicht vollständig dehydrierte Verbindungen enthalten. Durch Erhitzen mit Palladium-Kohle auf 320° (Bad) wurde noch etwas Wasserstoff abgespalten und es wird beim Umkrystallisieren aus Alkohol ein bei 134—135° (korr.) schmelzendes Präparat erhalten, das nach dem Mischschmelzpunkt mit dem Analysenpräparat identisch ist.

Wird das Kochen mit Schwefelsäure weniger lang fortgesetzt bzw. etwas verdünntere Säure genommen, so sind die Anteile des vermutlichen Dihydroprodukts im Rohprodukt noch grösser. Man erhielt so z. B. ein unscharf bei etwa 100—105° schmelzendes Präparat mit den Analysenwerten:

$C_{17}H_{18}$	Ber. C 92,67	H 7,33%
Gef. „	92,83	„ 7,22%

Es liegt hier wohl die nicht ganz reine Dihydro-verbindung VIII vor.

Pikrat. Das dunkelgelbe, schwach rotstichige Präparat, das aus dem Kohlenwasserstoff vom Smp. 133—134° bereitet war, schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 133—134° korr.

2,075 mg Subst. gaben 4,71 mg CO₂ und 0,70 mg H₂O

$C_{23}H_{17}O_7N_3$	Ber. C 61,73	H 3,83%
Gef. „	61,91	„ 3,77%

Trinitrobenzolat. Diese Additionsverbindung ist rein dunkelgelb und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 165—166° korr. Die Mischprobe (1:2) mit dem Trinitrobenzolat des Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{16}$ (?) aus Cholesterin und Selen vom Smp. 147—148° schmolz bei 149—150°.

4,131 mg Subst. gaben 9,69 mg CO₂ und 1,48 mg H₂O

$C_{23}H_{17}O_6N_3$	Ber. C 64,00	H 3,97%
Gef. „	63,97	„ 4,01%

Trotylat. Die Additionsverbindung an Trinitrotoluol ist grünstichig hellgelb und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 101—101,5° korr. Das Analysenpräparat enthielt wohl noch geringe Mengen Kohlenwasserstoff.

$C_{24}H_{19}O_6N_3$	Ber. C 64,7	H 4,3%
Gef. „	65,8	„ 4,5%

Mit dem bei 94—95° schmelzenden Trotylat des Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{16}$ (?) aus Cholesterin und Selen wurden zwei Mischproben ausgeführt: im Verhältnis 2 (aus Chol.): 1 (synth.) gemischt liegt der Smp. bei 89—91° korr. und 1:1 bei 91—92° korr.

Synthese des α -Methyl-1,2-cyclopentano-phenanthrens (XI).

(Mitarbeitet von E. Schmid und H. Wirz.)

Kondensation des β -(Naphthyl-1)-äthylbromids mit 3-Methyl-cyclopentan-2-on-1-carbonsäure-äthylester.

2,2 g gepulvertes Kalium wurden mit 9,5 g Methyl-cyclopentanon-carbonester in 150 cm³ Benzol versetzt. Die sofort einsetzende Reaktion war nach 3 Stunden beendet. Aus der klaren gelben Lösung scheidet sich beim Stehen die Kaliumverbindung ab, geht aber beim Erwärmen sofort wieder in Lösung. Nach dem Zusatz von 14,5 g des Bromids wurde 7 Tage gekocht. Aufgearbeitet wurde

wie oben. Das schliesslich erhaltene Kondensationsprodukt (X) siedete bei 188—189° (0,1 mm) als dicke schwach gefärbte Flüssigkeit.

$C_{21}H_{24}O_3$ Ber. C 77,73 H 7,47%
Gef. „ 77,62 „ 7,33%

Auch hier wird ein grosser Teil des Bromids zurückgewonnen.

Bei der alkalischen Verseifung des Ketoesters besteht das saure Verseifungsprodukt aus einem teilweise krystallisierenden Gemisch, das durch Waschen mit Äther von den flüssigen Beimengungen befreit werden konnte. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde die bei 149—150° schmelzende Dicarbonsäure XII erhalten.

$C_{19}H_{22}O_4$ Ber. C 72,6 H 7,0% Äquiv.-Gew. 157 (2-basisch)
Gef. „ 72,7 „ 7,0% „ „ 164

Überführung des Kondensationsproduktes X ins
 α -Methyl-1,2-cyclopentano-phenanthren (XI).

Die Umsetzung geschah in der oben beschriebenen Weise. Man erhielt aus 3,5 g des Kondensationsproduktes beim Destillieren der neutralen Anteile 1,6 g einer etwa bei 170° (0,2 mm) siedenden Fraktion, die vollständig erstarrte und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol (anfangs mit Tierkohle) den konstanten Smp. von 79—80° korr. aufwies. Da diese Substanz nach der Analyse immer noch etwa 0,5 % Sauerstoff enthielt, wurde sie in Petrolätherlösung mit konz. Schwefelsäure geschüttelt und nach der Aufarbeitung noch 1 Stunde mit alkoholischer Semicarbazid-acetat-lösung gekocht. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz die Substanz jetzt bei 76—77° korr. und war analysenrein.

3,318 mg Subst. gaben 11,28 mg CO_2 und 2,15 mg H_2O
2,875 mg Subst. gaben 9,775 mg CO_2 und 1,85 mg H_2O

$C_{18}H_{16}$ Ber. C 93,05 H 6,95%
 $C_{18}H_{18}$ „ „ 92,25 „ 7,75%
Gef. „ 92,72; 92,73 „ 7,25; 7,20%

Gegen Brom in Kohlenstofftetrachlorid ist der Kohlenwasserstoff gesättigt. Im Fluoreszenzmikroskop zeigt er das gleiche blau-violette Leuchten wie der Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$ (?) aus Cholsäure und Selen. Die in der Mutterlauge enthaltenen Anteile des Kohlenwasserstoffs gaben bei mehrstündigem Erhitzen mit Palladiumkohle auf 350° ein etwas tiefer schmelzendes Präparat, das mit dem obigen Analysenpräparat gemischt keine Schmelzpunktsdepression zeigte, aber nicht ganz analysenrein war.

Das in alkoholischer Lösung bereitete Trinitrobenzolat bildet hellgelbe bei 143° schmelzende Krystalle, die nach einmaligem Umlösen aus Alkohol bei 143—144° schmolzen. Mit dem bei 147—148° schmelzenden Trinitrobenzolat des Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{16}$ (?) aus Cholesterin und Selen tritt eine Depression des Smp. auf etwa 138° ein.

4,136 mg Subst. gaben 9,84 mg CO_2 und 1,60 mg H_2O

$C_{24}H_{19}O_6N_3$ Ber. C 64,69 H 4,30%
Gef. „ 64,88 „ 4,33%

Synthese des β -Methyl-1,2-cyclopentano-phenanthrens (XIV).

(Mitbearbeitet von E. Müller.)

Kondensation von β -(Naphthyl-1)-äthylbromid mit 4-Methyl-cyclopentan-2-on-1-carbonsäure-äthylester.

Der Ketoester wurde aus β -Methyl-adipinester nach der Vorschrift von Dieckmann¹⁾ hergestellt und durch Ausziehen des Reaktionsgemisches mit 15-proz. Kalilauge und Ansäuern der alkalischen Lösung gereinigt. Sdp. 110—111° (14 mm), $d_4^{20} = 1,038$, $n_D^{20} = 1,448$. Mit Semicarbazid wird ein bei 95° schmelzendes Produkt erhalten.

Die Kondensation wurde in der oben beschriebenen Weise durchgeführt. Das in über 60-proz. Ausbeute erhaltene Kondensationsprodukt XIII siedete bei 179—181° (0,1 mm) als zähes nicht krystallisierendes Öl.

Überführung des Kondensationsproduktes XIII in β -Methyl-1,2-cyclopentano-phenanthren (XIV).

5 g Kondensationsprodukt wurden mit 120 cm³ Schwefelsäure (1:1) am Rückfluss gekocht. Nach 2½ Stunden war die ber. Menge Kohlendioxyd abgespalten (330 cm³). Das wie oben aufgearbeitete Produkt siedete bei 160—170° (0,3 mm). Die erhaltenen 2,4 g erstarren vollständig und schmelzen nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 106,5—7° korr.

3,110 mg Subst. gaben 10,59 mg CO₂ und 1,92 mg H₂O

C₁₈H₁₆ Ber. C 93,05 H 6,95%

Gef. „ 92,87 „ 6,91%

Das gelbe Trinitrobenzolat schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 140—141° korr.

3,420 mg Subst. gaben 8,105 mg CO₂ und 1,32 mg H₂O

C₂₄H₁₉O₆N₃ Ber. C 64,69 H 4,30%

Gef. „ 64,60 „ 4,32%

Die Mischprobe (2:1) mit dem Trinitrobenzolat des Kohlenwasserstoffs C₁₈H₁₆ aus Cholsäure und Selen vom Smp. 147—148° korr. schmolz bei 133—134° korr.

Die Mikroanalysen wurden in unserer Mikrochemischen Abteilung (Leitung Dr. M. Furter) ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule, Zürich.

¹⁾ A. 317, 78 (1901).

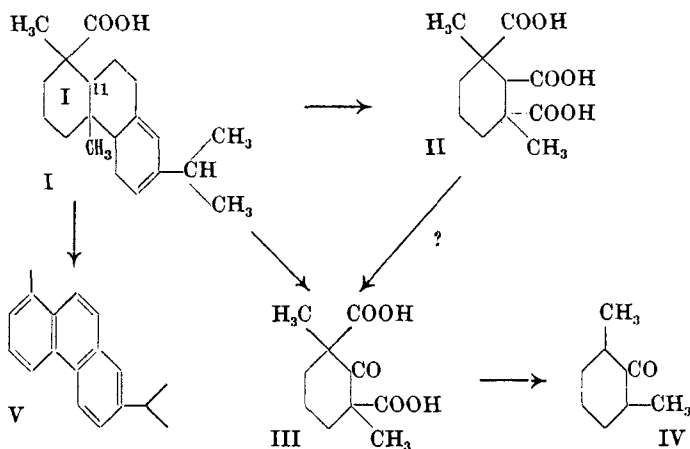
Polyterpene und Polyterpenoide LXXXV ¹⁾.

Überführung der Abietinsäure durch Oxydation in 1,3-Dimethylcyclohexan-2-on und durch Dehydrierung mit Palladium in Reten

von L. Ruzicka und H. Waldmann.

(1. VI. 33.)

Nach *Ruzicka* und *Goldberg*²⁾ liegen die beiden Methylgruppen der Abietinsäure (vgl. Formel I)³⁾ in 1,3-Stellung zueinander, da die bei der Oxydation von Abietinsäure mit Kaliumpermanganat erhältliche Tricarbonsäure C₁₁H₁₆O₆ (Formel II)³⁾ bei der Dehydrierung mit Selen m-Xylol ergab.



*F. Voeke*⁴⁾ erklärte unlängst, dass die Beweiskraft dieser Methodik infolge des „sehr brutalen Eingriffs“ bei der Dehydrierung mit Selen nur gering sei und versuchte daher einen anderen Beweis für die gegenseitige Lagerung der beiden Methylgruppen anzubahnen. Wir konnten kürzlich zeigen⁵⁾, dass der von *Voeke* eingeschlagene Weg für eine Konstitutionsaufklärung in diesem Falle ganz unbrauchbar ist.

Trotzdem keine uns bekannte Tatsache dafür spricht, dass beim Übergang von II in m-Xylol eine Umlagerung wahrscheinlich sei, waren wir doch bestrebt, die 1,3-Stellung der Methylgruppen noch in anderer Weise zu kontrollieren, wozu natürlich nur Reaktionen in Betracht kamen, bei denen Umlagerungen erfahrungs-

¹⁾ LXXXIV. Mitt. Helv. **16**, 833 (1933).

²⁾ Helv. **14**, 545 (1931).

³⁾ Über diese Formeln vgl. auch Helv. **15**, 1300 (1932) und **16**, 169 (1933).

⁴⁾ A. **497**, 247 (1932).

⁵⁾ Helv. **16**, 174 (1933).

gemäss ausgeschlossen sind. Die weitere Verfolgung einer früheren gelegentlichen Beobachtung des Auftretens eines deutlichen pfeffermünzartigen Geruchs bei der Oxydation von Abietinsäure mit Kaliumpermanganat lieferte uns die gewünschten Belege.

Für die Bildung eines solchen Ketons aus der Abietinsäure gibt es nur einen plausiblen Weg. Die weitere Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die Tricarbonsäure II bzw. den Ring I der Abietinsäure wird wohl hauptsächlich am sekundären Kohlenstoff 11 stattfinden müssen, wobei als nächstes Produkt eine entsprechende α -Oxy-tricarbonsäure und dann die Keto-dicarbonsäure III auftreten könnte. Letztere sollte als zweifache β -Ketosäure die beiden Carboxyle leicht verlieren und so das 1,3-Dimethyl-cyclohexan-2-on (IV) liefern.

Da dieses Keton von Kaliumpermanganat erwartungsgemäss viel leichter angreifbar sein muss als die Tricarbonsäure II, so verzichteten wir auf ein genaueres Studium der weiteren Permanganatoxydation dieser nur in schlechter Ausbeute zugänglichen Säure und unterzogen vielmehr die Abietinsäure selbst diesem Abbau, da sich aus derselben ein derartiges Keton doch nur in der eben diskutierten Art bilden kann. Wir konnten dabei tatsächlich in, wie nicht anders zu erwarten war, sehr geringer Menge das 1,3-Dimethyl-cyclohexan-2-on isolieren, das mit dem synthetischen Keton durch Schmelzpunkt und Mischprobe der Semicarbazone, Phenylsemicarbazone und p-Nitro-phenylhydrazone identifiziert wurde.

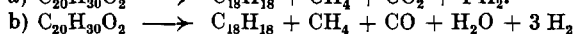
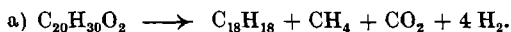
Es konnte somit eine weitere Stütze für die gegenseitige Stellung der beiden Methylgruppen der Abietinsäure sowie für die Zuverlässigkeit der Methode der Selendehydrierung gewonnen werden. Ferner kann in der Bildung des Dimethyl-cyclohexanons ein von der Dehydrierung unabhängiger Beweis für die Sechsgliedrigkeit des Ringes I der Abietinsäure erblickt werden. Die Sechsgliedrigkeit der beiden anderen Ringe, sowie das Vorliegen eines Hydro-phenanthrengerüstes folgte bisher nur aus der Dehydrierung der Abietinsäure zu Reten. (V). Es wurden aber schon oft und von verschiedener Seite¹⁾ die Methoden, die für die letztere Umwandlung in Anwendung kamen, nämlich die Dehydrierung mit Schwefel oder Selen, als unzuverlässig und unübersichtlich hingestellt. Eine solche Kritik scheint uns zwar übertrieben oder doch mindestens etwas verfrüht zu sein, denn die Zuverlässigkeit einer Reaktion kann doch nur aus deren Verlauf bei Körpern bekannter Konstitution gefolgert werden. Bisher wurden aber Umlagerungen des Kohlenstoffgerüstes bei diesen Dehydrierungsreaktionen noch nicht festgestellt²⁾ und

¹⁾ Letztthin z. B. wieder von F. Vocke, l. c.

²⁾ Unter einer solchen Umlagerung des Kohlenstoffgerüstes verstehen wir das vollständige Heraustreten eines C-Atoms aus dem Gerüst und sein Eintritt an anderer Stelle der Molekel in ganz neuem Verbande. Eine derartige Umlagerung liegt in dem kürzlich von Clemo und Ormston, Soc. 1933, 352, beschriebenen Übergang einer spiro-

wenn man solche noch später in gewissen Fällen auffinden sollte, so ist anzunehmen, dass es sich dabei um ganz bestimmte und wohl in Form von Gesetzmässigkeiten fassbare Vorgänge handeln werde, deren genaue Kenntniss uns vor Fehlschlüssen aus den Dehydrierungsergebnissen behüten könnte. Wir legen grossen Wert auf diese prinzipiellen Feststellungen, da es nicht viele Abbaumethoden gibt, die bei der Ermittlung des Kohlenstoffgerüsts bei komplizierten mehrkernigen alicyclischen Naturkörpern mit den Dehydrierungsmethoden in Wettbewerb treten könnten, was uns schon seit längerer Zeit¹⁾ veranlasst hatte, diese Methoden in den Mittelpunkt der Aufklärung solcher Verbindungen zu stellen.

Ein Nachteil der Dehydrierungsmethoden mit Schwefel oder Selen liegt in der meistens geringen Ausbeute an gut charakterisierbaren aromatischen Produkten, die man zwar wohl begreifen kann und die aber doch die Beweiskraft der Schlussfolgerungen etwas abschwächt. Es wäre daher zu begrüessen, wenn es gelänge, allgemein oder doch in einzelnen Fällen einen glatteren Verlauf der Dehydrierung zu erzielen. Uns ist dies jetzt bei der Abietinsäure gelungen unter Anwendung von Palladiumkohle bei etwa 300—330°²⁾. Die Operation dauerte nur einige Stunden und man erhielt eine Ausbeute von über 90% an schon ziemlich reinem Reten. Die Analyse der dabei abgespaltenen annähernd 5 Mol Gase ergab etwa 1 Mol Methan, 4 Mol Wasserstoff, $\frac{3}{4}$ Mol Kohlendioxyd und $\frac{1}{4}$ Mol Kohlenoxyd, woraus folgt, dass folgende zwei Dehydrierungsreaktionen nebeneinander vor sich gehen, wobei die erstere allerdings stark überwiegt:



Die Zersetzung der Abietinsäure bei der Dehydrierung stimmt danach mit dem beim Erhitzen ohne gleichzeitige Dehydrierung stattfindenden Vorgang überein, wo auch der durch Kohlendioxyd-abspaltung entstehende Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{30}$ vorwiegt³⁾.

cyclischen Verbindung bei der Selendehydrierung in ein aromatisches kondensiertes System nicht vor, da dabei der eine Ring erfahrungsgemäss (vgl. dazu u. a. Helv. **10**, 915 (1927); **5**, 581 (1922); **15**, 441, 1496 (1932); **16**, 314 (1933)) am quaternären Kohlenstoffatom gesprengt wird und dann die so gebildete längere aliphatische Kette, die aber an einer Stelle ihren ursprünglichen Zusammenhang mit dem Kohlenstoffgerüst bewahrt hatte, zur Bildung eines neuen Ringes Anlass gibt (vgl. Analoges in Helv. **5**, 359 (1922)) beim Übergang des Zingiberens in Cadalin). Es handelt sich also bei der Dehydrierung der spirocyclischen Verbindungen um einen genau übersichtlichen und auf Grund bekannter Tatsachen voraussehbaren Vorgang, der vorläufig bei Arbeiten mit Naturkörpern ohnehin ausser Betracht fällt, da man in der Natur bisher spirocyclischen Körpern noch nicht begegnet ist.

¹⁾ Helv. **4**, 505 (1921).

²⁾ *Madinaveitia*, An. Soc. espan. fis. quim. **20**, 185 (1922), hatte schon Abieten durch Dehydrieren über Kupfer bei dunkler Rotglut in Reten übergeführt. Die Temperatur ist dabei allerdings so hoch, dass in diesem Vorgang kaum ein Vorteil vor der Dehydrierung mit Selen erblickt werden konnte.

³⁾ Vgl. Helv. **6**, 833 (1923).

Experimenteller Teil.

Isolierung des 1,3-Dimethyl-cyclohexan-2-ons bei der Oxydation von Abietinsäure mit Kaliumpermanganat.

100 g Abietinsäure, die durch Behandeln einer alkoholischen Kolophoniumlösung mit Chlorwasserstoff in der Kälte bereitet war und die bei etwa 165° schmolz, wurden in 12 Liter 2-proz. Kalilauge gelöst und dann bei Zimmertemperatur unter Schütteln portionsweise mit 350 g feingepulvertem Kaliumpermanganat (= 10 Atome Sauerstoff) versetzt. Nachdem die Oxydation beendet war, wurde das Gemisch einer langdauernden Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei allmählich heissgesättigte Kaliumpermanganatlösung zugegeben wurde, bis im ganzen 40 Atome Sauerstoff verbraucht waren. Das pfefferminzartig riechende, etwa 25 Liter betragende Destillat wurde mehrmals fraktioniert destilliert, wobei immer nur die ersten Anteile aufgefangen wurden, solange noch riechende Substanz überging. Die so schliesslich in 50 cm³ Wasser angereicherte Substanz wurde mit Pentan erschöpfend extrahiert und die Pentanlösung zweimal mit wenig Wasser gewaschen, um das beigemengte Aceton möglichst zu entfernen. In der wässrigen Lösung konnte Aceton durch das p-Nitrophenylhydrazon (Schmelzpunkt und Mischprobe 148°) nachgewiesen werden. Nach dem Verdampfen des Pentans wurde der Rückstand mit alkoholischer Semicarbazid-acetatlösung versetzt. Das erhaltene Semicarbazon kristallisierte man abwechselnd aus Alkohol und Benzol um. Es folgen hier die Analysen zweier Präparate von verschiedenen Oxydationsoperationen herrührend (a und b):

a) Smp. 197—199°.

3,232 mg Subst.	gaben 6,973 mg CO ₂	und 2,669 mg H ₂ O
3,543 mg Subst.	gaben 7,70 mg CO ₂	und 3,00 mg H ₂ O
1,490 mg Subst.	gaben 0,306 cm ³ N ₂	(20°, 728 mm)
1,567 mg Subst.	gaben 0,321 cm ³ N ₂	(20°, 728 mm)
C ₉ H ₁₇ ON ₃	Ber. C 58,97	H 9,35 N 22,95%
	Gef. „ 58,84; 59,27	„ 9,24; 9,47 „ 22,92; 22,86%

b) Smp. 196—197°.

3,268 mg Subst.	gaben 7,09 mg CO ₂	und 2,73 mg H ₂ O
1,862 mg Subst.	gaben 0,390 cm ³ N ₂	(24°, 724 mm)
	Gef. C 59,17	H 9,35 N 22,93%

Beide Präparate geben miteinander sowie mit dem unten beschriebenen Semicarbazon des synthetischen 1,3-Dimethyl-cyclohexan-2-ons vom Smp. 198—199° keine Schmelzpunktsdepression.

Bei verschiedenen Wiederholungen der Oxydation der Abietinsäure mit Permanganat unter etwas modifizierten Bedingungen und mit mehr oder weniger Oxydationsmittel erhielt man immer wieder

Semicarbazone, die etwa zwischen 195° und $202^{01)}$ schmolzen, und die entweder die gleichen Analysenwerte gaben wie die obigen Präparate a und b oder aber einen um fast 1% höheren C- und einen um etwa 0,7% tieferen H-Wert aufwiesen, aber nach der Mischprobe mit obigen analysenreinen Präparaten identisch waren. Dass in beiden Fällen aber die gleichen Ketone vorlagen, folgt aus der Überführbarkeit derselben in identische und analysenreine p-Nitrophenylhydrazone.

Zur Herstellung der letzteren wurden die ganz reinen Semicarbazone in möglichst wenig Eisessig gelöst und dazu eine kalte Lösung von 1,2 Mol p-Nitrophenylhydrazin in 30 Teilen 50-proz. Essigsäure zugefügt. Die p-Nitrophenylhydrazone fielen zunächst ölig aus, krystallisierten dann aber bald vollständig. Gereinigt wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol, wobei man etwa 1 Tag warten musste, bis das Produkt aus einer erkalteten Lösung vollständig abgeschieden war. Der Schmelzpunkt der verschiedenen Präparate lag bei 161 — 163° . Mit dem bei 163 — 164° schmelzenden synthetischen Produkt (vgl. unten) tritt keine Depression des Schmelzpunktes ein. Es folgt hier die Analyse eines Präparates, das aus nicht analysenreinem Semicarbazon hergestellt war.

2,057 mg Subst. gaben 4,87 mg CO_2 und 1,37 mg H_2O

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ Ber. C 64,33 H 7,33%

Gef. „ 64,57 „ 7,45%

Um einen ungefähren Anhaltspunkt über den Wert der Mischproben bei p-Nitrophenylhydrazonen zu erhalten, wurden die Mischschmelzpunkte dieser Derivate folgender Ketone bestimmt: Aceton (Smp. 148°), Cyclohexanon (Smp. 144 — 146°), 1-Methyl-cyclohexan-2-on (Smp. 136°), 1,3-Dimethyl-cyclohexan-2-on (Smp. 163 — 164°). Die p-Nitrophenylhydrazone aller dieser Ketone geben untereinander, im Verhältnis 1 : 1 gemischt, starke Schmelzpunktsdepressionen.

Zur weiteren Charakterisierung wurden noch die Phenyl-semicarbazone verglichen. Diese Derivate sind für solche Zwecke besonders geeignet, da sie sich beim Schmelzpunkt nicht merklich zersetzen.

45 mg des reinen Semicarbazons wurden mit ca. 1 cm³ Anilin einige Minuten zum Sieden erhitzt, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr wahrnehmbar war. Aufgearbeitet wurde durch Schütteln mit verdünnter Essigsäure. Das zurückbleibende Phenylsemicarbazon wurde aus Alkohol und Aceton umkrystallisiert. Wegen der geringen Menge konnte der Schmelzpunkt nicht höher als bis 149° gebracht werden.

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{ON}_3$ Ber. N 16,21 Gef. N 16,19%

Die Mischprobe mit dem gleich hergestellten synthetischen Phenylsemicarbazon (Smp. 155°) schmolz bei 150° .

Derivate des synthetischen 1,3-Dimethyl-cyclohexan-2-ons.

Das Keton wurde nach den Angaben von Kötze und Schäfer²⁾ bereitet. Aus 10 g Oxymethylenverbindung des 1-Methyl-cyclohexan-2-ons, das seinerseits über das bei

¹⁾ Diese Schwankungen des Schmelzpunktes können verursacht sein durch das Vorliegen von Gemischen der beiden stereoisomeren Formen der Semicarbazone des Dimethyl-cyclohexanons, die bei 183 — 184° bzw. 200 — 201° schmelzen (Zelinsky, B. **30**, 1541 (1897). ²⁾ J. pr. [2] **88**, 623 (1913).

191° schmelzende Semicarbazon gereinigt und daraus durch Erhitzen mit Oxalsäurelösung regeneriert wurde, erhielt man nach der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von Palladium(II)chlorid und Gummi arabicum und dreimaliges Umkrystallisieren des aus dem Hydrierungsprodukt gewonnenen Semicarbazons 4,5 g des oben für die Mischproben benützten bei 198—199°-Präparats, das zur Kontrolle analysiert wurde.

$C_9H_{17}ON_3$ Ber. C 58,97 H 9,35 N 22,95%
Gef. „ 58,84 „ 9,30 „ 22,86%

Das wie oben beschrieben hergestellte p-Nitro-phenylhydrazon vom Smp. 163° gab 16,17 und 16,32% N (Ber. für $C_{14}H_{13}O_2N_3$ 16,09% N).

Das Phenyl-semicarbazon, das in der oben beschriebenen Weise durch Erhitzen des Semicarbazons mit Anilin hergestellt war, schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 155°.

$C_{15}H_{21}ON_3$ Ber. C 69,45 H 8,17 N 16,21%
Gef. „ 69,63 „ 8,16 „ 16,25%

Ein aus dem Keton durch Umsetzung mit Phenyl-semicarbazid in schwach essigsaurer Lösung bereitetes Phenyl-semicarbazon schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 160—161°.

Gef. C 69,23 H 7,98 N 16,05%

Die Mischprobe der beiden eben beschriebenen synthetischen Phenyl-semicarbazone schmolz bei etwa 136—138°. Es liegen hier wohl stereoisomere Formen vor. Beim Erhitzen des Phenyl-semicarbazons vom Smp. 160—161° mit Anilin wird das andere Isomere gebildet. Das so erhaltene Produkt schmolz bei 153—154° und gab mit dem bei 155° schmelzenden Produkt keine Schmelzpunktsdepression, wohl aber mit dem Ausgangsprodukt. Gef. N 16,29%.

Dehydrierung der Abietinsäure mit Palladiumkohle.

20 g reiner Abietinsäure, hergestellt aus Kolophonium mit Chlorwasserstoff, wurden mit 5 g Palladiumkohle, die nach den Angaben von *Diels* und *Gädke*¹⁾ hergestellt waren, im Metallbade im Laufe von 5 Stunden auf 325—350° erhitzt, wonach die anfangs heftige Gasentwicklung ganz aufgehört hatte. Die Innentemperatur im Dehydrierungsgemisch betrug dabei etwa 25° weniger, also 300—325°. Die bei der Dehydrierung abgespaltenen Gase wurden aufgefangen und analysiert. Die nach bestimmten Zeitabschnitten gemessenen Volumina (in Liter) waren:

Volumen (Liter) .	5,2	6,6	7,9	8,3	8,6	8,6
Zeit (Stunden) . .	½	1	1½	2	4	5

Es ist dies also fast genau die für 5 Mol berechnete Menge (ber. wären 8,7 Liter). Die Gasanalyse ergab:

H₂ 66,5, CH₄ 16,7, CO₂ 12,6, CO 3,9%

Das durch Auskochen mit Äther von der Kohle befreite Dehydrierungsprodukt war ganz farblos und erstarrte vollständig. Nach einmaligem Destillieren über Natrium erhielt man 11,4 g schon ziemlich reines Reten vom Sdp. 158—165° (0,2 mm). Durch Umkrystallisieren aus Alkohol war das Produkt viel leichter zu reinigen als die durch Dehydrieren mit Selen oder Schwefel erhaltenen Prä-

¹⁾ B. 58, 1231 (1925).

parate. Der Schmelzpunkt lag bei 100,5—101⁰ (korr.), war also um 1—2⁰ höher als bei den sonst „reinsten“ Retenproben.

C ₁₈ H ₁₈	Ber. C 92,25	H 7,75%
	Gef. „ 91,97	„ 7,82%

Zur weiteren Charakterisierung wurden daraus in bekannter Weise das Pikrat, das Chinon und Chinoxalin hergestellt. Die Schmelzpunkte stimmen mit den Literaturangaben überein und die Mischproben mit Präparaten, die auf dem Wege der Dehydrierung mit Schwefel gewonnen waren, ergaben keine Depressionen.

Die Analysen wurden in unserer Mikrochem. Abteilung (Leitung Dr. M. Furter) ausgeführt.

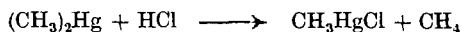
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule, Zürich.

Recherches sur quelques dérivés méthylmercuriques

par A. Perret et R. Perrot.

(2. VI. 33.)

C'est à *Frankland*¹⁾ que revient le mérite d'avoir découvert le premier représentant de cette classe de combinaisons. La synthèse basée sur l'action de la lumière sur un mélange d'iodure de méthyle et de mercure permet l'obtention dans de bonnes conditions de l'iodure de méthylmercure. Cependant ce composé ne se prête guère à la préparation de produits nouveaux par remplacement de l'iode par d'autres restes monovalents. *Buckton*²⁾ obtint les chlorure et sulfate de méthylmercure par l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique sur le diméthylmercure. La réaction correspond au schéma:



Par cette même voie *Otto*³⁾ parvint encore à l'acétate de méthylmercure.

Hilpert et *Dittmar*⁴⁾ ont réussi par contre, une synthèse totale du chlorure de méthylmercure par action de solutions de sublimé sur le carbure d'aluminium.

La préparation de ces combinaisons méthylmercuriques du type CH₃HgX ne devint d'ailleurs facile qu'à partir du moment où *Abelmann*⁵⁾ observa leur formation par action du réactif de *Grignard* sur les sels halogénés du mercure. Mais la priorité de l'emploi des magnésiens dans la synthèse des organomercuriques doit être attri-

¹⁾ *Frankland*, A. **85**, 361 (1893).

²⁾ *Buckton*, A. **108**, 165 (1858).

³⁾ *Otto*, A. **154**, 198 (1870).

⁴⁾ *Hilpert* et *Dittmar*, B. **46**, 3740 (1912).

⁵⁾ *Abelmann*, Ber. dtsch. Pharm. Ges. **31**, 240 (1921).

parate. Der Schmelzpunkt lag bei 100,5—101⁰ (korr.), war also um 1—2⁰ höher als bei den sonst „reinsten“ Retenproben.

C ₁₈ H ₁₈	Ber. C 92,25	H 7,75%
	Gef. „ 91,97	„ 7,82%

Zur weiteren Charakterisierung wurden daraus in bekannter Weise das Pikrat, das Chinon und Chinoxalin hergestellt. Die Schmelzpunkte stimmen mit den Literaturangaben überein und die Mischproben mit Präparaten, die auf dem Wege der Dehydrierung mit Schwefel gewonnen waren, ergaben keine Depressionen.

Die Analysen wurden in unserer Mikrochem. Abteilung (Leitung Dr. M. Furter) ausgeführt.

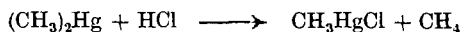
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule, Zürich.

Recherches sur quelques dérivés méthylmercuriques

par A. Perret et R. Perrot.

(2. VI. 33.)

C'est à *Frankland*¹⁾ que revient le mérite d'avoir découvert le premier représentant de cette classe de combinaisons. La synthèse basée sur l'action de la lumière sur un mélange d'iodure de méthyle et de mercure permet l'obtention dans de bonnes conditions de l'iodure de méthylmercure. Cependant ce composé ne se prête guère à la préparation de produits nouveaux par remplacement de l'iode par d'autres restes monovalents. *Buckton*²⁾ obtint les chlorure et sulfate de méthylmercure par l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique sur le diméthylmercure. La réaction correspond au schéma:



Par cette même voie *Otto*³⁾ parvint encore à l'acétate de méthylmercure.

Hilpert et *Dittmar*⁴⁾ ont réussi par contre, une synthèse totale du chlorure de méthylmercure par action de solutions de sublimé sur le carbure d'aluminium.

La préparation de ces combinaisons méthylmercuriques du type CH₃HgX ne devint d'ailleurs facile qu'à partir du moment où *Abelmann*⁵⁾ observa leur formation par action du réactif de *Grignard* sur les sels halogénés du mercure. Mais la priorité de l'emploi des magnésiens dans la synthèse des organomercuriques doit être attri-

¹⁾ *Frankland*, A. **85**, 361 (1893).

²⁾ *Buckton*, A. **108**, 165 (1858).

³⁾ *Otto*, A. **154**, 198 (1870).

⁴⁾ *Hilpert* et *Dittmar*, B. **46**, 3740 (1912).

⁵⁾ *Abelmann*, Ber. dtsch. Pharm. Ges. **31**, 240 (1921).

buée à Wolff¹⁾ qui obtint le dibenzylmercure par l'emploi de magnésiens benzylés.

Slotta et Jacobi²⁾ ont montré le caractère général de la réaction des sels mercuriques halogénés sur les magnésiens alcoylés ou arylés en préparant de nombreux organomercuriques de diverses séries. Les iodures et les bromures sont d'une obtention immédiate par ce procédé. Les autres représentants de la série d'un même alcoyle se préparent à partir de l'hydroxyde par de simples réactions de neutralisation. Les hydroxydes organomercuriques s'obtiennent facilement par dédoublement des iodures ou bromures, par la potasse en dissolution dans le méthanol ou par la méthode classique de l'action de l'oxyde d'argent en dispersion dans l'eau sur le bromure. Ces deux méthodes conduisent à des solutions concentrées d'hydroxyde de méthylmercure constituant la matière première utilisée dans la préparation des produits que nous avons isolés.

Nous nous sommes proposés de compléter les connaissances actuelles concernant les sels méthylmercuriques par la synthèse de nouveaux représentants et l'examen comparé de leurs propriétés avec celles des sels normaux de ce même élément. Il est légitime d'espérer mettre ainsi en évidence l'effet particulier de la fixation du reste méthyle sur l'aptitude réactionnelle du cation mercurique. On a cherché à interpréter les propriétés du reste CH_3Hg — en le rangeant dans la classe des « pseudo-atomes » pensant que c'est la mise en commun des trajectoires de quelques électrons du métal avec l'alcoyle qui confère à ces dérivés leurs différences essentielles avec les sels normaux de l'élément considéré. Cette hypothèse permet à Garzuly³⁾ de faire entrer l'effet de la fixation d'alcoyles par éléments métalliques dans le cadre d'une règle analogue à celle qui fut proposée par Grimm dans le cas des hydrures. Cette représentation conduit à envisager comme fait essentiel une modification du caractère chimique du métal alcoylé le rendant analogue à un élément décalé d'une colonne vers la gauche dans la classification périodique. Ainsi le reste CH_3Hg — devrait présenter les propriétés d'un cation monovalent et ses sels devraient être plus apparentés à ceux de l'argent ou de l'or qu'à ceux du mercure.

Le nombre des composés du type CH_3HgX décrits déjà est assez réduit et la comparaison de leurs propriétés ne laisse pas, à notre avis, de donner l'impression que la présence de l'alcoyle est loin de se traduire par l'observation de faits confirmant la règle rappelée plus haut. Cette observation nous a engagés à étendre nos observations à de nouveaux dérivés de cette même classe. Dans un précédent travail⁴⁾ nous avons résumé d'une façon succincte la

¹⁾ Wolff, B. 46, 64 (1912).

²⁾ Slotta et Jacobi, J. pr. [2] 120, 249 (1929).

³⁾ Garzuly, Organometalle, p. 5 (1929) Stuttgart.

⁴⁾ Perret et Krawczynski, C. r 195, 1077 (1932).

préparation et les propriétés des sulfocyanure et fluorure de méthylmercure. Ces sels n'ayant pas auparavant été décrits, nous pensons qu'il n'est pas inutile de compléter la description de leurs propriétés.

a) *Sulfocyanure de méthylmercure.*

Ce composé s'obtient par addition d'acide sulfocyanhydrique dilué à la solution d'hydroxyde de méthylmercure. Le schéma de la réaction est de la forme:



Peu soluble dans l'eau ce sel est purifié par cristallisation dans l'alcool. Les paillettes nacrées formées par refroidissement lent fondent à 125,5°. Son aspect est identique à celui des chlorures, bromures et iodures de méthylmercure avec lesquels il partage en outre la propriété d'être doué d'une pénétrante odeur de diméthylmercure.

Nous avons soigneusement essayé de préparer des complexes entre ce sel et les sulfocyanures alcalins. Par cristallisation simultanée d'une solution concentrée du sulfocyanure de potassium avec le sulfocyanure de méthylmercure on ne peut que réobtenir deux espèces cristallines correspondant aux produits de départ inchangés.

Nous sommes parvenus également à la conclusion que ce composé est dénué d'aptitude à former des complexes de cette espèce par l'étude du titrage au sulfocyanure de potassium des solutions de nitrate de méthylmercure. Il est d'expérience courante que les dosages argentométriques d'après *Volhard* deviennent grossièrement faux, si la solution contient de petites quantités de mercure à l'état d'ions Hg^{++} . Dans ces conditions le virage du sulfocyanure ferrique n'a lieu qu'après transformation de la plus grande partie du sel mercurique en sulfocyanures solubles où cet anion est dissimulé.

La présence ou l'absence de cet effet dans les solutions contenant le cation CH_3Hg^+ peut être envisagée comme un critère de l'existence ou de la non-existence de ses composés d'addition avec les sulfocyanures solubles.

Nous avons vérifié par gravimétrie tout d'abord qu'une addition de nitrate d'argent acide à une solution de chlorure de méthylmercure le dédouble d'une façon quantitative suivant le schéma:



La raison du recours à l'emploi du nitrate est à voir dans l'anomalie de dissociation électrolytique¹⁾ des solutions de chlorure qui du reste est analogue à celle des solutions de sublimé.

En ajoutant du KSCN 0,1-n. en présence d'alun ferrique à la solution de chlorure de méthylmercure le virage se produit dès

¹⁾ *Johns, Petersen et Hixon, J. Phys. Chem. 34, 2226 (1930).*

l'addition des premières gouttes. Les deux hypothèses suivantes peuvent rendre compte de ce fait :

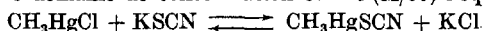
1° Le sulfocyanure de méthylmercure est suffisamment dissocié pour provoquer le virage de l'indicateur.

2° L'affinité du chlorure pour CH_3Hg — est plus grande que celle de l'anion SCN' et par conséquent le sulfocyanure de méthylmercure ne se forme pratiquement pas dans ces solutions diluées.

L'expérience suivante permet de vérifier cette dernière.

Addition de KSCN 0,1-n. à la solution de CH_3HgCl .

Pds. $\text{CH}_3\text{HgCl} = 0,2763$. Coloration de l'indicateur après addition de $0,2 \text{ cm}^3$ KSCN . Donc dans le domaine de concentration étudié (M/80) l'équilibre :



correspond à une très forte prédominance du chlorure de méthylmercure.

Par contre l'élimination de la première se fait par les expériences suivantes :

En utilisant une solution de nitrate de méthylmercure on peut être à peu près certain d'avoir à faire à un sel fortement ionisé par analogie avec les propriétés des sels mercuriques d'anions oxygénés. Dans ces conditions les véritables propriétés de CH_3HgSCN pourront se manifester avec netteté.

1° Titrage du nitrate de méthylmercure par KSCN 0,1-n. Pds. $\text{CH}_3\text{HgCl} = 0,2740 \text{ gr.}$ La concentration atteint environ M/80. On ajoute la quantité correspondante d' AgNO_3 0,1-n. Après filtration du chlorure d'argent le sulfocyanure ajouté provoque le virage de l'indicateur pour $9,97 \text{ cm}^3$ KSCN 0,1-n. (théorie $10,02 \text{ cm}^3$).

2° Titrage du nitrate de méthylmercure en présence de sulfocyanure de méthylmercure. On dédouble le sulfocyanure de méthylmercure pur par une quantité insuffisante de AgNO_3 0,1-n.

Pds. $\text{CH}_3\text{HgSCN} = 0,3049 \text{ gr.}$ en solution environ M/80 correspondant à $11,15 \text{ cm}^3$ AgNO_3 . On ajoute 5 cm^3 AgNO_3 0,1-n. et élimine le sulfocyanure d'argent formé. Par titrage au KSCN 0,1-n. on observe le virage de l'indicateur après addition de 5 cm^3 (théorie $6,15 \text{ cm}^3$).

Ces résultats conduisent à la conclusion suivante :

Le sulfocyanure de méthylmercure est un composé peu ionisé et dissimulant assez bien les ions SCN' , mais n'exerçant qu'une action perturbatrice très faible sur l'équilibre du cation ferrique avec cet anion. En outre celle-ci se fait dans un sens tel qu'elle exclut en solution diluée la possibilité de formation de complexes d'addition entre CH_3HgSCN et les sulfocyanures alcalins.

b) Fluorure de méthylmercure.

Nous l'avons isolé en appliquant le mode opératoire suivant : une solution très concentrée d'hydroxyde de méthylmercure dans un mélange d'alcool et d'eau est neutralisée avec de l'acide fluorhydrique. Par évaporation à sec sous vide, on parvient à une masse solide dont on fait l'extraction au chloroforme bouillant. Par refroidissement il apparaît un produit blanc cristallin formé de deux constituants différents. L'un, le plus abondant est constitué par un

hydrate de fluorure de méthylmercure et l'autre par du fluorure de méthylmercure pur. La séparation se fait par ébullition prolongée du mélange avec du toluène, opération au cours de laquelle une déshydratation graduelle se produit, permettant d'isoler le fluorure pur par refroidissement sous forme de paillettes brillantes.

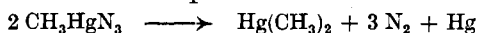
A la différence des autres sels halogénés de CH_3Hg —, le fluorure ne fond pas, mais sublime à partir de 200° . Il se distingue nettement de ses homologues halogénés par sa grande solubilité dans l'eau, la formation d'hydrates et sa sublimation, qui l'apparentent au fluorure mercurique décrit par *Ruff* et *Bahlau*¹⁾.

c) Azothydrate de méthylmercure.

Une solution d'hydroxyde de méthylmercure additionnée d'acide azothydrique dilué est immédiatement le siège d'un précipité de l'azothydrate CH_3HgN_3 . Par cristallisation dans l'alcool, on obtient de fines aiguilles fondant à $130,5^\circ\text{C}$ et donnant à l'analyse²⁾ les résultats suivants:

0,1958 gr. subst; 15,10 cm³ I₂ 0,1-n.; Hg = 77,40 % (théorie = 77,87 %)

Vers 200° ce produit déflagre d'une façon très brisante dont la violence rappelle celle de l'azothydrate mercurique, par contre il ne détonne que très difficilement au choc. Les produits de la décomposition explosive que nous avons pu caractériser permettent de représenter cette réaction par le schéma suivant:



Sa solubilité dans l'eau est comprise entre celle des bromure et iodure de méthylmercure.

d) Chromate de méthylmercure.

Ce sel a été obtenu sous forme d'un précipité amorphe jaune brun par action d'une solution de méthylmercure sur une solution diluée d'acide chromique. Sa faible solubilité dans l'eau et dans les dissolvants organiques n'en permet pas la purification par cristallisation. Cependant sa solution aqueuse saturée donne un précipité d'iodure de méthylmercure par addition d'iodure de potassium. Après dispersion dans l'eau distillée à 70° et dessiccation sous vide ce produit donne à l'analyse les résultats suivants:

0,2521 gr. subst.; 18,30 cm³ I₂ 0,1-n.; Hg 72,7% (théorie Hg 73,30 %)

Par chauffage au tube *Thiele* on observe une décomposition explosive entre 255 — 260°C . On reconnaît sans peine dans la faible solubilité de ce composé avec tous les dissolvants l'influence de la nature métallique de l'anion CrO_4^{--} qui compense vis-à-vis des dis-

¹⁾ *Ruff* et *Bahlau* B. 51, 1753 (1918).

²⁾ La substance est désagrégée en tube *Carius* par HNO_3 et le nitrate mercurique formé est dosé après réduction au formol par iodométrie.

solvants non aqueux l'influence organique exercée par la présence de l'alcyle.

e) *Perchlorate de méthylmercure.*

Sa préparation a déjà été tentée par *Erlenmeyer* et *Leo*¹⁾ par recours à la réaction de double décomposition entre une solution de sulfate de méthylmercure et du perchlorate de baryum. Cette méthode n'ayant pas donné de résultats très satisfaisants, nous avons adopté le mode opératoire suivant:

Une solution très concentrée d'hydroxyde de méthylmercure est neutralisée avec de l'acide perchlorique à 60%. On concentre sous vide et dès l'obtention de la consistance pâteuse le produit est abandonné sur assiette poreuse jusqu'à siccité. La masse tout à fait blanche ainsi obtenue ne présente à l'analyse qu'une teneur de 88% en $\text{CH}_3\text{HgClO}_4$. Le manquant est dû à la présence d'eau dont l'élimination n'est qu'extrêmement lente même dans le vide et en présence d'acide sulfurique.

Par chauffage ce produit prend d'abord l'aspect d'un liquide homogène et déflagre vers 180° C. D'autre part il présente comme le sulfocyanure et les dérivés d'anions oxygénés solubles dans l'eau du méthylmercure, la propriété d'occasionner des brûlures épidermiques très désagréables.

La grande solubilité dans l'eau l'apparente au perchlorate mercurique, mais la présence de l'alcyle en permet la dissolution dans les dissolvants organiques.

f) *Formiate de méthylmercure.*

Il ne semble pas qu'aucun formiate d'alcyle mercure ait été décrit. Nous avons préparé celui de méthylmercure en appliquant le procédé suivant: Une solution concentrée de CH_3HgOH est neutralisée par de l'acide formique à 95%. Le produit de réaction étant très soluble dans l'eau, ce n'est qu'une concentration prolongée sous vide qui conduit à une masse solide. La purification est faite par cristallisation dans le benzène ou le formiate de méthylmercure prend l'aspect de paillettes blanches fondant vers 43° C.

Le dosage de mercure a conduit aux résultats suivants:

0,1861 gr. subst.; 11,9 cm³ I₂ 0,1-n.; Hg 76,3% (théorie 76,97 %)

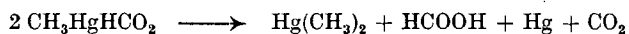
La faible stabilité de ce produit se manifeste déjà au cours de la concentration de sa solution aqueuse et rend difficile son obtention à l'état de grande pureté.

Nous en avons étudié la décomposition par chauffage sous vide. L'appareil utilisé permet la mesure du volume gazeux et de recueillir les produits liquides formés par la réaction. Nous avons fait les constatations suivantes:

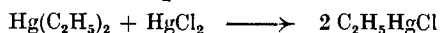
¹⁾ Helv. 15, 117 (1932).

A partir de 60° C l'augmentation de pression montre que la vitesse de décomposition est déjà appréciable. Après quelques minutes on voit apparaître des gouttelettes de mercure. L'état stationnaire est atteint en quelques heures et un chauffage prolongé pendant une vingtaine d'heures jusqu'à la température de 150° n'amène plus de modification.

L'analyse du gaz montre qu'il consiste en gaz carbonique pour 95 %, le reste est formé par de l'oxyde de carbone. Le poids du mercure métallique apparu au cours de la transformation correspond à 49 % du mercure présent dans le produit originel. En outre on observe la formation d'acide formique et de diméthylmercure. Le schéma de la transformation est certainement de la forme :



La présence de la petite quantité d'oxyde de carbone provient d'une dégradation spontanée de l'acide formique. Ces résultats démontrent que l'équivalence d'oxydation du méthylmercure est égale à celle du mercure monovalent¹⁾. En outre cette réaction présente l'intérêt de constituer un exemple de formation à basse température de diméthylmercure à partir d'un composé du type CH_3HgX . Elle s'interprète aisément comme résultat de l'action oxydante de l'ion mercure sur l'anion formiate, mais néanmoins la translation de l'alcyle libéré sur un même atome de mercure peut sembler surprenante. Cependant la formation de chlorure d'éthylmercure signalée par *Buckton*²⁾ par action de sublimé sur le diéthylmercure suivant l'équation :



fait penser que tout composé de la forme CH_3HgX doit être en équilibre avec les molécules génératrices figurant dans ce schéma.

Le cas du formiate n'est différent des autres que parce que le formiate mercurique participant à cet équilibre est détruit au fur et à mesure de sa formation par suite de son instabilité.

Une justification de cette hypothèse peut se voir dans le fait que tous ces composés méthylmercuriques présentent en dépit de multiples cristallisations la pénétrante odeur du diméthylmercure. D'ailleurs *Johns*, *Petersen* et *Hixon*³⁾ ont signalé une détection positive de l'ion Hg^{++} en traitant des solutions d'iode de méthylmercure par la diphénylcarbazine, tandis que l'hydrogène sulfuré n'amène dans ces conditions l'apparition d'aucune trace de sulfure mercurique.

¹⁾ Dans des conditions semblables le formiate mercurieux se décompose vers 100° suivant le schéma : $2 \text{HgHCO}_2 \rightarrow 2 \text{Hg} + \text{HCOOH} + \text{CO}_2$.

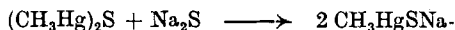
²⁾ *Buckton*, A. **109**, 218 (1858).

³⁾ *Johns*, *Petersen* et *Hixon*, J. Phys. Chem. **34**, 2226 (1930).

g) *Sulfure de méthylmercure.*

Ce composé décrit pour la première fois par *Hilpert* et *Dittmar*¹⁾ fut préparé par action de l'hydrogène sulfuré sur une solution de chlorure de méthylmercure. L'application du même procédé nous a fourni un précipité blanc amorphe, que nous avons purifié par cristallisation dans l'alcool. Il prend l'aspect de paillettes nacrées fondant vers 143° C avec altération. Comme propriétés importantes nous soulignons tout d'abord sa très faible solubilité dans l'eau le rendant susceptible d'apparaître lors du traitement par H₂S des solutions aqueuses de tous les autres composés méthylmercuriques.

D'autre part, son caractère de sulfoacide se manifeste par sa dissolution rapide à froid dans les sulfures alcalins. La réaction est sans doute de la forme:



Par addition de chlorure d'ammonium, le sulfure primitif est régénéré immédiatement. La comparaison de ce comportement avec celui du sulfure mercurique normal fait attribuer à la présence de l'alcoyle une exaltation des propriétés acides²⁾ permettant l'obtention du sulfosel dans des solutions de sulfure alcalin pur, alors que la formation du sulfosel Na₂HgS₂ nécessite l'addition d'hydroxyde.

Analogies et différences entre sels méthylmercuriques et sels de mercure bivalent.

Au point de vue analytique la propriété essentielle des méthylmercures est la dissimulation de l'élément métallique vis-à-vis de la plupart de ses réactifs habituels. A part la réaction très sensible de la diphénylcarbazine, le chlorure stanneux et la solution alcaline de formol ne donnent que des résultats incertains. Dans le cas du chlorure méthylmercurique l'un et l'autre provoquent une précipitation de mercure, mais très incomplète. Par contre avec l'iodure méthylmercurique ces réactions sont négatives. Il est naturel de mettre ce comportement en relation avec la présence de l'alcoyle. Mais, d'autre part, si on compare les variations qualitatives de la solubilité dans l'eau des différents méthylmercuriques décrits, on ne peut qu'être frappé du parallélisme qu'elles présentent avec celles des sels normaux correspondants du cation Hg⁺⁺. En effet ses sels d'anions oxygénés, à part le chromate, sont très solubles dans l'eau; il en est de même des sels d'anions organiques simples et ces mêmes régularités s'observent avec les composés

¹⁾ loc. cit.

²⁾ *Dünhaupt*, A. **92**, 380 (1854) a observé également la dissolution du sulfure d'éthylmercure dans le sulfure d'ammonium.

correspondants du type CH_3HgX . Cette comparaison prend un intérêt particulièrement saisissant dans les séries suivantes:

HgF_2	Solubilité décroissante	CH_3HgF	Solubilité décroissante
HgCl_2		CH_3HgCl	
HgBr_2		CH_3HgSCN	
$\text{Hg}(\text{SCN})_2$		CH_3HgBr	
$\text{Hg}(\text{N}_3)_2$		CH_3HgN_3	
HgI_2		$(\text{CH}_3\text{Hg})_2(\text{CrO}_4)$	
$\text{Hg}(\text{CrO}_4)$		CH_3HgI	
HgS		$(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}$	

L'application de la règle de *Garzuly*¹⁾ permettant d'assimiler CH_3Hg — à un pseudo-atome à propriétés analogues à celles d'un élément monovalent, ne rend nullement compte de la solubilité du sulfure de méthylmercure dans les solutions de sulfures alcalins. Ni le sulfure d'argent, ni le sulfure aureux ne présentent cette propriété dans une mesure comparable.

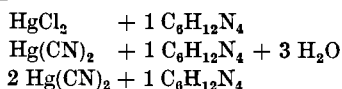
Il nous semble plus conforme à l'expérience de souligner l'action prépondérante du mercure dans la molécule. Au point de vue de la dissociation électrolytique, on observe avec les méthylmercures des anomalies comparables à celles des sels mercuriques normaux. Par contre, l'alcyle détermine, pour autant que la nature de l'anion le permette, la solubilité dans les dissolvants organiques et en outre confère à ces molécules des points de fusion relativement peu élevés.

L'étude des propriétés du sulfocyanure de méthylmercure a montré que ce composé ne formait pas de complexes d'addition avec les sulfocyanures solubles. Il est vraisemblable que ce fait constitue une manifestation de l'influence exercée par l'alcyle sur la saturation coordinative de la molécule. Nous avons complété l'examen de ce point par l'étude des produits d'addition de quelques molécules du type CH_3HgX avec l'ammoniac.

Dans un précédent travail²⁾ nous avons montré que ces composés se prêtent assez bien à l'obtention des produits cristallisés avec l'hexaméthylènetétramine. Nous avons obtenu la série suivante:

CH_3HgCl	+ 1	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	P. d. f. 141°
CH_3HgCN	+ 1½	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	„ 127°
CH_3HgSCN	+ 1	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	„ 106°
2 CH_3HgBr	+ 1	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	„ 112°
3 CH_3HgI	+ 1	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	„ 119°

En solution aqueuse les sels mercuriques normaux fournissent avec cette même base des produits de la forme:



¹⁾ loc. cit.

²⁾ loc. cit.

L'analogie existant entre les deux groupes de résultats fait penser que l'obtention de ces composés caractérise une action spécifique de l'atome de mercure, qui du reste se manifeste également dans la formation des amido et oxy-amido sels mercuriques.

Nous avons choisi les conditions suivantes pour saturer d'ammoniac les méthylmercuriques utilisés. La solution chloroformique du composé CH_3HgX est soumise à la température ordinaire à l'action d'un courant d'ammoniac sec jusqu'à obtention d'un précipité gélatineux abondant. Après essorage, cet ammoniacate est débarrassé des traces de dissolvant en l'abandonnant pendant huit à dix heures à l'action d'un courant de ce même gaz. Le dosage acidimétrique des molécules NH_3 fixées est effectué immédiatement après avoir soustrait le produit à l'action de ce courant desséchant. Ce mode opératoire est rendu nécessaire par la grande tension de dissociation de ces composés, qui dans le vide de la trompe à eau, à la température ordinaire, perdent en deux heures déjà plus de 90% de l'ammoniac fixé. Les résultats analytiques sont résumés dans le tableau suivant:

CH_3HgCl ¹⁾	0,2143 gr. subst. 4,25 cm ³ HCl 0,2-n.	N 5,55%
	Formule = $\text{CH}_3\text{HgCl} + 1,05 \text{ NH}_3$	
CH_3HgSCN	0,4756 gr. subst.; 7,9 cm ³ HCl 0,2-n.	N 4,65%
	Formule $\text{CH}_3\text{HgSCN} + 0,97 \text{ NH}_3$	(NH_3)
CH_3HgN_3	0,2968 gr. subst. 4,49 cm ³ HCl 0,2-n.	N 5,30%
	Formule $\text{CH}_3\text{HgN}_3 + 1,04 \text{ NH}_3$	(NH_3)
CH_3HgBr	0,2280 gr. subst. 2,55 cm ³ HCl 0,2-n.	N 3,12%
	Formule $3 \text{ CH}_3\text{HgBr} + 2,02 \text{ NH}_3$	
CH_3HgI	0,7190 gr. subst. 5,15 cm ³ HCl 0,2-n.	N 2,02%
	Formule $2 \text{ CH}_3\text{HgI} + 1,02 \text{ NH}_3$ (très peu stable)	

La composition de ces produits d'addition présente une similitude remarquable avec celle des composés d'addition isolés avec l'hexaméthylène-tétramine. L'influence du volume de l'halogène tend, comme le prouve le comportement des bromure et iodure de méthylmercure, à se traduire par une augmentation de la saturation coordinative.

L'ammoniac fournissant avec les sels mercuriques normaux des produits d'addition du type $\text{HgX}_2 + 2 \text{ NH}_3$ ²⁾, on peut conclure des résultats obtenus avec les dérivés méthylmercuriques que la présence de l'alcyle a comme effet principal de diminuer au moins d'une unité la coordinence du mercure.

Ecole supérieure de Chimie de Mulhouse.

¹⁾ La formation d'ammoniacate semble être la seule action possible d' NH_3 sur CH_3HgCl . Diverses expériences dans lesquelles nous avons fait varier la température et la pression pour substituer la fonction NH_2 à l'anion chlorure ont échoué. Dans le cas de CH_3HgI en solution alcaline et en présence d' NH_3 , il y a formation d'un produit jaune brun présentant par ses conditions de formation et son aspect une grande ressemblance avec l'iodo-dimercure-ammonium du réactif de *Nessler*.

²⁾ *M. François, C. r. 188, 1500 (1929).*

Darstellung von azohomologen Farbstoffen mit höherer Molekulargrösse (II)

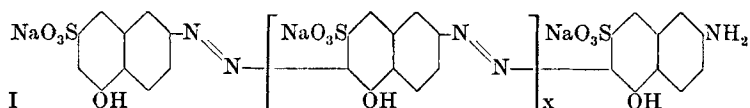
(12. Mitteilung¹⁾ über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte)

von Paul Ruggli und Oskar Braun.

(23. V. 33).

In einer Reihe von Arbeiten wurde das Problem behandelt, Beziehungen zwischen der Konstitution von Azofarbstoffen und ihren Eigenschaften zu suchen, wobei die Beziehungen zwischen Konstitution und Dispersitätsgrad²⁾ bzw. Konstitution und Substantivität im Vordergrund des Interesses standen. Diese Beziehungen liessen sich in einer Reihe von vorläufigen Erfahrungssätzen formulieren³⁾; diese sind aber bei genauer Betrachtung recht kompliziert und bedürfen noch der weiteren experimentellen Ergänzung.

Ein Spezialfall dieses allgemeineren Problems besteht in der Aufgabe, Beziehungen zwischen der Molekulargrösse von Farbstoffen und ihren Eigenschaften zu suchen. Zu diesem Zweck haben P. Ruggli und A. Zimmermann⁴⁾ durch mehrfaches Hintereinanderkuppeln von Molekeln der J-Säure (2-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure) eine Reihe von Farbstoffen der allgemeinen Formel I dargestellt, die wir als azohomologe Reihe bezeichnen wollen. Die einzelnen Farbstoffe, welche bis jetzt erhalten wurden, sind der Kürze halber 2J, 3J, 4J, 5J und xJ genannt worden.



Ihre Darstellung bot zwei Schwierigkeiten: einerseits mussten die Bedingungen der Kupplung besonders sorgfältig gewählt werden, um die „Selbstkupplung“⁵⁾ zu vermeiden, andererseits war es schwierig, die Molekulargrösse der fertigen Farbstoffe durch eine unabhängige Methode zu bestätigen. Die hierzu versuchte Titration der endständigen Aminogruppe mit salpetriger Säure ergibt nämlich bei den grösseren Molekeln einen so geringen Verbrauch an Nitrit, dass sie ungenau wird.

¹⁾ Letzte Mitteilung Helv. **15**, 1342 (1932); über den Einfluss der Molekulargrösse vgl. Helv. **14**, 127 (1931).

²⁾ Vgl. z. B. Helv. **14**, 101 ff. (1931).

³⁾ P. Ruggli, Koll.-Ztschr. **63**, 129 (1933) und frühere Arbeiten.

⁴⁾ Helv. **14**, 127 (1931).

⁵⁾ Helv. **14**, 132 (1931).

In der vorliegenden Arbeit wurden daher neue Serien von Azofarbstoffen auf Grund der folgenden Gesichtspunkte dargestellt. Um die Molekulargrösse nachträglich durch chemische Analyse kontrollieren zu können, wurde die Anfangskomponente durch Einführung eines Fremdelementes gekennzeichnet, und zwar in einer Reihe durch Brom, in einer andern durch Chlor. Da jede bei der Kupplung hinzukommende Komponente des Farbstoffs eine Sulfo-Gruppe „mitbringt“, konnte die Molekulargrösse durch quantitative Bestimmung von Halogen und Schwefel und Berechnung ihres Atomverhältnisses ermittelt werden, auch wenn der Farbstoff infolge eines Wassergehaltes nicht 100-prozentig war. Allerdings wird die „Homogenität“ der Molekel hierbei insofern gestört, als die Anfangskomponente den Charakter einer Fremdkomponente annimmt.

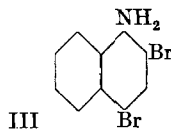
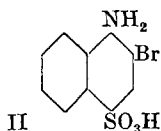
Anschliessend an den früheren Gedankengang hätte man z. B. die erste Molekel J-Säure in bromierter Form verwenden können. J-Säure gibt nach *G. Heller*¹⁾ bei der Bromierung ein Tetrabrom-2-amino-5,8-naphtochinon oder unter andern Bedingungen eine Dibrom-J-Säure, deren Bromierungsort noch nicht bestimmt ist. Es war aber wünschenswert, anstelle der J-Säure eine hydroxylfreie Aminkomponente als Anfangsglied zu verwenden, um die oben erwähnte Selbstkupplung auf der Hydroxylseite dieser Anfangskomponente von vornherein auszuschliessen. Und da durch die Bromierung ohnehin die Identität der Anfangskomponente mit den folgenden Komponenten aufgehoben wurde, konnte man die Anfangskomponente beliebig wählen. Nötig war eine Aminogruppe zwecks Diazotierung, wünschenswert ferner eine Sulfo-Gruppe aus Gründen der Löslichkeit. Es kam also eine zur Bromierung geeignete Naphtylamin-sulfosäure in Frage, die möglichst leicht zugänglich sein sollte. Mit Rücksicht auf die rasche Verringerung des Bromgehaltes bei zunehmender Vergrösserung der Molekel sollte diese Naphtylamin-sulfosäure wenigstens zwei Atome Brom aufnehmen. Mit einer Tribromverbindung war kaum zu rechnen, zumal höhere Bromierungen in dieser Reihe oft zu Komplikationen führen und stärker bromierte Amine bisweilen nicht mehr normal diazotierbar sind.

Wir untersuchten zunächst die Bromierung der bekannten Naphtionsäure (1-Naphtylamin-4-sulfosäure). Von dieser sind keine Bromsubstitutionsprodukte in Substanz beschrieben, doch gibt *Vaubel*²⁾ an, dass ihre Lösung mit Brom (aus Kaliumbromid, verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbromat) unter Aufnahme eines Bromatoms titrierbar ist. Da mit der Möglichkeit zu rechnen war, dass

¹⁾ Z. angew. Ch. **43**, 1132 (1930).

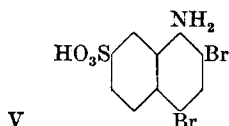
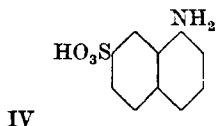
²⁾ *Vaubel*, Ch. Ztg. **17**, 1256, 1897 (1893); vgl. auch *Lunge-Berl*, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden IV, 893 (7. Auflage).

sie bei einer präparativen Bromierung mehr Brom aufnahme, haben wir die Bromierung der wässrigen Lösung mit flüssigem Brom untersucht, doch trat auch hier nur ein Bromatom ein. Die Brom-naphtionsäure hat ohne Zweifel die Formel II einer 2-Bromverbindung.



Treibt man die Bromierung weiter, so wird, namentlich beim Erwärmen, sehr leicht die Sulfogruppe abgespalten und ebenfalls durch Brom ersetzt, so dass man 2,4-Dibrom-1-naphtylamin (Formel III) erhält. Auch die Bromierung der Acetyl-naphtionsäure führt leicht unter Elimination der Sulfogruppe zum Acet-4-brom-1-naphtylamid.

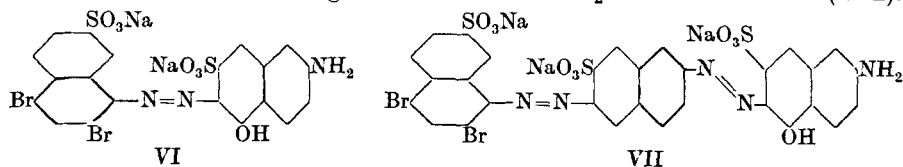
Wir wandten uns dann solchen Naphtylamin-sulfosäuren zu, welche die Sulfogruppe im nicht aminierten Kern tragen, da hier wenigstens mit der Aufnahme von zwei Bromatomen ohne Elimination der Sulfogruppe zu rechnen ist. Am leichtesten zugänglich sind die beiden *Cleve*-Säuren, d. h. die 1-Naphtylamin-6-sulfosäure und die 1-Naphtylamin-7-sulfosäure. Nach einigen Vorversuchen wählten wir die 1,7-Verbindung (Formel IV), da sie nach Literaturangaben¹⁾ bei der Titration mit naszierendem Brom drei Bromatome aufnehmen soll; wir erhielten bei der Titration keinen deutlichen Endpunkt. Bei der präparativen Bromierung in wässriger Lösung bzw. Suspension wurden bei langsamem Zusatz von drei Mol flüssigen Broms, die für den Eintritt von drei Bromatomen berechnet sind, nur zwei Atome aufgenommen. Da diese sehr glatt aufgenommen werden, haben wir weiterhin nur die berechnete Menge angewandt. Der Dibrom-*Cleve*-Säure erteilen wir die Formel einer 2,4-Dibrom-1-naphtylamin-7-sulfosäure (V). Dass in der Tat die ortho- und para-Stellung zur Aminogruppe besetzt ist, geht daraus hervor, dass die Verbindung mit Diazo-sulfanilsäure nicht mehr kuppelt, während gewöhnliche *Cleve*-Säure hierbei einen roten Farbstoff bildet.



Die Dibrom-*Cleve*-Säure ist normal diazotierbar und gibt mit alkalischer J-Säure den braunstichig roten Farbstoff VI, den wir kurz als Br₂Cleve → J bezeichnen. In diesem ist die Aminogruppe

¹⁾ Vaubel, Ch. Ztg. **17**, 1256, 1897 (1893); vgl. auch Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden IV, 893 (7. Auflage).

wieder diazotierbar und gibt mit einem weiteren Mol alkalischer J-Säure den violettstichig roten Farbstoff $\text{Br}_2\text{Cleve} \rightarrow \text{J} \rightarrow \text{J}$ (VII).



Weitere Wiederholungen der Operation führen zu den violetten Farbstoffen Dibrom-*Cleve*-Säure $\rightarrow \text{J} \rightarrow \text{J} \rightarrow \text{J}$ (kurz $\text{Br}_2\text{Cleve} \rightarrow 3\text{J}$) und Dibrom-*Cleve*-Säure $\rightarrow \text{J} \rightarrow \text{J} \rightarrow \text{J} \rightarrow \text{J}$ ($\text{Br}_2\text{Cleve} \rightarrow 4\text{J}$). Mit zunehmender Grösse der Molekel verläuft die Diazotierung langsamer, aber noch normal. Über den letztgenannten Farbstoff konnte die Reihe aber nicht hinausgeführt werden, weil keine Diazotierung mehr eintrat; die zugesetzte salpetrige Säure liess sich am nächsten Tage mit Sulfanilsäure vollständig zurücktitrieren.

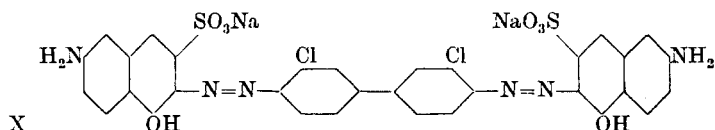
Zum Vergleich wurden noch die Farbstoffe $\text{Br}_2\text{-Cleve} \rightarrow \beta$ -Naphthol (rot, schwerlöslich), *Cleve*-Säure $\rightarrow \text{J}$ -Säure und Bromnaphtholsäure $\rightarrow \text{J}$ -Säure dargestellt. Alle liessen sich durch Umkrystallisieren aus Wasser-Alkohol reinigen.

Das Vergrösserungsprinzip wurde weiterhin auf eine andere Farbstoffklasse, die Benzidinfarbstoffe, angewandt, weil hier eine bedeutendere Vergrösserung in einer Operation ausführbar ist, indem Tetrazo-benzidin bei der Kupplung jeweils zwei Mol Kupplungskomponente auf einmal aufnimmt. Auch das Benzidin musste als Anfangskomponente durch Halogenierung gekennzeichnet werden, um eine Analyse der Farbstoffe zu ermöglichen, und zwar verwendeten wir zwei isomere Dichlor-benzidine, die uns von der *Gesellschaft für chemische Industrie in Basel* freundlichst überlassen wurden.

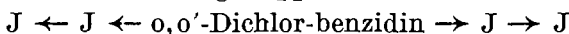
Das 3,3'-Dichlor-4,4'-diamino-diphenyl (Formel VIII), welches aus o-Nitro-chlorbenzol erhalten wird, soll kurz als o,o'-Dichlor-benzidin bezeichnet werden; das aus m-Nitro-chlorbenzol erhältliche 2,2'-Dichlor-4,4'-diamino-diphenyl (IX) wird m,m'-Dichlor-benzidin genannt. Solche Isomerenpaare spielen in der Theorie der Substantivität eine Rolle, weil ziemlich weitgehend die Regel gilt, dass die o-substituierten Benzidine (ortho mit Bezug auf die Aminogruppe) substantive Farbstoffe, m-substituierte hingegen nicht substantive Farbstoffe geben.



Aus der Tetrazoverbindung des o,o'-Dichlor-benzidins wurde durch Kuppeln mit alkalischer J-Säure der Farbstoff X dargestellt, der mit dem technischen Oxaminviolett (Benzidin $\rightarrow 2\text{J}$) nahe verwandt ist.



Die Aminogruppen der beiden J-Säurereste wurden weiter diazotiert und mit J-Säure gekuppelt, wobei der Farbstoff



erhalten wurde, der kurz als $\text{Cl}_2\text{-Benzidin} \rightarrow 4J$ bezeichnet sei. Durch Wiederholung der Diazotierung und Kupplung kann man zwar den Farbstoff



oder $\text{Cl}_2\text{-Benzidin} \rightarrow 6J$ erhalten; da aber in diesem Fall die Diazotierung schon ziemlich langsam verläuft, wurde eine andere Darstellung bevorzugt, indem Tetrazo-dichlor-benzidin mit zwei Mol des früher beschriebenen¹⁾ fertigen Farbstoffs $J \rightarrow J \rightarrow J$ alkalisch gekuppelt wurde.

In analoger Weise wurden die entsprechenden Farbstoffe aus m,m'-Dichlor-benzidin dargestellt, nur mit dem Unterschied, dass hier schon der Tetrakis-azofarbstoff m,m'- $\text{Cl}_2\text{Benzidin} \rightarrow 4J$ durch Kuppeln des tetrazotierten Dichlor-benzidins mit zwei Mol des fertigen Farbstoffs $J \rightarrow J$ gewonnen wurde.

Die Reinigung dieser Farbstoffe bot wesentlich grössere Schwierigkeiten als die der oben genannten Dibrom-Cleve-Serie. Nur der Farbstoff m,m'-Dichlor-benzidin $\rightarrow 2J$ liess sich direkt umkrystallisieren. Die andern konnten nur durch Elektrolyte aus ihrer Lösung abgeschieden werden, wobei zu bedenken war, dass mit Rücksicht auf die vorzunehmende Chlor- und Schwefelbestimmung weder ein Chlorid noch ein Sulfat zu verwenden war. Die Reinigungsmethoden für solche Farbstoffe sind wiederholt in der Literatur besprochen worden²⁾. Die Reinigung durch Diffusion dauert mehrere Monate und führt oft unter Hydrolyse zu sauren Salzen. Wir haben daher zum Teil die früher von E. Knecht empfohlene Fällung mit Ammoniumcarbonat angewandt, weil sich dieses nachträglich durch Erwärmen des trockenen Farbstoffs leicht vertreiben lässt. Leider wurde uns erst gegen Ende unserer Versuche die Arbeit von C. Robinson und H. A. T. Mills³⁾ bekannt, welche feststellten, dass hierbei die Natriumsalze teilweise in Ammoniumsalze übergehen können, was wir bestätigen können. Doch glauben wir, dass das Verhalten der Farbstoffe durch diesen Austausch des Kations nicht prinzipiell verändert wird. Bei einem Farbstoff (o- $\text{Cl}_2\text{-Benzidin} \rightarrow 6J$) haben wir die gute Reinigungsmethode der englischen Autoren angewandt;

¹⁾ P. Ruggli und A. Zimmermann, Helv. 14, 139 (1931).

²⁾ Vgl. z. B. P. Ruggli, Koll. Z. 63, 129 (1933).

³⁾ Proc. Royal Soc. A 131, 576, 596 (1931).

sie besteht in einer wiederholten Umfällung mit 40-proz. Natriumacetatlösung, bis die von der Kupplung herrührenden Chlorionen verschwunden sind. Dann wird aus dem abgesaugten Farbstoff das Natriumacetat durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol entfernt, bis die Kakodylreaktion ausbleibt.

Der *Gesellschaft für chemische Industrie in Basel* sprechen wir für die freundliche Überlassung der Ausgangsmaterialien unsern verbindlichsten Dank aus.

Experimenteller Teil.

Brom-naphtionsäure (Formel II).

Da die freie Naphtionsäure in Wasser schwer löslich ist, wurde mit dem reinen Natriumsalz (mit $4\text{H}_2\text{O}$) angefangen, obwohl die Lösung bei der Bromierung sofort sauer wird. 31,3 g Natriumnaphtionat (0,1 Mol) wurden in 130 cm^3 Wasser von Zimmertemperatur gelöst. In diese Lösung liess man aus einem Tropftrichter, dessen unteres Ende als Kapillare in die Flüssigkeit eintauchte, unter kräftigem Rühren innerhalb 30 Minuten 16 g Brom (0,2 Atome) eintropfen. Das Brom wurde sofort verbraucht, und die freie Bromnaphtionsäure fiel als grau bis schwach rosa gefärbter Niederschlag aus, der sofort abgesaugt wurde.

Zur Reinigung wurde die feuchte Paste mit heissem Wasser angeteigt und wiederholt mit viel heissem Wasser ausgezogen. Die Filtrate gaben, am besten nach Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure, nadelförmige Krystalle. Bei einigen Darstellungen wurde die Säure in verdünntem Ammoniak gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Nach Trocknen auf dem Wasserbad und bei 110° war sie rein.

0,1001 g Subst. gaben 0,0620 g AgBr
 15,181 mg Subst. gaben 11,740 mg BaSO₄
 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{NBrS}$ Ber. Br 26,46 S 10,61%
 Gef. „ 26,36 „ 10,62%

Eine stärkere Bromierung, namentlich in der Wärme, verlief unter Abspaltung der Sulfogruppe, und es entstand ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der nach Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 115° zeigte und sich als 2,4-Dibrom-1-naphtylamin erwies.

0,1325 g Subst. gaben 0,1650 g AgBr
 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NBr}_2$ Ber. Br 53,11 Gef. Br 52,99%

Auch das Acetylderivat, welches durch Erwärmen von 3 g mit 10 cm^3 Essigsäure-anhydrid erhalten und aus Alkohol umkrystallisiert wurde, zeigte den richtigen Smp. 226° des Acetyldibrom-naphtylamins.

Eine Bromierung der Acetyl-naphtionsäure führte zu farblosen Kryställchen, die keinen Schwefel enthielten, den Smp. 190° zeigten und mit Acet-4-brom-1-naphtylamid identisch waren¹⁾

¹⁾ R. Meldola, B. 11, 1906 (1878); Smp. 193° .

(Analyse); durch Verseifung mit Eisessig-Salzsäure wurde das 4-Brom-naphtylamin erhalten.

1-Amino-2,4-dibrom-naphtalin-7-sulfosäure („Dibrom-Cleve-Säure“)
(Formel V).

Das technische Gemisch der beiden *Cleve*-Säuren, der 1-Naphtylamin-6- und -7-sulfosäure wurde vermittelst der leichteren Aussalzbarekeit des Natriumsalzes der 1,7-Säure¹⁾ getrennt und das letztere Salz für die Versuche verwendet.

12,3 g *Cleve*-Salz-1,7 (0,05 Mol) wurden in 80 cm³ heissem Wasser gelöst und 40 cm³ konz. Salzsäure zugesetzt, wobei die freie Säure ausfiel. Nach Erkalten wurden unter Rühren in 40 Minuten 16 g Brom (0,2 Atome) unter die Oberfläche zugetropft, wobei eine violette Färbung auftrat. Nach Stehen über Nacht wurde der Niederschlag abgesaugt. Die feuchte Paste wurde nach Anteigen in 400 cm³ siedendes Wasser eingetragen. Auf Zugabe von 3 cm³ Ammoniak ging alles in Lösung. Nach dem Filtrieren wurde die heisse Lösung mit 5 cm³ Salzsäure versetzt, worauf beim Erkalten die Dibrom-*Cleve*-Säure ausfiel. Die Reinigung wurde wiederholt; schöne Nadeln erhält man besonders beim Umkrystallisieren ohne Zusatz.

Eine Lösung von 6 g in 400 cm³ heissem Wasser wurde langsam mit 20 g Natriumacetat versetzt, nach Erkalten das *Cleve*-Natrium abgesaugt, erneut in heissem Wasser gelöst und nach teilweisem Erkalten vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure angesäuert. Die schönen Nadeln waren aschefrei und wurden bei 130° getrocknet.

0,1530 g Subst.	gaben	0,1512 g AgBr
0,1792 g Subst.	gaben	0,1110 g BaSO ₄
C ₁₀ H ₇ O ₃ NBr ₂ S	Ber.	Br 41,96 S 8,42%
	Gef.	„ 42,09 „ 8,51%

Noch zweckmässiger ist die Überführung des rohen Bromierungsproduktes in das prächtig krystallisierende Kaliumsalz, welches beim Erwärmen der Säure mit verdünnter Kalilauge oder besser mit Kaliumchloridlösung entsteht. Es wurde aus kaliumchloridhaltigem Wasser und dann aus reinem Wasser umkrystallisiert. Die hellgrauen verfilzten Nadeln waren nach Trocknen auf dem Wasserbad wasserfrei.

3,960 mg Subst.	gaben	0,1151 cm ³ N ₂ (16°, 717 mm)
5,905 mg Subst.	gaben	5,300 mg AgBr
4,450 mg Subst.	gaben	2,600 mg BaSO ₄
C ₁₀ H ₆ O ₃ NBr ₂ SK	Ber.	N 3,34 Br 38,13 S 7,65%
	Gef.	„ 3,24 „ 38,19 „ 8,02%

Für die Darstellung der Farbstoffe wurde die freie Säure verwendet.

¹⁾ Vgl. H. E. Fierz-David, Grundlegende Operationen der Farbenchemie.

**Farbstoffe aus 1-Amino-2,4-dibrom-naphtalin-7-sulfosäure
(„Dibrom-Cleve-Säure“).**

Mono-azofarbstoff Dibrom-Cleve-Säure \rightarrow *J-Säure* (Formel VI).

0,02 Mol Dibrom-Cleve-Säure oder 7,62 g eines 100-proz. Produktes wurden mit 30 cm³ Wasser angeteigt und 40 g Eis zugegeben. Zu dieser Suspension wurden 0,04 Mol Salzsäure (4 cm³ einer 10-n. Säure) zugegeben und mit 0,02 Mol Natriumnitrit (4 cm³ einer 36-proz. Lösung) bei 0° diazotiert. Nach 15 Minuten war die Diazotierung beendet. Nach einer weiteren Viertelstunde wurde die Suspension der gelben Diazoverbindung unter gutem Rühren innerhalb 20 Minuten in eine eiskalte Kupplungslösung eingetragen, die aus 0,02 Mol J-Säure (5,2 g eines 92-proz. Produktes), 0,07 Mol Natronlauge, 30 cm³ Wasser und 30 g Eis bereitete war.

Sofort trat eine bordeauxrote Färbung auf, und der Farbstoff fiel vollständig aus. Er wurde noch 2 Stunden bei 0° und 1 Stunde bei Zimmertemperatur gerührt, nach Stehen über Nacht abgesaugt und auf Ton getrocknet. Die Ausbeute betrug 9 g. Eine bei 130° getrocknete Probe dieses Rohproduktes erwies sich bei der Titration mit Titantrichlorid als 85-proz.

Zur Analyse wurde der Farbstoff in 700 cm³ Wasser durch kurzes Kochen gelöst und rasch filtriert. Beim langsamen Abkühlen fiel er in feinen Kryställchen aus, die abgesaugt, auf dem Wasserbad und schliesslich mehrere Stunden bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden.

0,1512 g Subst. gaben	0,0840 g AgBr
0,1621 g Subst. gaben	0,1131 g BaSO ₄
$C_{20}H_{12}O_7N_3Br_2S_2Na_2$	Ber. Br 23,64 S 9,46%
	Gef. „ 23,64 „ 9,37%

Disazo-farbstoff Dibrom-Cleve-Säure \rightarrow *J-Säure* \rightarrow *J-Säure*
(Formel VII).

Die aus 0,02 Mol Dibrom-Cleve-Säure bereitete Paste des Farbstoffs Dibrom-Cleve \rightarrow J-Säure (voriges Präparat, 14 g feuchte Paste) wurde nach Anteigen mit wenig heissem Wasser in 150 cm³ Wasser von 70° eingerührt. Sie wurde zur Lösung bzw. guten Quellung 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und dann auf 0° abgekühlt. Nach Zugabe von 20 g Eis und 0,05 Mol konz. Salzsäure (5 cm³ 10-n. Säure) wurde mit 0,022 Mol Natriumnitrit (4,4 cm³ einer 36-proz. Lösung) diazotiert, wobei die Farbe in Violett überging. Nach 2-stündigem Stehen wurde die Suspension der Diazoverbindung unter gutem Rühren innerhalb 20 Minuten in eine eiskalte Kupplungslösung eingetragen, die aus 0,02 Mol J-Säure (5,2 g eines 92-proz. Produktes), 0,08 Mol Natronlauge, 30 cm³ Wasser und 20 g Eis bereitete war.

Sofort trat eine dunkel rotviolette Färbung auf und der Farbstoff fiel teilweise aus. Nach 4-stündigem Rühren und Stehen über Nacht wurde er auf 70° erwärmt und mit 20% des Volums an festem Kochsalz ausgesalzen. Nach Erkalten und Absaugen wurden 25 g der Paste mit wenig heissem Wasser unter Zusatz von Alkohol angeteigt und in 500 cm³ kochendes Wasser eingerührt, nach kurzem Aufkochen filtriert und unter Rühren auf 200 cm³ eingedampft. Zu der ziemlich dickflüssigen heißen Lösung wurden 200 cm³ heisser Alkohol langsam zugegeben, wobei der Farbstoff fein verteilt ausfiel. Nach Erkalten wurde er abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet, doch enthielt er noch viel Wasser, da er nach der Titration mit Titantrichlorid nur 70-proz. war.

Zur Analyse wurde die Substanz nochmals in gleicher Weise aus ihrer konz. wässrigen Lösung durch Alkohol umgefällt, auf dem Wasserbad und dann 6 Stunden bei 150° getrocknet.

0,1519 g Subst. gaben 0,0501 g AgBr	
0,1519 g Subst. gaben 0,0931 g BaSO ₄	
$C_{30}H_{16}O_{11}N_5Br_2S_3Na_3$	Ber. Br 16,87 S 10,16%
	Gef. „ 14,03 „ 8,42%

Der Farbstoff war also 83-proz. und enthielt 17% Wasser, wie übereinstimmend aus der Brom- und Schwefelbestimmung hervorgeht.

Atomverhältnis	Ber. S : Br = 3 : 2
	Gef. S : Br = 3 : 2,007

Trisazo-farbstoff Dibrom-Cleve-Säure → J → J → J.

Eine doppelte Portion des vorhin beschriebenen Disazo-farbstoffs Dibrom-Cleve → 2J, ausgehend von 0,04 Mol Dibrom-Cleve-Säure, wurde als Paste mit 100 cm³ Wasser angeteigt und nach Zusatz von weiteren 200 cm³ heißen Wassers 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Kühlung auf 0° wurden 0,2 Mol Salzsäure (20 cm³ 10-n. Säure) zugegeben und mit 0,044 Mol Natriumnitrit diazotiert, wobei die Farbe von Rotviolett nach Blauviolett überging. Nach 2-stündigem Stehen wurde die Suspension der Diazoverbindung in 20 Minuten unter Rühren in eine eiskalte Kupplungslösung eingetragen, die aus 0,04 Mol J-Säure, 0,3 Mol Natronlauge, 30 cm³ kaltgesättigter Sodalösung, 100 cm³ Wasser und 50 g Eis bereitet war.

Der dunkelviolette Farbstoff fiel vollständig aus. Er wurde noch 4 Stunden gerührt, über Nacht stehen gelassen, abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet. Die Ausbeute betrug 30 g und das Produkt war nach der Titration 72-proz.

Zur Reinigung wurden 3 g Rohprodukt mit 10 cm³ heissem Wasser verrieben, in 200 cm³ kochendes Wasser eingetragen und nach erfolgter Lösung rasch filtriert. Nachdem die heiße Lösung mit 200 cm³ kochendem Alkohol versetzt war, fiel beim Erkalten

ein feiner krystalliner Niederschlag aus, der nach Absaugen und Trocknen auf dem Wasserbad 2,5 g wog. Die Reinigung mit Wasser-Alkohol wurde wiederholt und das Produkt nur auf dem Wasserbad getrocknet, da es nur auf das Atomverhältnis S : Br ankam.

0,1493 g Subst. gaben 0,0361 g AgBr und 0,0900 g BaSO₄

Atomverhältnis Ber. S : Br = 4 : 2

Gef. S : Br = 4 : 1,995

Tetrakis-azofarbstoff Dibrom-Cleve-Säure $\rightarrow J \rightarrow J \rightarrow J \rightarrow J$.

0,1 Mol des auf dem Wasserbad getrockneten Farbstoffs Dibrom-Cleve-Säure $\rightarrow 3J$ (voriges Präparat) wurden mit heissem Wasser angerieben und mit 300 cm³ siedendem Wasser verdünnt. Nach 4-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad und Abkühlen auf 0° wurde mit 0,2 Mol Salzsäure und 0,04 Mol Natriumnitrit diazotiert. Nach 2-stündigem Rühren wurde in eine Kupplungslösung aus 0,02 Mol J-Säure, 0,35 Mol Natronlauge, 100 cm³ Wasser und 50 g Eis eingetragen, wobei sich die Farbe kaum mehr veränderte und der Farbstoff teilweise ausfiel. Er wurde weitere 6 Stunden gerührt, über Nacht stehen gelassen, auf 70° erwärmt und mit dem gleichen Volum heisser kaltgesättigter Kochsalzlösung versetzt. Beim langsamen Erkalten fiel der Farbstoff feinkrystallin aus; er wurde abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Zur Reinigung wurden 15 g Rohprodukt mit wenig heissem Wasser verrieben und in 150 cm³ kochendes Wasser eingetragen. Nach 10 Minuten langem Kochen wurden bei 80° 200 cm³ kochender Alkohol zugegeben, worauf der Farbstoff feinverteilt ausfiel. Nachdem diese Reinigung noch zweimal wiederholt war, wurde er mehrere Stunden unter zeitweiligem Verreiben auf dem Wasserbad getrocknet; auf eine scharfe Trocknung wurde auch hier verzichtet.

0,1678 g Subst. gaben 0,0277 g AgBr und 0,0880 g BaSO₄

Atomverhältnis Ber. S : Br = 5 : 2

Gef. S : Br = 5 : 1,96

Einige weitere Vergleichsfarbstoffe.

Brom-naphtionsäure $\rightarrow J$ -Säure.

30,2 g 2-Brom-naphtionsäure (0,1 Mol) wurden in 300 cm³ Wasser unter Zusatz von 0,1 Mol Natronlauge gelöst und mit 0,1 Mol Natriumnitrit versetzt. Bei Zusatz von 0,3 Äquiv. Schwefelsäure zu der gekühlten Lösung fiel sofort die gelbe Diazoverbindung aus. Nach halbstündigem Stehen wurde sie mit einer Lösung gekuppelt, die aus 0,1 Mol J-Säure, 0,35 Mol Natronlauge, 50 cm³ Wasser und 50 g Eis bereitet war. Nach längerem Rühren und Stehen über Nacht wurde heiss ausgesalzen; Ausbeute 45 g.

Die Reinigung wurde ähnlich wie früher durch Versetzen der heissen konzentrierten wässrigen Lösung mit Alkohol vorgenommen, wobei der Farbstoff schön krystallisierte. Nach Wiederholung dieser Operation und Trocknen bei 140° war der Farbstoff analysenrein.

0,1818 g Subst. gaben 0,0580 g AgBr

0,2008 g Subst. gaben 0,1592 g BaSO₄

C₂₀H₁₂O₇N₃BrS₂Na₂ Ber. Br 13,40 S 10,76%

Gef. „ 13,50 „ 10,89%

0,1 g verbrauchten bei der Titration mit Titantrichlorid unter Rücktitration mit Methylenblau 6,74 cm³ 0,1-n. TiCl₃, was einem 100,5-proz. Farbstoff entspricht.

Cleve-Säure \rightarrow *J-Säure*.

Der Farbstoff wurde in üblicher Weise dargestellt und am andern Tag ausgesalzen. Er war nach dem Trocknen auf dem Wasserbad nur 60-proz. Da er kein besonderes Interesse bot, wurde er roh verwendet.

Dibrom-Cleve-Säure \rightarrow *β -Naphthol*.

3,81 g Dibrom-Cleve-Säure (0,01 Mol) wurden diazotiert und mit einer Lösung von 1,45 g β -Naphthol in verdünnter Natronlauge gekuppelt. Der schwerlösliche rote Farbstoff fiel quantitativ aus und wurde, da heisses Wasser oder Alkohol ihn nur wenig aufnehmen, zweimal aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert und bei 110° getrocknet.

0,1482 g Subst. gaben 0,0995 g AgBr

$C_{20}H_{11}O_4N_2Br_2SNa$ Ber. Br 28,64 Gef. Br 28,57%

Farbstoffe aus isomeren Dichlor-benzidinen.

Disazo-farbstoff aus o,o'-Dichlor-benzidin (3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenyl) und 2 Mol J-Säure.

12,6 g o,o'-Dichlor-benzidin vom Smp. 123° (0,05 Mol) wurden mit einem heissen Gemisch von 25 g konz. Salzsäure und 25 cm³ Wasser angerührt und die entstandene Paste des Chlorhydrates in 500 cm³ siedendem Wasser gelöst. Die auf 0° abgekühlte Lösung wurde mit 0,1 Mol Natriumnitrit diazotiert und nach einstündigem Rühren innerhalb 30 Minuten in eine eiskalte Kupplungslösung einlaufen gelassen, die aus 26 g 92-proz. J-Säure (0,1 Mol), 40 g wasserfreier Soda, 250 cm³ Wasser und 100 g Eis bereitet war.

Der dunkelviolette Farbstoff fiel zum grössten Teil aus. Nach mehrstündigem Rühren und Stehen über Nacht wurde er bei 70° mit einem Drittel des Volumens an warmer konz. Kochsalzlösung ausgesalzen und nach Erkalten abgesaugt, wobei er sich als schwer filtrierbar erwies. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbad betrug die Rohausbeute 42 g.

Ein anderes Präparat wurde unter etwas abgeänderten Kupplungsbedingungen dargestellt¹⁾, indem das Tetrazo-dichlor-benzidin zunächst in eiskalte verdünnte Sodalösung gegeben wurde, worauf man die Lösung von J-Salz zusetzte. Der Farbstoff zeigte keinen sichtbaren Unterschied gegenüber dem ersteren Präparat.

Zur Reinigung wurde die Substanz in heissem Wasser gelöst, rasch durch ein Baumwollfilter gesaugt und die Lösung bei 60° mit einem Viertel des Volums 10-proz. Ammoniumcarbonatlösung ausgesalzen. Nach dem Absaugen wurde das Ammoniumcarbonat durch mehrstündiges Trocknen bei 110° bis zur Gewichtskonstanz vertrieben. Für die Prüfung der Eigenschaften wurde dieses Präparat verwendet. Es war nach der Titration 83-proz., enthielt also Wasser, da es nicht scharf getrocknet war, und nachweislich auch etwas Kochsalz. Auch konnten wir hier den Befund von *Robinson* und *Mills* bestätigen, wonach die Fällung mit Ammoniumcarbonat einen teilweisen Übergang ins Farbstoff-ammoniumsalz bewirkt, da beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak nachweisbar war.

¹⁾ U. S. A. Patent 521 096.

Tetrakis-azofarbstoff aus o,o'-Dichlor-benzidin und 4 Mol J-Säure.

8 g des vorigen Farbstoffs (0,0076 Mol eines 69-proz. Rohproduktes) wurden in 400 cm³ dest. Wasser durch kurzes Kochen gelöst und nach Kühlen auf 0° mit 4,15 cm³ konz. Salzsäure versetzt, worauf die Farbsäure fein verteilt ausfiel; dann wurde mit 0,02 Mol Natriumnitrit (etwa ein Drittel Überschuss) diazotiert. Dabei wurde durch portionsweise Zugabe der Nitritlösung und Prüfung mit Kaliumjodid-Stärkepapier festgestellt, dass der berechnete Anteil innerhalb von 10 bis 30 Minuten tatsächlich verbraucht wurde. Nach 2-stündigem Rühren wurde die Suspension der Diazoverbindung unter Rühren in eine eiskalte Kupplungslösung eingetragen, die aus 7,8 g 92-proz. J-Säure (0,03 Mol statt der berechneten 0,015 Mol), 20 g wasserfreier Soda, 250 cm³ Wasser und 100 g Eis bereitet war.

Sofort ging die rotviolette Farbe in Reinviolett über und der Farbstoff fiel vollständig aus. Er wurde noch 5 Stunden gerührt und über Nacht stehen gelassen, worauf man ihn zur Sicherheit nochmals auf 80° erwärmte. Da sich der Farbstoff nach Erkalten infolge seiner gallertartigen Beschaffenheit kaum absaugen liess, musste er heiss mit 200 cm³ heisser gesättigter Kochsalzlösung ausgesalzen werden, worauf er sich ziemlich gut filtrieren liess.

Zur Reinigung, insbesondere zur Entfernung des Kochsalzes wurde die feuchte Paste mit 50 cm³ heissem Wasser angerührt, zur Quellung eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und in 500 cm³ siedendes Wasser eingegossen, worauf man nach kurzem Aufkochen 400 cm³ heissen Alkohol portionsweise zugab. Der Farbstoff fiel so feinverteilt aus, dass er kaum absaugbar war und daher nach teilweisem Abdestillieren des Alkohols mit 100 cm³ 10-proz. Ammoniumcarbonatlösung ausgesalzen werden musste. Er wurde dann nochmals aus warmem Wasser mit Ammoniumcarbonat umgefällt, auf dem Wasserbad und schliesslich nach erneutem Verreiben bei 110° zur Konstanz getrocknet.

	0,1731 g Subst. gaben 0,0374 g AgCl
	0,1491 g Subst. gaben 0,1017 g BaSO ₄
C ₅₂ H ₃₀ O ₁₆ N ₁₀ Cl ₂ S ₄ Na ₄	Ber. Cl 5,29 S 9,56%
	Gef. „ 5,35 „ 9,37%
Atomverhältnis	Ber. S : Cl = 4 : 2
	Gef. S : Cl = 4 : 2,06

Hexakis-azofarbstoff aus o,o'-Dichlor-benzidin und 6 Mol J-Säure.

Zunächst wurde geprüft, ob die Diazotierung des vorigen Farbstoffs (Dichlor-benzidin → 4J) sich präparativ bewährt.

1,342 g Farbstoff wurden mit Wasser zu 250 cm³ gelöst. Je 50 cm³ dieser Lösung wurden in eine mit Kohlendioxyd gefüllte 100 cm³-Pulverflasche mit eingeschliflenem Stopfen hineinpipettiert, mit 2 cm³ konz. Salzsäure angesäuert und unter Eiskühlung mit 0,1-n. Natriumnitrit titriert. Unter öfterem Umschütteln in Eis wurde der Verlauf von Zeit zu Zeit mit Kaliumjodid-Stärkepapier kontrolliert. Dabei ergaben zwei übereinstimmende Versuche, dass etwa ein Drittel der berechneten Nitritmenge in 20 bis 30 Minuten verbraucht wurde, während zum vollständigen Verlauf etwa 6 Stunden benötigt wurden. Nach dieser Zeit waren 3,92 cm³ 0,1-n. Nitrit verbraucht, was einem 98-proz. Farbstoff entspricht.

Mit Rücksicht auf diese langsame Diazotierbarkeit des Tetrakis-azofarbstoffs wählten wir zur Darstellung des Hexakis-azofarbstoffs eine andere Methode, nämlich die Kupplung von Tetrazo-dichlorbenzidin mit zwei Mol des fertigen Farbstoffs $J \rightarrow J \rightarrow J$.

Dieser Disazo-farbstoff 3 J (3 Mol J-Säure alkalisch hintereinandergekuppelt) wurde nach *P. Ruggli* und *A. Zimmermann*¹⁾ dargestellt und in der dort angegebenen Weise zweimal aus Wasser-Alkohol umkrystallisiert. 16,8 g des 94-proz. Produktes (0,02 Mol) wurden mit 350 cm³ heissem Wasser und 15 g kalz. Soda 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und nach Erkalten mit 100 g Eis gekühlt.

In diese Kupplungslösung wurde eine aus 2,5 g o,o'-Dichlorbenzidin (0,01 Mol) bereitete Tetrazolösung in 20 Minuten unter Rühren eingetragen, wobei die rotviolette Farbe in Dunkelvioletts überging und der Farbstoff zunächst nur teilweise ausfiel. Nach achtestündigem Rühren und Stehen über Nacht wurde er auf 60° erwärmt und nach Erkalten abgesaugt. Das Filtrat war farblos. Nach Trocknen auf Ton betrug die Ausbeute 54 g.

Zur Reinigung des Farbstoffs wurde hier die von *Robinson* und *Mills* empfohlene Natriumacetat-Methode angewandt. 25 g des auf Ton getrockneten Farbstoffs wurden mit 50 cm³ kochendem Wasser angeteigt und in 100 cm³ kochendes Wasser eingetragen. Nach kurzem Aufkochen wurden 20 cm³ einer 40-proz. Natriumacetatlösung langsam zugegeben, wobei er feinkrystallin ausfiel. Nach Erkalten und Absaugen waren in einer Probe des Farbstoffs nach Ansäuern mit Salpetersäure noch Chlorionen nachweisbar. Es folgten daher noch vier weitere Reinigungen mit Natriumacetat, wobei ein Zusatz von nur 10 cm³ der Acetatlösung genügte; hierauf war die Reaktion auf Chlorionen nur noch ganz schwach positiv.

Zur Entfernung des Natriumacetats wurde die abgesaugte Paste mit 100 cm³ Alkohol eine Stunde unter Rückfluss gekocht und der Farbstoff nach Erkalten abgesaugt. Nach viermaliger Wiederholung dieser Reinigung mit Alkohol erwies sich der Farbstoff als frei von Natriumacetat, da die Kakodylreaktion ausblieb. Die Ausbeute betrug nach Trocknen auf dem Wasserbad 7 g. Zur Analyse wurde weiter bei 110° getrocknet.

0,1514 g Subst.	gaben 0,0243 g AgCl
0,1194 g Subst.	gaben 0,0825 g BaSO ₄
C ₇₂ H ₁₀ O ₂₄ N ₁₄ Cl ₂ S ₆ Na ₆	Ber. Cl 3,76 S 10,20%
	Gef. „ 3,97 „ 9,49%

Da der Farbstoff nach der Schwefelbestimmung 93-proz. war, war das kleine Plus an Chlor, welches von einer Beimischung von 0,3% Kochsalz herrührt, für eine korrekte Analyse nicht zu vernachlässigen. Das „anorganische“ Chlor wurde daher bestimmt, indem 0,200 g Farbstoff in heissem Wasser gelöst und nach Erkalten mit reiner verdünnter Salpetersäure als Farbsäure gefällt wurden. Nach Auffüllen auf 100 cm³ wurde durch ein trockenes Faltenfilter filtriert und in einem aliquoten Teil des farblosen Filtrats

¹⁾ Helv. 14, 139 (1931).

das ionisierte Chlor mit Silbernitrat gefällt. Es ergab sich, dass der Farbstoff 0,30% anorganisch gebundenes Chlor enthält, woraus sich der wahre Chlorgehalt zu 3,67% ergab.

Atomverhältnis Ber. S : Cl = 6 : 2
Gef. S : Cl = 6 : 2,1

Disazo-farbstoff aus m,m'-Dichlor-benzidin (2,2'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenyl) und 2 Mol J-Säure.

12,6 g m,m'-Dichlor-benzidin vom Smp. 166° (0,05 Mol) wurden analog der früheren Vorschrift ins Chlorhydrat verwandelt und dieses in soviel siedendem Wasser (600 cm³) gelöst, dass auch nach Kühlen auf 0° keine Ausscheidung eintrat. Die Diazotierung und Kupplung erfolgte ebenso wie beim ortho-Farbstoff. Die Lösung wurde hier dunkelrot und der Farbstoff fiel grösstenteils aus. Er wurde am andern Tag bei 70° mit 20% festem Kochsalz ausgesalzen und war nach Erkalten gut absaugbar. Er muss vorsichtig getrocknet werden, da er auf dem Wasserbad leicht schmilzt; Ausbeute 45 g Rohprodukt.

Die Substanz wurde durch langsames Eintragen in 450 cm³ heisses Wasser gelöst und nach kurzem Kochen filtriert, worauf sie sich beim Erkalten in roten Kryställchen ausschied; trocken 29 g 88-proz. Produkt. Da sie noch ein wenig Kochsalz enthielten, wurden sie erneut aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die Krystalle waren nun analysenrein und gaben auch keine Chlorionenreaktion mehr.

0,1512 g Subst. gaben 0,0547 g AgCl und 0,0872 g BaSO₄
C₃₂H₂₀O₈N₆Cl₂S₂Na₂ Ber. Cl 8,89 S 8,05%
Gef. „ 8,95 „ 7,92%

Tetrakis-azofarbstoff aus m,m'-Dichlor-benzidin und 4 Mol J-Säure.

Der Farbstoff wurde nach zwei Methoden dargestellt. Zuerst wurde der Farbstoff m,m'-Dichlor-benzidin → 2 J diazotiert und mit zwei weiteren Mol J-Säure gekuppelt. Bei dieser Darstellung wurde durch portionsweisen Zusatz der Nitritlösung der Verlauf der Diazotierung kontrolliert; der Verbrauch war anfangs rasch, später langsamer und entsprach nach einer Stunde ungefähr dem berechneten Wert. Nähere Angaben finden sich in der Diss. O. Braun (Basel 1933). Hier soll nur eine zweite Darstellungsmethode wiedergegeben werden, bei welcher Tetrazo-dichlor-benzidin mit zwei Mol des fertigen Farbstoffs 2 J gekuppelt wurde, da dieses Produkt zur weiteren Untersuchung diene.

6,3 g m,m'-Dichlor-benzidin (0,025 Mol) wurden in der beschriebenen Weise tetrazotiert und nach einstündigem Stehen in die eiskalte Kupplungslösung eingetragen.

Diese bestand aus 0,05 Mol oder 26,8 g des fertigen Farbstoffs J → J, der nach den Angaben von P. Ruggli und A. Zimmermann¹⁾ dargestellt und nach Trocknen bei 100° durch Titration als 95-proz. befunden wurde; er wurde in 800 cm³ Wasser unter Zusatz von 20 g kalz. Soda und 150 g Eis gelöst.

Bei der Kupplung ging die braunrote Färbung in Rotviolett über, und der Farbstoff fiel vollständig aus. Er wurde nach sechs-

¹⁾ Helv. 14, 138 (1931).

stündigem Rühren und Stehen über Nacht auf 80° erwärmt. Ein Aussalzen erwies sich als unnötig, da der Farbstoff beim Erkalten ziemlich vollständig krystallisierte und gut abgesaugt werden konnte. Vielleicht war dieses Produkt infolge besserer Krystallisation ebenso rein wie die der folgenden Reinigung unterworfenen Präparate.

Die feuchte Paste wurde mit 50 cm³ heissem Wasser angeteigt und nach Eintragen in 200 cm³ kochendes Wasser zur Quellung vier Stunden erwärmt. Auf Zusatz von weiteren 700 cm³ kochendem Wasser löste sich alles auf, aber die Lösung konnte wegen ihrer Dickflüssigkeit nicht filtriert werden. Da die Lösung nunmehr, im Gegensatz zu vorher, infolge Elektrolytmangel nicht mehr befriedigend krystallisierte, wurde sie bei 60° langsam mit 300 cm³ 10-proz. Ammoniumcarbonatlösung versetzt, wobei eine feinkrystalline Fällung eintrat, die nach Absaugen und Trocknen auf dem Wasserbad 25 g wog. Eine bei 110° getrocknete Probe erwies sich als 80-proz. Zur Analyse wurde der Farbstoff nochmals aus heissem Wasser mit Ammoniumcarbonatlösung umgefällt und nach einer Vortrocknung auf dem Wasserbad bei 110° zur Konstanz getrocknet.

0,1554 g Subst. gaben 0,0335 g AgCl
 0,1320 g Subst. gaben 0,0860 g BaSO₄
 $C_{32}H_{30}O_{16}N_{10}Cl_2S_4Na_4$ Ber. Cl 5,29 S 9,56%
 Gef. „ 5,33 „ 8,95%

Das Atomverhältnis S : Cl ergibt sich als 4 : 2,15 anstatt 4 : 2, was auf einen Gehalt von 0,6% Kochsalz zurückzuführen ist. In der Tat liessen sich Chlorionen nachweisen; auch wurde beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniakgeruch wahrgenommen.

Hexakis-azofarbstoff aus m,m'-Dichlor-benzidin und 6 Mol J-Säure.

Auch hier haben wir zwei Darstellungsmethoden angewandt. Bei der ersten wurde der Farbstoff Dichlor-benzidin \rightarrow 4J erneut diazotiert und mit zwei Mol J-Säure gekuppelt; die zweite besteht in der Kupplung von Tetrazo-dichlor-benzidin mit zwei Mol des fertigen Farbstoffs 3J ($J \rightarrow J \rightarrow J$). Wir beschreiben hier nur die letztere Methode, da dieses Produkt zur weiteren Untersuchung diene.

Der Farbstoff wurde im wesentlichen analog dem oben beschriebenen o,o'-Dichlor-benzidin-farbstoff dargestellt, indem 2,5 g m,m'-Dichlor-benzidin (0,01 Mol) tetrazotiert und mit 0,02 Mol des fertigen Farbstoffs 3 J¹⁾ (16,8 g eines 94-proz. Produktes) in sodaalkalischer Lösung vereinigt wurden. Durch gleichartiges Verdünnen kleiner Proben wurde festgestellt, dass sich die Farbe nach drei Stunden nicht mehr veränderte; trotzdem wurde 8 Stunden weiter gerührt, über Nacht stehen gelassen und dann auf 70° erwärmt. Ein Aussalzen war unnötig, da der Farbstoff vollständig ausfiel; das Filtrat war farblos.

Zur Reinigung wurde von der abgesaugten feuchten Paste (120 g) die Hälfte nach Anrühren mit 100 cm³ heissem Wasser in 600 cm³ kochendes Wasser eingetragen, wobei vollständige Lösung eintrat.

¹⁾ Helv. 14, 139 (1931).

Da die dickflüssige Lösung nun wegen Elektrolytmangel nicht mehr krystallisierte, wurde sie warm mit nur 30 cm³ 10-proz. Ammoniumcarbonatlösung versetzt, wobei sich der Farbstoff beim Erkalten in filtrierbarer Form ausschied.

Da noch Chlorionen nachweisbar waren, wurde die abgesaugte Paste mit 120 cm³ 75-proz. Alkohol zwei Stunden auf dem Wasserbad gekocht, worauf 5 cm³ einer 10-proz. Ammoniumcarbonatlösung zur Ausscheidung genügten. Das abgesaugte Produkt wurde auf dem Wasserbad und dann bei 110° zur Konstanz getrocknet; es enthielt immer noch geringe Mengen Chlorionen, die in der früher angegebenen Weise durch einen besonderen Versuch bestimmt wurden und einen Gehalt von 0,47% anorganisch gebundenem Chlor ergaben.

0,1505 g Subst. gaben	0,0248 g AgCl (Gesamtchlor)
0,3000 g Subst. gaben	0,0057 g AgCl (ionisiertes Chlor)
0,1520 g Subst. gaben	0,1055 g BaSO ₄
C ₇₂ H ₄₀ O ₂₁ N ₁₁ Cl ₂ S ₆ Na ₆	Ber. Cl 3,76 S 10,20%
	Gef. „ 3,60 „ 9,53%
Atomverhältnis	Ber. S : Cl = 6 : 2
	Gef. S : Cl = 6 : 2,06.

Basel, Anstalt für organische Chemie.

Über den Einfluss der Molekulargrösse auf die Eigenschaften von Azofarbstoffen (III).

(13. Mitteilung¹⁾ über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte)

von Paul Ruggli und Oskar Braun.

(2. VI. 33.)

Der Einfluss der Molekulargrösse auf die Eigenschaften von Azofarbstoffen wird vielfach so aufgefasst, dass eine genügende Erhöhung der Molekulargrösse ganz allgemein eine Verschiebung ins Gebiet der substantiven Baumwollfarbstoffe mit sich bringt. In der Tat gehören ja die substantiven Farbstoffe fast ausnahmslos der Dis- und Poly-azofarbstoffreihe an. Die 86 Tris- und Tetrakis-azofarbstoffe der Farbstofftabellen von *Schultz*²⁾ sind — mit Ausnahme von drei Chrombeizenfarbstoffen — sämtlich substantiv. Die Tabellen dürften aber insofern kein statistisches Durchschnittsbild der Verhältnisse wiedergeben, als höhere Azofarbstoffe, wenn sie nicht substantiv sind, mangels Interesse vermutlich gar nicht zur Publikation gelangen.

Auch die früheren wissenschaftlichen Belege für den Einfluss der Molekulargrösse sind nicht ganz stichhaltig, da mit der Ver-

¹⁾ Vgl. die voranstehende Mitteilung.

²⁾ 7. Auflage 1931.

Da die dickflüssige Lösung nun wegen Elektrolytmangel nicht mehr krystallisierte, wurde sie warm mit nur 30 cm³ 10-proz. Ammoniumcarbonatlösung versetzt, wobei sich der Farbstoff beim Erkalten in filtrierbarer Form ausschied.

Da noch Chlorionen nachweisbar waren, wurde die abgesaugte Paste mit 120 cm³ 75-proz. Alkohol zwei Stunden auf dem Wasserbad gekocht, worauf 5 cm³ einer 10-proz. Ammoniumcarbonatlösung zur Ausscheidung genügten. Das abgesaugte Produkt wurde auf dem Wasserbad und dann bei 110° zur Konstanz getrocknet; es enthielt immer noch geringe Mengen Chlorionen, die in der früher angegebenen Weise durch einen besonderen Versuch bestimmt wurden und einen Gehalt von 0,47% anorganisch gebundenem Chlor ergaben.

0,1505 g Subst. gaben	0,0248 g AgCl (Gesamtchlor)
0,3000 g Subst. gaben	0,0057 g AgCl (ionisiertes Chlor)
0,1520 g Subst. gaben	0,1055 g BaSO ₄
C ₇₂ H ₄₀ O ₂₁ N ₁₁ Cl ₂ S ₆ Na ₆	Ber. Cl 3,76 S 10,20%
	Gef. „ 3,60 „ 9,53%
Atomverhältnis	Ber. S : Cl = 6 : 2
	Gef. S : Cl = 6 : 2,06.

Basel, Anstalt für organische Chemie.

Über den Einfluss der Molekulargrösse auf die Eigenschaften von Azofarbstoffen (III).

(13. Mitteilung¹⁾ über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte)

von Paul Ruggli und Oskar Braun.

(2. VI. 33.)

Der Einfluss der Molekulargrösse auf die Eigenschaften von Azofarbstoffen wird vielfach so aufgefasst, dass eine genügende Erhöhung der Molekulargrösse ganz allgemein eine Verschiebung ins Gebiet der substantiven Baumwollfarbstoffe mit sich bringt. In der Tat gehören ja die substantiven Farbstoffe fast ausnahmslos der Dis- und Poly-azofarbstoffreihe an. Die 86 Tris- und Tetrakis-azofarbstoffe der Farbstofftabellen von *Schultz*²⁾ sind — mit Ausnahme von drei Chrombeizenfarbstoffen — sämtlich substantiv. Die Tabellen dürften aber insofern kein statistisches Durchschnittsbild der Verhältnisse wiedergeben, als höhere Azofarbstoffe, wenn sie nicht substantiv sind, mangels Interesse vermutlich gar nicht zur Publikation gelangen.

Auch die früheren wissenschaftlichen Belege für den Einfluss der Molekulargrösse sind nicht ganz stichhaltig, da mit der Ver-

¹⁾ Vgl. die voranstehende Mitteilung.

²⁾ 7. Auflage 1931.

grösserung vielfach eine Verringerung der Löslichkeit oder die Einführung neuer „substantivierender“ Gruppen wie der Säureamidgruppe (speziell der Harnstoffgruppe) verbunden war¹⁾.

Wir haben daher das Bestreben, Reihen von „azohomologen“ Poly-azofarbstoffen zu untersuchen, bei denen dieselbe Gruppe, z. B. eine Aminonaphtol-sulfosäure, wiederholt hintereinandergesekuppelt wird. Fremde Gruppen werden in diesem Fall vermieden, und die Löslichkeit ist keinen grossen Schwankungen unterworfen, da jeder Komplex seine eigene Sulfogruppe mitbringt.

Am reinsten sind die genannten Forderungen bei denjenigen Farbstoffen erfüllt, welche wir früher²⁾ durch Hintereinanderskuppeln mehrerer Molekeln der J-Säure (2-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure) erhalten und untersucht haben, da hier die Bausteine untereinander völlig gleichartig sind. Der Farbstoff 2J (J-Säure diazotiert und mit einer zweiten Molekel J-Säure alkalisch gekuppelt) war nach der quantitativen Bestimmung seiner Baumwollaffinität nicht substantiv, und die höheren Farbstoffe 3J, 4J und 5J kamen gewissermassen nur an die untere Grenze der Substantivität, ohne untereinander nennenswerte färberische Unterschiede zu zeigen. Nur der Farbton zeigte noch eine geringe bathochrome Verschiebung.

Aus präparativen und analytischen Gründen, die in der vorangehenden Mitteilung angeführt wurden, untersuchten wir nun weiter die dort beschriebenen drei neuen Reihen azohomologer Farbstoffe mit halogenhaltiger Anfangskomponente auf ihre Eigenschaften wie Farbe, Diffusion, Substantivität und Ausflockbarkeit, wobei die „artfremde“ Anfangskomponente allerdings eine kleine Änderung der Löslichkeit bewirkt. Die Resultate sind im folgenden wiedergegeben.

I. Löslichkeit.

Da die Löslichkeit komplizierter Farbstoffe nach unseren früheren Erfahrungen³⁾ kaum exakt zu bestimmen ist, seien darüber nur einige ungefähre Angaben gemacht, wie sie sich beim Arbeiten ergaben. Der Mono-azofarbstoff Dibrom-Cleve \rightarrow J ist wesentlich schwerer löslich als der bromfreie Farbstoff Cleve \rightarrow J. Die Bromierung verringert also die Löslichkeit, wie zu erwarten war. Beim Kuppeln von Dibrom-Cleve \rightarrow J mit weiteren J-Säure-Molekeln wird die Löslichkeit wieder besser. Dibrom-Cleve \rightarrow J und Dibrom-Cleve \rightarrow 3J scheinen etwas schwerer löslich zu sein als die Nachbarfarbstoffe, was sich sowohl beim Auflösen zeigt wie darin, dass die 0,15-proz. wässrigen Lösungen beim Stehen einen Bodensatz bilden. Diese beiden Farbstoffe sind auch am leichtesten auszuflocken.

Der Farbstoff Brom-naphtionsäure \rightarrow J ist sehr gut löslich, Dibrom-Cleve \rightarrow β -Naphtol hingegen so schwer, dass er bei den Messungen meist ausgeschaltet werden musste. Diese beiden Farbstoffe gehören zu keiner fortlaufenden Reihe und sind daher ohne Belang.

Der Farbstoff o,o'-Dichlor-benzidin \rightarrow 2J krystallisiert bei der Darstellung nicht ohne Elektrolyt, während der analoge Farbstoff aus m,m'-Dichlor-benzidin aus reinem

¹⁾ Vgl. Koll.-Z. **63**, 129 (1933).

²⁾ Helv. **14**, 127 (1931).

³⁾ Helv. **14**, 116 (1931).

Wasser umkrystallisierbar ist. Ersterer ist substantiv, letzterer nicht. Mit zunehmender Vergrößerung durch Anfügen weiterer J-Säure-Reste scheint in der ortho-Reihe die Löslichkeit etwas zuzunehmen, in der meta-Reihe etwas abzunehmen, doch seien diese Angaben mit Vorbehalt gemacht, da es sich nur um geringfügige Änderungen handelt.

II. Farbe.

Die Farbe wurde an der 0,15-proz. wässrigen Lösung geprüft und ist in Tabelle I wiedergegeben; daneben findet sich auch eine Angabe über die Färbung in konz. Schwefelsäure, welche nach Auflösung einiger Stäubchen Substanz in 5 cm³ Säure im Reagensglas im durchfallenden Licht betrachtet wurde.

Tabelle I.

No.	Farbstoff	In wässriger Lösung	In konz. H ₂ SO ₄
1	Br ₂ -Cleve → J . . .	braunstichig rot, etwas trüb	violett ¹⁾
2	Br ₂ -Cleve → 2J . . .	violettstichig rot, viel tiefer als 1	blau
3	Br ₂ -Cleve → 3J . . .	tiefviolett, wie Kry- stallviolett	blau mit schwachem Grünstich
4	Br ₂ -Cleve → 4J . . .	tiefviolett, wie 3	blau mit schwachem Grünstich
5	Cleve → J	tiefrot	violett ²⁾
6	Brom-naphthionsäure → J	rein rot, heller als 5, tiefer als 1	violett ²⁾
7	o-Cl ₂ -Benzidin → 2J	violett (wie Krystall- violett), heiss etwas röter	rein blau
8	o-Cl ₂ -Benzidin → 4J	violett (Spur blauer)	rein blau
9	o-Cl ₂ -Benzidin → 6J	violett	grünstichig blau
10	m-Cl ₂ -Benzidin → 2J	klares braunstichiges Rot	rotviolett
11	m-Cl ₂ -Benzidin → 4J	rotviolett	blau
12	m-Cl ₂ -Benzidin → 6J	violett	grünstichig blau

Ergebnis: Die azohomologe Reihe Dibrom-Cleve → J bis → 4J zeigt die erwartete bathochrome Verschiebung von Rot nach Violett, die sich auch im Absorptionsspektrum äussert. Die Farbstoffe mit 3J und 4J sind kaum mehr mit dem Auge zu unterscheiden, da die Farbunterschiede bei den höheren Gliedern immer kleiner werden, wie das auch schon früher bei den nur aus J-Säure-Molekeln bestehenden Farbstoffen beobachtet wurde.

Hinsichtlich der Farbstärke zeigt sich die bemerkenswerte Erscheinung, dass der Disazofarbstoff Dibrom-Cleve → 2J nach

¹⁾ Im auffallenden Licht blau.

²⁾ Im auffallenden Licht bläulicher.

einer kolorimetrischen Schätzung¹⁾ ungefähre 2,4-mal grössere Farbintensität hat als der Monoazofarbstoff Dibrom-Cleve \rightarrow J. Das ist erwähnenswert, weil es sich um gleichprozentige Lösungen — bezogen auf 100-proz. Farbstoff — handelt. Beim Vergleich äquimolekularer Lösungen erscheint der Disazofarbstoff sogar 3,4-mal so farbstark als der Monoazofarbstoff. Auch der bromfreie Farbstoff Cleve \rightarrow J ist in gleichprozentiger Lösung farbstärker als Dibrom-Cleve \rightarrow J.

Gehen wir zur Dichlor-benzidin-Reihe über, so ist zunächst der starke Nuancenunterschied der beiden Disazo-farbstoffe o-Cl₂-Benzidin \rightarrow 2J und m-Cl₂-Benzidin \rightarrow 2J bemerkenswert: ersterer ist violett, letzterer nur braunstichig rot. Verglichen mit dem halogenfreien Farbstoff Benzidin \rightarrow 2J (Oxaminviolett) zeigt also der o-Cl₂-Farbstoff kaum einen Unterschied, während die m-ständigen Chloratome stark hypsochrom wirken. Dementsprechend wirkt sich der Einfluss einer weiteren Vergrößerung bei beiden in ganz verschiedener Weise aus; während die Ankuppelung von weiteren J-Säure-Molekeln beim o-Farbstoff kaum eine Änderung der Farbe bewirkt, verschiebt sich in der m-Reihe bei analoger Vergrößerung die Farbe von braunstichig Rot nach Rotviolett und Reinviolett, so dass die anfangs grossen Unterschiede beider Reihen bei den höheren Gliedern verschwinden. Die Reihen gleichen sich mit zunehmender Grösse einander an, was wir auch bei der Betrachtung der Substantivität wieder finden werden.

Die Lösungsfarben in konz. Schwefelsäure ergeben qualitativ ähnliche Beziehungen der Farbstoffe untereinander, nur mit dem Unterschied, dass die ganze Farbenskala nach der bathochromen Seite verschoben ist.

III. Diffusion.

Das Diffusionsvermögen gelöster Stoffe wird als eindeutiges Kriterium der Teilchengrösse betrachtet. Es kann in verdünnter Gelatinegallerte oder in Wasser als „freie Diffusion“ gemessen werden. Nach R. Auerbach²⁾ ist für Farbstoffe die Diffusionsmessung in Gelatine ausreichend, sofern letztere genügend verdünnt ist und der Farbstoff mit ihr keine Fällung gibt. Wir haben daher eine neutrale 2-proz. Gallerte aus Gelatine bester Qualität verwendet.

Der Endpunkt des Diffusionsweges wurde früher nach bestimmten Zeitintervallen einfach da abgelesen, wo die sichtbare Färbung der Gelatine aufhörte; nach Auerbach ist es aus theoretischen und praktischen Gründen zweckmässiger, als Endpunkt die Stelle zu betrachten, wo die Färbung auf $\frac{1}{10}$ ihrer ursprünglichen Stärke abgeschwächt ist, da sie namentlich bei rasch diffundierenden Substanzen oft ohne scharfes Ende ausläuft.

¹⁾ Es handelt sich nur um eine Schätzung, da die eine Lösung braunstichig rot, die andere violettstichig rot ist.

²⁾ Koll.-Z. 35, 202 (1924); 37, 379 (1925).

Da die von uns beobachteten Diffusionswege durchwegs klein waren, haben wir beide Messungen ausgeführt und bezeichnen sie in der Tabelle II als „Diffusionsweg absolut“ und „ $1/_{10}$ “. Die $1/_{10}$ -Werte sind bei unseren Farbstoffen auch nach mehreren Tagen nahezu gleich Null; daher sind die absoluten Werte mit ihren etwas grösseren Zahlen trotz ihrer theoretischen Anfechtbarkeit oft nützlich.

Die Länge der Diffusionswege ist u. a. von der Temperatur und der Gelatinekonzentration abhängig. Da bisher die Messungen verschiedener Autoren schwer zu vergleichen waren, haben wir zunächst eine Reihe von Standardfarbstoffen ausgesucht, deren Diffusion als Masstab benutzt werden kann. Sollten später bei anderen Messungen etwas andere Bedingungen gelten, so braucht man nur die Standardserie mitzumessen, um die Resultate durch Umrechnung oder graphisch vergleichen zu können.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass man je 10 cm³ warme 2-proz. Gelatine-lösung in Reagensgläsern erkalten und erstarren liess und 10 cm³ der erkalteten Farbstofflösung über die Gallerte schichtete. Nach 24, 48 und 72-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurden die Diffusionswege in mm gemessen. Alle Versuche wurden gleichzeitig ausgeführt. Anschliessend an die neuen Farbstoffe sind auch die Werte der oben erwähnten Standardreihe wiedergegeben.

Tabelle II.
Diffusion.

No.	Farbstoff	24 Stunden		48 Stunden		72 Stunden	
		abs.	$1/_{10}$	abs.	$1/_{10}$	abs.	$1/_{10}$
1	Br ₂ -Cleve → J	7	4	10	5,5	13	6,8
2	Br ₂ -Cleve → 2J	2	0,6	2,5	1	4	2
3	Br ₂ -Cleve → 3J	1,2	0	1,7	0	2,1	0
4	Br ₂ -Cleve → 4J	0,2	0	1	0	1,3	0
5	Cleve → J	13	6	20	9	29	13
6	Bromnaphthionsäure → J	2,5	0	3,5	2	6,5	3
7	o-Cl ₂ -Benzidin → 2J . .	0,2	0	0,5	0	1	0
8	o-Cl ₂ -Benzidin → 4J . .	0	0	0,2	0	0,9	0
9	o-Cl ₂ -Benzidin → 6J . .	0	0	0,2	0	0,9	0
10	m-Cl ₂ -Benzidin → 2J . .	1,2	0,2	2,2	1	4	2
11	m-Cl ₂ -Benzidin → 4J . .	0,2	0	1	0	1,2	0
12	m-Cl ₂ -Benzidin → 6J . .	0	0	0,2	0	0,5	0
	Orange II	16	8	22	10	28	12
	Krystallviolett	12	5	17	7,5	20	10
	Biebricher Scharlach . .	10	4	15	7	18	9
	Kongorot	2	1	3	1,5	4,2	2

Ergebnis: 1) Die höchste Diffusionsgeschwindigkeit zeigt der halogenfreie Farbstoff Cleve → J; er diffundiert wie ein hochdisperser Farbstoff, z. B. Orange II, was sich auch im Fehlen der Substantivität ausdrückt.

2) Dibrom-Cleve-Säure-Farbstoffe: Die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt hier mit zunehmender Molekulargrösse eindeutig ab, indem die Zahlen für die abs. Diffusionswege nach 72 Stunden 13, 4, 2,1 und 1,3 mm betragen.

3) Dichlor-benzidinfarbstoffe: Hier sind die Diffusionswege auch nach 72 Stunden durchweg klein und nehmen sowohl in der o- wie in der m-Reihe mit zunehmender Grösse der Molekeln ab, was auch naheliegend ist. Da das Anfangsglied der m-Reihe (m,m'-Dichlorbenzidin \rightarrow 2J) etwas schneller diffundiert, ist der Abfall mit zunehmender Grösse hier rascher. Immerhin handelt es sich durchweg um kleine Werte, so dass sich diese Gruppe hinsichtlich ihrer Diffusion unter die Kolloide einreicht, vielleicht mit Ausnahme des erwähnten Farbstoffs m,m'-Dichlorbenzidin \rightarrow 2J.

IV) Verhalten gegen Textilfasern.

a) Qualitatives Verhalten gegen verschiedene Faserstoffe.

Farbstoffe aus Dibrom-Cleve-Säure: Die Farbstoffe wurden zunächst auf Zwölfaser-Streifen ausgefärbt. Dibrom-Cleve \rightarrow J zeigt nur in der Wollfärbung Übereinstimmung mit der wässrigen Lösung, indem Wolle bereits neutral (sauer entsprechend stärker) braunrot angefärbt wird. Unbeschwerte Seide wird in saurem Bad bordeaux gefärbt. Neutral gefärbte Baumwolle erscheint — abweichend vom Aussehen der Farbstofflösung — nach dem Spülen schwach lila; dies weist auf Polydispersität des Farbstoffs hin, indem nur vereinzelte nieder-disperse und daher blauere Teilchen adsorbiert werden, wie dies von manchen andern Farbstoffen her bekannt ist¹⁾. Mit zunehmender Vergrösserung bis zu Dibrom-Cleve \rightarrow 4J wird die Baumwollfärbung der Lösungsfarbe ähnlicher, weil nun nennenswerte Anteile des Gesamtfarbstoffs aus der Lösung adsorbiert werden.

Mit zunehmender Grösse der Molekel nimmt hier die Affinität zur Wolle schon im neutralen Bad rapid ab, indem Dibrom-Cleve \rightarrow 2J kaum, -3- und -4J gar nicht mehr anfärben. Dass dies auch in saurem Bade der Fall ist, ist insofern selbstverständlich, als die höheren Farbstoffe durch Säure ausgeflockt werden.

Am auffallendsten ist die regelmässige Zunahme der Affinität zu Kupfer-Kunstseide mit steigender Molekulargrösse in neutralem Bad; diese Faser nimmt z. B. Dibrom-Cleve \rightarrow 4J viel stärker als alle andern Fasern auf. Dieser Unterschied kann analytisch dazu benutzt werden, um Kupferseide von andern Kunstseiden zu unterscheiden, indem sich ihre tiefviolette Färbung deutlich von der ganz schwach und hell lila gefärbten Viskose und Chardonnet-Seide abhebt. Acetatseide wird natürlich gar nicht angefärbt.

¹⁾ P. Ruggli und A. Fischli, Helv. 7, 1013 (1924); daselbst die frühere Literatur.

Zur Ausführung der Prüfung bringt man die verschiedenen Fasern, zusammen etwa 0,3 g, in 30 cm³ einer 70° warmen 0,05-proz. Lösung des Farbstoffs Br₂-Cleve → 3J oder → 4J. Nach zwei Minuten wird abgossen, eine Minute mit Wasser gespült, ausgedrückt und getrocknet.

Die Dichlor-benzidinfarbstoffe wurden nur auf Baumwolle gefärbt; die näheren Angaben finden sich im folgenden Abschnitt.

b) Quantitative Bestimmung der Substantivität.

Unter Substantivität versteht man bekanntlich die Fähigkeit eines Farbstoffs, aus wässriger Lösung (mit oder ohne Salz) Baumwolle direkt anzufärben. Zur Untersuchung etwaiger Beziehungen zwischen Molekulargrösse und Substantivität ist eine zahlenmässige Bestimmung der Substantivität erforderlich, wie wir sie vor 8 Jahren ausgearbeitet haben und allgemein empfehlen¹⁾. Man bestimmt dabei quantitativ das Aufziehvermögen (Anfärbevermögen, Adsorption) und substrahiert davon die „Abziehbarkeit“ auf Grund einer bestimmten Heisswasser-Echtheitsprobe. Es ergibt sich dann die Gleichung

$$\text{Aufziehvermögen minus Abziehbarkeit} = \text{Substantivität},$$

wobei alle Zahlen in Prozent des im Färbeversuch vorhandenen Gesamtfarbstoffs (100-proz. Farbstoff!) ausgedrückt werden.

Ein zweiter Versuch wird in Gegenwart einer bestimmten Menge Glaubersalz ausgeführt, wobei die Zahlen entsprechend höher ausfallen. Jeder Farbstoff ist also durch zwei Gleichungen in seinem Verhalten gegen Baumwolle²⁾ vollständig charakterisiert. Die Resultate für die neuen Farbstoffreihen ergeben sich aus Tabelle III.

Ergebnisse: Zunächst möge die Frage aufgeworfen werden, welche dieser Farbstoffe im üblichen Sinne als „substantiv“ zu betrachten sind. Da in unserer Skala die messbaren Substantivitäts- oder Affinitätswerte³⁾ im Prinzip alle Zahlen von 0 bis 100 durchlaufen können, haben wir in früheren Mitteilungen⁴⁾ als unteren Schwellenwert für die eigentliche Substantivität den Wert 15 (beim Versuch mit Glaubersalz) angegeben, der auch die untere Grenze für die üblichen substantiven Farbstoffe der Technik angibt. Die wenigen Farbstoffe, welche trotz kleinerer Werte technisch gebraucht werden können, verdanken dies der Leuchtkraft ihrer sub-

¹⁾ Über die einzelnen Literaturnachweise und eine nähere Diskussion der Methode vgl. P. Ruggli, Koll.-Z. **63**, 129 (1933).

²⁾ Natürlich ist das Verfahren auch gegenüber andern Substraten und Adsorbentien anwendbar.

³⁾ Wir bevorzugen bisweilen den früher von uns gebrauchten Ausdruck „Affinität“, wenn die Werte so gering sind, dass man den Begriff Substantivität vermeiden möchte.

⁴⁾ Helv. **14**, 105 (1931); Koll. Z. **63**, 131 (1933).

stantiell schwachen Färbung; wir haben sie als „scheinbare Substantive“ bezeichnet¹⁾).

Tabelle III.
Bestimmung der Substantivität.

No.	Farbstoff	Ohne Salz			Mit Glaubersalz		
		Aufzieh- vermögen	Abzieh- barkeit	Substan- tivität ²⁾	Aufzieh- vermögen	Abzieh- barkeit	Substan- tivität ²⁾
1	Br ₂ -Cleve → J	5,5	1,3	4,2	19,9	8,3	11,6
2	Br ₂ -Cleve → 2J	6,6	3,2	3,4	19,1	12,8	6,3
3	Br ₂ -Cleve → 3J	3,1	1,1	2,0	30,9	8,6	22,3
4	Br ₂ -Cleve → 4J	4,2	0,9	3,3	17,6	6,7	10,9
5	Cleve → J	5,2	2,1	3,1	13,2	6,4	6,8
6	Bromnaphtionsäure → J	3,2	1,1	2,1	7,7	3,3	4,4
7	o-Cl ₂ -Benzidin → 2J . .	25,7	1,7	24	52,6	15	37,6
8	o-Cl ₂ -Benzidin → 4J . .	12,1	0,7	11,4	35,3	11,3	24,0
9	o-Cl ₂ -Benzidin → 6J . .	8,6	0,7	7,9	45,3	11,5	33,8
10	m-Cl ₂ -Benzidin → 2J . .	9,0	2,0	7	27,8	18,3	9,5
11	m-Cl ₂ -Benzidin → 4J . .	7,9	2,1	5,8	30,5	10,4	20,1
12	m-Cl ₂ -Benzidin → 6J . .	12,5	1,4	11,1	40,7	11,6	29,1

Nach dieser Definition ist der substantivste Farbstoff unserer Tabelle III o,o'-Dichlor-benzidin → 2J mit einer Substantivität von 37,6. Er steht dem technischen Oxaminviolett (Benzidin → 2J) nahe und bestätigt, dass die Industrie das beste Beispiel ausgewählt hat. Auch seine beiden höheren Azohomologen sind substantiv (24,0 und 33,8). Aus der m-Reihe sind nur die beiden höheren substantiv (20 und 29), während in der Br₂-Cleve-Reihe nur der Farbstoff mit 3J mit 22,3 den genannten Schwellenwert überschreitet.

Ein Vergleich innerhalb der Reihen lässt die folgenden Einzelheiten erkennen.

Dibrom-Cleve-Farbstoffe: Ohne Glaubersalz ist schon ihr Aufziehvermögen sehr gering. Mit Glaubersalz zeigen Br₂-Cleve → J und -3J etwas bessere Affinität als die Nachbarfarbstoffe; es sind dieselben, welche auch etwas schwerer löslich sind als ihre Nachbarn. Die Löslichkeitsverhältnisse sind hier von grösserem Einfluss als die Vergrößerung der Molekel.

Die beiden Einzelfarbstoffe Cleve → J und Bromnaphtionsäure → J sind nicht substantiv.

Dichlor-benzidinfarbstoffe: In der o-Reihe fällt bei den Versuchen ohne Salz das Aufziehvermögen und die Affinität (Sub-

¹⁾ Koll. Z. 63, 132 (1933).

²⁾ Die Substantivitätszahl ist jeweils die Differenz der beiden vorangehenden Zahlen.

stantivität¹⁾) mit zunehmender Vergrößerung der Molekel ab. Bei den Versuchen mit Salz kann wenigstens gesagt werden, dass die höheren (mit 4J und 6J) in Aufziehvermögen und Substantivität hinter dem Anfangsglied zurückbleiben. Durch die Vergrößerung der Molekel wird also hier die Substantivität nicht verbessert, sondern verschlechtert.

In der m-Reihe ist das Umgekehrte der Fall. Betrachten wir z. B. die Versuche mit Glaubersalz, so nimmt sowohl das Aufziehvermögen wie die Substantivität (Affinität) mit zunehmender Vergrößerung zu. Im Versuch ohne Glaubersalz zeigt sich das auch, aber nicht so deutlich, weil bei diesen kleinen Werten die Versuchsfehler (vergl. exp. Teil) auch grösser werden.

Beim Vergleich der o- mit der m-Reihe hat man also den Eindruck, dass der gute substantive ortho-Farbstoff (No. 7) durch die Vergrößerung schlechter, der nicht substantive meta-Farbstoff (No. 10) aber durch die Vergrößerung besser wird. Anders ausgedrückt heisst das, dass die Verschiedenheit der Anfangskomponente mit zunehmender J-Säure-Beladung nach einem Mittelwert hin ausgeglichen wird. Einer solchen Angleichung beider Reihen begegneten wir schon bei der Betrachtung der Farbnuancen.

Im allgemeinen bestätigen also diese azohomologen Reihen das früher bei den Poly-J-Säure-Farbstoffen gefundene Resultat, dass die Vergrößerung keine wesentliche oder eindeutige Verbesserung im Sinne einer Substantivierung mit sich bringt.

V. Welche Einflüsse sind für die Substantivität eines Farbstoffs massgebend?

Vergleicht man die Zahlen für die Substantivitätsgrössen (Tabelle III) mit denen für das Diffusionsvermögen (Tabelle II), so bleibt der Erfahrungssatz bestehen, dass die Substantiven kolloide bzw. langsam diffundierende Substanzen sind. Hingegen müssen nicht alle Kolloide bzw. langsam diffundierenden Substanzen substantiv sein.

Nachdem die Molekulargrösse auf Grund der obigen Versuche als Ursache der Substantivität immer mehr ausschaltet, kommen wir zu dem Schluss, dass Konstitution und Löslichkeitsverhältnisse für die Substantivität oder Nichtsubstantivität von entscheidender Bedeutung sind.

Den Einfluss der Konstitution eines Farbstoffs auf seine Adsorbierbarkeit und Substantivität haben wir an Gruppen isomerer Farbstoffe und andern vergleichbaren Beispielen eingehend geprüft²⁾ und als sehr gross befunden. Ob er im einzelnen durch

¹⁾ Vgl. Fussnote 3 S. 879.

²⁾ Helv. 9, 364 (1926); 14, 101 (1931); Koll. Z. 63, 129 (1933).

bestimmte Gruppen, räumlichen Bau, Dipolmoment oder ähnliche Faktoren bedingt ist, bleibt weiter zu untersuchen.

Der Einfluss der Löslichkeit (bzw. einer mässigen Schwerlöslichkeit), welcher auf dem Farbstoffgebiet bisher noch nicht eingehend diskutiert worden ist, spielt aber daneben auch eine wenn auch kleinere Rolle. Über die Beziehungen zwischen Löslichkeit und Adsorption ist einiges aus der Literatur bekannt, und zwar in dem Sinn, dass das Adsorbens einen gelösten Stoff aus seiner Lösung um so stärker adsorbiert, je schwerer löslich er in dem betreffenden Lösungsmittel ist.

Walker und *Appleyard*¹⁾ beobachteten dies bei der Adsorption von Pikrinsäure aus wässriger und alkoholischer Lösung an Seide und Wolle. *Lundelius*²⁾ adsorbierte Jod aus Schwefelkohlenstoff-, Tetrachlorkohlenstoff- und Chloroformlösungen an Kohle und stellte eine mathematische Beziehung auf, welche aus der Adsorptionsisotherme und dem Löslichkeitswert kombiniert ist. Ähnliche Ergebnisse erhielten *Angelescu* und *Comanescu*³⁾ für die Adsorption von Pikrinsäure an Kohle. Während hier überall das Lösungsmittel variiert wurde, variierte *N. Sata*⁴⁾ das Adsorptiv (die zu adsorbierende Substanz), indem er die drei Oxy-benzoessäuren, Chinon und Hydrochinon, Mesaconsäure, Citraconsäure und Cyclohexan-p-dion aus wässriger Lösung an Kohle adsorbierte, und ergänzte die Pikrinsäurestudien durch Heranziehung weiterer Lösungsmittel. Er bestätigte allgemein qualitativ, dass Löslichkeit und Adsorbierbarkeit antiparallel sind, während die quantitative Beziehung von *Lundelius* nur für einfache, nahe verwandte Substanzen erfüllt war.

Es ist wünschenswert, auch Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte in solche Versuchsreihen einzubeziehen, wobei allerdings bei komplizierten und kolloiden Farbstoffen die bekannten Hindernisse im Wege stehen. Wir haben immerhin schon zwei Fälle publiziert⁵⁾, wo die Regel der Antibasie von Löslichkeit und Adsorbierbarkeit deutlich durchbrochen wurde, indem die leichter lösliche Substanz stärker adsorbiert wurde. Z. B. wird das leicht lösliche aminobenzoyl-dehydrothiotoluidin-sulfosaure Natrium (ohne Salz) stärker an Baumwolle adsorbiert als das entsprechende schwerer lösliche Nitrobenzoyl-derivat. Hier ist eben die Konstitution das Wesentliche. Wir sind weiter der Meinung, dass man überhaupt zwei Arten (oder Grenzfälle) der Adsorption unterscheiden sollte und möchten auf Grund bisheriger Beobachtungen folgenden Satz zur Diskussion stellen: Wenn eine Substanz nur wegen ihrer Schwerlöslichkeit adsorbiert wird, so ist die Adsorption weitgehend reversibel, d. h. die adsorbierte Substanz wird leicht wieder ausgewaschen. In den Fällen aber, wo die Adsorption vorwiegend konstitutiv bedingt ist, ist die Reversibilität gestört; die adsorbierte Substanz haftet fester und wir haben eine eigentliche Substan-

¹⁾ Soc. 69, 1334 (1896).

³⁾ Koll. Z. 44, 288 (1928).

²⁾ Koll. Z. 26, 145 (1920).

⁴⁾ Koll. Z. 49, 275 (1929).

⁵⁾ Koll. Z. 63, 135 (1933); dort sind die weiteren Hinweise gegeben.

tivität, ganz gleichgültig, ob es sich um einen Farbstoff oder um eine farblose Substanz handelt. Wir hoffen, bald weiteres Material zu dieser Frage beitragen zu können.

VI. Ausflockung der Farbstoffe durch Säure und Salz.

a) Verhalten gegen Säure.

Für den Zustand einer Farbstofflösung ist auch ihre Fällbarkeit oder Veränderlichkeit durch Säuren charakteristisch. Je 5 cm³ der 0,15-proz. kalten Lösungen wurden zunächst mit 1 cm³ 10-proz. Essigsäure versetzt. Eine Fällung trat in einer Viertelstunde nirgends ein, nur die Farbe veränderte sich bei einigen. Am charakteristischsten war die Änderung bei dem substantivsten Farbstoff o,o'-Dichlor-benzidin → 2J, dessen violette Lösung blauer und etwas trübe wurde. Die weiteren Einzelheiten über diese und die folgenden Erscheinungen sind aus der Diss. O. Braun (Basel 1933) zu ersehen.

Dann wurde noch je 1 cm³ 10-proz. Salzsäure zugegeben. Bei den Dibrom-Cleve-Farbstoffen zeigte sich mit zunehmender Grösse eine wachsende Empfindlichkeit gegen Säure: Farbstoff mit J nicht verändert, mit 2J wird violetter, mit 3 und 4J fein verteilter Niederschlag. Die Dichlor-benzidin-farbstoffe werden durch Salzsäure alle vollständig gefällt.

b) Verhalten gegen Kochsalz.

Bei typischen Kolloiden kann man oft eine Minimalkonzentration von Salz angeben, welche in einer gegebenen Zeit vollständige Flockung hervorruft. Auch bei einem Farbstoffpaar (o-Tolidin → 2 Naptionsäure und dem m-Analogen) wurden von C. Robinson und H. A. T. Mills¹⁾ solche Fällungen ausgeführt. Die Flockung des o-Farbstoffs trat ein, wenn die Endkonzentration 0,16 Mol Kochsalz pro Liter betrug, während der m-Farbstoff sogar mit 2,30 Mol nicht vollständig ausgeflockt wurde.

Wir versetzten — etwas abweichend von den Bedingungen der genannten Autoren — 2 cm³ der 0,15-proz. Farbstofflösungen mit 4 cm³ verschiedener Kochsalzlösungen und betrachteten die Veränderung nach verschiedenen Zeiten. Da die Ergebnisse nicht sehr charakteristisch waren, sei aus den ausführlichen Tabellen in der Diss. O. Braun nur folgendes kurz zusammengefasst: Am leichtesten fällbar ist der Farbstoff o,o'-Dichlor-benzidin → 2J, welcher auch die grösste Substantivität und die grösste Empfindlichkeit gegen Säuren zeigt. m,m'-Dichlor-benzidin → 2J ist in dieser Gruppe am schwersten fällbar; in der m-Reihe nimmt die Fällbarkeit mit zunehmender Grösse zu. In der Dibrom-Cleve-Reihe scheint die Fällbarkeit antipat der Löslichkeit zu sein, soweit man dies beurteilen kann.

Experimenteller Teil.

Da die Ausführung der Versuche im wesentlichen aus dem theoretischen Teil ersichtlich ist, sollen nur noch einige Einzelheiten über die Bestimmung der Substantivität der Farbstoffe gegen Baumwolle angegeben werden.

Gehaltsbestimmung: Um gleiche absolute Mengen der Farbstoffe unabhängig von ihrem Wassergehalt abwägen zu können, wurde jeder Farbstoff mit 0,1-n. Titantrichlorid auf seinen Reingehalt titriert²⁾. Die Titrationen verliefen in der Regel normal; bei denjenigen Farbstoffen, welche durch Salzsäure gefällt wurden, war zuvor ein Zusatz von 10 bis 20 cm³ Alkohol zweckmässig, wodurch eine Ausfällung in den meisten Fällen

¹⁾ Proc. Royal Soc. A **131**, 583 (1931).

²⁾ Vgl. P. Ruggli, Praktikum der Färberei und Farbstoffanalyse, S. 188 (München 1925).

vermieden werden konnte. In denjenigen Fällen, wo ein Übertitrieren zur Entfärbung nötig war, wurde mit Methylenblau zurücktitriert.

Aufziehversuche: Von jedem Farbstoff wurde ein Liter Lösung angesetzt, der 1,500 g 100-proz. Farbstoff enthielt, also einer 0,15-proz. Lösung entsprach. War der Farbstoff nicht 100-prozentig, so wurde entsprechend mehr abgewogen. Je 100 cm³ wurden in 7 Färbebecher abpipettiert und im elektrisch geheizten Glycerinbad zum Kochen erwärmt. Die Verdampfung wurde durch eine Serie von aufgesetzten Rundkolben verhindert, welche von kaltem Wasser durchströmt waren. Von den 7 Parallelversuchen wurden drei als Blindversuche ohne weiteren Zusatz belassen; ihr Inhalt diente zur Kontrolltitration. In zwei weitere Becher wurden je 5,00 g lufttrockenes Baumwollgarn in Strangform unter die Flotte eingeführt, in die zwei letzten Becher 1 Minute vor Zugabe der Baumwolle ausserdem je 1 g wasserfreies Natriumsulfat.

Das notwendige kurze Umrühren wurde zu Beginn der Versuche in Abständen von 1 Minute fünfmal 10 Sekunden lang ausgeführt. Da der Kolben also im ganzen 50 Sekunden offen blieb, wurden die geringen Verdampfungsverluste dadurch ausgeschaltet, dass alle Becher — auch die Kontrollversuche — gleich behandelt wurden. Nach dem letzten Umrühren wurden die Stränge mit einem kurzen Glasstab beschwert, damit sie völlig untertauchten.

Nach einstündigem Kochen wurden mit der Pipette je 50 cm³ aus allen 7 Bechern entnommen und der Gehalt titriert. Die Becher mit den Restlösungen der Blindversuche wurden dann mit einem Uhrglas bedeckt, da ihr Inhalt bei der späteren Bestimmung der „Abziehbarkeit“ als Vergleichslösung diente. Die Titrationsergebnisse der Aufziehversuche wurden auf den Mittelwert der 3 Blindversuche (= 100%) bezogen und somit zunächst der in der Lösung verbliebene Farbstoff in Prozenten bestimmt. Die Differenz von 100 ergab den Aufziehwert in Prozent der gesamten Farbstoffmenge.

Abziehbarkeit: Nach dem erwähnten Abpipettieren der Lösung wurden die Stränge gut ausgerungen, zur Entfernung mechanisch anhaftender Farbflotte in 50 cm³ kaltem destilliertem Wasser eine Minute gespült, wieder ausgerungen und für die Abziehprobe in einem Becher mit 100 cm³ kochend heissem destilliertem Wasser übergossen. Nach Zudecken mit einem Uhrglas blieben die Stränge im erkaltenden Bade 24 Stunden liegen, dann wurde der abgezogene Anteil bestimmt. Wegen der geringen in dieser Lösung befindlichen Farbstoffmenge ist die Titration hier nicht zweckmässig; die Abziehflotten wurden daher kolorimetrisch mit einer Standardlösung verglichen, welche durch entsprechendes Verdünnen der Blindversuche erhalten war.

Genauigkeit: Die Aufziehversuche sind durchwegs gut reproduzierbar. Die Abziehwerte findet man bei substantiven Farbstoffen ebenfalls recht konstant, hingegen zeigen sie bei den Nicht-Substantiven d. h. den Substanzen mit niedrigen Aufziehwerten eine gewisse Streuung. Dies beruht auf einer unvermeidlichen kleinen Fehlerquelle, welche darin besteht, dass der Strang vor der Abziehprobe durch kurzes kaltes Spülen und Ausringen von der anhaftenden Flotte befreit werden muss. Wenn nun die Haftfestigkeit sehr gering ist, kann schon beim kurzen Spülen ein merkliches Abziehen eintreten. Doch spielt dieser kleine Fehler, der nach keiner Methode zu umgehen ist, praktisch keine Rolle, da die nicht substantiven Verbindungen in diesem Zusammenhang wenig Interesse verdienen und kleine Abweichungen daher belanglos sind.

Basel, Anstalt für organische Chemie.

Chemische und elektrochemische Oxydationsversuche mit Lävulinsäure und mit δ -Propionyl-n-valeriansäure

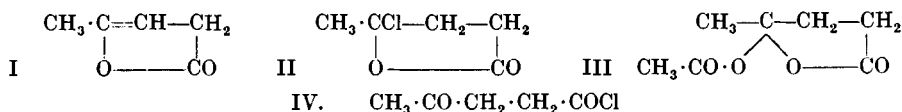
von Fr. Flechter und Simon Lurie ¹⁾.

(26. IV. 33.)

1. Weitere Versuche zur Darstellung von Peroxyden aus Lävulinsäure.

Wir haben früher²⁾ über unsere Absicht, ein Carboxyl-peroxyd der Lävulinsäure darzustellen, berichtet; wir erhielten damals aus Lävulinsäure-ester und Wasserstoffperoxyd das (bimolekulare) Lävulinsäure-äthylester-keton-peroxyd.

Weitere Versuche im Hinblick auf die Gewinnung des Carboxyl-peroxyds der Lävulinsäure gingen aus vom α -Angelicalacton I, vom Chlorvalerolacton II³⁾ (dem Produkte der Addition von Chlorwasserstoff an α -Angelicalacton), von der Acetyl-lävulinsäure III und vom Einwirkungsprodukte von Thionylchlorid auf Lävulinsäure, das nach G. R. Clemo und G. R. Ramage⁴⁾ als Lävulylchlorid IV betrachtet werden kann und das wenigstens gelegentlich als solches reagiert (das aber nach unsern Analysen als Gemisch von I und II erscheint):



Aus den genannten Stoffen werden durch die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd oder Bariumperoxyd unter verschiedenen Bedingungen⁵⁾ Peroxyde erhalten, aber in keinem Fall war ein Carboxyl-peroxyd entstanden; immer handelte es sich um Keton-peroxyde, und zwar meist um uneinheitliche und sehr zersetzliche Präparate. Nur in einzelnen Versuchen mit Acetyl-lävulinsäure ist es gelungen, ein krystallisiertes Präparat zu fassen, das sich als Keton-peroxyd der Lävulinsäure erwies und das identisch ist mit dem von C. Harries⁶⁾ bzw. von R. Pummerer, G. Ebermayer und K. Gerlach⁷⁾ erhaltenen Produkt.

15,8 g Acetyl-lävulinsäure wurden bei Zimmertemperatur mit 2 Mol 93-proz. Wasserstoffperoxyd zusammengebracht, was zuerst ein Sinken der Temperatur veranlasst; dann tritt unter Auflösung Erwärmung ein. Hierauf wurde mit Wasser stark verdünnt und mit Äther extrahiert. Das Produkt riecht zunächst stechend nach Essig-

¹⁾ Auszug aus der Diss. Simon Lurie, Basel 1933.

²⁾ Helv. 14, 1445 (1931).

³⁾ Das z. B. mit Wasser wie ein Chlorid der Lävulinsäure sofort Chlorwasserstoff und Lävulinsäure bildet.

⁴⁾ Soc. 1931, 54 (1931).

⁵⁾ Die im Manuskript der Diss. zu finden sind.

⁶⁾ B. 38, 1201 (1901).

⁷⁾ B. 64, 804 (1931).

säure, verliert aber den Geruch im Exsikkator allmählich und wird dickflüssig; es verpufft auf dem Platinblech heftig. Aus Kaliumjodid scheidet es Jod ab.

0,1665 g Subst. verbrauchten 25,08 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃ (Titer 1,085)
(C₅H₈O₄)₂ Ber. O 12,12 Gef. O 13,07%

Bei vorsichtigem Arbeiten kann man die Essigsäure durch eine Teilneutralisation mit Natriumcarbonat binden, worauf das Peroxyd auskrystallisiert. In diesem Zustand zeigte es den von *Harries* beschriebenen, schwankenden, bis 196° steigenden Smp.

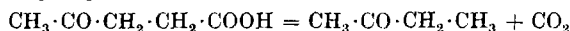
0,0845 g Subst. gaben 0,1421 g CO₂ und 0,0496 g H₂O
(C₅H₈O₄)₂ Ber. C 45,43 H 6,11%
Gef. „ 45,85 „ 6,56%

2. Die Oxydation von Kaliumlävulinat mit Kaliumpersulfat.

Die Frage, ob bei der Elektrolyse der Lävulinate ein Carboxylperoxyd das Zwischenprodukt bildet, muss somit einstweilen offen bleiben, da es noch nicht gelungen ist, ein solches Peroxyd darzustellen. Dagegen fanden wir noch eine andere Reaktion, bei der sich Lävulinsäure einem Oxydationsmittel gegenüber gleich verhält wie die einbasischen Fettsäuren.

Durch *Fr. Fichter* und *Leandro Panizzon*¹⁾ ist die Oxydation von Kaliumacetat durch Kaliumpersulfat bei Gegenwart von Kaliumcarbonat ausführlich untersucht worden, wobei unter andern Produkten Methan entsteht, dessen Bildung als Produkt einer Oxydation durch das intermediäre Auftreten von Essigpersäure erklärt werden kann. In ähnlicher aber noch verwickelterer Reaktion liefert Propionat mit Kaliumpersulfat Äthan und Methan²⁾.

Ganz analog verhält sich nun lävulinsäures Kalium, indem unter der Einwirkung von Kaliumpersulfat Methyl-äthyl-keton (Butanon) und Kohlendioxyd entsteht. Die einfachste Formulierung für diesen Vorgang



wird den Verhältnissen nicht gerecht, denn ganz abgesehen davon, dass es unerklärt bleibt, warum gerade ein Oxydationsmittel für den Zerfall nötig ist, so entsteht aus 1 Mol Lävulinsäure regelmässig mehr als 1 Mol Kohlendioxyd, und neben dem Keton in reichlicher Menge (dem Gewichte nach anderthalbmal so viel) ein nicht näher charakterisierbarer Stoff oder ein Stoffgemisch in Form einer in Wasser unlöslichen braunen Harzmasse.

11,6 g Lävulinsäure (0,1 Mol) werden mit 7,18 g (0,103 Mol) Kaliumcarbonat neutralisiert und mit 0,12 Mol Kaliumpersulfat (Gesamtvolumen 100 cm³) auf dem Wasserbad erwärmt. Bei 60—70° tritt eine lebhaft Kohlendioxydentwicklung auf. Die entweichenden Gase gingen durch einen langen Kühler in zwei mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlte Vorlagen, wo sich das Butanon nebst etwas Wasser kondensierte. Nach der Abscheidung des Wassers durch Calciumchlorid siedete das Keton (2,01 g) vom ersten

¹⁾ Helv. **15**, 996 (1932).

²⁾ *Fr. Fichter* und *H. E. Suenderhauf*, Helv. **16**, 338 (1933).

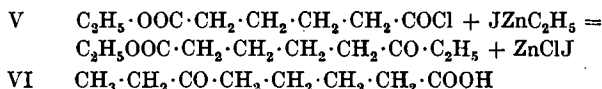
bis zum letzten Tropfen bei 79—80°; dieser Siedepunkt, sowie der Schmelzpunkt des Semicarbazons, 135°, bewies die Natur des vorliegenden Stoffes als Äthyl-methyl-keton¹⁾.

Aus dem Kolben wurden 3,01 g Harzmasse herausgezogen.

Zur Kohlendioxydbestimmung wurden die Gase aus einem kleineren Ansatz (Kaliumlävulinat aus 2,9 g Lävulinsäure, dazu 0,5444 g K₂CO₃ als Überschuss, 8 g Kaliumpersulfat, 100 cm³) in 200 cm³ titrierte Bariumhydroxydlösung geleitet, wovon 132,95 cm³ (entsprechend 69,8 cm³ n. HCl) entsprechend 1,5356 g CO₂ verbraucht wurden. Davon ist abzuziehen der Kohlendioxydgehalt des überschüssigen Kaliumcarbonats (das ebenfalls zersetzt worden war) = 0,1733 g CO₂, so dass auf Rechnung der Lävulinsäure kommen 1,3623 g CO₂. 1 Mol CO₂ aus 2,9 g Lävulinsäure macht aber nur 1,0994 g, es sind somit aus 1 Mol Lävulinsäure 1,24 Mol CO₂ entstanden.

3. Die Elektrolyse des Kaliumsalzes der δ -Propionyl-n-valeriansäure.

Das Scheitern der Versuche zur Darstellung eines Carboxylperoxyds der Lävulinsäure veranlasste uns dazu, eine Ketonsäure mit grösserem Abstand von Carbonyl und Carboxyl zu suchen, in der Hoffnung, dann ungestörter Reaktionen am Carboxyl vornehmen zu können. Unter Berücksichtigung des gegenwärtigen niedern Preises der Adipinsäure²⁾ wählten wir die δ -Propionyl-n-valeriansäure oder Octanon-6-säure-1 VI, die nach den Angaben von E. E. Blaise und A. Koehler³⁾ aus dem Chlorid des Adipinsäuremonoäthylesters V durch die Einwirkung von Zinkäthyljodid gewonnen wurde:



Zur Darstellung des Adipinsäuremonoäthylesters eignet sich das Verhältnis 1½ Mol Alkohol (69 g) auf 1 Mol Adipinsäure (146 g) am besten, woraus bei Zugabe von 5 g konz. Schwefelsäure nach sechsstündigem Kochen auf dem Wasserbad 72—80 g saurer Ester neben 72 neutralem Ester (und etwas unveränderter Adipinsäure) erhalten werden. Der saure Ester wird nach dem Behandeln mit eiskalter Sodalösung und nach Entfernung des neutralen durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure freigemacht und nach dem Sättigen der Lösung mit Ammoniumsulfat mit Äther herausgeholt. Krystallnadeln, Smp. 29°, Sdp._{15mm} 174°. Diese Vorschrift liefert unmittelbar viel bessere Ausbeuten an dem Monoester als die von Blaise.

Das Chlorid des Adipinsäuremonoäthylesters entsteht in einer Ausbeute von 98%, wenn man den sauren Ester mit einem geringen Überschuss von Thionylchlorid einige Stunden stehen lässt und dann destilliert. Sdp._{15mm} 124°.

Für die Synthese der Octanon-6-säure-1-esters aus Adipinsäuremonoäthylesterchlorid und Zinkäthyljodid benützten wir die bewährten Vorschriften von E. E. Blaise⁴⁾. Wir möchten in Übereinstimmung mit H. Rupe und C. A. Kloppenburg⁵⁾ betonen, dass die Gewinnung von Zinkäthyljodid danach äusserst glatt verläuft, während die vom Zinkmethyljodid auf Grund jener Vorschriften kaum gelingt.

Die Ausbeute am Octanon-6-säure-1-äthylester erreichte 85%; Sdp._{12mm} 125—127°.

¹⁾ Pickard und Kenyon geben für das Semicarbazon den Smp. 135—136° (bei langsamem Erhitzen) an, Soc. 103, 1936 (1913).

²⁾ Die Deutschen Hydrierwerke in Berlin-Charlottenburg liefern das Kilo zu RM. 4.50.

³⁾ Bl. [4] 7, 215 (1910).

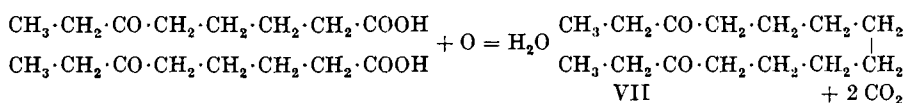
⁴⁾ Bl. [4] 9, I—XXXVI (1911).

⁵⁾ Helv. 9, 367 (1919).

Durch Verseifung mit Kalilauge entsteht mit 80% Ausbeute die Octanon-6-säure-1. Durch Destillation unter vermindertem Druck wird sie rein weiss erhalten. Sdp. 15 mm 175—177°¹⁾. Sie lässt sich aus Äther, aus Benzol oder aus Petroläther umkrystallisieren; Smp. 52°.

Elektrolyse: 1,58 g Octanon-6-säure-1 werden mit 0,69 g Kaliumcarbonat in 10 cm³ Wasser neutralisiert und in einem Reagenzglas mit seitlichem Rohransatz zwischen Platinelektroden elektrolysiert, mit einer anodischen Stromdichte von 2 Amp./cm², wobei von aussen mit Eis-Kochsalzmischung tüchtig gekühlt wurde. Gleich zu Beginn der Elektrolyse sieht man ein gelbes Öl auftreten, das angenehm riecht und bald krystallinisch erstarrt. Es wurde das Doppelte der theoretischen Strommenge durchgeleitet; das während der Elektrolyse entwickelte Kohlendioxyd wurde in titriertem Barytwasser aufgefangen, und am Schluss wurde der Elektrolyt angesäuert und durch einen Luftstrom der Rest des Kohlendioxyds herausgeholt.

Die verbrauchte Bariumhydroxydlösung entspricht 14,96 cm³ n. HCl oder 0,3291 g CO₂; nach der Gleichung



kann die Maximalmenge bei quantitativem Verlauf der Kolbe'schen Diketonsynthese 0,44 g betragen, die Ausbeute erreicht also 74,8%.

Zur präparativen Gewinnung des Diketons arbeitet man in offenem Gefäss, und sorgt durch zeitweiligen Zusatz von Octanon-6-säure-1, dass die Reaktion immer sauer bleibt.

3,12-Tetradecan-dion VII. Das Diketon wird aus Äther einigemal umkrystallisiert; es bildet geruchlose, weisse Blättchen, Smp. 72—74°; Sdp. 4 mm 125°. In Wasser ist es unlöslich, dagegen löslich in Äther und in Alkohol und sehr leicht löslich in Benzol. Bei der Elementaranalyse verlangt seine Flüchtigkeit besondere Vorsicht.

0,0963 g Subst. gaben 0,2605 g CO₂ und 0,0985 g H₂O

0,0930 g Subst. gaben 0,2531 g CO₂ und 0,0994 g H₂O

4,585 mg Subst. gaben 12,41 mg CO₂ und 4,625 mg H₂O (Dr. H. Weil)

5,168 mg Subst. gaben 14,035 mg CO₂ und 5,280 mg H₂O (Dr. A. Schwallier)

C₁₄H₂₆O₂ Ber. C 74,27 H 11,58%

Gef. „ 73,78; 74,22; 73,82; 74,22 „ 11,45; 11,95; 11,29; 11,45%

Disemicarbazon des 3,12-Tetradecan-dions. Weisse Krystalle aus Alkohol; das Präparat ist schwer löslich und zersetzt sich etwas bei öfterem Umkrystallisieren. Smp. 181° unter Zersetzung.

3,960 mg Subst. gaben 8,30 mg CO₂ und 3,295 mg H₂O (Dr. H. Weil)

4,305 mg Subst. gaben 9,0 mg CO₂ und 3,585 mg H₂O (Dr. H. Weil)

0,1020 g Subst. gaben 21,37 cm³ N₂ (18°, 740 mm)

3,40 mg Subst. gaben 0,738 cm³ N₂ (18°, 711 mm) (Dr. H. Weil)

C₁₆H₃₂O₂N₆ Ber. C 56,42 H 9,48 N 24,70%

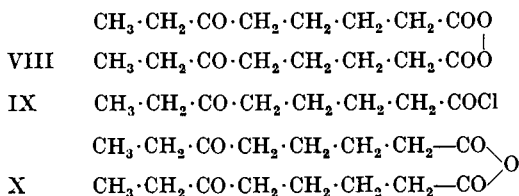
Gef. „ 57,16; 57,02 „ 9,31; 9,32 „ 24,11; 23,83%

¹⁾ E. E. Blaise und A. Koehler geben an: Sdp. 9 mm 160—161°, Bl. [4] 7, 215 (1910).

Die Elektrolyse der Octanon-6-säure-1 verläuft demnach wie diejenige der Lävulinsäure, indem sich eine normale *Kolbe'sche* Synthese vollzieht; das erhaltene Diketon schliesst sich in seinen Eigenschaften den homologen Verbindungen an; so zeigt z. B. das Tridecandion-(2,12) den Smp. 72°, sein Disemicarbazon den Smp. 184°¹⁾.

4. Versuche zur Darstellung eines Carboxyl-peroxyds aus Octanon-6-säure-1.

Nachdem wir gezeigt hatten, dass die Elektrolyse der Octanon-6-säure-1 normal verläuft, versuchten wir nun, aus dieser Keton-säure ein echtes Carboxyl-peroxyd VIII darzustellen, wozu wir entweder das Chlorid IX oder das Anhydrid X als Ausgangsmaterial benötigten.



Thionylchlorid wirkt auf Octanon-6-säure-1 beim Erwärmen leicht ein; nach dem Vertreiben des überschüssigen Thionylchlorids bleibt eine sehr dickflüssige Masse, aus der man unter 5 mm Druck manchmal bei 105° eine kleine Fraktion abdestillieren kann, während die Hauptmenge unter plötzlicher Gasentwicklung erstarrt.

0,241 g Subst gaben 0,2256 g AgCl
C₈H₁₃O₂Cl Ber. Cl 20,08 Gef. Cl 23,30%

Es liegt sicher nicht das normale Säurechlorid vor, der Stoff reagiert mit Wasser nur sehr träge. Ausserdem ist die Ausbeute viel zu klein, weil das meiste verharzt.

Ein Versuch zur Darstellung des Anhydrids durch Erwärmen des Natriumsalzes der Octanon-6-säure-1 mit der berechneten Menge Essigsäure-anhydrid in Benzol lieferte überraschenderweise ein Additionsprodukt von 1 Mol Octanon-6-säure-1 mit 1 Mol Benzol vom Smp. 78—82°, das sich schon bei eintägigem Stehen in die Octanon-6-säure-1 vom Smp. 52° umwandelte.

0,3482 g Subst. verbrauchten 7,62 cm³ 0,2-n. KOH (mit überschüssiger Lauge erwärmt und mit 0,2-n. HCl zurücktitriert)

C₈H₁₄O₃ + C₆H₆ Ber. Äquiv.-Gew. 236,15 Gef. Äquiv.-Gew. 228,5

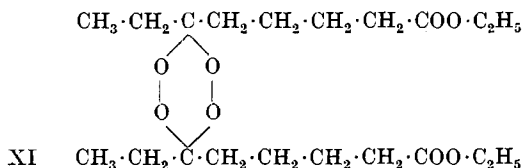
Ein Anhydrid oder ein Acetylderivat analog der Acetyl-lävulinsäure hätten viel mehr Lauge verbraucht.

¹⁾ v. Braun, B. 46, 1791 (1913).

Erwärmt man etwa 3 g des frisch dargestellten Körpers mit überschüssiger Natronlauge und lässt die abziehenden Dämpfe durch Nitriersäure streichen, so findet man dort Nitrobenzol und Dinitrobenzol.

Eigentümlicherweise entsteht das Additionsprodukt nicht, wenn man einfach Octanon-6-säure-1 mit Benzol erwärmt.

Ein Keton-peroxyd des Octanon-6-säure-1-äthylesters XI entstand analog wie Lävulinsäure-äthylester-keton-peroxyd durch Zusammenbringen von 5,5 g des Octanon-6-säure-1-äthylesters mit 1,5 g 92-proz. Wasserstoffperoxyd, wobei sich der Ester allmählich



auflöst. Nach zwei Tagen verdünnt man mit Wasser und extrahiert das Peroxyd mit Äther; es bleibt nach dem Verdunsten des Äthers als angenehm riechende Flüssigkeit zurück, die, in Aceton gelöst, aus essigsaurer Kaliumjodidlösung Jod freimacht.

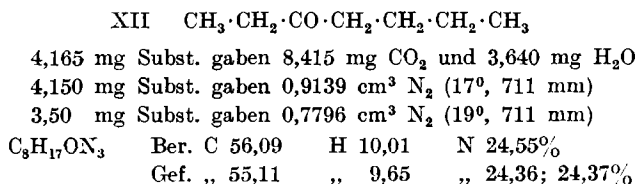
0,1565 g Subst. verbrauchten 14,30 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃

C₂₀H₃₈O₈ Ber. O 7,92; Gef. O 7,32%

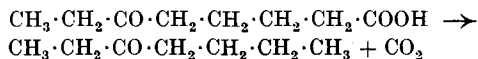
Die Hoffnung, aus der Octanon-6-säure-1 ein richtiges Carboxyl-peroxyd darstellen zu können, hat sich somit einstweilen nicht erfüllt.

5. Oxydation von Octanon-6-säure-1 mit Kaliumpersulfat in carbonat-alkalischer Lösung.

Analog den im Abschnitt 2 beschriebenen Versuchen mit Lävulinsäure wurden 3,14 g Octanon-6-säure-1, 1,4 g Kaliumcarbonat und 5,5 g Kaliumpersulfat in 25 cm³ Wasser auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei entweicht Kohlendioxyd und ein flüchtiges Keton, das in einem mit Semicarbazid-chlorhydrat- und Natriumacetat-lösung beschickten kleinen *Péligot*-Rohr ein weisses krystallisiertes Semicarbazon vom Smp. 99—100° absetzte; es ist das Semicarbazon des Äthyl-butyl-ketons XII, das seinerseits unter Kohlendioxyd-bspaltung entsteht.



Auch hier wieder darf man indes nicht an einen simplen Zerfall nach der Gleichung



denken, denn erstens ist die Kohlendioxydausbeute grösser, z. B. 0,4147 g CO₂ aus 1,367 g C₈H₁₄O₃, statt nur 0,3807 g; zweitens entsteht ein einstweilen nicht entwirrtes Gemisch hochmolekularer Stoffe (1,2 g aus 3,16 g C₈H₁₄O₃), das vermutlich die dem Reduktionsprodukt 3-Heptanon korrespondierenden Oxydationsprodukte enthält; drittens findet sich noch Valeriansäure.

6. Zusammenfassung.

Die Frage, ob bei der *Kolbe*'schen Elektrosynthese mit Keton-säuren als Zwischenprodukte die Carboxyl-peroxyde dieser Keton-säuren entstehen, würde zu beantworten sein, wenn es gelänge, auf unabhängigem Wege ein derartiges Peroxyd darzustellen und seine Zersetzung zu untersuchen.

Dieses Ziel konnte bei der Lävulinsäure bisher nicht erreicht werden, weil einerseits die Neigung zur Bildung von Angelicalacton und seinen Derivaten, andererseits die Leichtigkeit der Bildung von Keton-peroxyden die Reaktion immer in andere Bahnen lenkt.

Auch bei der Octanon-6-säure-1, wo infolge des grösseren Abstandes von Keton-carbonyl und Carboxyl die Reaktionen der letzteren Gruppe ungestört verlaufen sollten, ist das Ziel noch nicht erreicht worden. Zwar gelingt mit ihr die *Kolbe*'sche Elektrosynthese ganz glatt, aber weder das Säurechlorid noch das Anhydrid liessen sich gewinnen. Einzig ein Ester-keton-peroxyd wurde (wie bei der Lävulinsäure) leicht erhalten.

Beide Keton-säuren, die Lävulinsäure und die Octanon-6-säure-1, werden in alkalischer Lösung durch Kaliumpersulfat unter Abspaltung von Kohlendioxyd zu den einfachen Ketonen Methyl-äthyl-keton und Äthyl-butyl-keton abgebaut, wobei aber, ähnlich wie bei der Bildung von Methan durch Oxydation von Acetat mit Persulfat, ein verwickelter Verlauf anzunehmen ist, unter gleichzeitiger Bildung von sauerstoffreicheren Produkten, die in reichlicher Menge, aber nur in amorpher Form erhalten wurden.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, Januar 1933.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1932.

Décembre.

391. *Almasy (F.) und Wagner-Jauregg (Th.)*. Die photochemische Zerlegung des Phosgendampfes. Physik.-chem. Institut. Univ. Zürich und Kaiser-Wilhelm-Institut für mediz. Forschung Heidelberg. — Z. physikal. Ch. [B] **19**, 405.
392. *Béguin (Ch.)*. Recherches biochimiques sur les glucides de la fleur de camomille. — Le Locle. — Pharm. Acta Helv. **7**, 332.
393. *Bois de Chesne (Edouard)*. Beitrag zur Kenntnis von Harnstoff-Formaldehyd-Kondensations- und Polymerisationsprodukten. Prom.-Arbeit E. T. H. Zürich (Prof. Fierz) und Koll.-Beihefte **36**, Heft 11–12.
394. *Büchi (J.)*. Über die Eignung wässriger Lösungen von Trockenextrakten der Pharmacopoea Helvetica V als Ersatz für einige frischbereitete Dekotte und Infuse. Lab. f. galen. Pharm. Univ. Lausanne. — Pharm. Acta Helv. **7**, 199, 227, 361.
395. *Buffle (J.)*. — Recherches sur la chloruration du fluorène. Lab. chim. techn. et théor. Univ. Genève. — Helv. **15**, 1483.
396. *Dhéré (Ch.)*. Sur la porphyrine tégumentaire du Lumbricus terrestris. Fribourg. — C. r. **195**, 1436.
397. *Escher (Heinr. H.)*. Nachweis von Kohlendioxyd bei der Autoxydation von Carotinoiden. Institut. f. allgem. Botanik Univ. Zürich. — Helv. **15**, 1421.
398. *Euler (H. v.), Karrer (P.) und Walker (O.)*. Über ein Oxyd des Carotins. Chem. Institut. Univ. Stockholm und Zürich. — Helv. **15**, 1507.
399. *Février (Ch.)*. Chercher une méthode d'analyse pour la différenciation du jus de réglisse de provenances diverses et pour déceler ses falsifications. Porrentruy. — Pharm. Acta Helv. **7**, 293.
400. *Fichter (Fr.) und Goldach (A.)*. Oxydationen mit Fluor XIX. Über die Einwirkung von Fluor auf wässrige Lösungen von Ammoniak und von Ammoniumcarbonat. Anst. f. anorg. Chemie Univ. Basel. — Helv. **15**, 1511.
401. *Fierz-David (Hans-Ed.)*. Konstitution und Systematik der Schwefelfarbstoffe. Zürich. — Naturwiss. **20**, 945.
402. *Goldstein (Henri) et Francey (Pierre)*. Sur les acides 8-bromo- et 8-iodo-1-naphthoïque. Lab. chim. organ. Univ. Lausanne. — Helv. **15**, 1362.
403. *Goldstein (Henri) et Francey (Pierre)*. Quelques produits de transformation du bromo-naphthostyryle. — ibid. **15**, 1366.
404. *Grampoloff (Anghel Vladimir)*. Quelques dérivés de l'acide o-iodo-benzoïque. Thèse Lausanne (Prof. Goldstein).
405. *Haller (Robert)*. Der Verlauf von Verseifungsvorgängen an Acetatseide. Riehen. — Helv. **15**, 1337.
406. *Hartmann (Max) und Seiberth (Max)*. Über ein Tetralin-peroxyd. Wissenschaftl. Lab. der CIBA, Pharmaz. Abt., Basel. — Helv. **15**, 1390.
407. *Herzfeld (E.)*. Über eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung des wirklichen Glucosegehaltes von Körperflüssigkeiten. Mediz.-chem. Institut der mediz. Universitätsklinik Zürich. — Bioch. Z. **256**, 127.

408. *Hoffmann (Karl Gustav)*. Untersuchungen über die Affinität zwischen asymmetrischen Säuren und Basen in mehreren morphologischen Systemen. Diss. Basel (Priv.-Doz. Erlenmeyer).
409. *Hostettler (Hermann)*. Zur Chemie und Morphologie des Bleiweisses. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
410. *Huber (W.)*. Zur Kenntnis der Sulfuration aromatischer Amine nach dem sogenannten „Backprozess“. Organ.-techn.-chem. Lab. E. T. H. Zürich. — *Helv.* **15**, 1372.
411. *Kämpf (Paul)*. Versuche zur Normung der Drogen und zur Aufdeckung von Verfälschungen, besonders mit Hilfe der Kapillaranalyse, der Analysen-Quarzlampe und der Kupferazetat-Reaktion. Diss. Bern (Prof. Tschirch).
412. *Karrer (P.), Benz (F.), Morf (R.), Raudnitz (H.), Stoll (M.) und Takahashi (T.)*. Pflanzenfarbstoffe XLVI. Konstitution des Crocetins und Bixins. Synthese des Perhydro-norbixins. Chem. Institut. Univ. Zürich. — *Helv.* **15**, 1399.
413. *Karrer (P.) und Itschner (V.)*. Notiz betreffend Umsetzungsprodukte von Hippursäurechlorid. — *ibid.* **15**, 1420.
414. *Koch (Jacob)*. Zur Kenntnis des 2,6- und 2,7-Diaminoanthrachinons und der Anthrachinonthiazol-Küpenfarbstoffe. Prom.-Arbeit E. T. H. Zürich (Prof. Fierz).
415. *Kohlschütter (V.)*. Untersuchungen über Prinzipien der genetischen Stoffbildung VII. Carbonatisierung von Bleioxyd. Zur Chemie und Morphologie des Bleiweisses. Experimentell bearbeitet von *H. Hostettler*. Chem. Institut. Univ. Bern. Anorg. Abt. — *Helv.* **15**, 1425.
416. *Loewy (A.) und Cronheim (G.)*. Beiträge zur Chemie der Haut. Schweiz. Forschungsinstitut für Hochgebirgsklima und Tuberkulose, Davos. — *Bioch. Z.* **256**, 411.
417. *Lorenz (Fritz)*. Beiträge zur Kenntnis oxydierter Cellulose. Diss. Basel (Prof. Haller).
418. *Oppenauer (R.) und Reichstein (T.)*. Die Fortschritte in der organischen Chemie 1929—1931. Heterocyclische Reihe. Institut. f. allgem. Chemie E. T. H. Zürich. — *Z. angew. Ch.* **45**, 751.
419. *Parga-Pondal (Isidro)*. Petrochemie des titanhaltigen Amphibolits von Ribeira (Galizien). Mineral.-petrogr. Institut E. T. H. Zürich. — *Anales soc. españ. fis. quim.* **30**, 426.
420. *Petersen (Siegfried)*. Pepsinbestimmung im Mageninhalt mit Hilfe des Pulfrich-Photometers nach Zeiss. Physiol.-chem. Institut. Univ. Zürich. — *Mikrochemie* **12**, 215.
421. *Pfau (Alexander)*. Über Sesquiterpen-ketone (Vorl. Mitt.). Lab. Firma L. Givaudan et Cie, Genf-Vernier. — *Helv.* **15**, 1481.
422. *Reggiani (M.)*. Ricerche sulla riduzione della anidride carbonica per via fotochimica. Lab. Chim.-fisic. Pol. fed. Zurigo. — *Helv.* **15**, 1383.
423. *Reichstein (T.)*. 4-Oxy-3-methoxy-styrol (4-Vinyl-guajacol). Institut f. allgem. und anal. Chemie E. T. H. Zürich. — *Helv.* **15**, 1450.
424. *Renz (Carl)*. Zur Reaktion von Ammoniak auf Mercurochlorid. Physik.-chem. Lab. E. T. H. Zürich. — *Helv.* **15**, 1316.
425. *Rosenthaler (L.)*. Über die abführend wirkenden Stoffe der Anthracendrogen. Bern. — *Apoth.-Ztg.* **47**, 1167.
426. *Rosenthaler (L.)*. Anthracenglucoside (S. A. aus Handbuch der Pflanzenanalyse Bd. 3). Bern (Wien, J. Springer, 1932).
427. *Rosenthaler (L.)*. Blausäureglucoside (Oxynitrilglucoside). — *ibid.*
428. *Rosenthaler (L.)*. Indoxylglucoside. — *ibid.*
429. *Ruggli (Paul) und Courtin (Alfred)*. Über peri-Disazofarbstoffe II. (11. Mitt. über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte). Anst. f. organ. Chemie Univ. Basel. — *Helv.* **15**, 1342.
430. *Rupe (H.), Pedrini (Felice) und Collin (August)*. Über p-Dimethylamino-benzal-ketone III. Zur Kenntnis der auxochromen Gruppen. Anst. f. organ. Chemie Univ. Basel. — *Helv.* **15**, 1321.

431. *Ruzicka (L.)*. Sur les cycles de carbone à nombre élevé de chaînons. Ec. pol. féd. Zurich. — Bull. Soc. chim. Belg. **41**, 565.
432. *Ruzicka (L.)*, *Brüngger (H.)*, *Egli (R.)*, *Ehmann (L.)* und *Goldberg (M. W.)*. Polyterpene und Polyterpenoide LXXVII. Weitere Beiträge zur Dehydrierung des Betulins, des Gypsogenins und der Siarasinolsäure. Über das Oxy-sapotalin. Organ.-chem. Lab. E. T. H. Zürich. — Helv. **15**, 1496.
433. *Ruzicka (L.)*, *Stoll (M.)*, *Scherrer (W.)*, *Schinz (H.)* und *Seidel (C. F.)*. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XX. Über ungesättigte 16- und 18-gliedrige Kohlenstoffringe vom Typus des Zibetons. Organ.-chem. Lab. E. T. H. Zürich und wissenschaftliches Lab. Firma M. Naef & Co., A.-G., Genf. — Helv. **15**, 1459.
434. *Ruzicka (L.)*, *Wakeman (R. L.)*, *Furter (M.)* und *Goldberg (M. W.)*. Polyterpene und Polyterpenoide LXXVI. Über Dihydro- α -elemolsäure und über δ -Elemisäure und ihr Tetrahydroderivat. Organ.-chem. Lab. E. T. H. Zürich. — Helv. **15**, 1454.
435. *Schmid (Alfred)*, *Vögele (Paul)* und *Winkelmann (Willy)*. Abhängigkeiten des Potentials in fremdionigen Elektrolyten. Beitrag zur Frage der Potentialbildung. 2. Mitt. Physik.-chem. Institut. Univ. Basel. — Helv. **15**, 1393.
436. *Schwarzenbach (Gerold)*. Die Acidität des Thiophenols und der drei isomeren Dithiophenole. Chem. Institut. Univ. Zürich. — Helv. **15**, 1468.
437. *Stoll (Arthur)*. Über den chemischen Verlauf der Photosynthese. Basel. — Naturwiss. **20**, 955.
438. *Stoll (Arthur)* und *Wiedemann (Erwin)*. Überführung von Chlorophyll b in Chlorophyll a. Wissenschaftl. Lab. Chem. Fabrik vorm. Sandoz, Basel. — Naturwiss. **20**, 889.
439. *Treadwell (W. D.)* und *Terebesi (L.)*. Zur Kenntnis der Chlorierung von Aluminiumoxyd mit Chlor und Kohlenoxyd. — Lab. f. anorg. Chemie E. T. H. Zürich. — Helv. **15**, 1353.
440. *Waser (E.)* und *Stühli (Marta)*. Untersuchungen am Tabakrauch (I und II). Lab. des Kantonschemikers, Zürich. — Z. Unters. Lebensmittel **64**, 470, 569.
441. *Weigle (J.)*. — La structure des atomes et des molécules révélée par les rayons X. Colloques de physique, Univ. Genève. — Arch. Gen. [5] **14**, 351.
442. *Wiegner (G.)*. Chemische Einflüsse auf Zement und Beton im Boden (nach Versuchen von *H. Gessner*). E. T. H. Zürich. Assoc. intern. essai matériaux. Congr. Zurich **1931**, I, 620 (1932).

Liste complémentaire.

(Travaux parvenus tardivement à la connaissance du rédacteur).

-
443. *Arthus (André)*. Caséification de divers « laits secs ». Institut. de physiol. Univ. Lausanne. — Compte rend. soc. biol. **106**, 534 (1931).
444. *Béguin (Ch.)*. De la percolation rapide. Application à la Petite Centaurée. Le Locle. — Pharm. Acta Helv. **6**, 219 (1931).
445. *Breitenmoser (Johann Adolf)*. Über die Säurebildung verschiedener Brot- und Mehrlarten bei der Mundverdauung. Beitrag zum Kariesproblem. Diss. med. dent. Bern 1931 (Doz. Dr. Jeanneret).
446. *Bringolf (E.)*. Untersuchungen über den Calcium- und Phosphatstoffwechsel unter dem Einfluss von Thymocrescin, dem wachstumsregulierenden Stoff aus der Thymus. Diss. med. dent. Bern 1931 (Prof. Ascher).
447. *Buob-Buchmann (Cäcilia)*. Fortgesetzte Untersuchungen über die Wirkung von Thymocrescin. Diss. med. dent. Bern 1931 (Prof. Ascher).

- 448. *Charlet (Marie)*. Der Gehalt des Blutes an Gallensäuren unter verschiedenen physiologischen Bedingungen. Diss. med. dent. Bern 1931 (Prof. Asher).
- 449. *Fialko (Abraham)*. Über die Bedeutung des Fettes für die Bildung von Organglykogen. Diss. med. Bern 1931 (Prof. Abelin).
- 450. *Gschwind*. Über „Urocit“, eine Mikro-Schnellmethode zur Harnuntersuchung. Lab. Eidg. Armeeapoth. — *Pharm. Acta Helv.* **6**, 246 (1931).
- 451. *Karrer (P.)*, *Klussmann (Erika)* und *Euler (H. v.)*. Über das A-Vitamin in der Leber von *Hippoglossus hippoglossus* L. Chem. Instit. Univ. Zürich und Stockholm. — *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.* **10**, Abt. B. Nr. 16 (1932).
- 452. *Kreewinsch (Percy)*. Die Milchsäure im Blute bei experimenteller und pathologischer Mundatmung. Diss. med. Bern 1931 (Prof. Lüscher).
- 453. *Kutter (Fritz)*. Intensivkochen und Blasengärung. Vers.-Stat. Schweiz. Brauereien, Zürich. — *Schweiz. Brau. Rundsch.* **42**, 123 (1931).
- 454. *Kutter (Fritz)*. Eine Wasserenthärtungsmethode, speziell für Ammoniak-Berieselkondensatoren. — *ibid.* **42**, 303 (1931).
- 455. *Meyer (Robert Ernst)*. Notiz über die Synthese eines Pyridazin-Derivates. Imperial College London 1923, und Genf 1931. — *Helv.* **14**, 1187 (1931).
- 456. *Meyer (Robert Ernst)*. Über Veränderungen von Citronellal beim Lagern. Genf. — *Deut. Parfümerieztg.* **18**, 241 (1932).
- 457. *Reznikoff (Leon)*. Chlorophyll und Cholesterinstoffwechsel. Diss. med. Bern 1931 (Prof. Bürgi).
- 458. *Rosenthaler (L.)*. Oekonomische Arzneimittelpfprüfung. Bern. — *Pharm. Acta Helv.* **6**, 241 (1931).
- 459. *Schneiter (Paul)*. Über das vegetative Nervensystem und seine Beeinflussung durch pharmakologische Gifte bei Katatonikern. Diss. med. Bern 1931 (Prof. Bürgi).
- 460. *Streit (Kurt)*. Beitrag zur Frage des Calciumspiegels im Kretinenserum. Diss. med. Bern 1931 (Prof. de Quervain und Bürgi).

Le rédacteur de la liste bibliographique prie ses collègues, et tout particulièrement MM. les Professeurs directeurs de laboratoires, de bien vouloir lui faciliter sa tâche en lui faisant parvenir régulièrement et le plus rapidement possible un exemplaire de chacune des thèses de leurs élèves, avec l'indication de la date exacte (ou tout au moins du mois) de la parution.

MM. les auteurs dont les travaux auraient échappé à l'attention du rédacteur voudront bien lui donner connaissance de ce fait. Une liste complémentaire contenant ces travaux omis sera publiée à la fin de chaque année.

Alfred Georg jun. Dr. ès sc., Avenue Dumas 18, Genève.

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).

La nomenclatura chimica. Periodico mensile internazionale. Direttore Dott. *Giuseppe Siboni*, Calolziocorte (Bergamo). Anno II^o, No 3, 4, 5, 6, 8, 9. Abbonamento annuo: Italia L. 12.—. Estero L. 15.—.

Chemische Analyse der Königsquelle in Boračova bei Slatina Radenci, von Dr. *Stanko S. Miholič*, Chem. Staatslaboratorium, Beograd.

Chemische Analysen der Thermalquellen des Samoborer Gebirges, von Dr. *Stanko S. Miholič*, chem. Staatslaboratorium, Beograd

Lehrbuch der organischen Chemie, von Prof. Dr. *P. Karrer*, Zürich. Dritte umgearbeitete und vermehrte Auflage. XXIII und 922 SS. Georg Thieme, Leipzig, 1933. M. 34.—, in Ganzl. geb. M. 36.—.

Journal of the Faculty of Science, Hokkaido Imperial University. Series III. Chemistry, Vol. I. N^o 2. Sapporo, Japan. February 1933.

Revista farmaceutica fundada en 1858. Director *Luis N. Pizzorno*. Diciembre 1932. Buenos Aires, Argentina.

Revista da Sociedade Brasileira de Chimica. Redactor-Chefe: *J. Treilas Machado*. Anno II. N^o 10, Dezembro de 1931. Rio de Janeiro, Brasil.

Prof. Dr. *N. T. Deleano*: † Louis Duparc (1866—1932), Professeur à l'Université de Genève. Buletinul Societatei de Chimie din Romania, Anul 14, No. 314, 109—115 (1932).

Prof. Dr. *N. T. Deleano* und *J. Dick*: Beiträge zur Kenntnis des Carotins. Neue Methoden zur Darstellung, Nachweis und Bestimmung, ibidem 117—170.

Anales de la Universidad Central. Tomo L. No. 283. Enero-Marzo de 1933. Quito, Ecuador.

Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners von Dr. *Fritz Löwe*. II. erweiterte Auflage Dresden und Leipzig, Theodor Steinkopff 1933, XII und 206 SS. Geh. RM. 9.—, geb. RM. 10.—.

Conseil de la chimie suisse.

Le IX^e Congrès international de Chimie pure et appliquée se tiendra à Madrid du 10 au 17 juin 1934.

Über Pseudoatome und isostere Verbindungen¹⁾.

(II. Mitteilung²⁾).

Ein Vergleich der Gruppen $\text{--N}_2\text{--}$ und --CO--

von H. Erlenmeyer und Martin Leo.

(8. VI. 33.)

Die weitgehende Übereinstimmung, die Kohlenoxyd und Stickstoff in einer Reihe von Eigenschaften zeigen, wurde von I. Langmuir³⁾ und ebenso von W. Hückel⁴⁾ darauf zurückgeführt, dass die beiden Molekel die gleiche Zahl von Elektronen ($\text{CO} = 6 + 8$, $\text{N}_2 = 7 + 7$) besitzen. Ein weiteres Paar von „isosteren“ Molekeln, entstanden aus Kohlenoxyd und Stickstoff durch Sauerstoffanlagerung, liegt in den Verbindungen Kohlendioxyd (CO_2) und Stickoxydul (N_2O) vor. Den Grad der Übereinstimmung möge für beide Fälle folgende Zusammenstellung veranschaulichen.

Tabelle 1.

	N_2	CO	N_2O	CO_2
Krit. Temp.	-127°	-122°	$35,4^\circ$	$31,9^\circ$
Krit. Druck, Atm. .	33	35	75	77
Dichte (fl.)	0,796	0,793	0,856	0,858
Viskosität.	$166 \cdot 10^{-8}$	$163 \cdot 10^{-8}$	$148 \cdot 10^{-8}$	$148 \cdot 10^{-8}$
Wärmeleitf.	0,0566	0,0543	0,0506	0,0506
Magnet. Suscept. . .	—	—	$0,12 \cdot 10^{-6}$	$0,12 \cdot 10^{-6}$
Lösl. in H_2O 0° . .	2,4	3,5	1,305	1,780
Hydrate	—	—	$\text{N}_2\text{O} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Bildungswärme der Hydrate	—	—	14900	15000
Krystall	$T^4: 5,66 \text{ \AA}$	$T^4: 5,63 \text{ \AA}$	Kub: $5,72 \text{ \AA}$	Kub: $5,76 \text{ \AA}$

Von H. G. Grimm⁵⁾ wurde eine umfassende Systematik der einfachen Atomgruppierungen aufgestellt, durch die die isosteren Molekel deutlich zueinander in Beziehung gesetzt werden. Für die angeführten Molekeln ergeben sich hieraus folgende Beziehungen:

¹⁾ Die Untersuchungen wurden mit Mitteln ausgeführt, die der *Aluminium-Fonds Neuhausen* zur Verfügung stellte. Wir möchten auch an dieser Stelle der Fondskommission unseren aufrichtigsten Dank für diese Unterstützung aussprechen.

²⁾ I. Mitteilung, *Helv.* **15**, 1171 (1932).

³⁾ *Am. Soc.* **41**, 868, 1543 (1919).

⁴⁾ *Z. El. Ch.* **27**, 308 (1921).

⁵⁾ *Naturwissenschaften* **17**, 536, 557 (1929).

Tabelle 2.

C:O	O:C:O O:C:NH O:C:CH ₂	HN:C:NH HN:C:CH ₂	H ₂ C:C:CH ₂
N:N N:CH HC:CH	N:N:O N:N:NH N:N:CH ₂	HC:N:O HC:N:NH HC:N:CH ₂	

Diese Systematik gibt eine ähnliche Ordnung für Atomgruppen mit einer gleichen Zahl von äusseren Elektronen, wie das periodische System eine solche für die Elemente darstellt. Wie dort die Eigenschaften der Elemente sich innerhalb der Gruppen in einer stetigen Weise ändern, so zeigen auch hier die Molekeln, bzw. Radikale einer Gruppe in ihren Eigenschaften eine stetige Änderung. Dass es bei Untersuchungen über Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaft vorteilhafter ist, anstatt stofflich ähnliche oder stereochemisch¹⁾ verwandte Verbindungen isostere Verbindungen miteinander zu vergleichen, lässt sich aus der Tatsache verstehen, dass Valenzbetätigung und andere Wirkungen sich als von der Zahl und Ordnung der äusseren Elektronen abhängig erwiesen haben. Erst in einer diesen Umstand berücksichtigenden Systematik können demnach zwei Molekeln wie Kohlenoxyd und Stickstoff, die stofflich nichts Gemeinsames haben, bei denen aber die Zahl der äusseren Elektronen übereinstimmt, nebeneinandergestellt werden. Am Beispiel der Molekeln N₂ und CO lässt sich auch die für das Verständnis einer solchen Systematik wichtige Annahme entwickeln, dass die Vereinigung der beiden Atome zur Molekel so erfolgt, dass eine, die ganze Molekel zusammenfassende, äussere Elektronenschale entsteht. Diese ist so weit von den Kernen entfernt, dass das ihre Struktur oder Ordnung bestimmende Potential der Kerne schon nahezu einem Atomkern gleichgesetzt werden kann, dessen Kernladung gleich der Summe der beiden Kerne ist. Auf diese Weise bleibt das Potential ähnlich, wenn im N₂ einer der N-Kerne durch den um eine Ladungseinheit höheren O-Kern und der andere durch den, um eine Ladungseinheit niedrigeren C-Kern ersetzt wird, da so die Kernladungssumme 7 + 7 und 8 + 6 die gleiche bleibt. In gleicher Weise gilt dies für die Ähnlichkeit von CC (Graphit) und BN (6 + 6 und 5 + 7)²⁾. Aus diesen Feststellungen geht ohne weiteres hervor, dass mit einer solchen Systematik bzw. einer Strukturlehre der Elektronenordnung von Molekeln und Radikalen nur Eigenschaften und Wirkungen erfasst werden, die durch diese äusseren Elektronen bestimmt sind und

¹⁾ In den stereochemischen Formeln wird nur die gegenseitige Lage der Atomkerne angegeben.

²⁾ V. M. Goldschmidt, Videnskaps Akademi Skrifter, Oslo 1926, 2, S. 24.

dass es niemals zu einer Identität der Eigenschaften kommt, sondern nur zu einer stetigen Änderung der Eigenschaften innerhalb verwandter Gruppen.

Es erscheint nun noch insbesondere interessant zu erfahren, ob die Ähnlichkeit, die den Molekeln Stickstoff und Kohlenoxyd zukommt, und die auch zwischen Stickoxydul und Kohlendioxyd gefunden wird, sich auch bei anderen Verbindungen finden lässt, die sich von diesen Molekeln ableiten lassen. Für die beiden Anionen N:N:N' und O:C:N' mit je 16 äusseren Elektronen¹⁾ trifft dies wohl zu. Sie können sich isomorph im Krystallgitter vertreten und die Ähnlichkeit ihres Feldes²⁾ ergibt sich aus einem Vergleich der krystallographischen Daten von KN_3 und KNCO ³⁾.

KN_3 : $a = 6,084$ $c = 7,056$ $u = 0,135$

KNCO : $a = 6,070$ $c = 7,030$ $u = 0,13$.

Wir hatten sodann schon in der ersten Mitteilung auf die Möglichkeit verwiesen, die Diazogruppe $-\text{N}_2-$ mit der Carbonylgruppe zu vergleichen, also Verbindungen wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ in Beziehung zu setzen. Hierbei müsste man $-\text{N}_2-$ und $-\text{CO}-$ als zweiwertige, einheitliche Gruppen⁴⁾ mit einer Anordnung $\frac{2}{2}$ der Elektronen auffassen.

Die mit $-\text{N}_2-$ und $-\text{CO}-$ isosteren Gruppen gibt die folgende Aufstellung (Tab. 3) wieder.

Tabelle 3.

	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \vdots \\ -\text{N}- \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \vdots \\ -\text{C}- \end{array}$	$-\text{N}:\text{N}-$
$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \vdots \\ -\text{C}- \end{array}$	$-\text{N}:\text{CH}-$
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \vdots \\ -\text{C}- \end{array}$	$-\text{CH}:\text{CH}-$

¹⁾ Ohne Zählung der K-Schalen, die zu nah an den Kernen sind. Siehe: I. Langmuir, loc. cit. S. 1545.

²⁾ Die Säuren HN_3 und HNCO gehören zur angeführten Gruppe N_2O und CO_2 .

³⁾ Strukturbericht 1913–1926, P. P. Ewald, C. Hermann, S. 289. Auch das Anion HF_2^- mit ebenfalls 16 Elektronen ist ähnlich. Alle drei Anionen zeigen als Pseudohalogene Ähnlichkeit mit dem Chlorion (16 Elektronen).

⁴⁾ Einer solchen Auffassung, wonach gewisse Gruppen von Atomen innerhalb einer grossen Molekel eine Einheit bilden, entspricht qualitativ die Vorstellung, die insbesondere R. Robinson über anionide und kationide Gruppen und ihren Einfluss auf die Elektronenverteilung innerhalb der Molekel entwickelt hat. Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge, Heft 14 (1932); Enke, Stuttgart.

Hierbei ergibt die stereochemische Lagerung der Atomkerne für die wasserstoffhaltigen Verbindungen verschiedene bekannte Isomere. Für die $\text{—N}_2\text{—}$ -Gruppe liegen zahlreiche Untersuchungen vor, die die experimentell gefundenen Isomere stereochemisch zu deuten versuchen¹⁾. Die entsprechenden isosteren Gruppen für die zweiwertigen Radikale $\text{—CO}_2\text{—}$ und $\text{—N}_2\text{O—}$ sind schon zahlreicher und in Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\ddot{\text{C}}-\text{O}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\ddot{\text{C}}-\text{NH}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\ddot{\text{C}}-\text{CH}_2- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \\ -\ddot{\text{N}}-\text{O}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ -\ddot{\text{N}}-\text{O}- \end{array}$	—N:N:O—	—N:N:NH—	$\text{—N:N:CH}_2\text{—}$
$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ -\ddot{\text{C}}-\text{O}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ -\ddot{\text{C}}-\text{NH}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ -\ddot{\text{C}}-\text{CH}_2- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \\ -\ddot{\text{N}}-\text{NH}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ -\ddot{\text{N}}-\text{NH}- \end{array}$	—N:CH:O—	—N:CH:NH—	$\text{—N:CH:CH}_2\text{—}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ -\ddot{\text{C}}-\text{O}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ -\ddot{\text{C}}-\text{NH}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ -\ddot{\text{C}}-\text{CH}_2- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \\ -\ddot{\text{N}}-\text{CH}_2- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ -\ddot{\text{N}}-\text{CH}_2- \end{array}$	—HC:N:O—	—HC:N:NH—	$\text{—CH:N:CH}_2\text{—}$
					—HC:CH:O—	—HC:CH:NH—	$\text{—CH:CH:CH}_2\text{—}$

Für die Untersuchungen der Beziehungen zwischen $\text{—N}_2\text{—}$ und —CO— -Derivaten haben wir die Verbindungspaare Azobenzol ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$) und Benzophenon ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$) (Fig. 1) sowie p-Aminoazobenzol und p-Amino-benzophenon (Fig. 2) herausgegriffen, um an diesen Beispielen die Möglichkeit einer isomorphen Vertretbarkeit zu prüfen. Mit Hilfe der von *H. Rheinboldt*²⁾ angegebenen und auch von *H. G. Grimm*³⁾ erprobten Methode liessen sich die Schmelzdiagramme der beiden Verbindungspaare gewinnen.

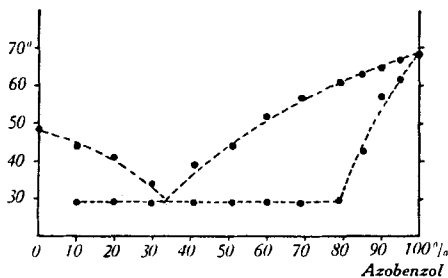


Fig. 1.

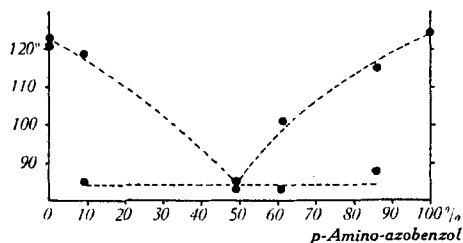


Fig. 2.

Die Diagramme lassen deutlich erkennen, dass keine Mischkristallbildung eintritt, sondern dass sich ein Eutektikum ausbildet, so dass nicht von isomorphen Beziehungen gesprochen werden kann.

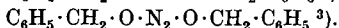
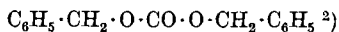
¹⁾ Siehe *G. Wittig*, „Stereochemie“, S. 204, Akad. Verl. Ges. 1930.

²⁾ *J. pr. [2]* **111**, 242 (1925); **112**, 187 (1926); **113**, 199, 348 (1926).

³⁾ *H. G. Grimm, M. Günther und H. Tittus*, *Z. physikal. Ch. [B]* **14**, 169 (1931).

Azobenzol bildet hingegen sowohl mit Stilben $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ als auch mit Benzalanilin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ Mischkrystalle¹⁾.

Von den Derivaten der Gruppen $-\text{N}_2\text{O}-$ und $-\text{CO}_2-$ untersuchten wir die Hydrate, d. h. die Säuren $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ und H_2CO_3 , und zwar in Form ihrer Dibenzylester:



Das Schmelzdiagramm der beiden Verbindungen zeigt Figur 3.

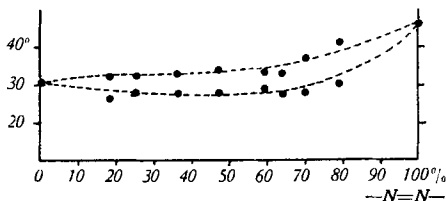
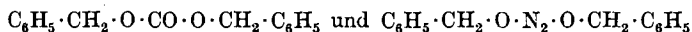
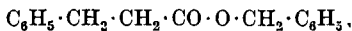


Fig. 3.

Der Verlauf des Diagrammes zeigt hier deutlich eine durchgehende Mischkrystallbildung, so dass sich also

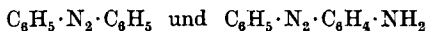


im Krystallgitter vertreten können. Die hierzu isostere Verbindung



dargestellt aus Hydrozimtsäure-chlorid und Natriumbenzylat, krystallisiert nicht und zeigt auch bei sehr starker Abkühlung keine Anzeichen einer Krystallbildung.

Vergleichend lässt sich feststellen, dass in den Verbindungen



die $-\text{N}_2-$ -Gruppe ähnlicher der $-\text{CH}=\text{CH}-$ -Gruppe gebaut ist, während in den Derivaten der Säure $\text{HO}-\text{N}_2-\text{OH}$ sich hingegen eine Ähnlichkeit mit der $-\text{CO}-$ -Gruppe feststellen lässt.

Es ist nun zu fragen, welche Bedeutung solchen vergleichenden Untersuchungen neben der unmittelbaren, die sie für die Krystallchemie besitzen, zukommt, d. h. in welchen andern Beziehungen zwischen chemischen Molekeln wirkt sich in gleicher Weise wie beim Krystallbau die Feldähnlichkeit von Molekeln, bzw. Radikalen, aus? Für eine Reihe von isosteren Gruppen bzw. isomorphen Molekeln wurde ein derartiger Zusammenhang zwischen der Feldähnlichkeit, wie sie sich in der Krystallchemie zeigt, und der Spezifität einer biologischen Reaktion, der Antigen-Antikörperreaktion, nachgewiesen⁴⁾. Dass auch in den chemischen Umsetzungen isostere Ver-

¹⁾ Siehe H. G. Crimm, M. Günther und H. Tittus, loc. cit.

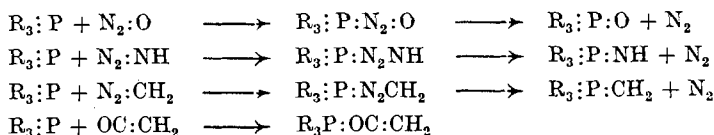
²⁾ Dargestellt nach C. A. Bischoff und A. v. Hedenström, B. **35**, 3434 (1902).

³⁾ Dargestellt nach A. Hantzsch und A. Kaufmann, A. **292**, 330 (1896).

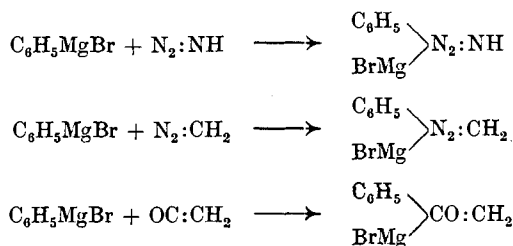
⁴⁾ Siehe H. Erlenmeyer, E. Berger und M. Leo, Helv. **16**, 733 (1933).

bindungen ähnlichen Reaktionstypen folgen, zeigen sehr deutlich die vergleichenden Untersuchungen von *H. Staudinger*¹⁾ an Azen-derivaten und an Carbonylen. Von diesen sind isoster mit der N_2O bzw. CO_2 -Gruppe (siehe Tabelle 2): Stickstoffwasserstoffsäure $N_2:NH$, Diazomethan $N_2:CH_2$ und Methylketen $OC:CH_2$. Die Ähnlichkeit sei durch folgende Gleichungen²⁾ nach *Staudinger* belegt:

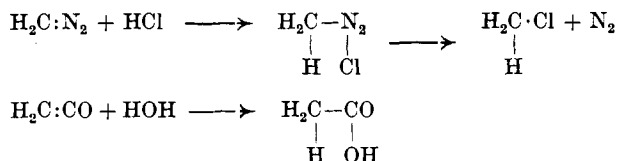
1) Addition an Phosphine:



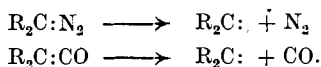
2) Reaktion mit *Grignard*-Verbindungen:



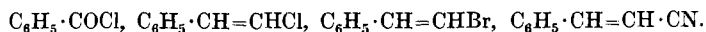
3) Addition von HCl bzw. HOH :



4) Zersetzung:



Wir haben in der vorangegangenen Mitteilung auf die Ähnlichkeit der Reaktionen von Diazoverbindungen mit den Reaktionen der *Grignard*-Verbindungen hingewiesen³⁾ und haben nun noch in diesem Zusammenhang die entsprechende Reaktion bei weiteren zu dieser Gruppe gehörenden isosteren Molekeln untersucht, den Verbindungen:

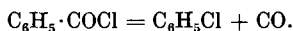


¹⁾ Helv. 5, 87 (1922).

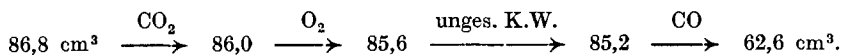
²⁾ Als Beispiele stehen hier die einfachsten Verbindungen.

³⁾ $-N_2-$ und $-CO-$ als Pseudomagnesium siehe die spektroskopischen Angaben von *R. S. Mulliken*, Physical Review [2] 26, 561 (1925).

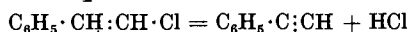
Der thermische Zerfall von $C_6H_5 \cdot COCl$ ist von *A. Mailhe* und *F. de Gordon*¹⁾ in Gegenwart von Nickelkontakten untersucht worden. Wir leiteten Benzoylchloriddämpfe im Stickstoffstrom durch ein elektrisch geheiztes Porzellanrohr und fanden, dass der Zerfall vorwiegend der Gleichung folgt:



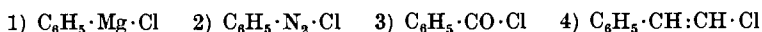
Die Zersetzung beginnt zwischen 550 und 600° merklich zu werden. Chlorbenzol liess sich in den flüssigen Destillationsprodukten nachweisen²⁾. Die Analyse der Gase ergab folgende Zusammensetzung:



Mit der gleichen Versuchsanordnung prüften wir $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot Cl$. Hier sollte, wenn der gleiche Reaktionstypus vorhanden ist, ein Zerfall nach $C_6H_5CH:CHCl = C_6H_5Cl + CH:CH$ eintreten. Die Untersuchung der Gase ergab wohl das Vorhandensein von Acetylen, aber Chlorbenzol liess sich nicht nachweisen. Hingegen treten bei der Zersetzung erhebliche Mengen von Salzsäure auf, so dass wir glauben, dass in einer primären Reaktion

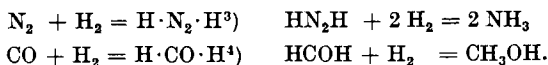


Phenylacetylen entsteht, und dass erst aus dessen Zersetzung Acetylen sich bildet. Ein Ersatz des Chlors durch das leichter deformierbare Brom ($C_6H_5 \cdot CH:CHBr$) und die Cyangruppe ($C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CN$) ändert nichts an dem Zersetzungstypus. Stellt man die Reihe zusammen



so gehören die Verbindungen 1—3 zu einem Reaktionstypus, während bei Verbindung 4 die polarisierende Wirkung der Halogene auf die $—CH=CH—$ -Gruppe einen anderen Zerfall veranlasst.

Bei einem allgemeinen Vergleich der in den physikalischen Konstanten so ähnlichen Molekeln N_2 und CO in bezug auf ihr chemisches Verhalten muss noch das unterschiedliche Verhalten gegenüber den Metallen auffallen. Verbindungen vom Typus der Metallcarbonyle sind beim Stickstoff nicht bekannt. Hingegen kann man, soweit dies möglich ist, das Verhalten von Stickstoff und Kohlenoxyd an Kontakten in Gegenwart von Wasserstoff vergleichen. Im Reaktionstypus besteht für die erste Stufe eine gewisse Übereinstimmung:



¹⁾ Bl. [4] 19, 449 (1916).

²⁾ *V. Marcick* erhielt aus C_6H_5Cl und CO in Gegenwart von Wasser und Kontakten Benzoesäure, *C.* 1933, 1, 1286.

³⁾ *W. Frankenburger*, *Z. El. Ch.* 39, 45, 97, 269 (1933).

⁴⁾ *A. Mittasch*, *B.* 59, 30 (1926); *Fr. Fischer*, *B.* 56, 2438 (1923).

Auffallend ist sodann, dass als Kontakte für die Ammoniak-synthese Elemente der Gruppen am geeignetsten sind, die Carbonyle geben, so dass hier an die Möglichkeit gedacht werden kann, dass als Zwischenprodukte nicht, wie vermutet wird, „Oberflächen-Nitride“¹⁾ wirken, sondern Stickstoff-Metallverbindungen, die den Carbonylen entsprechen.

Grundmaterialien für NH₃-Kontakte²⁾.

VI. Gruppe	24 —	42 Mo	74 W	92 U
VIII. Gruppe	26 Fe	44 —	76 Os	

Carbonyle bildende Metalle³⁾

VI. Gruppe .	24 Cr	42 Mo	74 W	92 —
VIII. Gruppe	26 Fe	44 Ru	76 —	

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

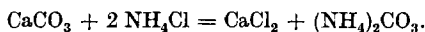
Über das isotherme Gleichgewicht $\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3\text{aq}$

von A. Guyer und H. Schütze.

(12. VI. 33.)

Einleitung.

Es ist schon lange bekannt, dass Ammonium- und Alkalisalzlösungen auf die Carbonate von Calcium, Strontium und Barium einen lösenden Einfluss besitzen. So fanden *Cantoni* und *Goguelia*⁴⁾, dass siedende wässrige Lösungen von Ammoniumchlorid Calciumcarbonat, ebenso Strontium- und Bariumcarbonat zu zersetzen vermögen und zwar nach folgender Reaktionsgleichung:



Da das entstehende Ammoniumcarbonat in der Siedehitze in $\text{CO}_2 + \text{NH}_3$ dissoziiert, verläuft die Umsetzung schliesslich vollständig von links nach rechts.

¹⁾ G. Messmer und W. Frankenburger, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband S. 593 (1931).

²⁾ Siehe A. Mittasch, Z. El. Ch. 35, 920 (1929). W. Frankenburger, Z. El. Ch. 39, 274 (1933).

³⁾ R. L. Mond, J. Soc. chem. Ind. 49, 271, 283, 287 (1930).

⁴⁾ Bl. [3] 31, 282 (1904).

Auffallend ist sodann, dass als Kontakte für die Ammoniak-synthese Elemente der Gruppen am geeignetsten sind, die Carbonyle geben, so dass hier an die Möglichkeit gedacht werden kann, dass als Zwischenprodukte nicht, wie vermutet wird, „Oberflächen-Nitride“¹⁾ wirken, sondern Stickstoff-Metallverbindungen, die den Carbonylen entsprechen.

Grundmaterialien für NH₃-Kontakte²⁾.

VI. Gruppe	24 —	42 Mo	74 W	92 U
VIII. Gruppe	26 Fe	44 —	76 Os	

Carbonyle bildende Metalle³⁾

VI. Gruppe .	24 Cr	42 Mo	74 W	92 —
VIII. Gruppe	26 Fe	44 Ru	76 —	

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

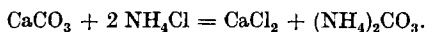
Über das isotherme Gleichgewicht $\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3\text{aq}$

von A. Guyer und H. Schütze.

(12. VI. 33.)

Einleitung.

Es ist schon lange bekannt, dass Ammonium- und Alkalisalzlösungen auf die Carbonate von Calcium, Strontium und Barium einen lösenden Einfluss besitzen. So fanden *Cantoni* und *Goguelia*⁴⁾, dass siedende wässrige Lösungen von Ammoniumchlorid Calciumcarbonat, ebenso Strontium- und Bariumcarbonat zu zersetzen vermögen und zwar nach folgender Reaktionsgleichung:



Da das entstehende Ammoniumcarbonat in der Siedehitze in $\text{CO}_2 + \text{NH}_3$ dissoziiert, verläuft die Umsetzung schliesslich vollständig von links nach rechts.

¹⁾ G. Messmer und W. Frankenburger, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband S. 593 (1931).

²⁾ Siehe A. Mittasch, Z. El. Ch. 35, 920 (1929). W. Frankenburger, Z. El. Ch. 39, 274 (1933).

³⁾ R. L. Mond, J. Soc. chem. Ind. 49, 271, 283, 287 (1930).

⁴⁾ Bl. [3] 31, 282 (1904).

Ähnliche Untersuchungen wurden von *Cameron und Robinson*¹⁾, *Oechsner de Coninck*²⁾, *Dubrisay und François*³⁾, *Rindell*⁴⁾ und anderen ausgeführt⁵⁾. Eine Erklärung für dieses eigentümliche Verhalten der schwerlöslichen Calciumsalze gegenüber wässerigen Lösungen von Ammonium- und Alkalisalzen wurde aber erst durch *Warynski und Kouropatwinska*⁶⁾ gegeben. Um die Unterschiede in der chemischen Reaktionsfähigkeit von Aragonit und Calcit genau zahlenmässig zu bestimmen, untersuchten diese Forscher deren Einwirkung auf Ammoniumchlorid in wässerigen Lösungen von der Konzentration von 0,02—1,0-n. bei 60°. Durch Bestimmung des in Lösung gegangenen Calciumions konnte der jeweilige Gleichgewichtszustand genau erfasst werden. Nimmt man an, dass die Reaktion tatsächlich nach obiger Gleichung verläuft, so würde dies zu folgender Gleichgewichtskonstanten führen:

$$\frac{[\text{CaCl}_2] \cdot [(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]}{[\text{NH}_4\text{Cl}]^2} = K.$$

Diese Beziehung trifft jedoch auf die erhaltenen Versuchswerte nicht zu. Nach *Warynski und Kouropatwinska*⁷⁾ lässt sich unter Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation und der Hydrolyse der reagierenden Salze eine Reaktionsgleichung aufstellen, die den beobachteten Verhältnissen ziemlich gut entspricht.

In allen diesen Arbeiten sind jedoch allgemein nur Lösungen verhältnismässig geringer Konzentration untersucht worden. Im Gegensatz hiezu sind in der vorliegenden Arbeit die Gleichgewichtsverhältnisse der Reaktion $\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3\text{aq}$, die in der Düngemittelindustrie auch eine praktische Bedeutung besitzt, in Gebieten höherer Konzentrationen und Temperaturen festgestellt und durch die Bestimmung des Hydrolysengrades von wässerigen Ammoniumnitratlösungen die Annahme von *Warynski und Kouropatwinska*⁷⁾ bestätigt worden.

Versuchsmethode.

Bei der Wahl des zu verwendenden Calciumcarbonats waren vor allem technische Gesichtspunkte massgebend, die uns bewogen, die Versuche mit chemisch reiner Kreide auszuführen. Eine Reinheitsprüfung derselben nach *Merck's Handbuch zur Prüfung chemischer Reagenzien* ergab, dass das verwendete Produkt nur Spuren von Sulfat enthielt, die auf die beobachteten Resultate ohne Einfluss waren. Freier Ätzkalk konnte nicht nachgewiesen werden.

¹⁾ J. Phys. Chem. **11**, 577 (1907).

²⁾ Bull. Acad. Roy. Belgique **1909**, p. 295.

³⁾ C. r. **192**, 741 (1931).

⁴⁾ Z. physikal. Ch. **70**, *Arrhenius-Jubelband* II, 452 (1910).

⁵⁾ Weitere Literatur findet sich in der Diss. *Schütze*, E. T. H. 1933.

⁶⁾ J. chim. phys. **14**, 328 (1916).

⁷⁾ loc. cit.

Durch eine Siebanalyse wurde der Feinheitsgrad der Kreide festgestellt. Es blieben als Rückstand auf

Sieb	2 500	0,1%
„	4 900	0,4%
„	6 400	0,5%
„	10 000	2,1%
unter	10 000	96,9%

Das in den Versuchen benützte Ammoniumnitrat war ein analysenreines Produkt der Firma *Siegfried* in Zofingen. Eine Bestimmung des Wassergehalts ergab, dass es nur Spuren von Feuchtigkeit enthielt und deshalb ohne vorheriges Trocknen für die Herstellung der Normallösungen gebraucht werden konnte.

Vorversuche zeigten, dass es notwendig ist, die Bestimmungen in einem geschlossenen System durchzuführen, da sich bei höheren Temperaturen das durch die Reaktion gebildete Ammoniumcarbonat bzw. -bicarbonat zersetzt und die Dissoziationsprodukte CO_2 und NH_3 entweichen, wodurch das Gleichgewicht ständig gestört wird. Für die Untersuchungen erwies sich schliesslich folgender Weg am geeignetsten:

In einem grossen Wasserthermostaten wurde eine Schüttel-einrichtung eingebaut, in welche 4 Druckflaschen eingespannt werden konnten, und die durch einen Elektromotor ihren Antrieb erhielt. Als sehr geeignet erwiesen sich gewöhnliche Mineralwasserflaschen mit Patentverschluss und einem Inhalt von 350—400 cm³. Die Temperaturregulierung erfolgte durch einen „Heju“-Thermoregulator (ein elektrisches Kontaktthermometer, das durch ein Relais mit Magnetventil den Gastrom eines Brenners regelt). Die Abweichungen betrugen selbst bei 95° höchstens $\pm 0,1^\circ \text{C}$. In die Druckflaschen wurde für jeden Versuch ca. 10 g Calciumcarbonat und soviel der betreffenden Salzlösung gegeben, dass nur eine kleine Gasblase übrig blieb, die der Wärmeausdehnung des Systems Rechnung trug, dabei aber verschwindend klein wurde und so die Resultate nicht beeinflussen konnte. Diese Vorsichtsmassregel war notwendig, da Vorversuche gezeigt hatten, dass eine Abhängigkeit der Werte vom Gasraum über dem Reaktionsgemisch besteht. Um wirklich den Gleichgewichtszustand bei einer bestimmten Temperatur richtig zu erfassen, war es erforderlich, die beiden Ausgangsprodukte im Momente des Versuchsabbruches möglichst rasch zu trennen und so Störungen durch Entweichen von Gasen und Temperaturschwankungen zu vermeiden. Zu diesem Zwecke wurde die Salzlösung noch im Thermostaten mittels Druckluft aus den Flaschen herausgepresst und gleichzeitig durch ein in der Leitung eingeschaltetes Wattefilter die Lösung vom Bodenkörper getrennt¹⁾. Beim Erkalten der heissen Ammoniumnitratlösung schied sich infolge der Temperatur-

¹⁾ Näheres siehe Diss. *Schütze*, E. T. H. Zürich, 1933.

abhängigkeit des Gleichgewichtes stets eine gewisse Menge Calciumcarbonat ab. Um dies zu verhindern wurde jede Probe mit 1 cm³ konzentrierter reiner Salzsäure angesäuert. Der Gleichgewichtszustand war praktisch nach ca. 6 Stunden erreicht; doch wurden die Versuche meist erst nach 12—15 Stunden abgebrochen.

Mit der beschriebenen Versuchsanordnung konnten Untersuchungen bis zu 10,0-n. Lösungen (ca. 62%ig) ausgeführt werden. Die Bestimmung des in Lösung gegangenen Calciums erfolgte durch Fällen des Calciumions als Oxalat und Titration mit Kaliumpermanganat. Da *Rindell*¹⁾ der Ansicht ist, dass diese Methode zu niedrige Werte liefere, weil die Ammoniumsalze auch eine lösende Wirkung auf das Calciumoxalat ausübten, ähnlich wie Ammoniumcitrat, und man daher gezwungen sei, die etwas umständlichere Bestimmung des Calciumions als Sulfat anzuwenden, wurden eine grössere Anzahl von Blindversuchen ausgeführt, die zeigten, dass die titrimetrische Methode vollständig einwandfreie Resultate liefert. *Rindell* dürfte demnach durch die Bestimmung des Calciums als Sulfat wahrscheinlich zu hohe Werte erhalten haben.

Tabelle I.

Temperatur ° C	NH ₄ NO ₃ Mol/ Liter	Ca mg/ Liter	Ca Milligramm- atome/Liter	NH ₄ NO ₃ % um- gesetzt
25	0,5	184	4,6	1,84
	1,0	257	6,4	1,28
	2,0	329	8,2	0,82
	4,0	401	10,0	0,50
	6,0	413	10,3	0,34
	8,0	401	10,0	0,25
	10,0	361	9,0	0,18
40	0,5	216	5,4	2,16
	1,0	289	7,2	1,44
	2,0	381	9,5	0,95
	4,0	457	11,4	0,57
	6,0	473	11,8	0,39
	8,0	461	11,5	0,29
	10,0	441	11,0	0,22
60	0,5	269	6,7	2,68
	1,0	357	8,9	1,78
	2,0	481	12,0	1,20
	4,0	585	14,6	0,73
Temperatur ° C	NH ₄ NO ₃ Mol/ Liter	Ca mg/ Liter	Ca Milligramm- atome/Liter	NH ₄ NO ₃ % um- gesetzt
60	6,0	626	15,6	0,52
	8,0	642	16,0	0,40
	10,0	630	15,7	0,31
80	0,5	333	8,3	3,32
	1,0	453	11,3	2,26
	2,0	585	14,6	1,46
	4,0	742	18,5	0,92
	6,0	805	20,1	0,67
	8,0	834	20,8	0,52
	10,0	825	20,6	0,41
95	0,5	373	9,3	3,73
	1,0	507	12,6	2,52
	2,0	724	17,8	1,78
	4,0	977	24,4	1,22
	6,0	1050	26,2	0,87
	8,0	1082	27,0	0,68
	10,0	1091	27,2	0,54

¹⁾ loc. cit.

Versuchsergebnisse.

Das Gleichgewicht wurde bestimmt bei 25°, 40°, 60°, 80° und 95° und zwar mit 0,5—10,0-molaren Ammoniumnitratlösungen. Alle Versuche wurden doppelt ausgeführt und von jeder Probe 2 Calcium-Bestimmungen gemacht. Die in den folgenden Tabellen angegebenen Zahlen stellen daher das Mittel dieser 4 Werte dar. Die in Lösung gegangene Menge Calciumcarbonat ist angegeben als 1) mg Ca pro Liter, 2) Milligrammatome Ca pro Liter, 3) % umgesetztes Ammoniumnitrat.

Zur besseren Veranschaulichung der durch die Zahlenwerte von Tabelle I wiedergegebenen Beziehungen sei auf die graphische Darstellung in den Figg. 1 und 2 hingewiesen. Die isothermen Kurven von Fig. 1 zeigen die Abhängigkeit der Löslichkeit des Calciumcarbonats von der Konzentration der Ammoniumnitratlösung, während die Kurvenschar von Fig. 2 über die Menge des umgesetzten Ammoniumnitrats in Prozenten des ursprünglich vorhandenen Näheres aussagt.

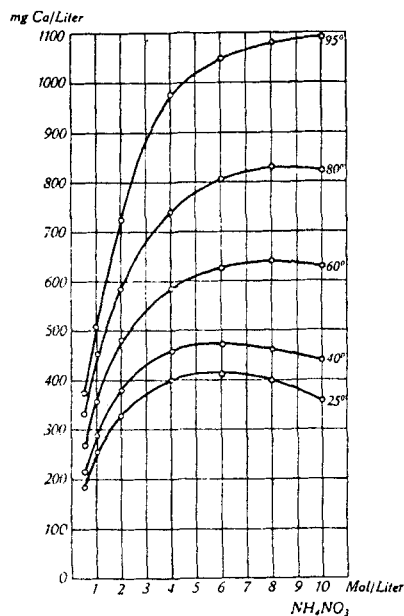


Fig. 1.

Gleichgewicht $\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ aq.}$

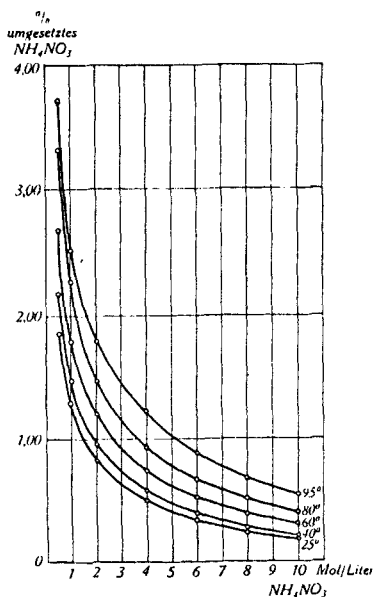


Fig. 2.

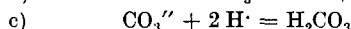
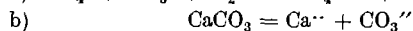
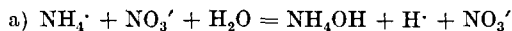
Gleichgewicht $\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ aq.}$

Auswertung der Versuchsergebnisse.

Nach Warynski und Kouropatwinska¹⁾ entstehen in der Lösung durch die hydrolytische Spaltung des Ammoniumnitrats freie H-Ionen,

¹⁾ loc. cit.

die auf das Calciumcarbonat einwirken können. Die geringe Menge Calciumcarbonat, die in gelöstem Zustande auftritt, ist naturgemäss vollständig in $\text{Ca}^{..}$ und $\text{CO}_3^{..}$ dissoziiert. Diese $\text{CO}_3^{..}$ -Ionen werden nun durch die H^+ -Ionen deionisiert, es entsteht H_2CO_3 bzw. H_2O und CO_2 . Dadurch wird aber das Löslichkeitsgleichgewicht des Calciumcarbonats gestört, und es geht eine neue Menge Bodenkörper in Lösung. Wir haben somit folgende 3 Beziehungen, die den Verlauf der Umsetzung näher bestimmen:

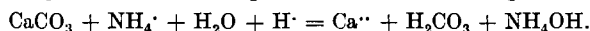


$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K_h; \text{Hydrolysenkonstante}$$

$$[\text{Ca}^{..}] \cdot [\text{CO}_3^{..}] = L; \text{Löslichkeitsprodukt}$$

$$\frac{[\text{CO}_3^{..}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_c; \text{Dissoziationskonstante.}$$

Daraus ergibt sich die eigentliche Reaktionsgleichung:



Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes erhält man:

$$(1) \frac{[\text{Ca}^{..}] \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{CaCO}_3] \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}^+]} = K.$$

Diese Beziehung lässt sich noch etwas vereinfachen. Da die durch die Hydrolyse entstehende Salpetersäure als vollständig dissoziiert angenommen werden kann, ist

$$[\text{H}^+] = [\text{NH}_4\text{OH}].$$

$[\text{CaCO}_3]$ ist konstant und fällt daher ebenfalls weg. Die Konzentration der Kohlensäure $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, d. h. derjenigen Menge, die durch die Reaktion gebildet wird, ist, wenn das Wasser vollständig frei von CO_2 wäre:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{Ca}^{..}] - \sqrt{L}.$$

Da L selbst in gewöhnlichem destilliertem Wasser, das etwas CO_2 enthält, eine sehr kleine Grösse ist, kann sie vernachlässigt werden, und es wird damit:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{Ca}^{..}].$$

Diese Vereinfachungen führen zu folgender Beziehung:

$$(2) \frac{[\text{Ca}^{..}]^2}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K.$$

Da sehr hoch konzentrierte Lösungen untersucht wurden, konnte $[\text{H}_2\text{O}]$ nicht als konstant betrachtet werden. Nach *Nernst*¹⁾ wäre für $[\text{H}_2\text{O}]$ der Dampfdruck zu setzen, da die aktive Masse des Lösungsmittels proportional der Konzentration des von ihm entsandten

¹⁾ *Nernst*, Theoretische Chemie, 8.—10. Aufl. *Enke*, S. 541 und 728.

Dampfes ist. Da z. Zt. die Dampfdruckdaten der untersuchten Ammoniumnitratlösungen nicht oder nur sehr ungenügend bekannt sind, haben wir für unsere Rechnungen trotzdem den Molenbruch benützt, umso mehr als der dadurch begangene Fehler sich hauptsächlich bei den tieferen Temperaturen auswirkt. Durch passende Umformung von (1) lässt sich diese Beziehung auch durch die Konstanten der 3 ersten Gleichungen ausdrücken.

$$(3) \frac{L \cdot K_h}{K_e} = \frac{[Ca^{++}]^2}{[NH_4^+][H_2O]} = K.$$

An Hand der Beziehung (2) können wir nun auf einfache Weise die aufgestellte Gleichgewichtsgleichung kontrollieren bzw. bestätigen.

$[Ca^{++}]$ ist durch den Versuch bestimmt, $[H_2O]$ lässt sich leicht berechnen. Nicht so einfach steht es mit der Bestimmung von $[NH_4^+]$, d.h. des dissoziierten Anteils des anwesenden Ammoniumnitrats. Unsere Kenntnisse über den Dissoziationsgrad α so hoch konzentrierter Lösungen sind heute noch nicht so umfassend, dass wir dafür wirklich zuverlässige Werte angeben können. Die Berechnung von α erfolgt in der Regel auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen. Wenn wir mit λ_v die Leitfähigkeit einer Lösung bei der Konzentration $\frac{1}{v}$ bezeichnen und mit λ_∞ deren Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, so gilt bekanntlich die Beziehung:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}.$$

λ_∞ lässt sich aus den Ionenbeweglichkeiten von Anion und Kation und einem Korrekturfaktor für die Temperatur berechnen. Für λ_v wurden die Angaben von *Gorke*¹⁾ benützt, der für 2—60-proz. Ammoniumnitratlösungen in einem Temperaturintervall von 0—100° die Leitfähigkeitswerte bestimmte. Berechnet man aber aus diesen Werten die benötigten Dissoziationsgrade und setzt diese in Gleichung (2) ein, so erhält man für K nur bei tiefen Temperaturen konstante Werte. Schon bei 60° kann ein „deutlicher Gang“ der „Konstanten“ beobachtet werden. Mit zunehmender Konzentration der Lösung wächst auch K. Diese Unregelmässigkeiten rühren davon her, dass die Ionenbeweglichkeiten und damit die Leitfähigkeit sehr stark abhängig sind von der Viskosität bzw. der Fluidität der Salzlösung. Wenn auch die Ionenbeweglichkeiten nicht direkt proportional der Fluidität sind, so ist es nach *Gorke* doch richtiger, die Leitfähigkeit gemäss dieser Annahme zu korrigieren, als den Einfluss der Fluidität zu vernachlässigen. Da eine genaue mathematische Beziehung der beiden Grössen nicht bekannt ist, ist es am naheliegendsten, die Leitfähigkeitszahlen durch die Fluiditäts-

¹⁾ Diss. *Gorke*, Leipzig 1905.

zahlen zu dividieren. Allerdings sind diese Werte auch nicht ganz zuverlässig, entsprechen jedoch schon besser den bestehenden Verhältnissen als die unkorrigierten. Auf Grund dieser Überlegungen wurden nach den Angaben von *Gorke* folgende Dissoziationsgrade berechnet.

Tabelle II.

Temperatur ° C	α in % Konzentration der Lösung Mol/Liter						
	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
25	75	68	61	54	50	49	48
40	77 ₅	70	63	56	52 ₅	51 ₅	51
60	82	74 ₅	66	61	57	56	55
80	84	78	70	63	60	59	58
95	85	79	71	64	61	60	59

Mit Hilfe dieser korrigierten Dissoziationsgrade wurden nunmehr die in der Tabelle III angegebenen Werte für die Gleichgewichtskonstante K berechnet.

Tabelle III.

Ammoniumnitrat Mol/Liter	$K \cdot 10^{-6}$				
	25°	40°	60°	80°	95°
0,5	1,1	1,4	2,1	3,1	3,8
1,0	1,1	1,4	2,1	3,3	3,9
2,0	1,1	1,4	2,2	3,0	4,5
4,0	1,0	1,3	2,0	3,1	5,2
6,0	0,9	1,1	1,8	2,9	4,8
8,0	0,8	1,0	1,8	2,9	4,7
10,0	0,6	0,9	1,6	2,7	3,9

Bei den niedrigeren Konzentrationen lässt sich eine ganz gute Übereinstimmung der Werte feststellen, während bei konzentrierteren Lösungen (hauptsächlich bei den tieferen Temperaturen) die Konstante etwas abnimmt, eine Erscheinung, die wahrscheinlich einerseits durch die nicht ganz einwandfreie Fluiditätskorrektur, andererseits durch die schon erwähnte Verwendung des Molenbruches an Stelle des Dampfdruckes des Lösungsmittels hervorgerufen wird.

In der Gleichung

$$\frac{L \cdot K_h}{K_c} = K$$

besitzen wir eine zweite Möglichkeit, die erhaltenen Resultate zu überprüfen. L und K_c sind 2 Grössen, die praktisch keine grosse

Temperaturabhängigkeit zeigen, sodass durch eine bloße Bestimmung von K_h bzw. des Hydrolysegrades der verwendeten Ammoniumnitratlösungen bei verschiedenen Temperaturen ein Vergleich möglich wurde.

Die Bestimmung der Hydrolyse erfolgte nach der Destillationsmethode von *Naumann* und *Rücker*¹⁾, die von uns in der Richtung modifiziert wurde²⁾, dass durch Anwendung von vermindertem Druck Messungen auch bei tieferen Temperaturen ausgeführt werden konnten. Die in Tabelle IV wiedergegebenen Zahlen geben den auf diese Weise bestimmten Hydrolysegrad an.

Tabelle IV.

Ammoniumnitrat Mol/Liter	Hydrolysegrad %		
	60°	80°	95°
0,5	0,013 ₃	0,018	0,034 ₂
1,0	0,010 ₃	0,012 ₉	0,022 ₆
2,0	0 006 ₃	0,008	0,014 ₇
4,0	0,003 ₉	0,005	0,009 ₉
7,0	0,003 ₂	0,003 ₈	0,007
10,0	0,003	0,003 ₅	0,006 ₄

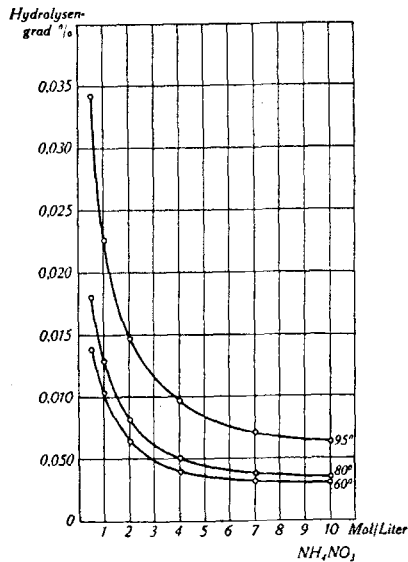


Fig. 3.

Abhängigkeit der Hydrolyse von der Konzentration der NH_4NO_3 -Lösungen.

¹⁾ J. pr. [2] 74, 209 (1906).

²⁾ Näheres siehe Diss. *Schütze*, E. T. H. Zürich 1933.

Durch Vergleich der aus diesen Werten resultierenden Kurven in Fig. 3 mit denjenigen von Fig. 2, welche für das Gleichgewicht $\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3\text{aq}$ die Abhängigkeit der umgesetzten Menge Ammoniumnitrat von der Konzentration der Lösung zeigen, wird der Zusammenhang von Hydrolyse und Grad der Umsetzung sehr gut zum Ausdruck gebracht.

Wenngleich die genaue mathematische Beziehung dieser beiden Grössen nur überschlagsmässig nachgeprüft werden konnte, indem bis heute nicht alle notwendigen Daten bekannt sind und andererseits die Werte für den Hydrolysegrad infolge von Vereinfachungen und Benützung graphischer Interpolationen nur als Näherungswerte gebraucht werden dürfen, so ist doch durch die ausgeführten Versuche klargestellt, dass auch bei höheren Konzentrationen die Lage des Gleichgewichtes $\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3\text{aq}$ vor allem von der Hydrolyse des Ammoniumnitrats abhängig ist.

Anorg. Techn. Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule,
Zürich.

Contribution à l'étude de l'acide métaphosphorique ¹⁾

par A. Travers et Chu.

(17. VI. 33.)

Le problème de la constitution et de l'évolution des solutions d'acide métaphosphorique est certainement l'un des plus difficiles de la chimie minérale, et bien des points sont encore obscurs à l'heure actuelle.

Tout d'abord on range sous le même nom d'acide métaphosphorique des produits peut-être différents. En faisant réagir le pentoxyde de phosphore avec l'eau *glacée*, a-t-on une solution identique à celle de l'acide vitreux obtenu par déshydratation de l'acide orthophosphorique ou par calcination de l'orthophosphate d'ammonium $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$? Ce n'est pas certain a priori. La nature des réactions qui accompagnent l'évolution lente à froid, plus rapide à chaud, du produit d'hydratation de l'acide métaphosphorique, est également très discutée.

Un certain nombre d'auteurs — et non des moindres²⁾ — ont affirmé que l'hydratation de l'acide méta conduisait directement à

¹⁾ Communication présentée à la réunion des sections Mulhouse, Nancy et Strasbourg de la Société chimique de France avec la Société bâloise de chimie, à Bâle, le 17 juin 1933; publiée avec l'autorisation du Comité de rédaction.

²⁾ *Sabatier*, Bl. [3] 1, 702 (1889); *Balareff*, Z. anorg. Ch. 68, 269 (1910); 72, 85 (1911).

Durch Vergleich der aus diesen Werten resultierenden Kurven in Fig. 3 mit denjenigen von Fig. 2, welche für das Gleichgewicht $\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3\text{aq}$ die Abhängigkeit der umgesetzten Menge Ammoniumnitrat von der Konzentration der Lösung zeigen, wird der Zusammenhang von Hydrolyse und Grad der Umsetzung sehr gut zum Ausdruck gebracht.

Wenngleich die genaue mathematische Beziehung dieser beiden Grössen nur überschlagsmässig nachgeprüft werden konnte, indem bis heute nicht alle notwendigen Daten bekannt sind und andererseits die Werte für den Hydrolysegrad infolge von Vereinfachungen und Benützung graphischer Interpolationen nur als Näherungswerte gebraucht werden dürfen, so ist doch durch die ausgeführten Versuche klargestellt, dass auch bei höheren Konzentrationen die Lage des Gleichgewichtes $\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3\text{aq}$ vor allem von der Hydrolyse des Ammoniumnitrats abhängig ist.

Anorg. Techn. Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule,
Zürich.

Contribution à l'étude de l'acide métaphosphorique ¹⁾

par A. Travers et Chu.

(17. VI. 33.)

Le problème de la constitution et de l'évolution des solutions d'acide métaphosphorique est certainement l'un des plus difficiles de la chimie minérale, et bien des points sont encore obscurs à l'heure actuelle.

Tout d'abord on range sous le même nom d'acide métaphosphorique des produits peut-être différents. En faisant réagir le pentoxyde de phosphore avec l'eau *glacée*, a-t-on une solution identique à celle de l'acide vitreux obtenu par déshydratation de l'acide orthophosphorique ou par calcination de l'orthophosphate d'ammonium $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$? Ce n'est pas certain a priori. La nature des réactions qui accompagnent l'évolution lente à froid, plus rapide à chaud, du produit d'hydratation de l'acide métaphosphorique, est également très discutée.

Un certain nombre d'auteurs — et non des moindres²⁾ — ont affirmé que l'hydratation de l'acide méta conduisait directement à

¹⁾ Communication présentée à la réunion des sections Mulhouse, Nancy et Strasbourg de la Société chimique de France avec la Société bâloise de chimie, à Bâle, le 17 juin 1933; publiée avec l'autorisation du Comité de rédaction.

²⁾ *Sabatier*, Bl. [3] 1, 702 (1889); *Balareff*, Z. anorg. Ch. 68, 269 (1910); 72, 85 (1911).

l'acide orthophosphorique, sans qu'on puisse mettre en évidence l'acide pyrophosphorique. Voici, par exemple l'opinion de *Sabatier*: « quelques auteurs (*Berzelius*, *Thomsen*) croient qu'il y a d'abord production d'acide pyro; d'autres, après *Graham*, pensent qu'il y a formation *immédiate* de PO_4H_3 : cette dernière opinion me paraît bonne ». D'autres au contraire ont cru montrer¹⁾ que l'hydratation donnait d'abord uniquement l'acide pyrophosphorique.

Nous pensons que l'étude de cette évolution a été faite trop exclusivement à l'aide de méthodes physicochimiques (thermo-chimie, conductibilité, cryoscopie) et qu'on n'a pas assez cherché à faire de l'analyse *immédiate* chimique. S'il est possible de démontrer directement l'existence de plusieurs espèces en solution — par exemple, après neutralisation partielle ou totale de la solution d'acide méta — la complexité du milieu est alors reconnue d'une façon indiscutable. C'est pourquoi, il nous a paru intéressant de rechercher d'abord une méthode de séparation et de dosage des trois catégories de sels: ortho-, pyro-, métaphosphates, *les uns à côté des autres*. On ne pouvait songer à séparer les 3 acides eux-mêmes dans leur mélange car à l'heure actuelle aucune méthode de séparation chimique n'a été décrite; en particulier les ions hydrogènes, dûs à la présence de l'acide ortho à côté des deux autres, peuvent catalyser l'hydratation des acides pyro et méta, et par conséquent modifier le système à étudier. En neutralisant les acides obtenus jusqu'à un p_H donné, on peut espérer au contraire « bloquer » les divers constituants.

Essais de séparation des ortho-, pyro- et métaphosphates alcalins.

*Aoyama*²⁾ a proposé de précipiter le mélange par un excès de nitrate d'argent, que l'on titre en retour. Le précipité est mis en suspension dans l'eau, et on fait barboter un courant d'hydrogène sulfuré. Le nouveau filtrat est titré d'abord à l'hélianthine, puis à la phtaléine. On obtient ainsi un système de 3 équations à 3 inconnues.

*Knorre*³⁾ avait proposé en 1892 de précipiter le pyrophosphate en milieu neutre par le sulfate de zinc en présence d'acétate de sodium; la précipitation est quantitative, mais quand il essaya d'appliquer cette méthode à un mélange de pyro- et de métaphosphate, il constata qu'il obtenait toujours des nombres trop élevés pour le pyro et par suite trop bas pour le méta.

Quant à la séparation du pyro- et de l'orthophosphate, à l'aide du même réactif, elle n'est possible que si on se place dans un milieu de p_H limité. En effet l'orthophosphate de zinc se dissout bien dans l'acide acétique à condition que $p_H < 4,7$, au contraire le pyrophosphate de zinc n'est attaqué que si le p_H du milieu est $< 3,7$.

¹⁾ *Giran*, Ann. Chim. [7] **30**, 203 (1903); *Holt et Meyers*, Soc. **99**, 384 (1911).

²⁾ C. **1925**, II. 2009.

³⁾ Z. angew. Ch. **21**, 639 (1892).

En se plaçant dans la zone de p_H 3,7—4,7, on pourra donc précipiter quantitativement et exclusivement le pyrophosphate sous forme de $P_2O_7Zn_2$. Nous effectuons cette précipitation en présence d'un excès de chlorure d'ammonium (10%), dont on verra le rôle plus loin¹⁾. Le pyrophosphate de zinc est ensuite dissous dans l'acide nitrique; après ébullition d'une demi-heure qui entraîne la transformation de l'ion $P_2O_7^{4-}$ en ion PO_4^{3-} , ou précipite ce dernier sous forme²⁾ de PO_4ZnNH_4 en milieu de p_H égal à 7.

Dans le filtrat du pyrophosphate de zinc renfermant un excès de réactif (sulfate de zinc), on peut précipiter l'orthophosphate sous forme de PO_4ZnNH_4 , en neutralisant exactement au p_H de 7. *Grâce à l'excès de chlorure d'ammonium (10%), le métaphosphate de zinc ne précipite pas.*

Après filtration de l'orthophosphate PO_4ZnNH_4 , il ne reste dans la liqueur que le métaphosphate, qu'on peut ultérieurement précipiter à son tour sous forme d'orthophosphate de zinc et d'ammonium. Cette méthode de séparation a été mise au point sur des mélanges de PO_4HNa_2 , $P_2O_7Na_4$, et de métaphosphate obtenu par neutralisation à l'hélianthine de l'acide formé dans la réaction du pentoxyde de phosphore sur l'eau glacée³⁾. Les résultats se sont montrés très satisfaisants (précision de l'ordre du $\frac{1}{150}$). Les trois sels sont donc finalement dosés sous le même état, PO_4ZnNH_4 , facile à filtrer et à laver, et qui peut être titré acidimétriquement (transformation en orthophosphate primaire).

APPLICATION.

1° Evolution de l'acide métaphosphorique obtenu par réaction de pentoxyde de phosphore sur l'eau glacée.

Sabatier (loc. cit.) a étudié la question en effectuant des titrages alcalimétriques en présence d'hélianthine et de phtaléine, sans préciser la nature du produit évolué, il considère l'opinion de *Graham* — transformation immédiate en acide ortho — « comme bonne ».

En fait cette méthode ne peut pas permettre d'affirmer qu'il s'est formé de l'acide ortho. Les rapports $\frac{P_2O_5}{NaOH}$ sont en effet rigoureusement les mêmes dans la neutralisation à l'hélianthine de l'acide ortho et le l'acide pyro; le virage à la phtaléine de l'acide pyro se fait pour un p_H un peu plus élevé que pour l'acide ortho, 9,5 à 10 au lieu de 9; les deux virages, le second peu net d'ailleurs, sont donc très voisins.

¹⁾ On ajoute les réactifs dans l'ordre suivant: $CINH_4$, SO_4Zn , CH_3CO_2H 0,01-n. jusqu'au p_H optimum.

²⁾ *A. Travers* et *Mlle Perron*, Ann. Chim. [10] 1, 63, (1924).

³⁾ En ajoutant P_2O_5 par petites portions dans de l'eau glacée, placée dans une capsule d'argent *fortement* refroidie (mélange de glace et sel) on n'obtient qu'un très faible pourcentage d'acide ortho, 5 à 10%.

Notre méthode de séparation appliquée au cas particulier étudié permet d'affirmer l'absence d'acide pyrophosphorique au cours de l'évolution du produit de réaction de P_2O_5 sur l'eau. Les conclusions de *Sabatier* et de *Balareff* seraient donc correctes. Signalons cependant que dans une communication toute récente, Mme *Rechid*¹⁾ indique qu'on peut avoir *dans certains cas* de l'acide pyro: « avec les anhydrides P_2O_5 , qui, par action de l'eau, donnent un taux d'insoluble gélatineux faible, on obtiendrait l'acide pyro avant l'acide ortho. »

L'hydratation du pentoxyde de phosphore donnerait d'abord $P_2O_6H_2$, acide *dimétaphosphorique* — isolé par le même auteur dans d'autres conditions — et ce serait ce dernier qui se transformerait facilement par hydratation en acide pyro $P_2O_7H_4$.

Quand nos expériences ont été faites, nous n'avons pas porté d'attention particulière sur la nature de l'anhydride P_2O_5 employé: nous nous proposons de revoir la question de plus près.

2° *Evolution de l'acide méta obtenu par calcination des phosphates d'ammoniac.*

L'acide métaphosphorique obtenu par calcination *au rouge sombre* de $PO_4H(NH_4)_2$ par exemple, se comporte comme l'acide résultant de la réaction de P_2O_5 sur l'eau.

Par titrage à l'hélianthine et à la phtaléine de la solution *fraîche*, on trouve des nombres de soude caustique n , n' , très voisins, la faible différence $n' - n$ correspond à l'acide *orthophosphorique* formé pendant la dissolution, qui est accompagnée d'un bruit caractéristique déjà signalé par *Sabatier*.

Quand on chauffe à l'ébullition, à volume constant, la solution initiale, il y a hydratation du PO_3H , le titre à la phtaléine augmente et tend vers $2 \cdot n$, l'acide méta se transforme intégralement en acide ortho.

3° *Evolution de l'acide glacial du commerce.*

Quand nous avons examiné l'acide méta « glacial » du commerce, nous avons été frappés de son comportement très étrange à première vue. Cet acide donne en effet:

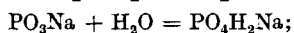
1° un titre à l'hélianthine constant, soit à froid, soit après chauffage prolongé, suivi de refroidissement à la température ambiante: le titre en P_2O_5 , calculé d'après le virage à l'hélianthine, ne correspond pas du tout à la valeur de P_2O_5 trouvée par dosage sous forme de PO_4ZnNH_4 , et lui est nettement inférieur.

2° Après chauffage prolongé — 10 heures à l'ébullition au réfrigérant ascendant, ou à l'autoclave (120^0), et refroidissement —

¹⁾ C. r. 196, 861 (1933).

on obtient un titre à la phtaléine qui dépasse *trois fois* le titre à l'hélianthine.

Cette anomalie qui nous a intrigués longtemps est due à la présence dans l'acide « glacial » d'une quantité très importante de métaphosphate de sodium que l'acide PO_4H_3 , qu'il renferme également, transforme en orthophosphate primaire, d'après



ce dernier sel consomme de la soude caustique dans le titrage à la phtaléine, alors qu'il est neutre à l'hélianthine, ce qui explique la constance du titrage à l'hélianthine.

*Bettendorf*¹⁾, dont nous avons d'abord ignoré la communication, avait déjà signalé que la présence de sodium — *jusqu'à 15%* — dans l'acide glacial du commerce, était normale, le sel de sodium étant ajouté « pour augmenter la dureté des bâtons » d'acide méta. En utilisant la méthode qu'il a indiquée pour la recherche de cet élément, (précipitation sous forme de chlorure de sodium en milieu chlorhydrique concentré), nous avons obtenu un abondant dépôt de ClNa . Un dosage du sodium²⁾ dans l'échantillon étudié a donné 13,8% de Na correspondant à 61,2% PO_3Na .

CONCLUSIONS.

La méthode de séparation des ortho-, pyro- et métaphosphates que nous avons mise au point nous a permis de confirmer l'hydratation *directe* en PO_4H_3 de l'acide métaphosphorique provenant, soit de la réaction de P_2O_5 sur l'eau glacée, soit de la calcination de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$. Quant à l'acide glacial du commerce, c'est un *mélange d'acide ortho et de métaphosphate de sodium soluble*, — probablement du trimétaphosphate —; après neutralisation au p_H égal à 7, on peut doser l'acide ortho sous forme de PO_4ZnNH_4 .

Nous nous proposons d'étudier ultérieurement la vitesse d'hydratation de l'acide métaphosphorique.

Nancy, Institut chimique de l'Université.

¹⁾ Z. analyt. Ch. **27**, 25 (1888).

²⁾ Dans cet échantillon la solution *fraîche* donne au titrage à la phtaléine un nombre sensiblement voisin du double de celui du titrage à l'hélianthine, comme si tout l'acide *libre* était de l'acide ortho. Cependant cette solution coagule nettement l'albumine, car l'acide ortho présent transforme le métaphosphate de sodium en acide métaphosphorique.

Sur le changement de constitution du phosphate tricalcique par fusion¹⁾

par A. Travers et Bauer.

(17. VI. 33.)

Au cours d'études relatives à la dissolution du phosphate tricalcique dans l'acide citrique à 2 %, nous avons été amenés à travailler sur ce sel *fondue*.

En effet, nous voulions comparer la solubilité du phosphate tricalcique pur et celle des phosphates naturels. Il importait donc d'effectuer l'essai sur des grains de grosseur sensiblement identique qu'on agitait un temps déterminé dans le réactif employé: nous utilisions les grains traversant le tamis 240 et refusés au tamis 280.

Le phosphate tricalcique peut s'obtenir assez facilement avec la composition théorique, mais on le précipite à un état extrêmement divisé, d'apparence amorphe. Cependant, d'après Zinzadze²⁾, il serait cristallisé (examen aux rayons X). Quoi qu'il en soit, il se présente, après séchage, sous forme d'une poudre impalpable passant entièrement au tamis 280.

Pour l'obtenir sous forme de grains plus gros, nous l'avons fondu au chalumeau oxydrique, après compression préalable en pastilles au moyen de la presse hydraulique. Les perles obtenues présentent l'aspect de la porcelaine; après broyage, on obtient facilement des grains de dimension voulue. Ce mode de chauffage a l'avantage de ne pas faire intervenir les réactions dues au creuset.

Des essais de solubilité dans l'acide citrique, relatifs à des phosphates *naturels*³⁾ nous avaient montré que la solubilité de ces derniers dans l'acide citrique décroissait nettement quand la température de cuisson⁴⁾ préalable croît.

P ₂ O ₅ soluble dans l'acide citrique	Durée de cuisson	Température	% de P ₂ O ₅ soluble
10,05	nulle	ordinaire	30,
4,7	3 h.	1200°C	14,1
4,3	5	1200°C	12,8
4,0	16	1200°C	11,9
0,43	20	1650°C	1,55

¹⁾ Communication présentée à la réunion des sections Mulhouse, Nancy et Strasbourg de la Société chimique de France avec la Société bâloise de chimie, à Bâle le 17 juin 1933; publiée avec l'autorisation du Comité de rédaction.

²⁾ Thèse d'Université, Paris, 1932.

³⁾ Analyse: CaO 47,6; Fe₂O₃ 0,4; Al₂O₃ 1,2; SiO₂ 1,35; P₂O₅ 33,4%.

⁴⁾ La cuisson était alors effectuée au four électrique d'induction, dans des creusets en graphite.

On pouvait s'attendre en élevant la température jusqu'au voisinage de 2000°, température supérieure à la température de fusion de $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$, à voir la solubilité tomber à zéro. Il n'en est rien. On trouve au contraire pour le phosphate naturel *fondus*: % P_2O_5 soluble... 38,4%, c'est à dire un nombre plus élevé que pour le phosphate naturel brut.

Le phosphate tricalcique pur *fondus* nous a donné des chiffres de solubilité encore plus élevés.

P_2O_5 total après fusion	44,7 ¹⁾
P_2O_5 soluble	36,1; soit 81% de soluble

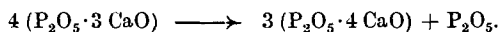
La fusion au chalumeau des scories Thomas nous a également donné une augmentation de P_2O_5 soluble dans l'acide citrique.

Ces résultats nous ont paru d'abord surprenants, mais devant leur reproduction systématique, nous avons dû chercher une explication.

En fait, la fusion entraîne un changement de constitution qui explique la différence de réactivité. Cet exemple n'est pas unique: nous citerons seulement le cas de l'émeraude: $6\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{GfO}$ absolument inattaquable par les acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique, même bouillants, et qui, après fusion est entièrement attaquée par l'acide chlorhydrique *dilué*, au bain marie: dans la liqueur on retrouve toute l'alumine, toute la glucine. La fusion a dissocié le complexe silicoaluminique, et libéré l'aluminate triglucinique, très facilement attaquable par les acides, comme tous les aluminates²⁾.

Quel est donc le changement de constitution qui accompagne la fusion de l'orthophosphate tricalcique?

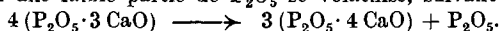
La première hypothèse qui vient à l'idée est celle de la formation du phosphate tétracalcique, qui a été reconnu dans les scories Thomas, et qui est facilement attaqué par l'acide citrique à 2%³⁾. Ce sel existe très vraisemblablement dans les produits de fusion de $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$. Nous n'avons pu malheureusement le caractériser minéralogiquement. Cependant le départ d'une fraction du P_2O_5 total est conforme à la réaction:



Malgré 5 fusions répétées, nous n'avons pu faire baisser le taux de P_2O_5 total à moins de 44,6% (P_2O_5 initial: 45,8%).

La libération de 1,2% P_2O_5 correspondrait à la formation de 10,5% seulement de phosphate tétracalcique. Il faut donc rechercher

¹⁾ A la fusion une faible partie de P_2O_5 se volatilise, suivant la réaction



²⁾ Un brevet récent a donné une méthode analogue (chauffage à 1400°) pour l'extraction de GfO de son minéral.

³⁾ Dieckmann et Houdremont, Z. anorg. Ch. **120**, 129—149 (1921). — Ces auteurs indiquent une solubilité de 92%.

une autre explication de l'augmentation de solubilité dans l'acide citrique.

FORMATION DE MÉTAPHOSPHATE ET DE CHAUX LIBRE PAR FUSION DE L'ORTHOPHOSPHATE.

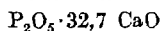
L'expérience nous a montré qu'on pouvait reconnaître dans les produits de fusion:

1^o de la chaux libre

2^o un métaphosphate « insoluble »

1) *Recherche de la chaux.* — La masse fondue pulvérisée est à réaction nettement alcaline à la phtaléine. Au bout de quelques jours (8 j.) la réaction alcaline disparaît: la chaux se recombine au métaphosphate pour donner de l'orthophosphate.

La poudre agitée plusieurs heures dans de l'eau pure, exempte d'acide carbonique, donne un filtrat de composition



avec traces seulement de P_2O_5 . Il y a donc surtout dissolution de chaux libre. La solution dans l'acide citrique à 2% correspond à $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9,3 \text{ CaO}$: il y a bien attaque *sélective* de la chaux, mais les phosphates sont également attaqués.

Toutefois le *dosage* de CaO libre peut être fait sans difficultés, soit en traitant la poudre par une solution alcoolique (dans l'alcool absolu) de chlorure d'ammonium, portée à l'ébullition, et titrant l'ammoniac dégagé, soit en utilisant la méthode de *Tananaeff* et *Külberg*¹⁾, décrite récemment pour le dosage de CaO libre dans les ciments.

Les nombres obtenus sont du même ordre:

Méthode à ClNH_4

3,36

Méthode de *Tananaeff*

3,6%

La présence de chaux libre est donc indiscutable.

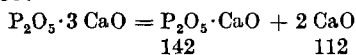
2) *Recherche du métaphosphate.* — La masse obtenue par fusion de $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$, traitée par un acide *organique*²⁾, citrique par exemple, coagule une solution *fraîche* de blanc d'oeuf. La coagulation se produit soit immédiatement, soit après quelques heures suivant l'échantillon de fusion.

Le présence de métaphosphate est donc également indiscutable.

En utilisant la méthode de séparation des méta et des orthophosphates que nous avons décrite dans le précédent article, nous avons trouvé:

P_2O_5 (sous forme de métaphosphate): 4,2%.

La chaux libre correspond très approximativement à cette teneur, on a en effet:



CaO théorique correspondant à 4,2% de P_2O_5 : 3,31.

Trouvé 3,32

¹⁾ Z. analyt. Ch. **88**, 179—183 (1932). ²⁾ Qui retarde l'hydratation de PO_3H .

La méthode indiquée ne permet pas de différencier l'orthophosphate tricalcique et le phosphate tétracalcique. Le premier peut d'ailleurs être caractérisé qualitativement par sa transformation en orthophosphate d'argent, jaune, par simple broyage avec quelques cristaux de nitrate d'argent (on a éliminé préalablement la chaux libre, qui donnerait de l'oxyde d'argent, par épuisement à l'eau froide).

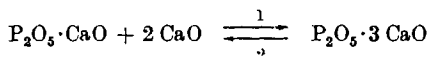
Ainsi la composition de $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$ fondu serait:

$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{CaO}$	10,5
$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO}$	5,86
CaO (libre)	3,31
$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{CaO}$ (par différence)	80,33
	<hr/> 100,00

La chaux libre est en émulsion dans le produit fondu: l'attaque facile par l'acide citrique de cette chaux et du phosphate tétracalcique désagrège le grain et rend la dissolution de l'orthophosphate restant plus facile.

Ainsi, à haute température l'orthophosphate se transforme partiellement en métaphosphate et en chaux.

La réaction



peut être réversible.

Par recuit aux températures inférieures à 1200° , elle se produit dans le sens 2.

Nous remarquerons que la solubilité relativement grande dans l'acide citrique à 2% des scories Thomas, par rapport à celle des phosphates naturels, pourrait s'expliquer, en partie du moins, par la transformation dans le bain *fondu*, de l'orthophosphate de calcium en tétraphosphate, et métaphosphate de calcium avec mise en liberté de chaux. Ces scories renferment d'ailleurs un excédent de *chaux libre* important, supérieur ou égal à 20%.

CONCLUSIONS.

En fondant au chalumeau oxyhydrique l'orthophosphate tricalcique pur on change sa constitution. Ce sel se décompose partiellement en donnant:

- du phosphate tétracalcique,
- du métaphosphate très peu soluble dans l'eau,
- de la chaux,

tandis qu'après chauffage à température croissante jusqu'à 1600°C . sa solubilité dans l'acide citrique à 2% décroît progressivement, après fusion, il devient très attaquable par le même réactif. Cette propriété nous paraît expliquer, en partie du moins, la réactivité beaucoup plus grande des scories de déphosphoration obtenues à l'état *fondu*, par comparaison avec celle des phosphates naturels.

A très haute température, la réaction:



est donc possible: on sait que la réaction inverse se produit à beaucoup plus basse température.

Nancy, Institut chimique de l'Université.

Zur Kenntnis der Bildungsenergie des Aluminiumoxyds aus den Elementen

von W. D. Treadwell und L. Terebesi.

(30. VI. 33.)

Die freie Bildungsenergie der Tonerde aus den Elementen beansprucht im Hinblick auf die technische Aluminiumgewinnung ein besonderes Interesse. In letzter Zeit ist dieselbe von *A. B. Newman* und *G. G. Brown*¹⁾ und von *P. Drossbach*¹⁾ aus der kalorimetrisch gemessenen Wärmetönung und den spezifischen Wärmen der reagierenden Bestandteile nach dem *Nernst'schen* Wärmezusatz berechnet worden bis zu Temperaturen von 1300° K. Nach derselben Methode ermittelten *G. S. Parks* und *K. K. Kelley*¹⁾ und ferner *H. Ulich*¹⁾ die freie Bildungsenergie des Aluminiumoxyds bei Zimmertemperatur. Den obigen Berechnungen sind die Bestimmungen der Bildungswärme des Aluminiumoxyds von *M. Berthelot*, *J. E. Mosse* und *S. W. Parr* und die ältere Bestimmung von *W. A. Roth* mit *D. Müller*¹⁾ zugrunde gelegt worden. Bemerkenswerterweise liegen die obigen Wärmetönungen etwa 12 kcal niedriger als die ältere Bestimmung von *J. B. Baillie* und *C. Féry*¹⁾. Diese Autoren verwandelten Aluminiumamalgam durch Einwirkung von feuchter Luft in das Oxydhydrat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Aus dem Umstand, dass die Hydratation dieses Oxydhydrates zu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ noch ca. 1 kcal entwickelt, schätzten sie die totale Hydratationswärme auf 2 kcal und gelangten so zu der Bildungswärme des Anhydrids von 392,6 kcal. In der Folge sind aber die aus der Verbrennung des Metalls gewonnenen Bildungswärmen allgemein bevorzugt worden.

Kürzlich ist nun von *W. A. Roth* die Verbrennung des Aluminiums in der kalorimetrischen Bombe wiederholt worden. Die sehr sorgfältigen Bestimmungen ergaben den hohen Wert von $393 \pm 0,4$ kcal bei 20°, auf konstanten Druck und auf Vakuum bezogene Wägung¹⁾. Zur Zeit ist diese Bestimmung als die genaueste zu betrachten. Tabelle 1 orientiert über die vorhandenen Werte der Wärmetönung und freien Bildungsenergie des Aluminiumoxyds.

¹⁾ Siehe die Literaturangaben zu Tab. 1.

A très haute température, la réaction:



est donc possible: on sait que la réaction inverse se produit à beaucoup plus basse température.

Nancy, Institut chimique de l'Université.

Zur Kenntnis der Bildungsenergie des Aluminiumoxyds aus den Elementen

von W. D. Treadwell und L. Terebesi.

(30. VI. 33.)

Die freie Bildungsenergie der Tonerde aus den Elementen beansprucht im Hinblick auf die technische Aluminiumgewinnung ein besonderes Interesse. In letzter Zeit ist dieselbe von *A. B. Newman* und *G. G. Brown*¹⁾ und von *P. Drossbach*¹⁾ aus der kalorimetrisch gemessenen Wärmetönung und den spezifischen Wärmen der reagierenden Bestandteile nach dem *Nernst'schen* Wärmezusatz berechnet worden bis zu Temperaturen von 1300° K. Nach derselben Methode ermittelten *G. S. Parks* und *K. K. Kelley*¹⁾ und ferner *H. Ulich*¹⁾ die freie Bildungsenergie des Aluminiumoxyds bei Zimmertemperatur. Den obigen Berechnungen sind die Bestimmungen der Bildungswärme des Aluminiumoxyds von *M. Berthelot*, *J. E. Mosse* und *S. W. Parr* und die ältere Bestimmung von *W. A. Roth* mit *D. Müller*¹⁾ zugrunde gelegt worden. Bemerkenswerterweise liegen die obigen Wärmetönungen etwa 12 kcal niedriger als die ältere Bestimmung von *J. B. Baillie* und *C. Féry*¹⁾. Diese Autoren verwandelten Aluminiumamalgam durch Einwirkung von feuchter Luft in das Oxydhydrat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Aus dem Umstand, dass die Hydratation dieses Oxydhydrates zu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ noch ca. 1 kcal entwickelt, schätzten sie die totale Hydratationswärme auf 2 kcal und gelangten so zu der Bildungswärme des Anhydrids von 392,6 kcal. In der Folge sind aber die aus der Verbrennung des Metalls gewonnenen Bildungswärmen allgemein bevorzugt worden.

Kürzlich ist nun von *W. A. Roth* die Verbrennung des Aluminiums in der kalorimetrischen Bombe wiederholt worden. Die sehr sorgfältigen Bestimmungen ergaben den hohen Wert von $393 \pm 0,4$ kcal bei 20°, auf konstanten Druck und auf Vakuum bezogene Wägung¹⁾. Zur Zeit ist diese Bestimmung als die genaueste zu betrachten. Tabelle 1 orientiert über die vorhandenen Werte der Wärmetönung und freien Bildungsenergie des Aluminiumoxyds.

¹⁾ Siehe die Literaturangaben zu Tab. 1.

Tabelle 1.

	Temp. °K	kcal	
Bildungswärmen von Aluminiumoxyd.			
J. Thomsen ¹⁾	ca. 290	388,8, hydrat. Oxyd	
M. Berthelot ²⁾	ca. 290	391,6, „ „	
J. B. Baille und C. Féry ³⁾	ca. 290	392,6	
M. Berthelot ⁴⁾	ca. 290	380,2	
J. E. Moose und S. H. Parr ⁵⁾	298	376,7	
H. A. Roth und D. Müller ⁶⁾	298	380,8	
H. A. Roth, neuer Wert ⁷⁾	293	393,2 ± 0,4	
	Temp. °K	kcal	Volt
Freie Bildungsenergie von Aluminiumoxyd.			
G. S. Parks und K. K. Kelley ⁸⁾	298	356,3	2,7474
H. Ulich ⁹⁾	298	359,1	2,7219
A. B. Newman und G. G. Brown ¹⁰⁾	298	354,5	2,5617
	930	307,5	2,2221
	1300	277,1	2,0024
P. Drossbach ¹¹⁾	1300	298,4	2,1565

Inzwischen sind noch weitere Wärmedaten bekannt geworden, die eine Neuberechnung der freien Bildungsenergie des Aluminiumoxyds bis über 2300° K hinaus ermöglichen, also bis in das Gebiet, in welchem die Reduktion der Tonerde mit Kohle von statten geht. Nach einer kritischen Sichtung dieser Wärmedaten, deren Resultate wir im folgenden mitteilen, haben wir die freie Bildungsenergie des Aluminiumoxyds mit der bekannten thermodynamischen Gleichung:

$$A_T = U_T - T S_T \quad 1)$$

berechnet. Die Entropie der reagierenden Bestandteile ist gegeben durch:

$$S_T = \int_0^{T_1} C_{pI} \cdot d \ln T + \frac{H_1}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_{pII} \cdot d \ln T + \frac{H_2}{T_2} + \text{usw.} \quad 2)$$

¹⁾ J. pr. [2] 11, 255 (1875).

²⁾ Ann. chim. phys. [5] 15, 199 (1878).

³⁾ Ann. chim. phys. [6] 17, 246 (1889).

⁴⁾ Ann. chim. phys. [7] 22, 481 (1901).

⁵⁾ Am. Soc. 46, 2656 (1924), auf konst. Druck umgerechnet.

⁶⁾ Z. physik. Ch. [A] 144, 257 (1929).

⁷⁾ Nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Herrn Prof. Roth.

⁸⁾ J. Phys. Chem. 30, 47 (1926).

⁹⁾ Chem. Thermodynamik (1930), S. 142.

¹⁰⁾ Ind. Eng. Chem. 22, 995 (1930).

¹¹⁾ Z. El. Ch. 36, 179 (1930).

wobei I, II usw. die vorkommenden Phasen und H_1, H_2 usw. die resp. latenten Umwandlungswärmen bei den zugehörigen Temperaturen T_1, T_2 usw. bedeuten. Die Wärmetönung U_T ist gegeben durch:

$$U_T = U_0 + \Sigma \int_0^T C_p dT = U_{298,1} + \Sigma \int_{298,1}^T C_p dT \quad \dots \dots \dots 3)$$

wobei vorkommende Umwandlungswärmen zu berücksichtigen sind. Die Integrationen in obigen Gleichungen wurden graphisch ausgeführt¹⁾).

Zur Kontrolle der berechneten freien Energie wurden in Temperaturgebiet von 1118—1378° K die Potentiale der Aluminium-sauerstoffkette gemessen; im Temperaturgebiet von 380—460° K konnte der Vergleich mit den von uns gemessenen Potentialen der Aluminium-Chlorkette ausgeführt werden.

a) Die Wärmekapazität des Aluminiums.

Die spezifische Wärme des Aluminiums ist von 19° K bis zu 300° K durch die Untersuchungen von W. Nernst mit F. Schwes und mit F. A. Lindemann²⁾ genau bekannt. Die Kurve mündet nun in den flacheren Anstieg, der insbesondere durch die Messungen von F. Wüst, A. Meuthen und R. Durrer³⁾ bestimmt ist. Auch die Bestimmungen von D. E. Eastman, A. M. Williams und T. F. Young⁴⁾ und von W. A. Tilden⁵⁾ u. a. passen auf die Kurve von Wüst und seinen Mitarbeitern. Oberhalb von 700° K berücksichtigen wir den erneuten Anstieg der spezifischen Wärme, indem wir die Kurve durch den höchsten Punkt von Eastman, Williams und Young legen, der ziemlich genau zwischen den Bestimmungen von Wüst und seinen Mitarbeitern und denjenigen von H. Seekamp⁶⁾ und von J. H. Aubery und E. Griffiths⁷⁾ durchführt, und gelangen so beim Schmelzpunkt (930° K) zu einer spezifischen Wärme des festen Aluminiums von 7,90. Die spezifische Wärme des geschmolzenen Metalls entnehmen wir den Bestimmungen von Wüst, Meuthen und Durrer⁸⁾, welche bis 1300° K reichen. Von da an wurde von uns geradlinig bis 2600° K nach der Gleichung:

$$C_p = 6,84 + 1,26 \times 10^{-3} (T - 1000) \quad \dots \dots \dots 4)$$

¹⁾ Vgl. hierzu die Methodik bei K. K. Kelley, The Entropies of Inorganic Substances, U. S. Bureau of Mines, Bull. 350 (1932), und W. Miething, Tabellen zur Berechnung des gesamten und freien Wärmeinhalts fester Körper, Abh. Dtsch. Bunsenges. Nr. 9 (1920).

²⁾ Sitzb. preuss. Akad. Wiss. 1911, 414; 1912, 1162; 1914, 364.

³⁾ Die Temp.-Wärmeinhaltskurven d. techn. wichtigen Metalle, Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens Nr. 204, 42 (1918).

⁴⁾ Am. Soc. 46, 1178 (1924).

⁵⁾ Z. B. Soc. 87, 555 (1905).

⁶⁾ Z. anorg. Ch. 195, 357 (1931).

⁷⁾ Proc. Phys. Soc. Lond. 38, 378 (1926).

⁸⁾ l. c. — Die neueste Bestimmung der Wärmekapazität des Aluminiums bis 1000° durch S. Umino, Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ. 15, 597 (1926), liefert zu niedrige Werte.

extrapoliert. Von Zimmertemperatur bis zu 1000° K wurden die folgenden Werte für die spezifische Wärme des Aluminiums verwendet:

Tabelle 2.
Spezifische Wärme des Aluminiums.

Temp. $^{\circ}$ K	298,1	300	400	500	600	700	800	900	930	Smp. 930	1000
C_p	5,80	5,81	6,24	6,46	6,66	6,88	7,15	7,65	7,90	Al fl. 6,75	6,84

Unter Berücksichtigung des Verlaufs der spezifischen Wärme in der Nähe des Schmelzpunktes haben wir auf Grund der Bestimmungen von *Wüst* und Mitarbeitern die molare Schmelzwärme zu 2500 gcal angenommen, in Übereinstimmung mit den Messungen von *Aubery* und *Griffiths*.

Durch graphische Integration der Kurve der Wärmekapazität gegen $\ln T$ wurde die Entropie des Aluminiums pro g-Atom bei $298,1^{\circ}$ K zu 6,64 gcal/Grad bestimmt, in bester Übereinstimmung mit dem Wert in den Tabellen von *Landolt-Börnstein*¹⁾.

b) *Die Wärmekapazität des α -Aluminiumoxyds*²⁾.

Über das Gebiet der tiefen Temperaturen bis hinunter zu 90° K sind wir vor allem durch die Bestimmungen von *Parks* und *Kelley*³⁾ unterrichtet. Wichtig ist die Angabe, dass diese Bestimmungen mit einer genau definierten Modifikation des Oxyds, nämlich mit Ceylon-Saphir, ausgeführt worden sind.

Von 90° K abwärts bis zum abs. Nullpunkt extrapolierten wir die Wärmekapazität nach einer *Debye*-Funktion mit $\Theta = 861,3$ für $\text{Al}_2\text{O}_3/5$ und erhielten auf diese Weise für die Entropie bei $298,1^{\circ}$ K den Wert von 12,58 gcal/Grad für 1 Mol Aluminiumoxyd, den wir unseren folgenden Berechnungen zugrunde legen. *Parks* und *Kelley* gelangten mit der empirischen Berechnungsmethode von *G. N. Lewis* und *G. E. Gibson*⁴⁾ zu dem wenig höheren Wert von 12,80. *Kelley*⁵⁾ gibt in seiner neuesten Zusammenstellung der Entropien anorganischer Substanzen $12,6 \pm 0,2$ für die Entropie des Aluminiumoxyds bei $298,1^{\circ}$ K.

An die spezifischen Wärmen von *Parks* und *Kelley*, die bis zu Zimmertemperatur hinauf reichen, schliessen sich die Bestimmungen von *W. A. Roth* und *W. Bertram*⁶⁾ gut an, welche das Gebiet bis 1000° K umfassen, wo die Kurve anfängt, wieder flacher zu verlaufen. Von ca. 1000° K an beginnt ein linearer Anstieg der Kurve,

¹⁾ Erg. Bd. IIb 1233.

²⁾ Die Modifikation mit dem stabilen Korundgitter. Vgl. z. B. *H. Biltz*, *A. Lemke* und *K. Meisel*, Z. anorg. Ch. **186**, 373 (1930). ³⁾ l. c.

⁴⁾ Am. Soc. **39**, 2565 (1917). Vgl. auch *G. N. Lewis* und *M. Randall*, Thermodynamik (1927), S. 65.

⁵⁾ U. S. Bureau of Mines, Bull. **350**, 14 (1932). ⁶⁾ Z. El. Ch. **35**, 297 (1929).

welcher durch die Messungen von *G. B. Wilkes*¹⁾ bis 2000° K gut bestimmt worden ist. Im Vergleich damit zeigen die spezifischen Wärmen von *Newman* und *Brown*²⁾ einen zu raschen Anstieg mit der Temperatur und sind daher von uns nicht weiter berücksichtigt worden. Die folgende Tabelle gibt einige Werte aus der von uns ausgeglichenen Kurve zwischen Zimmertemperatur und 1000° K.

Tabelle 3.
Spezifische Wärme des Aluminiumoxyds.

Temp. °K	298,1	300	400	500	600	700	800	900	930	1000
C_p	18,80	18,90	22,70	24,70	26,25	27,25	28,10	28,55	28,65	28,90

Oberhalb von 1000° K bis zum Schmelzpunkt bei 2323° K³⁾ haben wir mit dem Ansatz

$$C_p = 28,90 + 2,75 \times 10^{-3} (T - 1000) \dots \dots \dots 5)$$

gerechnet⁴⁾.

Wenig über dem Schmelzpunkt dürfte die spezifische Wärme des Aluminiumoxyds etwa 10 Prozent mehr als nach Gl. 5) betragen.

Die Schmelzwärme schätzen wir, wohl etwas niedrig, auf 6000 gcal, wobei uns die Verhältnisse bei Silikatschmelzen als Anhaltspunkte dienen, während die Beziehung von *J. W. Richards* 5):

$$\text{molare Schmelzwärme (in gcal)} = 2,2 \cdot T_s,$$

worin T_s die Schmelztemperatur bedeutet, für die Orientierung über den unteren Grenzwert (5100 gcal) dient.

c) Die Wärmekapazität des β -Graphits⁶⁾.

Über die spezifische Wärme des Graphits bei tiefen Temperaturen besitzen wir die genauen Messungen von *W. Nernst*⁷⁾ und *F. Koref*⁸⁾, aus welchen sich die Entropie bei 298,1° K zu 1,39 gcal/Grad ergibt. Bis zu etwa 1100° K orientieren die Bestimmungen von *F. Weber*⁹⁾ und *A. Magnus*¹⁰⁾, an welche sich die Bestimmungen von *A. G. Worthing*¹¹⁾ anschliessen, die bis 2400° K reichen. Eine etwas

¹⁾ C. 1932, I, 1502.

²⁾ l. c.

³⁾ Vgl. z. B. *H. v. Wartenberg, H. Linde und R. Jung, Z. anorg. Ch.* **176**, 360 (1928).

⁴⁾ Diese Wahl der spezifischen Wärmen von Aluminiumoxyd ist sehr gut durch die Bestimmung der mittleren Wärmekapazität zwischen 20 und 2030° C durch *H. v. Wartenberg* und *G. Witzel, Z. El. Ch.* **25**, 209 (1919), gestützt.

⁵⁾ Metallurg. Berechnungen (1913), S. 49; ferner *J. Franklin, Inst.* **143**, 379 (1897).

⁶⁾ Die stabile Modifikation des krystallinen Kohlenstoffs. Vgl. z. B. *W. A. Roth, Z. angew. Ch.* **41**, 273 (1928).

⁷⁾ Ann. Physik [4] **36**, 427 (1911).

⁸⁾ Ann. Physik [4] **36**, 49 (1911).

⁹⁾ Ann. Phys. Chem. **154**, 367, 553 (1875); Phil. Mag. [4] **49**, 161, 276 (1875).

¹⁰⁾ Ann. Physik [4] **70**, 303 (1923); vgl. auch die gute Übereinstimmung mit den Bestimmungen von *E. Terres* und *A. Schaller, Gas- u. Wasserfach* **65**, 761, 780, 800, 818, 832 (1922) und von *P. Schlüpfer und P. Debrunner, Helv.* **7**, 31 (1924).

¹¹⁾ Physik. Rev. [2] **12**, 199 (1918).

höhere Genauigkeit dieser Bestimmungen wäre wünschenswert. Bis 1200° K benützten wir die Tabelle von *Landolt-Börnstein*¹⁾ und im Temperaturbereich von 1200—2600° K berechneten wir die spezifischen Wärmen mit der Gleichung²⁾:

$$C_p = 4,44 + 8,37 \times 10^{-4} \times T \dots\dots\dots 6)$$

entsprechend den Messungen von *Worthing*, welche auch den Daten über die freie Energie des Graphits von *J. O. Clayton* und *F. W. GIAUQUE*³⁾ zugrunde liegen.

Die Verbrennungswärme zu Kohlendioxyd wurde nach *W. A. Roth* und *W. Naeser*⁴⁾, korrigiert auf Vakuum, zu 94240 gcal bei 298,1° K angenommen. Für die Verbrennungswärme von β -Graphit zu Kohlenmonoxyd bei 298,1° K benützten wir den von *Clayton* und *Giauque* gewählten Wert von 26620 gcal, während *W. A. Roth* und *H. Banse*⁵⁾ 26570 gcal als den wahrscheinlichsten Wert bezeichnen⁶⁾.

d) Die Wärmekapazität des Sauerstoffs.

Die spezifische Wärme des kondensierten Sauerstoffs wurde in neuester Zeit sehr sorgfältig von *W. F. Giauque* und *H. L. Johnston*⁷⁾ im Temperaturbereich von 12° K bis zum Siedepunkt bei 90,13° K bestimmt. Bis zum abs. Nullpunkt extrapolierten die Autoren ihre Messungen mit Hilfe einer *Debye*-Funktion, in welcher $\Theta = 90,9$ gesetzt wurde. Diese setzt die Beobachtungen bis zum abs. Nullpunkt vollständig stetig fort. Ausserdem bestimmten die beiden Autoren die Temperaturen der beiden Umwandlungspunkte, den Schmelz- und den Siedepunkt, und nach kalorimetrischen Methoden, die entsprechenden latenten Energieänderungen. Diese neuesten Wärmedaten stimmen ausgezeichnet mit den Messungen von *K. Clusius*⁸⁾ überein.

Aus ihren thermischen Messungen leiten *Giauque* und *Johnston* für die Entropie des gasförmigen Sauerstoffs beim Siedepunkt den Betrag 40,74 gcal/Grad ab, während sie aus spektroskopischen Daten den fast identischen Wert von 40,68 berechnen.

Die Wärmekapazität des gasförmigen Sauerstoffs ist kürzlich auch von *H. L. Johnston* und *M. K. Walker*⁹⁾ aus spektroskopischen Daten bis zu 5000° K berechnet worden. Aus den neuesten Bestim-

¹⁾ Erg. IIb, S. 1237. ²⁾ I. C. T. 5, 94.

³⁾ Am. Soc. 54, 2623 (1932).

⁴⁾ Z. El. Ch. 31, 461 (1925), ferner das Sammelreferat von *W. A. Roth*, Z. El. Ch. 38, 97 (1932).

⁵⁾ Arch. Eisenhüttenwesen 6, 43 (1932).

⁶⁾ Vgl. beim Kohlenmonoxyd.

⁷⁾ Am. Soc. 51, 2300 (1929). Vgl. daselbst den Vergleich mit den älteren Werten, besonders die gute Übereinstimmung mit *A. Eucken*, Verh. Dtsch. Physik. Ges. 18, 4 (1916).

⁸⁾ Z. physik. Ch. [B] 3, 41 (1929).

⁹⁾ Am. Soc. 55, 172 (1933).

mungen von *B. Lewis* und *G. v. Elbe*¹⁾ nach der Methode der Ozonexplosion ist aber zu ersehen, dass die eben genannten spektroskopischen Werte ebenso wie die entsprechenden Wärmewerte des Sauerstoffs von *W. Nernst* und *K. Wohl*²⁾ von 600° K an deutlich zu niedrig liegen. Auf diese Möglichkeit hatten bereits *Johnston* und *Walker* hingewiesen. Der Fehler rührt von der Nichtberücksichtigung eines metastabilen Elektronenniveaus in der Sauerstoffmolekel her, welches in den atmosphärischen Banden des Gases erscheint und von mehreren Autoren theoretisch vorausgesagt worden ist³⁾. Die Daten von *Johnston* und *Walker* bzw. von *Lewis* und *v. Elbe* liegen zwischen den experimentell bestimmten höheren Werten von *P. S. Henry*⁴⁾ (im Bereich von 300—600° K, nach der Strömungsmethode mit elektrischer Heizung) und tieferen Werten von *A. Eucken* und *O. Mücke*⁵⁾ (zwischen 380 und 870° K, nach der Methode der adiabatischen Expansion).

Zu unseren Berechnungen benützten wir den Entropiewert bei 298,1° K und 1 Atm. von *Johnston* und *Walker*, nämlich 49,02 gcal/Grad⁶⁾. Bis zu 600° K haben wir die spezifischen Wärmedaten von *Johnston* und *Walker* benützt, von 600—3000° K die von *Lewis* und *v. Elbe* berechneten und durch ihre Explosionsversuche bestätigten Werte.

Die folgende Tabelle orientiert über den Verlauf der spezifischen Wärme zwischen Zimmertemperatur und 1000° K.

Tabelle 4.
Spezifische Wärme des gasförmigen Sauerstoffs.

Temp. °K	298,1	300	400	500	600	700	800	900	930	1000
C_p	7,02	7,02	7,20	7,43	7,68	7,90	8,07	8,22	8,26	8,36

Zwischen 1000 und 2500° K wird die spezifische Wärme des Sauerstoffs auf etwa 2 pro Mille genau dargestellt durch:

$$C_p = 8,356 + 1,0427 \times 10^{-3} (T-1000) - 1,8667 \times 10^{-7} (T-1000)^2 \quad . \quad 7)$$

¹⁾ Am. Soc. **55**, 511 (1933). *K. Wohl* und *M. Magat*, Z. physik. Ch. [B] **19**, 117 (1932), finden nach der Explosionsmethode kleinere Werte. Vgl. hierüber die Diskussion bei *Lewis* und *v. Elbe*.

²⁾ Z. techn. Phys. **10**, 608 (1929).

³⁾ Siehe hierüber *Johnston* und *Walker*, l. c., und daselbst auch die Diskussion über die Wärmekapazitätsdaten des gasförmigen Sauerstoffs von anderen Autoren.

⁴⁾ Proc. Roy. Soc. London [A] **133**, 492 (1931).

⁵⁾ Z. physik. Ch. [B] **18**, 167 (1932).

⁶⁾ *H. Ulich*, Chem. Thermodynamik (1930), S. 203, berechnet nach den Arbeiten von *A. Eucken* über die Dampfdruck- und chemischen Konstanten (Physik. Z. **30**, 818 (1929); **31**, 361 (1930)) die molare Entropie des Sauerstoffs bei 25°C und 1 Atm. in ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem obigen Wert zu 49,0 gcal/Grad. Somit fallen die älteren, aus freien Energiedaten verschiedener Reaktionen auf indirektem Wege bestimmten Werte nunmehr ausser Betracht. (Vgl. z. B. *G. N. Lewis* und *M. Randall*, Thermodynamik (1927), S. 414.)

e) Die Wärmekapazität des Kohlenmonoxyds.

Über die Wärmekapazität des Kohlenoxyds liegen die sehr genauen neuen Messungen von *J. O. Clayton* und *W. F. Giaque*¹⁾ vor, welche mit den Bestimmungen von *Eucken*²⁾ und von *Clusius*³⁾ gut übereinstimmen. Bemerkenswerterweise unterscheidet sich beim Kohlenoxyd die thermisch bestimmte Entropie von dem spektroskopisch bestimmten Wert um 1,12 gcal/Grad⁴⁾ Unseren Berechnungen haben wir den spektroskopisch bestimmten Wert der Entropie, nämlich 47,313 gcal/Grad bei 298,1° K und 1 Atm. zugrunde gelegt, welcher auch mit der Berechnung von *A. R. Cordon* und *A. C. Barnes*⁵⁾ aufs beste übereinstimmt.

Über die spezifische Wärme des Kohlenoxyds von Zimmertemperatur bis zu 1200° K orientiert die folgende Tabelle von *Gordon* und *Barnes*:

Tabelle 5.

Spezifische Wärme des gasförmigen Kohlenoxyds.

Temp. °K	298,1	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
C_p	6,96	6,96	7,00	7,11	7,27	7,44	7,61	7,77	7,91	8,03	8,13

Mit der folgenden Gleichung:

$$C_p = 7,91 + 9,817 \times 10^{-4} (T - 1000) - 3,036 \times 10^{-9} (T - 1000)^2 \dots 8)$$

wird die spezifische Wärme des Kohlenoxyds gemäss den Daten über die freie Energie von *Clayton* und *Giaque* im Temperaturgebiet von 1000—2500° K etwa auf 0,1 genau dargestellt. Die Kurve stimmt auch gut mit den spezifischen Wärmen überein, welche von *Nernst* und *Wohl*⁶⁾ neuerdings berechnet worden sind.

Für die Verbrennungswärme von Kohlenmonoxyd zu Kohlendioxyd benützten wir die Bestimmung von *F. D. Rossini*⁷⁾ zu 67623 ± 30 gcal bei 298,1° K.

Mit Benützung der angeführten Wärmedaten ergibt sich nach Gl. 3) die folgende Abhängigkeit der Bildungswärme U des Aluminiumoxyds von der Temperatur:

¹⁾ Am. Soc. **54**, 2610 (1932).

²⁾ Verh. Dtsch. physik. Ges. **18**, 4 (1916).

³⁾ l. c.

⁴⁾ Siehe die Diskussion hierüber bei *Clayton* und *Giaque* einerseits, bei *Eucken*, Physik. Z. **30**, 825 (1929) andererseits.

⁵⁾ J. Phys. Chem. **36**, 1143 (1932).

⁶⁾ l. c.

⁷⁾ Bur. of Stand. J. Research **6**, 49 (1931).

Tabelle 6.
Die Bildungswärme des Aluminiumoxyds in Volt¹⁾.

Temp. °K	Volt	Temp. °K	Volt	Temp. °K	Volt
293,1	2,8413	930 b)	2,8743	2200	2,8559
298,1	2,8415	1000	2,8729	2300	2,8550
300	2,8415	1200	2,8693	2320 c)	2,8548
500	2,8426	1400	2,8660	2320 d)	2,8114
700	2,8407	1600	2,8630	2400	2,8088
900	2,8383	1800	2,8603	2500	2,8056
930 a)	2,8382	2000	2,8581	2600	2,8024

a) aus Al_{fest} ; b) aus $\text{Al}_{\text{fl.}}$; c) zu $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{fest}}$; d) zu $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{fl.}}$.

Wie man sieht, ist die Bildungswärme, trotzdem sie mit erheblicher Änderung der Molekelzahl verläuft, nur sehr wenig von der Temperatur abhängig.

Die freie Bildungsenergie A von Aluminiumoxyd wurde nun mit Benützung der Gleichungen 1) bis 3) und den weiter oben angeführten Wärmedaten berechnet. Zur graphischen Berechnung der Entropie wurde nach Gl. 2) c_p gegen $\ln T$ aufgetragen und zunächst die Entropien für Zimmertemperatur besonders sorgfältig bestimmt. Die weitere Auswertung der Entropie erfolgte dann in Temperaturintervallen von je 100°. Auf diese Weise wurden die folgenden Werte für die freie Bildungsenergie des Aluminiumoxyds erhalten:

Tabelle 7.
Die freie Bildungsenergie A des Aluminiumoxyds in Volt.

Temp. °K	Volt	Temp. °K	Volt	Temp. °K	Volt	Temp. °K	Volt
293,1	2,6842	800	2,4114	1400	2,0752	2100	1,6820
298,1	2,6815	900	2,3577	1500	2,0191	2200	1,6255
300	2,6804	930	2,3415	1600	1,9626	2300	1,5707
400	2,6273	1000	2,3025	1700	1,9082	2320	1,5596
500	2,5728	1100	2,2442	1800	1,8495	2400	1,5169
600	2,5194	1200	2,1881	1900	1,7940	2500	1,4628
700	2,4646	1300	2,1311	2000	1,7374	2600	1,4091

Diese Werte lassen sich durch die folgenden linearen Gleichungen darstellen. Im Bereich von:

$$200 - 930^\circ \text{ K: } A = 2,573 - 5,37 \times 10^{-4} (T - 500) \text{ Volt} \dots\dots\dots 9a)$$

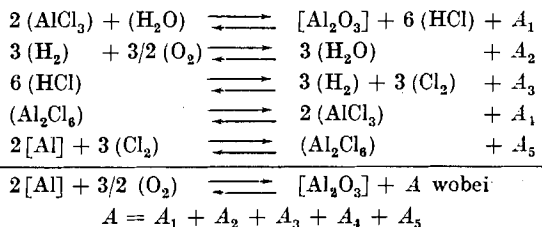
$$930 - 2320^\circ \text{ K: } A = 2,302 - 5,65 \times 10^{-4} (T - 1000) \text{ Volt} \dots\dots\dots 9b)$$

$$2320 - 2600^\circ \text{ K: } A = 1,517 - 5,41 \times 10^{-4} (T - 2400) \text{ Volt} \dots\dots\dots 9c)$$

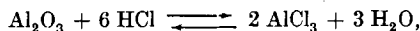
¹⁾ Zur Umrechnung von Volt in gcal diente uns durchweg der *Thomsen'sche* Faktor von 23064. Als Wert für die Gaskonstante benützten wir $R = 1,9869/\text{gcal}/\text{Grad}$. Wo nichts anderes bemerkt wird, ist der Druck in *Atm.* gemessen.

Bis zu 1450° K sind diese Energiewerte in Fig. 1 durch die ausgezogene Linie dargestellt.

Zur Prüfung der in Tabelle 7 gegebenen Werte der Bildungsenergie des Aluminiumoxyds zwischen 380 und 460° K kann die Summe der folgenden ergochemischen Teilreaktionen dienen:



Um A_1 zu bestimmen, haben wir die Gleichgewichtsbestimmungen von *W. Fischer* und *R. Gewehr*¹⁾ an der Reaktion:



welche zwischen 1275 und 1500° K ausgeführt worden sind, linear bis in die Gegend von 400° K extrapoliert. A_2 konnte *Lewis* und *Randall*²⁾ entnommen werden, A_3 wurde aus den sehr genauen thermischen Daten von *W. F. Giaque* und *R. Overstreet*³⁾ berechnet, welche mit den Gleichgewichtsmessungen von *Lewis* und *Randall*⁴⁾ gut übereinstimmen. A_4 wurde aus den Dissoziationsversuchen von *W. Fischer* und *O. Rahlfs*⁵⁾ nach der Gleichung von *Treadwell* und *Terebesi*⁶⁾ berechnet.

A_5 endlich wurde von uns durch die Messung der Aluminium-Chlorkette bestimmt. Hierzu wurde eine Platinsonde in Chloratmosphäre gegen eine Aluminiumelektrode geschaltet, welche in eine Aluminiumchlorid-Alkalichloridschmelze tauchte, deren Aluminiumchlorid-Tension genau gemessen wurde. Die Messung der E.M.K. erfolgte durch Kompensation, mit einem Spiegelgalvanometer als Nullinstrument. Sowohl mit steigender, wie auch mit fallender Temperatur, wurden gut reproduzierbare Werte erhalten. In Tabelle 8 sind die erwähnten Energiewerte in Volt zusammengestellt.

Tabelle 8.

Temp. °K	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A
380	0,512 bis 0,553	1,161	-0,992	-0,120	2,051	2,612 bis 2,653
400	0,514 „ 0,556	1,153	-0,994	-0,115	2,039	2,600 „ 2,642
460	0,517 „ 0,559	1,141	-1,000	-0,100	2,004	2,562 „ 2,603

¹⁾ Z. anorg. Ch. **209**, 24 (1932).

²⁾ Thermodynamik (1927), S. 456.

³⁾ Am. Soc. **54**, 1731 (1932).

⁴⁾ l. c. S. 471.

⁵⁾ Z. anorg. Ch. **205**, 1 (1932).

⁶⁾ Helv. **15**, 1058 (1932).

Die mit „trockenem“ Chlorwasserstoff ausgeführten Gleichgewichtsbestimmungen von *Fischer* und *Gewehr* lieferten die obere Grenze für unsere Energiewerte (Maximalwerte in Tab. 8, obere Kante des Rhomboeders in Fig. 1) und die Berücksichtigung der sämtlichen Versuche mit der von den Autoren gegebenen linearen Gleichung:

$$\log K_p = \log \frac{p_{\text{AlCl}_3}^2 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^3}{p_{\text{HCl}}^6} = - \frac{68000}{4,57 \cdot T} - 4,51 \quad (p \text{ in mm Hg})$$

ergab uns die untere Grenze (untere Kante des Rhomboeders in Fig. 1).

Da wir in einer späteren Mitteilung ausführlicher über die E.M.K. des Aluminiumchlorids zu berichten gedenken, sei hier auf eine genauere Diskussion des Zahlenmaterials verzichtet und nur festgestellt, dass die erhaltenen Werte für die freie Energie des Aluminiumoxyds befriedigend auf unsere, aus den thermischen Daten berechnete Kurve passen, wie aus Fig. 1 zu ersehen ist, in welcher das gezeichnete Rhomboeder die *A*-Werte von Tabelle 8 umgrenzt.

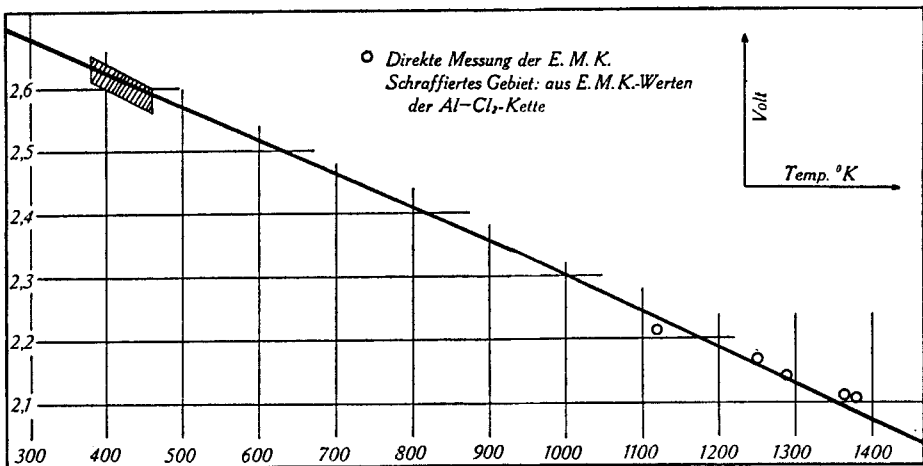
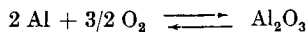


Fig. 1.

Die freie Bildungsenergie des Aluminiumoxyds.

Im Temperaturgebiet von 1118—1378° K konnten die berechneten Bildungsenergien der Tonerde von Tabelle 7 durch *Messung der Kette*:



geprüft werden. Hierzu wurde die folgende Versuchsanordnung gewählt:

Ein Magnesiatiegel wurde etwa 2 cm hoch mit reinem Aluminium beschickt. Als Stromableitung tauchte ein Graphitstab, der durch ein Porzellanrohr geführt war, in das geschmolzene Metall.

Die Anode bestand aus einer Platinkapillare von 3 mm lichter Weite, deren unteres Ende zur Vergrößerung der Oberfläche mit einem Platindraht umwickelt war. Diese Platinsonde wurde dichtpassend bis zum Boden in ein einseitig zugeschmolzenes Porzellanrohr gesteckt. In der arbeitenden Zelle tauchte dieses Porzellanrohr, welches als Diaphragma diente, etwa 1 cm tief in das Kathodenmetall ein, während durch die Platinkapillare ein langsamer Luftstrom geleitet wurde. Um in bezug auf den Elektrolyten möglichst definierte Verhältnisse zu haben, wurde das Porzellanrohr an der Eintauchstelle in das Aluminium und ebenso am Boden der Innenseite, mit einer dünnen Schicht von geschmolzenem Kryolith überzogen, welche mit Tonerde gesättigt war.

In einem sehr gut isolierten, gasgeheizten Tiegelofen, den wir uns für diese Versuche konstruiert haben, wurde die Kette auf die gewünschten Temperaturen erhitzt. Vom Schmelzpunkt des Aluminiums an war die Leitfähigkeit des Porzellandiaphragmas gross genug, um die Potentialmessung nach der üblichen *Poggendorff*-schen Kompensationsmethode mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer als Nullinstrument zu ermöglichen.

Bei der anfänglich vorhandenen guten Leitfähigkeit des Diaphragmas stellten sich die Potentiale rasch auf konstante Werte ein und erwiesen sich weitgehend unabhängig vom Tempo des Sauerstoffstromes, mit welchem die Anode bespült wurde.

Zumal bei höheren Temperaturen wurde die Glasur des Porzellandiaphragmas von dem geschmolzenen Aluminium unter Bildung von Silicium reduziert. An der Berührungsfläche mit dem Diaphragma entstand dann ein sehr hoher Übergangswiderstand, so dass an der Kette nach einiger Zeit zu niedrige Werte gemessen wurden. Dieser Übelstand konnte dadurch behoben werden, dass die Sauerstoffelektrode in einen besonderen kleinen Magnesiatiegel getaucht wurde, welcher mit einer grösseren Menge tonerdegesättigter Kryolithschmelze beschickt war. In denselben Tiegel wurde auch das Thermoelement getaucht, mit dem die Temperatur der Zelle gemessen wurde, wie aus Fig. 2a zu ersehen ist. Der kleine Magnesiatiegel, welcher dichtpassend über die Anode und das Thermoelement gestülpt war, wurde erst nach erfolgter Schmelzung des Kathodenmetalls in dasselbe eingetaucht.

Es wurde dann auch versucht, ein geeignetes Diaphragma aus einem Stück totgebrannten Kalks herauszuschneiden, wie aus Fig. 2b zu ersehen ist. Auch hier wurde als Elektrolyt eine tonerdegesättigte Schmelze von Kryolith verwendet. Mit dem dichteren Magnesiumoxyddiaphragma wurden indessen die besseren Resultate erhalten. Berücksichtigt wurden nur solche Versuche, bei denen sich die Potentiale sowohl bei sinkender, wie auch bei steigender

Temperatur rasch auf konstante Werte einstellten. Auf diese Weise wurden die folgenden Potentiale gemessen.

Tabelle 9.
Potentiale der Aluminium-Sauerstoff-Kette.

Temp. ° K	1118	1253	1288	1363	1378
E.M.K. in Volt . .	2,215	2,169	2,143	2,113	2,108

In Fig. 1 sind diese Werte als Kreise eingezeichnet.

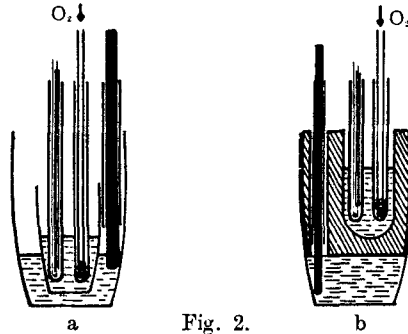
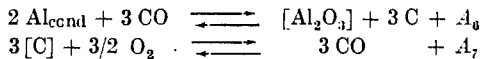


Fig. 2.
Zellen zur Messung der E. M. K. der Aluminium-Sauerstoff-Kette.

Durch Addition der folgenden beiden ergochemischen Gleichungen:



erhalten wir die freie Bildungsenergie A der Tonerde, wobei $A = A_6 + A_7$.

So lassen sich unsere thermisch berechneten Werte von A an Hand der Kohlenoxyd-Drucke prüfen, die bei der Reduktion von Tonerde mit Kohle zum Metall auftreten. Mit Rücksicht auf weitere Schlussfolgerungen ziehen wir es jedoch vor, den Vergleich an Hand der freien Energie A_6 durchzuführen. Zu dem Zweck lassen wir zunächst in Tabelle 10 die freie Energie A_7 der Kohlenoxydbildung aus den Elementen folgen, die mit Benützung der oben gegebenen Daten der spez. Wärmen berechnet worden sind.

Tabelle 10.
Die freie Bildungsenergie A_7 des Kohlenmonoxyds in Volt.

Temp. ° K	Volt	Temp. ° K	Volt	Temp. ° K	Volt	Temp. ° K	Volt
298,1	0,7154	900	0,9971	1500	1,2687	2100	1,5311
400	0,7631	1000	1,0431	1600	1,3130	2200	1,5741
500	0,8102	1100	1,0887	1700	1,3571	2300	1,6168
600	0,8573	1200	1,1341	1800	1,4008	2400	1,6593
700	0,9042	1300	1,1792	1900	1,4445	2500	1,7016
800	0,9508	1400	1,2241	2000	1,4879	2600	1,7436

Diese Werte lassen sich durch die folgenden linearen Gleichungen darstellen. Im Bereich von:

$$\begin{aligned} 250-930^\circ \text{ K: } A_g &= 0,810 + 4,66 \times 10^{-4} (T-500) \text{ Volt.} \quad \dots 10a) \\ 930-1500^\circ \text{ K: } A_g &= 1,043 + 4,51 \times 10^{-4} (T-1000) \text{ Volt} \quad \dots 10b) \\ 1500-2600^\circ \text{ K: } A_g &= 1,488 + 4,33 \times 10^{-4} (T-2000) \text{ Volt} \quad \dots 10c) \end{aligned}$$

Verglichen mit *G. N. Lewis* und *M. Randall*¹⁾ liegen unsere Werte mit einer maximalen Abweichung von 0,01 Volt unterhalb von 2000° K höher und oberhalb davon tiefer. Die Werte von *E. D. Eastman*²⁾ liegen um 0,03—0,09, die von *J. Chipman*³⁾ um 0,01—0,06 Volt tiefer. Dagegen sind unsere Werte identisch mit denen von *J. O. Clayton* und *F. W. Giaque*⁴⁾ bis 2000° K; erst von dieser Temperatur an macht sich die Berücksichtigung des metastabilen Elektronenniveaus des Sauerstoffs (s. bei Sauerstoff) bemerkbar, in dem Sinne, dass die Werte dieser Autoren etwas höher werden, z. B. bei 2500° K um 0,009 Volt. Die freie Energie der Kohlenoxyd-Bildung beträgt nach unseren Daten bei 298,1° K 33,00 kcal⁵⁾.

Durch Kombination der Energiewerte in Tabelle 7 und 10 erhält man die in Tabelle 11 gegebenen Werte der freien Energie der Reduktion der Tonerde zu Metall:

Tabelle 11.

Die freie Bildungsenergie A_g der Reaktion $[Al_2O_3] + 3 [C] \rightleftharpoons 2 Al_{cond} + 3 (CO)$.

Temp. °K	Volt	Temp. °K	Volt	Temp. °K	Volt	Temp. °K	Volt
298,1	-1,9661	900	-1,3606	1500	-0,7504	2100	-0,1509
400	-1,8642	1000	-1,2594	1600	-0,6496	2200	-0,0514
500	-1,7626	1100	-1,1555	1700	-0,5511	2300	+0,0461
600	-1,6621	1200	-1,0540	1800	-0,4487	2400	+0,1424
700	-1,5604	1300	-0,9519	1900	-0,3495	2500	+0,2388
800	-1,4606	1400	-0,8511	2000	-0,2495	2600	+0,3345

Diese Werte lassen sich durch die folgenden linearen Gleichungen darstellen. Im Bereich von:

$$\begin{aligned} 250-930^\circ \text{ K: } A_g &= -1,763 + 1,003 \times 10^{-3} (T-500) \text{ Volt} \quad \dots 11a) \\ 930-1500^\circ \text{ K: } A_g &= -1,259 + 1,016 \times 10^{-3} (T-1000) \text{ Volt} \quad \dots 11b) \\ 1500-2320^\circ \text{ K: } A_g &= -0,250 + 9,93 \times 10^{-4} (T-2000) \text{ Volt} \quad \dots 11c) \\ 2320-2600^\circ \text{ K: } A_g &= +0,142 + 9,64 \times 10^{-4} (T-2400) \text{ Volt} \quad \dots 11d) \end{aligned}$$

¹⁾ Thermodynamik (1927), S. 534.

²⁾ U. S. Bur. Mines, Inf. Circ. 6125 (1929).

³⁾ Ind. Eng. Chem. 24, 1016 (1932).

⁴⁾ Am. Soc. 54, 2610 (1932).

⁵⁾ Vgl. noch *E. D. Eastman* und *R. M. Evans*, Am. Soc. 46, 888 (1924); ferner *H. Scheibel*, M. 58, 198 (1931).

Mit der Gleichgewichtskonstanten des Reduktionsvorganges ist die freie Energie A_6 durch:

$$A_6 = -4,575 T \cdot \log \frac{1}{p_{\text{CO}}^3}$$

verknüpft, oder in Volt:

$$E = \frac{4,575 T \log p_{\text{CO}}^3}{6 \cdot 23064} = 9,9182 \times 10^{-5} \times T \log p_{\text{CO}}$$

Aus Gl. 11c) erhält man damit die zwischen 1500 und 2320° K gültige Tensionskurve:

$$\log p_{\text{CO}} = -\frac{22550}{T} + 10,01 \quad \dots \dots \dots 11c')$$

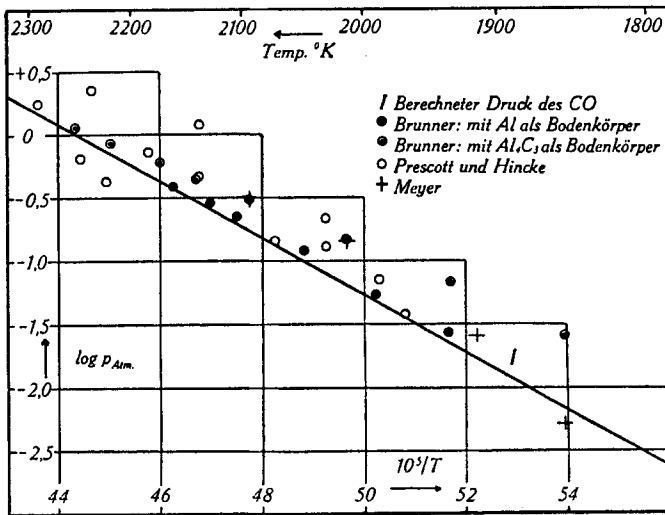


Fig. 3.

Gleichgewichtsdrucke der Reduktion von Aluminiumoxyd mit Graphit.

welche die Gleichgewichtsdrucke des Kohlenoxyds in Atm. bei der Reduktion von Tonerde mit Kohle zum flüssigen Metall darstellt. In Fig. 3 ist diese Gleichung zusammen mit den Tensionsmessungen von C. H. Prescott und W. B. Hincke¹⁾, von O. Meyer²⁾ und den sehr sorgfältigen Messungen von R. Brunner³⁾ dargestellt. Es sind im wesentlichen zwei Gruppen von Punkten zu unterscheiden: einerseits die weit oberhalb der berechneten Kurve liegenden Punkte, bei denen wohl das Carbid im wesentlichen der druckbestimmende Bodenkörper gewesen ist. Daneben sind die mit Doppelkreisen ge-

¹⁾ Am. Soc. **49**, 2753 (1927).

²⁾ Archiv f. d. Eisenhüttenwesen **4**, 193 (1930/31).

³⁾ Z. El. Ch. **38**, 55 (1932).

zeichneten Punkte von *R. Brunner* zu unterscheiden, welche mit einem grossen Überschuss an metallischem Aluminium im Reaktionsgemisch gemessen worden sind und die *unmittelbar oberhalb unserer berechneten Kurve liegen*. Diese Anpassung ist bemerkenswert, wenn man bedenkt, dass in dem betreffenden Temperaturgebiet die Tension des Carbids und wohl auch diejenige des Metalls schon einen merklichen Bruchteil des Gesamtdruckes ausmachen dürften:

Die Tensionsmessungen an Aluminiumcarbid von *O. Ruff* und *E. Jellinek*¹⁾ können durch

$$\log p = - \frac{15400}{T} + 8,83 \text{ mm Hg} \dots\dots\dots 12)$$

dargestellt werden.

Aus dem Gewichtsverlust von Aluminium beim Erhitzen im Hochvakuum (Methode von *Egerton*) hat *L. Farkas*²⁾ bei 1476° K die Tension des Aluminiums zu 0,01 mm Hg bestimmt. Mit Benützung der theoretischen Dampfdruckkurve für einatomige Gase berechnet *Farkas* mit Hilfe seines Druckwertes eine Tensionskurve, indem er die chemische Konstante j_p des Aluminiumdampfes gemäss der Multiplizität des Aluminiumspektrums im Grundzustand ($^2P_{1/2}; ^1S_0$) zu

$$j_p = -1,587 + 1,5 \log M + \log (2j + 1) = 1,34$$

ansetzt³⁾. Für den Siedepunkt des Aluminiums ergibt sich so der hohe Wert von 2716° K. Merklich tiefer wird der Siedepunkt von *v. Wartenberg* geschätzt (ca. 2500° K). Indem wir den dazwischen liegenden Wert von 2600° K als Siedepunkt annehmen und aus dem Wärmehalt des flüssigen Aluminiums seine freie Energie nach Gl. 1—3) bestimmen, wofür zwischen 1800 und 2600° K

$$F_{\text{cond}} = 24700 + 22,88 (T - 1800)$$

gesetzt werden kann, so erhält man für den mutmasslichen Dampfdruck des Aluminiums den Ausdruck:

$$\log p_{\text{Atm}} = - \frac{74235}{4,575 T} + 2,5 \log T - \frac{24700 + 22,88 (T - 1800)}{4,575 \times T} + 1,34 \dots\dots 13)$$

In Tabelle 12 sind einige aus den Gleichungen 11c'), 12) und 13) berechnete Tensionswerte zusammengestellt.

Die Ähnlichkeit der Tensionen vom Carbid und Metall erklärt wohl die Tatsache, dass bei der Reduktion der Tonerde das Carbid meist mit unsichtbar feinen Aluminiumtröpfchen durchsetzt erhalten wird.

¹⁾ Z. anorg. Ch. **97**, 312 (1916).

²⁾ Z. Physik **70**, 737 (1931). Herrn Dr. *L. Farkas* danken wir bestens für seine briefliche Mitteilung über die Ausführung seiner Messung der Aluminiumdampftension.

³⁾ Siehe darüber *A. Eucken*, Chemische Physik, S. 247 (1930).

Tabelle 12.

Temperatur	p_{Al} nach Gl. 13)	$p_{\text{Al}_4\text{C}_3}$ n. Gl. 12)	p_{CO} n. Gl. 11c')
1476 °K	0,038 mm	0,025 mm	0,004 mm
1800	2,1	1,9	2,3
2000	14,4	13,5	41,2
2100	33,9	31,6	135
2200	72,5	67,8	436
2300	141	135	1260

Zum Vergleich mit obiger Tabelle sei auch die von *R. Brunner*¹⁾ gegebene Tensionskurve hinzugefügt, welche seine Beobachtungen bei der Reduktion der Tonerde mit Aluminium als Bodenkörper darstellt:

$$\log p = -\frac{21700}{T} + 12,56 \text{ mm Hg} \quad \dots \dots \dots 14)$$

Aus Tabelle 12 ist zu ersehen, dass im Temperaturbereich von 1800—2300° K die Tension des Aluminiums und seines Carbid's etwa $\frac{1}{3}$ vom Druck des Kohlenoxyds erreichen.

Zieht man von *Brunner's* Drucken nach Gl. 14) die nach Gl. 11c') berechneten Kohlenoxyd-Tensionen ab, so resultieren entschieden kleinere Beträge, als der Summe der Tensionen von Aluminium und Aluminiumcarbid nach Tab. 12) entsprechen. Daraus darf geschlossen werden, dass Aluminium bei hohen Temperaturen beträchtliche Mengen seines Carbid's zu lösen vermag¹⁾, wenn auch diese Löslichkeit im erstarrten Aluminium kaum mehr analytisch nachzuweisen ist. Auch die Löslichkeit des Carbid's „im Vakuum“, d. h. sein Dampfdruck, ist bereits beim Erstarrungspunkt des Aluminiums verschwindend klein ($10^{-7,7}$ mm Hg nach Gl. 12).

Es leuchtet nun ein, dass bei denjenigen Druckmessungen von *R. Brunner*, bei welchen er dem Kohle-Tonerdegemisch noch relativ viel Aluminium als Bodenkörper zugesetzt hat, so dass jener als reichliches Lösungsmittel vorhanden war, die Differenz der beobachteten Totaldrucke gegenüber den berechneten Kohlenoxyd-Drucken, angenähert den jeweiligen Dampfdrücken des Aluminiums entspricht. Durch Interpolation erhält man auf diese Weise aus den *Brunner's*chen Druckmessungen bei 2000° K eine Aluminium-tension von 6 mm statt 13 mm nach Gl. 13), bei 2100° K 21,5 mm statt 34 mm; bei 2200° K 42 statt 73 mm.

Unter diesen Umständen beansprucht die Messung des *Kohlenoxyd-Partialdruckes* bei der Reduktion der Tonerde mit Kohle be-

¹⁾ Vgl. *Askenasy und Lebedew*, Z. El. Ch. **16**, 559 (1910); ferner *O. Ruff und E. Jellinek*, l. c.

sonderes Interesse. Über diesbezügliche Versuche mit *A. Gyger* soll demnächst berichtet werden.

Zusammenfassung.

1. Die freie Bildungsenergie des Aluminiumoxyds wurde von Zimmertemperatur bis 2600° K mit Hilfe des 3. Wärmesatzes nach einer vollständigen Sichtung der thermischen Daten berechnet. Bei $298,1^{\circ}$ K wurde die freie Energie zu 371,1 kcal gefunden.

2. Der Vergleich der berechneten Werte mit Beobachtungen konnte durchgeführt werden:

a) im Temperaturbereich von 380 — 460° K an Hand unserer Werte für die E.M.K. der Chlor-Aluminium-Kette und des von *Fischer* und *Gewehr* bestimmten Gleichgewichtes bei der Überführung von Aluminiumoxyd in das Chlorid mit Chlorwasserstoff;

b) im Temperaturbereich von 1120 — 1380° K an Hand von unseren E.M.K.-Werten der Sauerstoff-Aluminium-Kette;

c) im Temperaturbereich von 1930 — 2160° K ergab sich ein befriedigender Anschluss der berechneten Kohlenoxyd-Drucke an die von *R. Brunner* gemessenen Tensionen bei der Reduktion der Tonerde zum Metall mit der Annahme, dass Aluminium bei hohen Temperaturen beträchtliche Mengen seines Carbids zu lösen vermag.

Die Ausführung dieser Arbeit wurde durch ein Stipendium aus dem *Aluminium-Fonds Neuhausen* ermöglicht. Der Fonds-Kommission sei auch an dieser Stelle für die Gewährung des Stipendiums unser Dank ausgesprochen.

Bei der Durchführung der Potentialmessungen haben die Herren cand. ing. chem. *F. Vass*, *N. Weil* und *E. Graf* mitgewirkt.

Laboratorium f. anorgan. Chemie der Eidg. Techn.
Hochschule; Zürich.

Décomposition du chlorothionecarbonate d'éthyle dans l'obscurité et sous l'action de la lumière

par *A. Berthoud* et *Daniel Porret*.

(30. VI. 33.)

Le chlorothionecarbonate d'éthyle se décompose lentement à la température ordinaire en oxysulfure de carbone et chlorure d'éthyle. D'après *Delépine*¹⁾, la lumière accélère cette décomposition. Un échantillon de la substance contenu dans un tube scellé placé dans un endroit peu éclairé pendant quatre mois s'est transformé en un mélange incolore des deux gaz liquéfiés sous pression. Un autre échantillon, conservé dans l'obscurité, ne s'est que peu altéré en

¹⁾ Bl. [4] 9, 901 (1911).

sonderes Interesse. Über diesbezügliche Versuche mit *A. Gyger* soll demnächst berichtet werden.

Zusammenfassung.

1. Die freie Bildungsenergie des Aluminiumoxyds wurde von Zimmertemperatur bis 2600° K mit Hilfe des 3. Wärmesatzes nach einer vollständigen Sichtung der thermischen Daten berechnet. Bei $298,1^{\circ}$ K wurde die freie Energie zu 371,1 kcal gefunden.

2. Der Vergleich der berechneten Werte mit Beobachtungen konnte durchgeführt werden:

a) im Temperaturbereich von 380 — 460° K an Hand unserer Werte für die E.M.K. der Chlor-Aluminium-Kette und des von *Fischer* und *Gewehr* bestimmten Gleichgewichtes bei der Überführung von Aluminiumoxyd in das Chlorid mit Chlorwasserstoff;

b) im Temperaturbereich von 1120 — 1380° K an Hand von unseren E.M.K.-Werten der Sauerstoff-Aluminium-Kette;

c) im Temperaturbereich von 1930 — 2160° K ergab sich ein befriedigender Anschluss der berechneten Kohlenoxyd-Drucke an die von *R. Brunner* gemessenen Tensionen bei der Reduktion der Tonerde zum Metall mit der Annahme, dass Aluminium bei hohen Temperaturen beträchtliche Mengen seines Carbids zu lösen vermag.

Die Ausführung dieser Arbeit wurde durch ein Stipendium aus dem *Aluminium-Fonds Neuhausen* ermöglicht. Der Fonds-Kommission sei auch an dieser Stelle für die Gewährung des Stipendiums unser Dank ausgesprochen.

Bei der Durchführung der Potentialmessungen haben die Herren cand. ing. chem. *F. Vass*, *N. Weil* und *E. Graf* mitgewirkt.

Laboratorium f. anorgan. Chemie der Eidg. Techn.
Hochschule; Zürich.

Décomposition du chlorothionecarbonate d'éthyle dans l'obscurité et sous l'action de la lumière

par *A. Berthoud* et *Daniel Porret*.

(30. VI. 33.)

Le chlorothionecarbonate d'éthyle se décompose lentement à la température ordinaire en oxysulfure de carbone et chlorure d'éthyle. D'après *Delépine*¹⁾, la lumière accélère cette décomposition. Un échantillon de la substance contenu dans un tube scellé placé dans un endroit peu éclairé pendant quatre mois s'est transformé en un mélange incolore des deux gaz liquéfiés sous pression. Un autre échantillon, conservé dans l'obscurité, ne s'est que peu altéré en

¹⁾ Bl. [4] 9, 901 (1911).

sept mois, mais il a suffi de le placer au soleil pour qu'il se décompose rapidement.

Notre intention était d'étudier spécialement cette photolyse, mais avant de nous occuper de l'action de la lumière, nous donnerons nos résultats concernant la réaction thermique.

Nos mesures concernant cette réaction ont été faites avec du chlorothionecarbonate préparé, selon *Rivier et Schalch*¹⁾, par action du thiophosgène en solution benzénique sur l'éthylate de sodium et fractionnement du produit de la réaction. Le chlorothionecarbonate ainsi obtenu est jaune pâle et, après fractionnement, il distillait entièrement entre 127° et 129°, ce qui concorde avec les données de *Delépine* et de *Rivier et Schalch*. Un poids connu de substance (0,3 à 0,5 gr.), était introduit dans un petit tube (capacité 0,6 à 1,0 cm³), relié par un capillaire à un tube gradué permettant de mesurer le volume du gaz dégagé.

Dans les conditions où nous avons opéré, la vitesse de la décomposition ne devient facilement mesurable que vers 70°. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant.

Pression 725 mm. Température extérieure 17°.

Temps (min.)	Poids de substance non transformée	$\frac{\Delta v}{p. t.}$	Temps (min.)	Poids de substance non transformée	$\frac{\Delta v}{p. t.}$
98°					
0	0,263	1,11	50	0,229	1,13
10	0,256		60	0,223	1,09
20	0,249	1,09	70	0,217	1,08
30	0,242	1,08	80	0,211	1,08
40	0,236	1,14	90	0,197	1,10
90°			77°		
0	0,309	0,56	0	0,334	0,114
15	0,302		50	0,329	
30	0,296	0,57	100	0,324	0,122
45	0,290	0,57	150	0,320	0,120
60	0,283	0,56	210	0,314	0,120
75	0,277	0,56	270	0,308	0,120
90	0,271	0,57	370	0,299	0,122

¹⁾ Helv. 6, 612 (1923)

Les nombres qui figurent dans la deuxième colonne ont été obtenus en retranchant le poids du gaz dégagé du poids de la prise d'essai. Les pesées faites à la fin de l'opération ont montré que les poids ainsi calculés correspondent bien aux poids de matière restant dans le tube. Dans la dernière colonne, sont donnés les volumes de gaz dégagé par minute et par gramme de substance. On voit que la vitesse de la décomposition, à une température donnée, est à peu près constante. Elle s'accélère quand on chauffe. Le coefficient thermique entre 77° et 90° est égal à 3,2 et entre 90° et 98° à 2,2.

En vue de déterminer l'ordre de la réaction, nous avons cherché à mesurer sa vitesse dans une solution dans le bromobenzène, mais les résultats ont été trop irréguliers pour qu'on puisse en tirer des conclusions.

Ainsi que *Rivier* et *Richard*¹⁾ l'ont constaté, la décomposition est fortement accélérée par la diméthylaniline. L'eau est presque sans influence.

Nos essais relatifs à l'influence de la lumière ont été faits tout d'abord avec une lampe *Philips* de 750 w, puis avec une lampe à mercure placée à 10 cm. du tube contenant la substance. Les premières expériences, effectuées avec du chlorothionecarbonate préparé par la méthode de *Rivier* et *Schalch*, ont donné des résultats négatifs. Nous avons pensé que la substance obtenue par *Delépine*, par action du thiophosgène, en solution dans l'éther, sur l'alcool absolu, contenait peut-être une matière étrangère agissant comme photocatalyseur. Cette supposition ne s'est pas confirmée. Un produit préparé selon les indications de *Delépine* a donné aussi des résultats complètement négatifs. A la température ordinaire, la décomposition ne se fait pas et à température plus élevée, elle a la même vitesse que dans l'obscurité.

Nous avons alors réparti du chlorothionecarbonate, préparé par les deux méthodes, dans de petits tubes qui ont été scellés, puis placés sur une fenêtre exposée au soleil. Après un mois pendant lequel il y eut une dizaine de jours clairs, on n'observait, en ouvrant les tubes, aucune surpression, ce qui ne signifie pas d'ailleurs qu'il ne s'est pas produit de décomposition, car les deux gaz qui peuvent prendre naissance sont solubles dans le chlorothionecarbonate. Les tubes ont été placés ensuite dans l'obscurité. Après un mois, une partie de la substance était décomposée. On observait, en général, un dégagement gazeux quand on ouvrait les tubes. Plusieurs d'entre eux ont été ouverts après refroidissement dans un mélange réfrigérant, puis rapidement fixés à l'appareil permettant de mesurer le dé-

¹⁾ Helv. 8, 490 (1925).

gagement gazeux. Nous donnerons seulement les résultats obtenus dans deux de ces expériences.

De l'un des tubes, contenant 0,310 gr. de substance préparée par la méthode de *Delépine*, il s'est dégagé 12 cm³ de gaz pendant qu'il se réchauffait jusqu'à la température ordinaire. Le dégagement s'est ensuite continué lentement (11 cm³ en 6 heures). Puis le tube a été chauffé à 50°. Il s'est alors dégagé, d'abord rapidement, puis plus lentement, 17 cm³ de gaz en 20 minutes. Ce gaz était sans doute en grande partie dissous dans le liquide au début de l'expérience. Le dégagement gazeux est ensuite devenu à peu près constant (2,8 cm³ par minute et par gramme de substance). La décomposition est donc beaucoup plus rapide qu'avec la substance fraîchement préparée; elle n'est pas accélérée par la lumière.

Des résultats analogues ont été obtenus avec d'autres tubes contenant la substance préparée par la méthode de *Delépine*.

Un tube contenant du chlorothionecarbonate préparé par la méthode de *Rivier* et *Schalch* n'a donné, à la température ordinaire, qu'une petite quantité de gaz. Chauffé à 50°, il s'en est dégagé 18 cm³, puis le dégagement s'est arrêté. Il s'agissait évidemment de gaz dissous. A 90°, la vitesse de la décomposition était à peu près la même qu'avec la substance fraîchement préparée et, ici de nouveau, la lumière était sans influence.

Ainsi, d'après nos expériences, la décomposition du chlorothionecarbonate d'éthyle fraîchement préparé n'a lieu que très lentement à la température ordinaire, mais elle devient plus rapide quand on chauffe. Dans la substance préparée par la méthode de *Delépine*, il semble se former peu à peu un catalyseur qui accélère la décomposition. La lumière est sans action sur la substance fraîchement préparée ou partiellement décomposée.

Neuchâtel, Institut de chimie de l'Université

Gewinnung intakter Gesamt-Phosphatid-Cerebroside

von Heinrich H. Escher.

(1. VII. 33.)

Das vor mehreren Jahren in dieser Zeitschrift¹⁾ kurz erwähnte Verfahren zur Gewinnung intakter, weisser und neutraler Gesamt-Phosphatide soll hier ausführlich beschrieben werden.

Die ungesättigten Phosphatide sind infolge ihres Gehaltes an Öl-, Linol- und Linolensäure gegen Luftsauerstoff recht empfindlich. Bei ihrer Isolierung tritt leicht Autoxydation und weitere Zersetzung ein, und wenn dieser Prozess einmal begonnen hat, schreitet er rasch vorwärts. Es war z. B. üblich, gehacktes Gehirn, Eidotter usw. — auch nach kurzer Entwässerung durch Aceton — auf Glasplatten zu verstreichen und in einem warmen Luftstrome oder im Vakuum zu trocknen²⁾. Die so gewonnenen Präparate sind aber alle mehr oder weniger stark gelb gefärbt und werden beim Aufbewahren bald braun und ranzig. Beim Trocknen von Gehirn und Rückenmark bei Temperaturen um 40° herum tritt zudem leicht Gärung und Fäulnis ein. Ein Dörren des Ausgangsmateriales hat auch deswegen wenig Zweck, weil das Gemisch der Phosphatide und Cerebroside in Fettlösungsmitteln bei Gegenwart von Wasser weit besser löslich ist als in trockenem Zustande³⁾, und weil das Trocknen des Eiweisses seine Extrahierbarkeit zu erschweren scheint. Braunfärbung der Präparate wird schliesslich auch durch eine zu hohe Extraktionstemperatur bewirkt, wie sie bei vielen wissenschaftlichen und Patent-Verfahren angewendet wird. Durch Cadmium-, Blei-, Calcium- und andere Salze kann man freilich aus dunklen Lösungen hellere Präparate ausfällen. Aber die so denaturierten Phosphatide werden rasch dunkel und es ist bis jetzt noch nicht gelungen, aus solchen Verbindungen unzersetzte Phosphatide wieder zurückzugewinnen⁴⁾.

Zur Entwässerung von gehacktem Gehirn ohne Lufttrocknung schlugen schon *Thierfelder* und *Kitagawa* (1906)⁵⁾ Aceton vor.

¹⁾ Über die Isolierung natürlicher krystallisierter Lecithine. *Helv.* **8**, 686 (1925).

²⁾ *Hand. biochem. Arbeitsmeth.* v. *Abderhalden* **2**, 776 (1910); *H. Thierfelder* und *E. Klenk*, *Die Chemie der Cerebroside und Phosphatide*, Verl. *Springer* 1930, S. 4, 7, 73 und 82.

³⁾ Schon *Parnas*, *Bioch. Z.* **22**, 413 (1909), zeigte, dass Kephalin erst bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol in Äther löslich ist.

⁴⁾ Das von *Bergell*, *B.* **33**, 2586 (1900), vorgeschlagene Kochen mit dem stark alkalisch reagierenden Ammoniumcarbonat verseift Phosphatide weitgehend, ohne dass dabei Cd⁺⁺, Pb⁺⁺, Ca⁺⁺ usw. völlig entfernt werden.

⁵⁾ Das nicht luftempfindliche Cerebron wurde daraus mit siedendem Alkohol extrahiert. Auch *Fränkel* und *Herrmann*, D.R.P. 297392, Beisp. 1 und 2, 1913, entwässern mit siedendem Aceton.

Montague H. Renall (Cardiff), ein Mitarbeiter von *J. Parnas* in Strassburg, gab 1913¹⁾ ein Verfahren an,

bei dem „man die langwierige Trocknung des gehärteten Gehirns im Vakuum und auch die beim Trocknen im Luftstrom unvermeidliche Berührung mit Luft umgeht; ausserdem backen dabei die Gehirnbrocken nicht zusammen und werden vom Extraktionsmittel vorzüglich durchdrungen und ausgezogen“. Die frischen Gehirne wurden auf einer Schlemm-Mühle „zwischen Porzellansteinen fein gemahlen, dann direkt in die dreifache Menge Aceton eingetragen und damit geschüttelt; nach einem Tage wurde der Rückstand abgesaugt und mit der 1½fachen Menge kalten Alkohols einige Stunden geschüttelt. Dann wurde das abgesaugte Gehirnmaterial direkt in Petroläther eingetragen und zweimal mit der dreifachen Menge (auf das ursprüngliche Gewicht des feuchten Gehirns bezogen) leichtsiedenden Petroläthers in der Kälte unter Schütteln extrahiert“. Die Extrakte aus Schafhirn waren wasserklar und farblos, aus Rinderhirn goldgelb und das Kephalin wurde hieraus als weisse Masse erhalten.

Es ist auffallend, dass die meisten bisherigen Extraktionsverfahren sich darauf beschränkten, immer nur einzelne Phosphatid- oder Cerebrosidgruppen zu gewinnen mit Hilfe des anscheinend am besten dazu geeigneten Lösungsmittels. Ich versuchte deshalb mit einer Kombination mehrerer möglichst indifferenten Flüssigkeiten gleichzeitig alle überhaupt ausziehbaren Substanzen gemeinsam zu extrahieren. Zu diesem Zwecke erwies sich eine Mischung von Äthylalkohol und Petroläther als ausserordentlich geeignet²⁾. Versuche mit Methylalkohol stellte ich nicht an, wegen eines vielleicht unberechtigten Vorurteiles gegen eine mögliche Umesterung³⁾.

Um das bei höherer Temperatur grössere Lösungsvermögen der erwähnten Mischung auszunützen, bestimmte ich ferner den Wärme-grad, bei dem eine Bräunung der Extrakte beginnt. Dabei stiess ich auf eine — merkwürdigerweise ungefähr mit der Warmblüter-Temperatur übereinstimmende — Schädlichkeitsgrenze von 37—40°. Wird diese bei Extraktion und Verarbeitung auch nur kurze Zeit überschritten, so färben sich Lösungen und Präparate deutlich dunkel⁴⁾.

Die Verarbeitung eines Organhackbreies erfordert weit weniger Zeit, als *Renall* angegeben hat. Bei einiger Übung können 5 kg Material durch Spirit oder Aceton in 2—3 Stunden entwässert und daraus durch Alkohol-Petroläther bei 37° in weiteren 5—8 Stunden 95—97% aller Phosphatide und Cerebroside⁵⁾ samt Fetten und

¹⁾ Bioch. Z. 55, 296 (1913).

²⁾ *Bollmann*, D.R.P. 505 354 (1930), extrahiert Pflanzenphosphatide mit einer Mischung von Alkohol und Benzol bei gewöhnlicher Temperatur. Der hohe Siedepunkt des letzteren (80,4°) erschwert jedoch das Einengen der Extrakte. Die Grundideen meines Verfahrens datieren aus den Jahren 1920—1923. — *Fränkel* und *Herrmann*, D.R.P. 297 392 (1913), benutzten Petroläther nicht zur Extraktion, sondern nur zum Ausschütteln des vom Ausgangsmaterial abgetrennten Alkoholextraktes.

³⁾ Eine solche ist freilich auch bei Äthanol nicht ausgeschlossen.

⁴⁾ *Thudichum* (Chem. Konstit. d. Gehirns, Tübingen 1901), S. 76, verneinte eine von andern bei 45° angenommene Zersetzungsgrenze. *H. Buer*, D.R.P. 261 212 (1911) dagegen spricht von einer solchen von 30°.

⁵⁾ Trotzdem die phosphorfreien Cerebroside an und für sich in Petroläther kaum löslich sind.

Cholesterinstoffen extrahiert werden. Die letzten Anteile — 2–5%, das heisst $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{20}$ der Totalausbeute an Phosphatid-Cerebrosiden — haften dagegen merkwürdig fest am Eiweiss und können diesem auch durch tagelange Behandlung mit grossen Mengen Lösungsmittel nur ganz allmählich entzogen werden¹⁾. Nach Abtrennung der Fette, Cholesterinstoffe, Lipochrome usw. betragen die Ausbeuten an Gesamt-Phosphatid-Cerebrosiden (über P_2O_5 getrocknet) bei Hühner-Eidotter, Rinder- und Schweine-Gehirn etwa 8%, bei Rinder- und Schweine-Rückenmark etwa 18%, bezogen auf das frische wasserhaltige Ausgangsmaterial.

Die so gewonnenen intakten Gesamt-Phosphatid-Cerebroside — ich nenne sie abgekürzt G. P. C. — verhalten sich zu den nach den bisherigen Literaturangaben hergestellten Präparaten wie eine frische „süsse“ Butter zu einer alten ranzigen. Die aus Rinder- und Schweinegehirn sowie aus Hühnereidotter gewonnenen Produkte sind annähernd weiss (blass-strohgelb), diejenigen aus Rinder- und Schweine-Rückenmark rein weiss. Sie besitzen alle einen angenehmen, dem ganz frischen Ausgangsmaterialie eigentümlichen schwachen Geruch ohne jede Spur von Ranzigkeit. So riechen z. B. die Präparate aus Dotter wie dieser etwas fade aromatisch, an ganz frische Fische erinnernd. Auch der Geschmack entspricht dem des ganz frischen Ausgangsmaterials. Er ist bei Dotterpräparaten schwächer als bei solchen aus Gehirn und Rückenmark und erinnert bei letzteren etwas an frische Haselnusskerne. Alle Präparate reagieren gegenüber feuchtem Lackmuspapier völlig neutral und erzeugen im Reagensglase keine Hämolyse. Bei intravenöser Injektion konnte ich in zwei Versuchen mit Rückenmark-Präparaten keine Anaphylaxie beobachten²⁾.

Diese intakten G.P.C. sind aber recht luftempfindlich. In Berührung mit Luft bei Zimmertemperatur färben sie sich schon nach einigen Tagen deutlich gelb, während Geschmack und Geruch meist noch wenig verändert sind. Nach 1–3 Wochen werden sie tiefgelb bis bräunlich, und es beginnt sich Ranzigkeit, saure Reaktion und hämolytische Wirkung einzustellen.

¹⁾ Temperaturen von 80° beschleunigen diese Restextraktion etwas, die Verwendung anderer Lösungsmittel — reiner Äthyl-, Methylalkohol, Äther, Chloroform, Mischungen usw. — nur wenig. Völlig extraktfreie Eiweisspulver habe ich nie erhalten, auch wenn diese nach dem Trocknen staubfeine schneeweisse Mehle darstellten. Schon *J. Fez* (Bioch. Z. **194**, 82 (1920)) zeigte in sehr exakten Untersuchungen, wie schwierig es ist, ohne vorangehende Verseifung Cholesterinstoffe quantitativ aus bestgetrocknetem und wiederholt zu Staub zerriebenem Hirnpulver auszuziehen.

²⁾ Unter verdankenswerter Mithilfe von Priv.-Doz. Dr. A. Grumbach am Hygien. Institut Zürich. Tier A erhielt intravenös innerhalb $\frac{1}{2}$ Minute 0,5 cm³ 10-proz. Emulsion. Tier B innerhalb 1 Minute 1,0 cm³. Nach drei Wochen wurden die Versuche wiederholt, ohne dass dabei besondere Erscheinungen beobachtet wurden.

Analysen von G. P. C. ergaben:

	Stickstoff (Kjeldahl)	Phosphor (Lorenz)	Jodzahl (Hanus)
aus Hühnereidotter	1,93—1,95	3,70—3,78	74,0—77,5 ¹⁾
„ Gehirn Rind	1,83—1,90	3,05—3,10	80,0—83,8
„ Rückenmark Rind . .	1,92—1,97	—	—

Als Gemische ganz verschiedenartiger Substanzen lösen sich die Präparate in den einzelnen Lösungsmitteln meist nur trübe und kolloidal, so dass man nur ganz allgemeine Angaben machen kann. Bemerkenswert ist die Rolle, die Wasser dabei spielt. In trockenen und alkoholfreien Fettlösungsmitteln (Chloroform, Petroläther, Äther usw.) sind die Präparate nur wenig löslich. Verreibt man z. B. 0,2 g eines trockenen G.P.C. im Reagensglase mit einem Glasstabe und 5 cm³ Petroläther bei 37°, so tritt kaum Lösung ein. Nach Zugabe von 2—3 Tropfen Wasser dauert es wohl 10—15 Minuten bis zur völligen Lösung. Diese ist aber noch lange nicht gesättigt, da feuchter Petroläther bei 37° wohl gegen 10% G.P.C. aufzunehmen vermag. Man kann also nicht sagen, dass die Präparate „rasch“ (leicht), wohl aber dass sie „ziemlich reichlich“ (stark) löslich sind. Eine ähnliche, aber weniger auffallende Löslichkeitserhöhung findet durch Zugabe von Alkoholen statt. Infolge ihres kolloidalen Zustandes verstopfen die meisten Lösungen ein Papierfilter beim Durchgiessen bald; Trocknen feuchter Lösungen z. B. mit Natriumsulfat erzeugt Fällungen. Im ganzen scheint feuchtes oder alkoholhaltiges Chloroform am meisten zu lösen, etwas weniger solches Benzin, sowie Petroläther und Alkohole für sich, sodann Benzol, am wenigsten gleichmässig Äther.

Mit reinem Wasser kann man durch Verreiben bei 37° leicht 7—10-proz. dicke Emulsionen herstellen. Ebenso mit 10-proz. Alkohol-Wasser. Dünflüssig und zum Teil durch Papier filtrierbar sind 10% G.P.C. enthaltende Emulsionen in 1-proz. wässrigem Natriumchlorid, -acetat usw., 20% enthaltende in 5-proz. Kochsalzlösung. Mit 3 Volum Aceton bleiben diese klar. 10-proz. Emulsionen mit 1% Calciumchlorid-Wasser sind ebenfalls dünnflüssig, aber voll feinsten Flöckchen.

Die G.P.C. und die Lecithine sind, wie die Stammsubstanz der letzteren — Glycerin — sehr hygroskopisch²⁾. Besonders bei heissem und schwülem Wetter werden die trockenen Präparate an der Luft rasch klebrig und weich. Zur Bestimmung des Gewichtsganges wurden sie in flachen Wägegläschen der Luft ausgesetzt. Die nach wenigen Minuten bemerkbare Gewichtszunahme erreichte

¹⁾ Die aus dem Acetonextrakt bei der Gewinnung von Lutein aus älteren Eiern bräunlich ausfallende G.P.C.-Portion besass die Jodzahl 93.

²⁾ Es war mir deshalb nicht möglich, die in meiner ersten Publikation (S. 689) erwähnten millimetergrossen Lecithinkrystalle auch im Kälteraum zu photographieren. Mit einer Gesichtsmaske, welche die Atemfeuchtigkeit abhält, dürfte dies aber leicht zu bewerkstelligen sein.

nach einigen Tagen das Maximum. Dann nahm das Gewicht wieder ab — nach Analogie der Autoxydation bei ungesättigten Ölen und Carotinoiden — und die Präparate färbten sich dunkel.

Zu- und Abnahme des Gewichtes mit Phosphorpentoxyd getrockneter Präparate beim Stehen an der Luft (in Prozenten).

Beginn der Versuche: August 1925, Temperatur ca. 19°.

nach:	<i>Gesamt-Phosphatid-Cerebroside</i> aus		<i>Hühnerei-Lecithin</i>	
	Hühnerei 0,5892 g Draht-Krümel blassgoldgelb	Rinderhirn 0,9830 g Draht-Krümel fast weiss	A (Jodz. 50) 1,0224 g bröckliges Pulver, weiss	B (Jodz. 80) 1,0073 g Paste strohgelb
10 Minuten	0,51	0,264	—	—
30 Minuten	—	—	1,29	0,725
1 Stunde	2,89	1,28 deutlich gelb	—	—
14 Stunden	—	—	4,12 kaum verändert	6,15 Oberfl. voll Tröpfchen
22 Stunden	9,06 aufsitzende win- zige Tröpfchen, beginnt zu schmelzen	6,03	—	—
48 Stunden	—	—	5,36 wenig gesintert	8,40 Tröpfchen grösser
3 Tagen	6,22	6,15	—	—
4 Tagen	7,05	5,67	8,65 durchscheinend gelatinös	9,72 blassbräunlich gelb
5 Tagen	—	—	8,78 zieht sich zu Kugeln zusam.	9,65
7 Tagen	—	—	6,60	7,60
8 Tagen	6,00 wenig verändert	5,30	6,82	7,67
11 Tagen	6,25	5,39	—	—
12 Tagen	—	—	6,40 goldgelb	7,15
15 Tagen	—	—	6,76	7,25
17 Tagen	6,52 goldgelb	5,77 bräunlich gelb	—	—
21 Tagen	—	—	4,20	7,71 hellbraun
50 Tagen	5,92 hellbraun	4,40 braun	—	—
54 Tagen	—	—	4,22 goldgelbe Halbkugeln	5,08 dunkleres Braun
Versuch abgebrochen.				

Als Leitmotive bei Extraktion und Isolierung der Präparate galten mir Raschheit, Einfachheit und Vermeidung schädlicher Erwärmung ohne besondere Massnahmen gegen Berührung mit Luft-sauerstoff. Bei der Konservierung dagegen ist dann umgekehrt weitgehende Abhaltung des Sauerstoffes die Hauptsache. Das zum D.R.P. angemeldete Verfahren besteht aus folgenden Arbeitsstufen:

1. Zerkleinerung und Entwässerung. Frisches Gehirn und Rückenmark sind sehr weiche, „matschige“ Materialien. Bei Verarbeitung von Mengen über 1 kg ist es von Vorteil, sie zuerst nur grob — nicht unter eine Korngrösse von 5—8 mm Durchmesser — zu zerkleinern. Der Brei wird etwa mit dem gleichen Volumen Äthylalkohol oder Aceton verrührt, kurze Zeit stehen gelassen und dann durch Baumwollflanell auf einer breiten Nutsche abgesaugt. Dies geht bei solch relativ groben Teilchen rasch vonstatten, feinerer Hackbrei dagegen verstopft leicht. Diese Entwässerung wird 2—3mal wiederholt.

2. Die Extraktion bei 37° kann beginnen, sobald der ablaufende Sprit oder das Aceton genügend wasserarm ist, und sich eine Probe im gleichen Volum Petroläther löst. Zuerst wird eine Mischung von gleichen Teilen 95-proz. Äthylalkohol und Petroläther Sdp. 35—70° verwendet. Nach Abfliessen des ersten konzentrierten Extraktes — jedoch bevor das Eiweiss allzu hart geworden — hackt man den Brei auf etwa 1½—2 mm Korngrösse. Dann wird weiter extrahiert mit einer Mischung Petroläther-Sprit 3:1, gegen Ende 10:1. Als Extraktor benütze ich einen Siebtopf, dessen Wassermantel durch eine elektrische Heizvorrichtung auf einer Temperatur von 37° gehalten wird. Bei einiger Übung und zeitweisem Unterdruck erfolgt die Extraktion wie bei einer Perkolation nahezu kontinuierlich und mit einem Minimum an Luftberührung.

3. Aus dem Extrakte wird der Alkohol mit destilliertem Wasser ausgewaschen, wodurch man eine bedeutende Volumenverminderung erzielt.

4. Die kolloidal-trübe Petroläther-Oberschicht wird dann in wasserhaltigem Zustande bei 37° Aussentemperatur im Vakuum unter Zugabe von Tonsplintern eingeengt.

5. Darauf wird das Konzentrat mit 3—5fachem Volum wasserfreiem Aceton gefällt und die anfangs weichteigige Masse des ausgefallenen sehr hellen G.P.C. mit oft gewechseltem Aceton bei 37° gründlich ausgeknetet. Derart können alle Nicht-Phosphatid-Cerebroside (Fette, Cholesterin, Ch.-Ester, Lipochrome usw.) weitgehend entfernt werden, ohne dass grössere Mengen G.P.C. in Lösung gehen¹⁾. Aus dem vereinigten Fällungs- und Wasch-Aceton scheidet

¹⁾ Die bisher übliche Reinigung durch Auflösen in Chloroform usw. und Wiederfällen mit Aceton besitzt folgende Nachteile: Erstens ist die Abtrennung der Nichtphos-

sich bei $+10$ — 12° der gelöste Nebenanteil der G.P.C. wieder aus, während die Fett- und Cholesterinstoffe im wesentlichen in Lösung bleiben. Kühlt man tiefer, so fallen auch letztere aus.

In den so gewonnenen intakten Extrakten von Hühnereidotter, Gehirn und Rückenmark (bei Rind und Schwein) sind alle phosphor- und stickstoffhaltigen Fettstoffe in Aceton schwer löslich¹⁾. Zu beachten ist freilich, dass fett- und cholesterinreiche Acetonlösungen beträchtliche Mengen Phosphatide in Lösung halten können²⁾. Braune und ranzige Präparate zeigen aber schon eine etwas abweichende Löslichkeit gegenüber hellen³⁾. Stärker abgebaute Phosphatide, wie z. B. das durch Kochen mit Ammoniumcarbonat aus Cadmiumverbindungen gewonnene *Bergell-Lecithin*⁴⁾, sind dann in Aceton beträchtlich löslich. Die Schwerlöslichkeit der Phosphatide in Aceton beruht auf der Bildung von Additionsverbindungen mit Aceton, welche bis zu ein Drittel ihres Gewichtes davon enthalten. Es ist dies wohl ein charakteristisches Merkmal aller intakten Phosphatide und vermutlich auch der phosphorfreien Cerebroside, wodurch sie sich von den gewöhnlichen Fetten und Cholesterinstoffen unterscheiden. Diese Affinität hängt wohl eng zusammen mit derjenigen in bezug auf Schwermetall- und andere Salze.

6. Da das Aceton die Haltbarkeit der Präparate sehr beeinträchtigt⁵⁾, muss es entfernt werden, was am einfachsten durch Abpumpen in starkem Vakuum geschieht. Weil sich aber die

phatide noch nach 3—4maligem Umfällen wenig vollständig, indem die ausfallenden G.P.C. die andern Stoffe einhüllen und mitreißen; anderseits bleiben stets beträchtliche Mengen Phosphatide in Lösung und müssen durch Entmischen, Einengen usw. wiederum abgeschieden und für sich gereinigt werden.

1) Womit nicht gesagt ist, dass ich geringe Mengen vielleicht natürlich vorkommender acetonlöslicher Phosphatide nicht übersehen habe. Jedenfalls waren alle mit Petroläther ausgeschüttelten Abfallösungen weitgehend phosphor- und stickstofffrei, der eingeengte Petroläther enthielt keinen Phosphor und Stickstoff, der nicht durch Aceton zu fällen war. Zu beachten ist, dass G.P.C., Lecithine usw. durch einen 5—10fachen Überschuss an wasserfreiem Aceton nur aus konzentrierten Lösungen von Petroläther, Chloroform usw. annähernd vollständig gefällt werden. Da die Fällung bei Gegenwart von Methyl-, Äthylalkohol usw. sehr unvollkommen ist, müssen solche vor dem Konzentrieren mit Wasser gründlich ausgewaschen werden.

2) Vgl. *Helv.* **8**, 688 (1925), Anm. Stabile Emulsionen von Lysocytin und Cholesterin beschrieben *Delezenne* und *Fourneau*, *Bl.* [4] **15**, 421 (1914).

3) In einer Mischung von Propandiol-1,3 und Aceton gingen die braunen Anteile eines Dotters-G.P.C. in die Oberschicht.

4) *B.* **33**, 2586 (1900).

5) Unter einer Schicht von Aceton werden die Präparate, auch in einer randvollen, mit Pergament zugebundenen Flasche mit tadellosem Glasschliff, nach einigen Wochen gelb, dann bräunlich. Der Prozess schreitet von oben nach unten fort, bei 0° etwas langsamer. Das in reinem Zustande „blumig“ riechende Aceton nimmt dabei einen Fuselgeruch an. Auch in zugeschmolzenen, hochgradig sauerstofffrei gemachten Gefässen tritt bei Gegenwart von Aceton Bräunung ein.

Knollen dabei nicht aufblähen, bleibt das Aceton in den tieferen Schichten liegen. Es ist infolgedessen nötig, das Material zuerst durch Walzen, Pressen usw. in ganz dünner Schicht auszubreiten, was dadurch erleichtert wird, dass die G.P.C. in acetonfeuchtem Zustande an Glas, Metall usw. nicht kleben bleiben. Ich verwendete zu diesem Zwecke eine Stempelpresse, mittels der ich die butterweiche Masse zu drahtfeinen Nudeln von 0,7 mm Durchmesser formte. Diese wurden dann während 24—48 Stunden bei 37° in einem Vakuum von 1—2 mm Hg gehalten, wobei das Absaugrohr durch eine Flasche von Phosphorpentoxyd führte. Dabei trat eine Gewichtsabnahme von 25—35% ein und zuletzt verschwand auch der hartnäckig anhaftende Fuselgeruch¹⁾. Die Präparate weisen nun den natürlichen „süssen“ Geruch auf, wie er für das betreffende ganz frische Ausgangsmaterial charakteristisch ist.

7. In einem Raume von 0° wurden die noch weichen und etwas fettig-klebrigen Drähte wachsartig hart und spröde, so dass man sie leicht zu Krümeln zerdrücken und in Glaskolben einfüllen konnte. Durch Evakuieren und Einströmenlassen eines indifferenten Gases (CO₂) wurden diese Gefässe auf einen Sauerstoffgas-Gehalt von weniger als 1/300% gebracht und dann zugeschnitten²⁾. So aufbewahrt sind die intakten Gesamt-Phosphatid-Cerebroside wie auch die einzelnen Phosphatide bei Zimmertemperatur jahrelang unverändert haltbar³⁾.

Spezieller Teil.

Die verschiedenen Arbeitsstufen seien hier im einzelnen beschrieben.

1. Entwässerung des Ausgangsmaterials.

Zur Gewinnung eines blass-strohgelben, nahezu weissen Eidotter-G.P.C. ist es wichtig, ganz frische, d. h. nur 1—3 Tage alte Hühnereier zu verwenden. Freilich variiert die Färbung der G.P.C. auch etwas je nach Nahrung und Rasse der Hühner⁴⁾. Zwei Wochen

¹⁾ Dieser scheint nicht aus dem rein riechenden Industriesprit, sondern trotz sorgfältiger Reinigung aus dem Aceton zu stammen. Es ist, als ob er durch Berührung der G.P.C. mit Aceton entstehen würde, denn er tritt bei längerem Stehen von reinriechendem Aceton über G.P.C. in verstärkter Masse auf. Der Fuselgeruch hat mit einer leichten Zersetzung der G.P.C. schwerlich etwas zu tun. Denn er ist etwas ganz anderes als jener Aminbasengeruch (Cholin usw.), wie er in Phosphatidlösungen schon durch schwache Basen, z. B. verdünnte wässrige Soda, in kurzer Zeit hervorgerufen wird.

²⁾ Ein einfaches Vakuum von 12 mm Hg genügt nicht bei allen Präparaten, um ein Gelbwerden zu verhindern.

³⁾ Meine ältesten Präparate sind über 8 Jahre alt.

⁴⁾ Das Lutein muss selbstverständlich vorher durch Aceton gründlich entfernt werden.

bei 15—20° aufbewahrte Eier liefern bereits deutlich gelbe G.P.C.; mehrere Wochen bis Monate alte (z. B. sogenannte Kisteneier), auch wenn deren Dotter in Geschmack und Geruch noch recht gut sind, geben schon stark gelbe bis schwach bräunliche Präparate¹⁾. Da die gleichzeitige Beschaffung grösserer Mengen bestimmt frischer Eier Schwierigkeiten bereitete, sammelte ich die Tageseier mehrerer zuverlässiger Produzenten täglich und verwahrte sie in einem Raume bei minus 2—4°, was bis zur Verarbeitung ca. 10 Tage dauerte. 5 kg (220—250 Stück) Dotter²⁾ wurden mit einem Neusilberspatel zerrührt und bei Zimmertemperatur in dünnem Strahle unter kräftigem Rühren in 6 Liter 95-proz. Äthylalkohol³⁾ gegossen. Giesst man umgekehrt den Sprit in den Dotter, so erhält man zu feine Flocken, die das Absaugen erschweren.

5 kg Gehirne von Rindern (12—15 Stück) oder Schweinen (60—70 Stück) — von Knochensplintern, Häuten und Blut oberflächlich befreit — oder die gleiche Menge Rückenmark dieser Tiere — samt Dura- und Vaskulosahaut, da deren Entfernung zu umständlich ist⁴⁾ — wurden frisch, d. h. spätestens 12 Stunden nach dem Schlachten, bei einem Metzger durch dessen Motor-Hackmaschine getrieben. Die Öffnungen der Lochscheibe sollen nicht weniger als 5—8 mm messen⁵⁾. Nach Verrühren mit 6 Liter 95-proz. Sprit und etwa viertelstündigem Stehen wurde der Brei in nicht zu grossen Portionen auf einer mindestens 30—40 cm breiten Tonnutsche durch zwei Schichten Baumwollflanell bei ganz gelindem

¹⁾ Auf diese Farbunterschiede könnte man wohl eine Altersbestimmung von Eiern gründen. Zur Gewinnung von Lutein nach R. Willstätter und H. H. Escher, Z. physiol. Ch. 76, 214 (1912), z. B. in einem Vorlesungsversuch mit 15—20 stark gelben Dottern sind die letztgenannten älteren Eier noch gut geeignet. Die hier durch Aceton extrahierte geringe Menge G.P.C. ist recht braun, bei ganz frischen Eiern hell.

²⁾ Das Trennen von Dotter und Eiweiss besorgte ein Konditor, der für das Eiweiss Verwendung hatte.

³⁾ Aceton kürzt die Entwässerung gegenüber Äthanol vielleicht etwas ab. Da aber die Präparate ganz identisch schienen, verwendete ich der Preisdifferenz wegen Äthylalkohol in Form des schweizerischen Industriespirits. Dieser ist ein farbloses Produkt von ca. 95 Volumenprozent, denaturiert mit ½% Methanol-Aceton. Die beim Mischen auftretende Erwärmung beträgt nur wenige Grade. Gekühlter Sprit gibt bei Dotter zu feine Flocken und hat auf die Präparatfarbe keinen Einfluss.

⁴⁾ Für die Ausbeutebestimmung bezogen auf Häute-freies Rückenmark wurde vor dem Hacken in einer Durchschnittsprobe Rückenmark von der Dura-Vaskulosa getrennt und jede für sich gewogen. Ich fand z. B. bei Rind und Schwein 84—87% reines Rückenmark und 16—13% Häute. So war das gefundene Gewicht der G.P.C. mit 1,13 bis 1,19 zu multiplizieren.

Zur Bestimmung der Trockensubstanz des Ausgangsmateriales trocknete ich Breiprobe von 5—10 g in flacher Schale im Schwefelsäure-Exsikkator. Ich fand in 2 Versuchen bei Gehirn von Rind und Schwein 23—24% Gesamt-Trockensubstanz und 77—76% Wasser; bei Rückenmark dieser Tiere 33—37% und 67—63% Wasser.

⁵⁾ Bei mehrmaligem Passieren des frischen ungehärteten „schleimigen“ Organbreies oder Verwendung von Lochgrösse 1½—2 mm findet leicht schädliche Erwärmung statt.

Unterdruck abgesaugt¹⁾), und dabei die auf dem Flanell festsitzende Schicht öfters mit einem kräftigen, unten winklig gebogenen Neusilberspatel²⁾ abgekratzt. Man verweile bei diesem ersten Absaugen nicht zu lange, sondern rühre nach $\frac{3}{4}$ Stunden den noch ziemlich viel Flüssigkeit enthaltenden schleimigen Brei nochmals mit 4 Liter Sprit an, sauge nach 15 Minuten ab und wiederhole dies dann zum dritten Male mit 3—4 Liter Sprit, der auf 37° erwärmt wurde³⁾). Die Entwässerung von 5 kg Material mit etwa $6 + 4 + 3 = \text{ca. } 13$ Liter Sprit war in 2—3 Stunden beendet. Der abgesaugte Sprit wurde mit dem Aräometer kontrolliert und verworfen, da die in der letzten Portion enthaltene Menge G.P.C. nur gering ist. Sobald der Ablauf etwa 80—85% Alkoholgehalt zeigte und eine Probe sich mit 1—2 Volum Petroläther klar mischte, wurde der Brei möglichst trocken gesaugt.

2. Extraktion.

Der hiez u verwendete Petroläther soll, der Feuersgefahr wegen, weder unterhalb von 35° siedende Bestandteile, noch oberhalb 70° siedende enthalten, damit eine maximale Vakuum-Einengung der Extrakte möglich ist⁴⁾.

Zur Extraktion von 5—8 kg Material diene ein zylindrischer Extraktor aus bleifrei verzinntem Kupferblech, der innen 30 cm Durchmesser und 50 cm Höhe besass⁵⁾ und 2 cm dick mit Papier isoliert war. Gegen Ende der Extraktion wurde durch die Öffnung des abnehmbaren Deckels der Hals der automatisch ausfliessenden Nachfüllflasche gesteckt. Der Wassermantel wurde durch einen elektrischen Tauchsieder auf 37° gehalten und die Stromstärke durch Rheostaten⁶⁾ und Ampèremeter reguliert und kontrolliert. Die herausnehmbare Siebplatte⁷⁾ ruhte auf einem an der Innenwand festgenieteten schmalen Rande und war mit zwei Baumwollflanell-

¹⁾ Man beginne mit nicht mehr als 2 cm — also 74/76 cm — Quecksilbersäule. Bei höherem Unterdruck — 30—50 cm Hg — tritt leicht Verstopfung ein. Gute Dienste beim Entwässern würde wohl eine grosse Zentrifuge leisten.

²⁾ 1—2 mm dick, 5 cm breit, 40 cm lang. Besser wäre wohl Silber.

³⁾ Durch Einstellen der Flasche in warmes Wasser.

⁴⁾ Zum Abtrennen aus Leichtbenzin diene eine 30 Liter Kupferkugel mit kieselsteingefülltem Kupferrohr-Aufsatz (1 m lang, 8 cm dick).

⁵⁾ Für Vorversuche mit 2—3 kg Material ein entsprechend kleinerer Apparat.

⁶⁾ Mehrere Meter entfernt auf einem Tische, wegen Gefahr der Funkenentzündung usw. am Boden befindlicher Dämpfe. Der Extraktor stand auf einem niedrigen Stuhl.

⁷⁾ Bei Verarbeitung der G.P.C., z. B. beim Absaugen krystallisierter Lecithine im Kälteraume, verwendete ich stets Trichter oder Nutschen mit wegnehmbarer Siebplatte aus Porzellan oder tadellos verzinntem Blech. Bei den üblichen Porzellan-nutschen mit festem Boden ist man nie sicher, ob der nicht kontrollierbare Hohlraum wirklich sauber ist.

stücken belegt¹⁾. Eine Aufnahme von Zinn oder sonstige chemische Einwirkung auf die Präparate halte ich für wenig wahrscheinlich. Der Neusilberspatel muss blank gehalten werden²⁾.

Der auf 80—85% Alkoholgehalt entwässerte und abgesaugte Brei wurde in einem Emailkessel mit 4 Liter einer Mischung von Sprit und Petroläther 1:1 von 37° verrührt und in den Extraktor geschüttet. Bei genügender Korngrösse lief der anfangs sehr konzentrierte Extrakt von selbst in dünnem Strahle regelmässig ab, so dass man nach kurzer Zeit nochmals 2—3 Liter Mischung 1:1 aufgiessen konnte³⁾. Wenn man nach 1—2 Stunden etwa 4—5 Liter Ablauf erhalten und dessen anfänglich sehr hohe Konzentration merklich abgenommen hatte — an der helleren Farbe bemerkbar —, wurde bei gelindem Unterdruck abgesaugt und der Brei durch die 2—1½ mm-Lochscheibe einer Handhackmaschine getrieben⁴⁾. Dann verrührte ich ihn mit 3 Liter Sprit-Petroläther 1:1, brachte ihn in den Extraktor zurück, goss später Mischung 1:4 auf und beendete die Extraktion mit 1 Teil Sprit auf 8—10 Teile Petroläther. Durch die fein zerkleinerten, nun aber genügend gehärteten und kompakten Eiweissteilchen ging die Flüssigkeit gut durch. Sobald der zuletzt abfliessende Extrakt nur noch einen Gehalt von 0,5—0,3% hatte⁵⁾, brach ich die Extraktion ab. Denn die letzten Reste G.P.C. — schätzungsweise 2—5% der Gesamtausbeute — konnten auch durch weitere 10 und mehr Liter Petroläthersprit während 24—48 Stunden nicht vollständig gewonnen werden⁶⁾. Der Eiweissbrei war indessen längst fast oder ganz weiss geworden, und eine getrocknete Probe bildete meist ein schneeweisses, staubfeines Mehl⁷⁾.

¹⁾ Das untere in der Grösse der Siebplatte, das obere grössere wurde nach unten um den Rand der Platte herumgeschlagen und dort mit einigen Stichen vernäht. So konnte sich der Stoff beim Kratzen mit dem Spatel nicht ablösen.

²⁾ Brei und Extraktproben zeigen auch nach wochenlangem Liegen auf blankem Neusilber (Cu, Ni, Zn, 2:1:1), Messing oder Eisen keine Spur von Grünspan oder Rost. Dagegen löst der Phosphatidextrakt schon nach Minuten die normale braune Oxydschicht von Kupfer und macht es blank.

³⁾ Falls nach einiger Zeit Verstopfung eintritt, muss man mit einem langen, winklig gebogenen Spatel die unterste auf dem Flanell liegende Breischicht aufkratzen. Mehr als ganz gelinden Unterdruck (2—10 cm = 74—66/76 Hg-Säule) anzuwenden, hat keinen Sinn, da der warme Petroläther dabei verdampft.

⁴⁾ Der passendste Zeitpunkt dieser zweiten Zerkleinerung liegt etwa im ersten Viertel der Extraktion. Wartet man zu lange, so sind die Eiweissteilchen allzuhart geworden und nur noch schwer durch die Hackmaschine zu bringen (Erwärmung).

⁵⁾ Bestimmt durch Verdampfen einer 10,0 cm³-Probe auf dem Wasserbade.

⁶⁾ Durch Mahlen in einer Porzellankugelmühle und Behandlung in einem grossen *Soxhlet* bei 37° mit Petroläther vom Sdp. 20—30° unter Zusatz von etwas Alkohol könnte man wohl eine völligere Extraktion bewerkstelligen.

⁷⁾ Manchmal waren es jedoch blassbraune Krusten (Feuchtigkeit? Extraktionsfehler?). Man versäume niemals die annähernde Bestimmung des nicht extrahierten Restes, indem man eine Durchschnittsprobe in einem Heiss-*Soxhlet* bei 60—65° mit einer Mischung von Methanol und Leichtbenzin wiederholt je eine Viertelstunde extrahiert.

Auf 5 kg Ausgangsmaterial benötigte ich zur Entwässerung 2—3 Stunden und etwa 13 Liter Sprit; zu der 5—9 Stunden dauernden Extraktion bei Gehirn und Dotter 4—6 Liter Sprit und 15 Liter Petroläther, bei Rückenmark 2—3 Liter Sprit und 13 Liter Petroläther. Im ganzen also 15—19 Liter Sprit, 13—15 Liter Petroläther¹⁾.

3. Auswaschen des Sprites.

Die Extrakte — insgesamt etwa 15—21 Liter — wurden in 3—4 Flaschen gesammelt, getrennt nach absteigender Konzentration, damit das Einengen im Vakuum rascher vor sich gehe. Zuvor musste aber der Sprit durch Zugabe von destilliertem Wasser²⁾ ausgewaschen werden. Ich gab das erste Mal nur soviel Wasser zu, dass sich die zwei Schichten eben trennten und der Sprit nicht unter 70% Alkoholgehalt verdünnt wurde, da sonst Fällungen und Emulsionen entstanden wären. Die Flasche wurde einmal, nicht allzukräftig, geschüttelt und dann stehen gelassen. Ging eine Entmischung nicht glatt, so mischte ich dem konzentrierten, wenig Petroläther enthaltenden Anfangsextrakt ein wenig Mittelextrakt zu, ebenso den Endextrakten. Bei einiger Übung liess sich so die Verwendung von Chloroform (das ja stets etwas sauer reagiert) zum Lösen ausgefallener, in Petroläther schwerlöslicher Substanzen leicht vermeiden.

Die aus etwa 70-proz. Sprit bestehenden Unterschichten wurden abgehebert³⁾, vereinigt und mit etwa $\frac{1}{6}$ Volum unentmischtem (petrolätherreichem) Endextrakt versetzt. Die zweite Entmischung erfolgte durch Zusatz von 100% Volumen Wasser, wodurch der Sprit auf etwa 35% Alkoholgehalt verdünnt wird⁴⁾.

Die petrolätherischen Oberschichten wurden — die konzentrierten für sich — ein erstes Mal nur mit ganz wenig Wasser vorsichtig gewaschen und dann nach Abtrennen der Unterschicht mit mehr Wasser einmal geschüttelt. Es ist nicht zweckmässig, die letzten Spuren Alkohol aus der trübe gewordenen kolloidalen Lösung der G.P.C. in feuchtem Petroläther zu entfernen, weil dadurch die Trübung nur stärker wird und die Extrakte beim Einengen leichter schäumen. Ebenso würde ein Trocknen z. B. mit Natriumsulfat Fällungen erzeugen. Um mitgerissene Eiweisskrümel usw. abzu-

¹⁾ Bei gut organisierter Verarbeitung grösserer Mengen wird man bedeutend weniger brauchen.

²⁾ Leitungswasser gibt Kalkniederschläge.

³⁾ Die Trennung solch grosser Flüssigkeitsmengen führte ich mit Glasrohrhebern aus. (Zwei lange gerade und ein kurzes Winkelrohr durch 2 dickwandige Schläuche aneinander gefügt, längerer Endschlauch.) Bei einiger Übung (Schrägstellen der Flasche) erzielt man ebenso scharfe Trennungen wie mit Scheidetrichtern. Da feuchte Phosphatide schon in Spuren ausserordentlich „glitschige“ Oberflächen erzeugen, müssen alle Gummischläuche mit Drahtligaturen versehen und die Flaschenstopfen mit Schnüren festgebunden werden.

⁴⁾ Stehen über Nacht bei 0° vervollständigt die Abscheidung.

trennen, giesst man die feuchte Lösung durch ein Stück Baumwollbatist in den zum Einengen bestimmten Kolben. Einige eventuell mit übergende Wassertropfen schaden nichts.

4. Einengen der Extrakte.

Dazu benutzte ich einen 5—8 Liter fassenden Glaskolben, der bis zum Hals in das Wasserbad tauchte, dessen Temperatur auf 37—39° gehalten wurde. Das Abflussrohr für die Dämpfe besass 1,5 cm Lichtweite. Der Korkstopfen (Gummi quillt auf) wurde mit dicker Gummi-Benzollösung gedichtet. Gegen den Siedeverzug bewährten sich Tonsplitter weit besser als eine sich leicht verstopfende Kapillare; nur muss man nach jedem Abfall von Temperatur oder Druck 1—2 neue Stücke einwerfen. Das Vakuum wurde mit zwei parallel geschalteten Wasserstrahlpumpen erzeugt¹⁾. Ich begann bei einem Unterdruck von nur etwa 600 mm Hg und senkte ihn allmählich. Nach kurzem Schäumen, das durch Zusatz von 10—15 cm³ Aceton beseitigt wurde, ging die Destillation meist rasch und glatt vonstatten. Manchmal schäumte ein Anfangsextrakt von Eidotter gegen Ende nochmals auf, bevor er genügend konzentriert war. Ich goss ihn dann in die zur Fällung bestimmte 5 Liter-Pulverflasche und mischte 50—200 cm³ Aceton zu. Nach kurzem Stehen trennte sich eine obere dünnflüssige, den meisten Petroläther enthaltende Schicht von dem dickölgigen G.P.C. ab. Erstere wurde dann wieder in den Kolben zurückgegossen und dort zusammen mit weiterem Extrakte eingeengt.

5. Füllen und Waschen mit Aceton.

Das 1—1½ Liter betragende dunkelölige Konzentrat wurde in einer 5 Liter-Glasstopfen-Pulverflasche mit dem 2—3fachen Volumen reinen wasserfreien Acetons²⁾ kurz geschüttelt. Dabei fielen die G.P.C. als dünn- oder dickteigige Massen zu Boden, welche die Farbe eines ganz hellen Milchkaffees besaßen³⁾. Nach Abgiessen der Oberschicht schüttelte und knetete ich mit einem kräftigen, rechtwinklig gebogenen Neusilberspatel die immer konsistenter

¹⁾ Zur Wiedergewinnung von möglichst viel Petroläther diente 1. ein wasserdurchflossenes, aussen verzinntes Kupferrohr (8 m lang, 7 mm Lichtweite), das zu 60 cm langer und 7 cm dicker Spirale gebogen war und mit Gummistopfen in einem Glasmantel steckte; 2. eine in Eis-Kochsalz liegende Spirale aus Kupferrohr (8 m lang, 3 cm Lichtweite). Kontrolle der Destillation mit langem Barometer, Zusatzluft durch T-Rohr und Quetschhahn.

²⁾ Reines farbloses Aceton des Handels (Smp. 57—58°) schüttelte ich mehrmals mit konz. Calciumchlorid-Lösung aus, bis diese nicht mehr nach Fusel roch. Durch mehrtägiges Stehen und öfteres Schütteln mit einem Überschuss an trockenem CaCl₂, dann Destillation aus dem Wasserbade mit festem CaCl₂ gewinnt man 100-proz. reinriechendes Aceton.

³⁾ Vielleicht wäre es vorteilhaft, Fällung und anfängliches Waschen bei 10—12° vorzunehmen.

werdenden butterartigen Knollen — bei Eidotter sind es kleine Knöllchen — 1—2 mal mit je einem Liter, dann wiederholt mit je 0,5 Liter Aceton bei Zimmertemperatur gehörig durch. War die Hauptmenge der Nichtphosphatide entfernt, so setzte ich das Kneten mit Aceton von 37° fort und hielt auch die Flasche durch Einstellen in Wasser auf dieser Temperatur. Durch dieses „Waschen“ mit Aceton werden die G.P.C. immer heller; sie kleben nicht mehr an Glas und Spatel, und versehentlich mitübergegangene Tonsplitter lösen sich von der Masse ab. Das Kneten wurde fortgesetzt etwa 4—6 mal mit Portionen von 300, dann so oft mit je 200 cm³ frischem Aceton, bis das Abgegossene — nachdem es schon lange farblos geworden — nur noch Spuren Nicht-Phosphatidcerebroside enthielt¹⁾. Diese Arbeit ist etwas mühsam und dauert bei gründlicher Ausführung mehrere Stunden.

Die zusammengegossenen ersten Portionen „Fällungs-Aceton“ sind eine konzentrierte Lösung von Fett- und Cholesterinstoffen, die bei Dotter- und Rinderpräparaten durch Carotinoide gelb gefärbt ist. Bei Dotter scheidet sich reichlich „Eieröl“ ab. In dieser Acetonlösung sind bei Dotter und Gehirn noch beträchtliche Mengen G.P.C. enthalten, welche mit den Begleitstoffen in Lösung gegangen sind. Durch Vermischen mit dem „Wasch-Aceton“ können diese G.P.C.-Restanteile zum grossen Teil ausgefällt werden²⁾. Durch etwa 12stündiges Abkühlen auf + 10—12° (fliessendes Leitungswasser) wird dies befördert, da diese Temperatur eine Grenze maximaler Löslichkeit der Nicht-Phosphatidcerebroside in Aceton bei einem Minimum für G.P.C. bildet³⁾. Kühlt man tiefer, z. B. auf 0°, so

¹⁾ 20—50 cm³ ergeben nach Verdampfen auf dem Wasserbad immer einen wachsartigen gelblichen, bei Zimmertemperatur in Aceton unlöslichen Rückstand an G.P.C., da Aceton bei 37° merklich G.P.C. löst.

²⁾ Falls das erste Fällungs-Aceton noch beträchtliche Mengen Petroläther enthält, entmischt man durch Wasserzusatz und engt ein zweites Mal ein.

³⁾ Phosphor- und Stickstoffbestimmungen orientieren bei allen Endflüssigkeiten über den Gehalt an G.P.C. Dieser ist beim Endaceton von Rückenmark und Gehirn klein; bei letzterem erhält man durch Entmischen in wenig Petroläther einen Brei von Cholesterinkristallen. Eieröl dagegen enthält noch etwas Phosphatid. (Nach dem D.R.P. 463 531 und Zusätzen 1928—1930 gewinnt die *Promonta A.-G.* daraus Lecithin durch Behandlung mit siedendem Alkohol.) Aus dem über dem Eieröl befindlichen Aceton fällt ein Wasserzusatz von 10% nahezu phosphorfreies Öl, das 90-proz. Aceton enthält etwas Phosphatid.

Phosphorbestimmung nach *Lorenz*, Z. anal. Ch. **46**, 192 (1907); Schweiz. Lebensmittelsbuch, III. Aufl., Bern 1917. Trotzdem Quarzschalen von stärkerem Alkali, z. B. KOH, angegriffen werden, kann man stärkeren Kieselsäuregehalt des Filtrates nach verdankenswerter Mitteilung von Dr. O. *Schuppli* folgendermassen vermeiden: Die Substanz wird auf dem Wasserbad ohne Sieden in etwas Sprit oder Benzin gelöst und beim Eintrocknen über den Schalenboden verteilt. Mit 5 cm³ ca. 7-proz. NaOH-Lösung in 95-proz. Sprit vermischen, zu völliger Trockne verdampfen und verteilen; dann mit 2 cm³ gesättigter Lösung von Ca(NO₃)₂ in 70-proz. Sprit befeuchten, eindampfen und über freier Flamme vorsichtig ohne stärkeres Verpuffen bis kaum zu schwacher Rotglut erhitzen. Die noch stark kohlehaltige Masse nach Erkalten mit Pistill verreiben, mit

erhält man reichlich weisse Krystallmassen der Nichtphosphatide, das Eieröl erstarrt, ohne dass wesentlich mehr G.P.C. ausgeschieden würden. Bei einiger Übung ist es nicht schwer, die stets leicht gelblich und butterähnlich oder gelatinös-schleimig sich abscheidenden G.P.C. von den weissen Krystallkrusten oder Drusen der Nichtphosphatide zu unterscheiden. Man dekantiert das Ausgefallene durch Baumwollbatist und knetet es mit den letzten 1—2 Litern Wasch-Aceton der Hauptportion, dann mit reinem Aceton bei 37° wie oben. Für je 5 kg Ausgangsmaterial benötigte ich bei Eidotter etwa 8—10 Liter, bei Gehirn und Rückenmark 7—5 Liter Aceton¹⁾.

6. Entfernen des Acetons.

Die zylindrische Presse aus blankem Messing, deren ich mich bediente, besass 7 cm Lichtweite und 15 cm Länge. Der ohne Leder dichtschiessende Messingstempel konnte durch eine kräftige Schraube (aus Eisen) auf und ab bewegt werden. In der zur Reinigung herausnehmbaren Bodenplatte befanden sich etwa 140 Löcher von 0,7 mm Durchmesser²⁾; denn je mehr Löcher, desto weniger Druck (Erwärmung!) muss beim Pressen angewendet werden. Die austretenden drahtfeinen Nudeln („Fideli“) fing ich auf in ein bis zwei geräumigen Exsikkatoren ohne Trocknungsmittel, deren Dichthalten vorher sorgfältig geprüft worden war³⁾.

Nachdem die zwei parallel geschalteten Quecksilberpumpen bei Zimmertemperatur einige Stunden gearbeitet hatten, stellte ich den (oder die) Exsikkator(en) bis nahe an den Schliff in Wasser von 37°. Das 10 mm weite Absaugrohr führte durch einen horizontal gelagerten Glaskolben von 1 Liter Inhalt, der zu $\frac{1}{4}$ mit Phosphor-

30 cm³ Wasser versetzen, mit durchloctem Uhrglas bedecken und durch dessen Öffnung mit Pipette mit verdünnter HNO₃ ansäuern. Zur Trockne dampfen, damit entstandene Pyrophosphorsäure in Orthosäure umgewandelt wird. Ansäuern, Filtrieren, Phosphor bestimmen. Der stark kohlehaltige Rückstand enthält kaum noch Phosphor. Doch kann man ihn — da nun die Hauptsalzmasse entfernt ist — leicht nach Befeuchten mit etwas Ca(NO₃)₂-Lösung völlig verglimmen.

¹⁾ Falls man auf eine gründliche Abtrennung der Nicht-G.P.C. keinen Wert legt, braucht man nur etwa halb so viel Aceton.

²⁾ Die Herstellung noch feinerer Löcher in einer mehr als 2 mm starken Platte ist wegen Bohrerbruch schwierig. Um eine Wölbung dieser Feinlochplatte durch den Pressdruck zu vermeiden, war sie mit Hartlot auf einer 8 mm starken Trägerplatte befestigt. Durch sieben 18 mm grosse Öffnungen der letzteren trat jeweilen ein Bündel von etwa 20 Feinnudeln aus.

³⁾ Ein Exsikkator hält ein Vakuum von 1 mm Hg monatelang, wenn der Deckel mindestens 18 mm dick (damit keine Einwölbung stattfindet) und die mindestens 20 mm breite Schlifffläche direkt auf das Gefäss (nicht auf Platte) eingeschliffen ist. Fett: trockenes Roh-Lanolin, für Wärme: Bienenwachs-, für Kälte: Vaseline-Zusatz. Dichthalten erkennt man an der klar durchsichtigen Schlifffläche und daran, dass der Deckel auch bei 1 mm Vakuum ziemlich leicht hin und her bewegbar ist. Vakuumkontrolle im Innern durch 5 cm langes Kurz-Barometerchen. Für grössere Mengen G.P.C. verwendete ich einen dickwandigen Messingtopf, 15 cm Öffnung, aufgeschliffener Glasdeckel.

pentoxyd gefüllt und dessen Schliff mit Roh-Lanolin gut geschmiert war. Während des Evakuierens erhitzt sich das Phosphorpentoxyd stark und bedeckt sich mit einer braunen Schmiere. Durch Drehen des Kolbens beförderte ich deshalb von Zeit zu Zeit wieder frisches Absorbens an die Oberfläche.

Bei gut ziehenden Quecksilberpumpen und zum Schluss frischem Phosphorpentoxyd war nach 20—30 Stunden der Aceton- und der hartnäckig anhaftende Fuselgeruch verschwunden und die Phosphatide zeigten ihren natürlichen, dem frischen Ausgangsmateriale (Dotter, Gehirn, Rückenmark usw.) entsprechenden süßen Geruch.

7. Konservieren.

Nachdem ich die Lanolinschmiere des Deckels durch Vaseline ersetzt hatte, brachte ich den Exsikkator in einen Raum von etwa 0°. Die bei Zimmertemperatur noch weichen und etwas klebrigen Feinndeln wurden hier wachsartig hart und spröde, so dass man sie leicht zu Griess zerreiben und in Glaskolben einfüllen konnte, deren Hals mindestens 20 cm lang war¹⁾. Man hat nur zu beachten, dass die Präparate sehr hygroskopisch sind und bei Handwärme und in der Nähe des Atems klebrig werden. Auf die bis zum Hals reichenden Krümel legte ich einen Wattebausch, verschloss mit einem Kork und brachte die Kolben in Zimmertemperatur. Sobald sie nicht mehr mit Feuchtigkeit beschlagen waren, reinigte ich den Kolbenhals aussen und ebenso innen mit Petroläther durch einen Draht, an dem etwas Watte festgedreht war. Bei aufsitzendem Kork zog ich das Halsende im Gebläse aus zu einer Kapillare von 1—2 mm Lichtweite mit aufsitzender Schlauch-Olive. Durch Schlauchansatz und Dreiweghahn wurde jeder Kolben auf 12 mm evakuiert, dann liess ich einen langsamen Strom reinen trockenen Kohlendioxyds²⁾ einfließen, evakuierte nochmals auf 12 und schmolz ab. Ein Vakuum von 12 mm Quecksilbersäule = ca. $\frac{1}{300}$ Atmosphäre Partialdruck von Sauerstoff schützt die Phosphatide nicht vor dem Braunwerden. Dagegen genügt ein solches von unterhalb etwa 2 mm Hg-Säule = $\frac{1}{1800}$ Atmosphäre Partialdruck von Sauerstoff³⁾.

Vorliegende Arbeit wurde 1920—1925 im Pharmakologischen Institut der Universität Zürich (Dir. Prof. Dr. M. Chloëtta) ausgeführt.

¹⁾ Ein schaufelförmig gebogenes Kartonstück mittels 2 Gummibändchen aussen am Kolbenhals befestigt, erleichtert das Einfüllen.

²⁾ Ein Kipp'scher Apparat wurde durch Aufsetzen eines zweiten, gut befestigten und mit Säure gefüllten Trichterrohres zur Erzeugung eines Druckes von 60—80 cm Wassersäule gebracht. Zwei Spiralwaschflaschen mit je einer 25 cm hohen Säule Bicarbonatlösung, 1 Trockenturm von 40 cm CaCl_2 , feine Kapillare, die nur einen langsamen CO_2 -Strom erlaubt, Schraubenquetschhahn. Vor jeder Serie von Füllungen überzeugt man sich durch ein mit KOH-Lösung gefülltes Eudiometer von der Luftfreiheit des Kohlendioxyds.

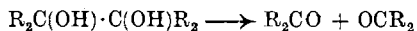
³⁾ Durch Evakuieren auf 12 mm, Einfüllen von CO_2 und abermaliges Evakuieren wird der Sauerstoff auf $\frac{1}{300} \cdot \frac{12}{760} = \frac{12}{22800} = \frac{1}{1900}$ verdünnt.

Zur Oxydation von 1,2-Glykolen mit Bleitetraacetat und Perjodsäure

von P. Karrer und Ryozo Hirohata.

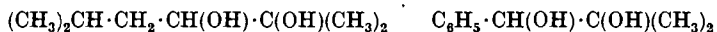
(11. VII. 33.)

Es sind in letzter Zeit zwei Methoden zum oxydativen Abbau von 1,2-Glykolen empfohlen worden, die zu einer Spaltung der Molekel zwischen den beiden, die Hydroxylgruppen tragenden Kohlenstoffatomen führen.



Die eine stammt von *Malaprade*¹⁾ und verwendet als Oxydationsmittel Perjodsäure; die andere hat *Criegee*²⁾ angegeben, welcher die Oxydation mit Bleitetraacetat ausführt.

Wir haben die beiden Methoden an zwei Beispielen verglichen, um Anhaltspunkte zu gewinnen, welche vom präparativen Standpunkt aus vorzuziehen ist. In den beiden untersuchten Fällen, es handelte sich um den Abbau des 1-Isobutyl-2-dimethyl-äthylenglykols und des 1-Phenyl-2-dimethyl-äthylenglykols



waren die Ausbeuten an Oxydationsprodukten (Isovaleraldehyd, Isovaleriansäure, Aceton bzw. Benzaldehyd, Benzoesäure, Aceton) ähnlich, so dass uns die beiden Verfahren ungefähr gleichwertig erscheinen. Will man in *wässriger* Lösung arbeiten, so wird sich für den Abbau die Anwendung von Perjodsäure empfehlen; anderenfalls ist vielleicht Bleitetraacetat vorzuziehen, da die nachträgliche Entfernung der Bleisalze besonders leicht gelingt.

Experimentelles.

Abbau des 1-Isobutyl-2-dimethyl-äthylenglykols.

a) Mit Bleitetraacetat.

Das genannte Glykol wurde durch Einwirkung einer Methylmagnesiumsalzlösung, welche aus 12 g Magnesium, 30 g Methyljodid und 200 cm³ Äther bereitet worden war, auf 8,2 g Leucinsäure-ester, gelöst in 100 cm³ wasserfreiem Äther, dargestellt.

Wir lösten 7,83 g dieses Glykols in wasserfreiem Benzol, trugen allmählich 34 g Bleitetraacetat (Oxydationswirkung 87 % der Theorie) ein und hielten hierauf die Flüssigkeit 2 Stunden bei 60°. Dann wurde der Bleisalz-niederschlag abgenutscht, mit Benzol nachgewaschen, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure zur Entfernung

¹⁾ C. r. **186**, 382 (1928); P. Fleury, J. Lange, C. r. **195**, 1395 (1932); J. Pharm. Chim. [8] **17**, 196 (1933).

²⁾ B. **64**, 260 (1931).

von gelösten Bleisalzen ausgeschüttelt, hierauf getrocknet und mit Hilfe eines *Widmer*-Aufsatzes fraktioniert destilliert. Hiebei gingen zwei Fraktionen über. Die eine vom Siedepunkt 80—110° wog ca. 6 g, die andere vom Sdp. 150—153° 2,53 g. Wir haben die erstere zweimal mit 10 cm³ Wasser ausgeschüttelt, hierauf den wässerigen Extrakt mit einer Lösung von 4 g Semicarbazid-chlorhydrat und 4 g Kaliumacetat in Wasser versetzt, die Mischung 30 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und sodann in den Eisschrank gestellt. Dabei schied sich ein öliges Niederschlag ab, der zuerst aus Wasser, hierauf aus Benzol umkrystallisiert wurde. Nach Schmelzpunkt (122—123°) sowie dem Ergebnis der Analyse lag das Semicarbazon des Isovaleraldehyds vor. Ausbeute 1,7 g = 23 % der Theorie.

4,450 mg Subst. gaben 8,215 mg CO₂ und 3,580 mg H₂O

C ₆ H ₁₃ ON ₃	Ber. C 50,30	H 9,15%
143,1	Gef. „ 50,35	„ 9,00%

Die Fraktion vom Sdp. 150—153° reagierte gegen Lackmus sauer. Sie wurde in Wasser mit einem Überschuss von Calciumcarbonat gekocht, hierauf die Lösung filtriert und bis zum Sirup eingengt, wobei Krystallisation (lange Nadeln) eintrat. Nun wurde die von den Krystallen durchsetzte Flüssigkeit kurz zum Sieden erhitzt und heiss abgenutscht, wobei 1,75 g des Calciumsalzes der Isovaleriansäure erhalten wurden (26 % berechnet auf angewandtes Glykol).

4,445 mg Subst. gaben 8,120 mg CO₂ und 2,970 mg H₂O

(C ₃ H ₅ O ₂) ₂ Ca	Ber. C 49,54	H 7,49%
242,2	Gef. „ 49,82	„ 7,47%

b) Mit Perjodsäure.

8,4 g 1-Isobutyl-2-dimethyl-äthylenglykol wurden in verdünnter Essigsäure gelöst und allmählich mit 14,5 g Perjodsäure (Oxydationswert 81,4 % der Theorie) in 100 cm³ Wasser unter Schütteln und Eiskühlung versetzt. Nach einer Stunde nahmen wir den Kolben aus dem Eiswasser und erwärmten die Reaktionslösung während vier Stunden auf 40—48°. Hierauf schüttelte man die Flüssigkeit mit Äther aus und wusch den ätherischen Extrakt mit Natriumbicarbonatlösung. In der ätherischen Schicht blieben die neutralen Bestandteile. Der Bicarbonatauszug wurde mit Phosphorsäure angesäuert, hierauf erneut mit Äther extrahiert.

Aus der Ätherlösung, welche die neutralen Anteile enthielt, wurde das Lösungsmittel unter Anwendung eines Aufsatzes abdestilliert; hierauf haben wir die bis 92° übergehenden Anteile aufgefangen. Diese versetzte man mit einer Lösung von 5 g Semicarbazid-chlorhydrat und 7 g Kaliumacetat in 15 cm³ Wasser, erwärmte die Flüssigkeit und liess sie hierauf im Eisschrank stehen, wobei 2,5 g Isovaleraldehyd-semicarbazon auskrystallisierten. Smp. 121—122°. Ausbeute 34 % der Theorie.

Aus der die sauren Anteile enthaltenden Ätherlösung destillierten wir das Lösungsmittel und vorhandene Essigsäure unter Anwendung eines Destillationsaufsatzes ab und fingen hierauf die Fraktion zwischen 120—153° auf. Diese wurde in Wasserlösung mit Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaktion gekocht und aus dem Filtrat durch Eindampfen isovaleriansaures Calcium in einer Ausbeute von 0,37 g isoliert.

Abbau des 1-Phenyl-2-dimethyl-äthylenglykols.

a) Mit Bleitetraacetat.

Wir bereiteten das genannte Glykol aus 26 g Mandelsäureäthylester, indem wir diesen mit einer Methylmagnesiumsalzlösung, die aus 10,5 g Magnesium, 80 g Methyljodid und 200 cm³ Äther hergestellt worden war, zur Reaktion brachten. Zur Vollendung des Umsatzes wurde etwa zwei Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde durch Schütteln mit einer wässrigen Lösung von Ammoniumchlorid zerlegt, die Ätherschicht getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das krystallisierende Glykol wog 23,8 g.

Zu 11,2 g 1-Phenyl-2-dimethyl-äthylenglykol in 100 cm³ Benzol gaben wir unter Schütteln allmählich 50 g Bleitetraacetat (Oxydationswert 66,3 % der Theorie). Nachdem die Mischung unter häufigem Schütteln eine Stunde auf 40—45° gehalten worden war, wurde sie filtriert, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, vom ausgefallenen Bleisulfat getrennt und das letztere mit Äther ausgewaschen. Das Benzol-Äther-Gemisch schüttelte man mit Natriumbicarbonatlösung aus, trocknete hernach die Benzol-Äther-Schicht und fraktionierte im Vakuum. Unter 11 mm Druck ging bei 52° der Benzaldehyd über. Ausbeute 5,5 g. Das daraus bereitete Semicarbazon wog 8,7 g. Smp. 223°.

Aus der Natriumcarbonatschicht liess sich nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure durch Äther etwas Benzoesäure ausziehen. Ausbeute 0,7 g. Smp. 122,5—123°.

Schliesslich wurden aus dem Destillationsrückstand, der nach dem Abdestillieren des Benzaldehyds zurückblieb, noch 0,3 g Benzoesäure vom Smp. 122° gewonnen.

b) Oxydation mit Perjodsäure.

Als Ausgangsmaterial dienten 12,3 g 1-Phenyl-2-dimethyl-äthylenglykol, die, in 100 cm³ verdünnter Essigsäure gelöst, unter Kühlung mit 20 g Perjodsäure (Oxydationswert 84,8 % der Theorie) in 100 cm³ Wasser oxydiert wurden. Auch hier haben wir zuerst mit Eis gekühlt und nachher noch vier Stunden bei 40° stehen gelassen. Nach Beendigung der Oxydation wurde die Flüssigkeit mit Äther extrahiert, der Ätherextrakt zur Entfernung von Jod mit

Natriumthiosulfatlösung, hernach mit Natriumbicarbonatlösung geschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben 6,55 g Benzaldehyd zurück, die, in das Semicarbazon umgewandelt, 10,4 g Semicarbazon ergaben. Smp. 228°.

Aus dem Bicarbonatextrakt konnten nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure durch Ausäthern 0,15 g Benzoesäure vom Smp. 122° gewonnen werden. Mischschmelzpunkt mit Benzoesäure ergab keine Depression.

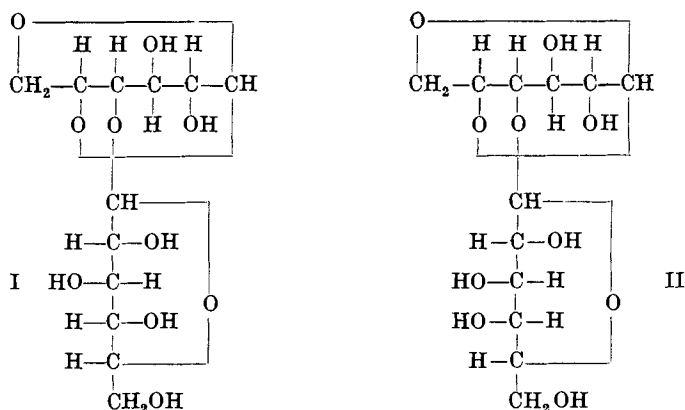
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

β -4-Glucosido-laevoglucosan und 4-Galactosido-laevoglucosan

von P. Karrer und J. C. Harloff.

(11. VII. 33.)

Der eine von uns hat mit *Friese*¹⁾ vor einiger Zeit ein neues Cellobiose-anhydrid beschrieben, welches aus Heptacetyl-cellobiosido-1-trimethylammoniumjodid unter der Einwirkung von Alkalien (Bariumhydroxyd) entsteht. Wir haben diese Reaktionen etwas eingehender verfolgt und die Konstitution des Anhydrozuckers aufklären können. Es handelt sich um β -4-Glucosido-laevoglucosan I, da die Verbindung durch Fermente aus dem Hepato-pankreassaft der Weinbergschnecke in Glucose und Laevoglucosan gespalten wird; letzteres wurde als krystallisiertes Tetraacetat isoliert.



Das Cellobiose-anhydrid konnten wir nicht wieder in deutlich ausgebildeten Krystallen erhalten, dagegen krystallisiert sein Hexaacetat sehr gut (Smp. 144°).

¹⁾ P. Karrer, H. Friese, *Helv.* **14**, 1317 (1931).

Natriumthiosulfatlösung, hernach mit Natriumbicarbonatlösung geschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben 6,55 g Benzaldehyd zurück, die, in das Semicarbazon umgewandelt, 10,4 g Semicarbazon ergaben. Smp. 228°.

Aus dem Bicarbonatextrakt konnten nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure durch Ausäthern 0,15 g Benzoesäure vom Smp. 122° gewonnen werden. Mischschmelzpunkt mit Benzoesäure ergab keine Depression.

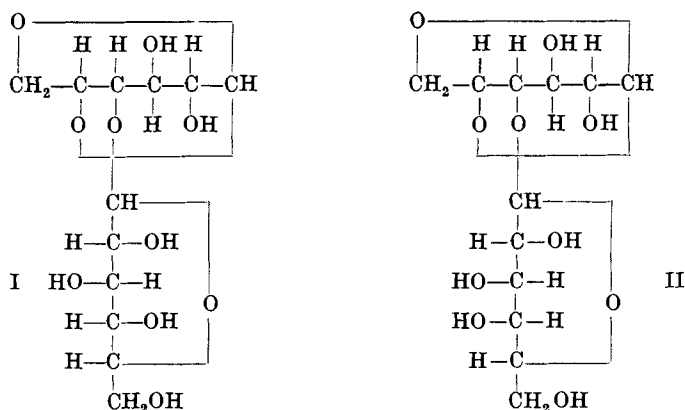
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

β -4-Glucosido-laevoglucosan und 4-Galactosido-laevoglucosan

von P. Karrer und J. C. Harloff.

(11. VII. 33.)

Der eine von uns hat mit *Friese*¹⁾ vor einiger Zeit ein neues Cellobiose-anhydrid beschrieben, welches aus Heptacetyl-cellobiosido-1-trimethylammoniumjodid unter der Einwirkung von Alkalien (Bariumhydroxyd) entsteht. Wir haben diese Reaktionen etwas eingehender verfolgt und die Konstitution des Anhydrozuckers aufklären können. Es handelt sich um β -4-Glucosido-laevoglucosan I, da die Verbindung durch Fermente aus dem Hepato-pankreassaft der Weinbergschnecke in Glucose und Laevoglucosan gespalten wird; letzteres wurde als krystallisiertes Tetraacetat isoliert.



Das Cellobiose-anhydrid konnten wir nicht wieder in deutlich ausgebildeten Krystallen erhalten, dagegen krystallisiert sein Hexaacetat sehr gut (Smp. 144°).

¹⁾ P. Karrer, H. Friese, *Helv.* **14**, 1317 (1931).

Auf analogem Wege gelang aus Acetobromlactose über das Heptacetyl-lactosido-1-dimethylamin und das Heptacetyl-lactosido-1-trimethylammoniumjodid die Darstellung des 4-Galactosido-laevoglucosans (II). Es krystallisierte bisher nicht, wohl aber sein Hexaacetat (Smp. 210°). 4-Galactosido-laevoglucosan reduziert *Fehling*-sche Lösung ebensowenig wie 4-Glucosido-laevoglucosan. Durch Schneckenferment wird das Anhydrid in Galactose und Laevoglucosan gespalten.

Die beiden neuen Disaccharid-anhydride bilden mit dem kürzlich beschriebenen α -4-Glucosido-laevoglucosan¹⁾ (Maltose-anhydrid) eine Gruppe nahe verwandter Laevoglucosan-derivate. Die Anhydridbildung erfolgt in allen Fällen zwischen den C-Atomen 1 und 6 der Zuckermolekel.

Experimentelles.

Darstellung des Heptacetyl-cellobiosido-dimethylamins.

Wir lösten 200 g Acetobrom-cellobiose in 400 cm³ trockenem Chloroform, setzten 40 g wasserfreies Dimethylamin zu und liessen 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die Chloroformlösung wurde mit Eiswasser 6mal gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Wir dampften im Vakuum ein und krystallisierten den Rückstand von Heptacetyl-cellobiosido-dimethylamin 3mal aus Alkohol um. Ausbeute 38—40 g. Smp. 206°.

Aus der alkoholischen Mutterlauge schied sich nach einigem Stehen eine kleine Menge weisser Substanz ab, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 182° hatte.

Analyse: C 50,60 H 6,33 N 2,30

Da wir eine Hexa-acetylverbindung statt einer Hepta-acetylverbindung vermuteten, acetylierten wir 0,5 g der Substanz nach. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol besass das Produkt den Smp. 210—211°. Der Mischschmelzpunkt mit Heptacetyl-cellobiosido-dimethylamin vom Smp. 206° war 208°. Trotz der geringen Schmelzpunktsdifferenzen dürften die Präparate identisch sein bzw. der Unterschied im Smp. auf verschiedenem Reinheitsgrad beruhen.

Drehung des Heptacetyl-cellobiosido-dimethylamins in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{18} = -0,47^\circ \times 10,6645 / 0,627 \times 0,5 \times 1,488 = -10,74^\circ$$

Drehung der nachacetylierten Verbindung in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{18} = -0,46^\circ \times 10,9984 / 0,6734 \times 0,5 \times 1,488 = -10,1^\circ$$

Darstellung des Heptacetyl-cellobiosido-trimethylammoniumjodids.

Wir lösten 30 g Heptacetyl-cellobiosido-dimethylamin in 100 cm³ Methanol, setzten 125 cm³ Methyljodid zu und kochten auf dem

¹⁾ P. Karrer und L. Kamiński, *Helv.* **15**, 739 (1932).

Wasserbad 10 Stunden am Rückflusskühler. Nach 5 Stunden gaben wir nochmals 75 cm³ Methyljodid zu. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde die gelbe Lösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand, welcher das Ammoniumsalz darstellt, durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther gereinigt. Frisch gefällt ist das Ammoniumsalz weiss, doch wird es beim Stehen am Licht bald gelb. Ausbeute 26—27 g.

$C_{29}H_{44}O_{17}NJ$ Ber. J 15,76 Gef. J 15,50

Darstellung eines Cellobiose-anhydrids¹⁾ (β -4-Glucosido-laevoglucosan).

Wir suspendierten 25 g Ammoniumsalz in 300 cm³ Wasser, erwärmten auf dem Wasserbad und setzten innerhalb von 2 Stunden 125 g Bariumhydroxyd portionsweise zu. Die Substanz löste sich sofort. Die gelbe Farbe verschwand. Die Lösung trübte sich milchig. Nach 4 Stunden Erwärmen und gleichzeitigem Umrühren war der Amingeruch verschwunden; man leitete nun Kohlendioxyd ein und filtrierte das ausgefallene Bariumcarbonat ab. Hierauf schüttelten wir das Filtrat zur Entfernung des Jodions 2 Stunden mit Silbercarbonat und fällten in Lösung gegangenes Silberion mit Schwefelwasserstoff. Die Lösung wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und durch Zentrifugieren das Bariumsulfat abgetrennt. War die Lösung nach 3 Minuten Zentrifugieren nicht klar, setzten wir jedesmal einige Tropfen 0,1-n. Schwefelsäure zu und zentrifugierten wieder. Das abzentrifugierte Bariumsulfat wurde 2 mal mit Wasser aufgeköcht und abzentrifugiert.

Die kombinierten Lösungen dampften wir im Vakuum bei 35—40° unter wiederholtem Zusatz von Alkohol ein. Als Rückstand blieb ein gelbes Öl, das in der Kälte zwar sehr viskos, aber nicht fest wurde. Wir lösten es in sehr wenig Wasser, filtrierten und setzten soviel absoluten Alkohol zu, bis keine weitere Trübung mehr entstand. Hierauf liess man 24 Stunden im Eisschrank stehen. Der Alkohol wurde vorsichtig abgegossen und neuer absoluter Alkohol zugesetzt. Der abgegossene Alkohol hatte eine gelbe Farbe, während eine weisse Masse, das rohe Cellobiose-anhydrid, zurückblieb. Nach dreimaliger Erneuerung des Alkohols liess sich dasselbe abfiltrieren, doch wurde es schon nach sehr kurzem Stehen an der Luft feucht und klebrig. Es wurde getrocknet und behielt dabei die hygroskopischen Eigenschaften. Aschegehalt noch 0,5—0,6%. Die Asche war wasserlöslich und gab mit Schwefelsäure keine Reaktion. Ausbeute 3,5—4 g.

$C_{12}H_{20}O_{10}$ Ber. C 44,42 H 6,22%
Gef. „ 43,95 „ 5,95%

Drehung im Wasser: $[\alpha]_D^{18} = -0,55^\circ \times 8,5183/0,1284 \times 0,5 = -72,97^\circ$

¹⁾ Vgl. Helv. 10, 31 (1931).

Darstellung des β -4-Glucosido-laevo-glucosan-hexaacetats.

Wir erwärmten 1 g Cellobiose-anhydrid mit einer Mischung von 5 cm³ Pyridin und 5 cm³ Essigsäure-anhydrid 12 Stunden auf 40°. Hierauf wurde die grösste Menge der Flüssigkeit im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in Eiswasser ausgegossen. Dabei bildete sich ein Niederschlag, den wir abfiltrierten; das Destillat konzentrierte man im Vakuum, wobei sich noch bedeutende Mengen des Acetates abschieden. Nach dreimaligem Umkrystallisieren desselben aus Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 144°. Ausbeute fast quantitativ (ca. 1,6 g).

$C_{21}H_{32}O_{16}$	Ber. C 49,97	H 5,59%
	Gef. „ 49,82	„ 5,50%

Drehung in Chloroform: $[\alpha]_D^{17} = -0,75^\circ \times 17,0806/0,3724 \times 0,5 \times 1,488 = -46,24^\circ$

Verseifung des Cellobiose-anhydrid-acetats mit Bariumhydroxyd.

Wir suspendierten 2 g krystallisiertes Cellobiose-anhydrid-acetat in 40 cm³ Wasser, erwärmten die Flüssigkeit auf dem Wasserbade und setzten in kleinen Portionen unter häufigem Schütteln 10 g Bariumhydroxyd hinzu. Nach 2-stündigem Erhitzen leitete man zur Fällung der Hauptmenge des Bariumions Kohlendioxyd in die Reaktionslösung ein und entfernte hierauf den Rest des Bariumions durch Schwefelsäure.

Nach dem Abzentrifugieren des Bariumsulfat-Niederschlages wurde die Lösung bei 40° im Vakuum eingedampft und der Rückstand durch mehrfache Zugabe von Alkohol und Verdampfen desselben entwässert. Als Rückstand blieb ein hellgelber Syrup, der aus verdünntem Alkohol als weisses, aber nicht deutlich krystallines Pulver gewonnen werden konnte. Ausbeute 0,35 g.

$C_{12}H_{20}O_{10}$	Ber. C 44,42	H 6,22%
	Gef. „ 44,29	„ 6,30%

Spaltung des β -4-Glucosido-laevo-glucosans durch Fermente.

Eine Voruntersuchung zeigte, dass das Cellobiose-anhydrid von Emulsin nicht, wohl aber vom Schneckenferment gespalten wird.

Wir lösten 1 g Cellobiose-anhydrid in 10 cm³ Wasser, setzten 2 cm³ Schneckenferment (aus *Helix pomatia*) und zwecks Sterilhaltung etwas Toluol hinzu. Nach 8-tägigem Aufbewahren im Brutschrank bei 37° war die Umsetzung beendet. Durch Zentrifugieren wurden die ausgeschiedenen Eiweissprodukte entfernt und die Lösung mit Wasser auf 100 cm³ verdünnt. Zur vollständigen Entfernung des Toluols destillierten wir die Hälfte der Flüssigkeit im Vakuum wieder ab. Hernach war jede Spur Toluol verschwunden.

Wir versetzten jetzt die Lösung mit einer Messerspitze Hefe und verbanden das Kölbchen mit einem Gärröhrchen. Beim Erwärmen auf 25—27° fing die Gärung meistens bald an. Nach 4 Tagen hatte

jede Gasentwicklung aufgehört, die Lösung wurde abfiltriert und zur Trockene eingedampft. Wir versetzten den Rückstand mit 2,5 cm³ trockenem Pyridin und 2,5 cm³ Essigsäure-anhydrid und erwärmten 12 Stunden auf 40°. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser ausgegossen, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Das Filtrat enthielt ca. 45% des Acetats. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten wir eine weisse Substanz mit konstantem Smp. 110°, identisch mit Triacetyl-laevo-glucosan. Mischschmelzpunkt 110°.

C ₁₂ H ₁₆ O ₈	Ber. C 49,98	H 5,59%
	Gef. „ 49,82	„ 5,58%

Darstellung des Heptacetyl-lactosido-dimethylamins.

Wir lösten 150 g Acetobrom-lactose in 300 cm³ trockenem Chloroform und setzten 25 g wasserfreies Dimethylamin zu. Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur schieden sich Nadeln von Dimethylamin-hydrobromid ab. Nach 48 Stunden wurde die Chloroformlösung mit Eiswasser 6mal gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Wir dampften im Vakuum bis zur Trockene ein und krystallisierten den Rückstand von Heptacetyl-lactosido-dimethylamin 3mal aus Alkohol um. Ausbeute 32—35 g. Smp. 154°.

C ₂₈ H ₄₁ O ₁₇ N	Ber. C 50,65	H 6,23	N 2,11%
	Gef. „ 50,91	„ 6,22	„ 2,10%

Drehung in Benzol:

$$[\alpha]_D^{18} = -0,66^\circ \times 8,6796/0,6098 \times 0,5 \times 0,879 = -21,37^\circ$$

Darstellung des Heptacetyl-lactosido-1-trimethylammoniumjodids.

30 g Heptacetyl-lactosido-dimethylamin wurden in 50 cm³ Methanol gelöst und mit 125 cm³ Methyljodid versetzt. Nach 5-stündigem Kochen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade wurden nochmals 75 cm³ Methyljodid zugesetzt und weitere 5 Stunden gekocht. Die gelbe Lösung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst, filtriert und mit Äther gefällt. Frisch gefällt sieht das so erhaltene Heptacetyl-lactosido-1-trimethylammoniumjodid weiss aus, doch wird es beim Stehen am Licht bald gelb. Ausbeute 27 g.

C ₂₉ H ₄₄ O ₁₇ NJ	Ber. J 15,76	Gef. J 15,52%
--	--------------	---------------

Darstellung eines Lactose-anhydrids (4-Galactosido-laevo-glucosan).

Wir suspendierten 30 g des vorbeschriebenen Ammoniumsalzes in 500 cm³ Wasser, erwärmten auf dem Wasserbad und setzten innerhalb 2 Stunden portionsweise 150 g Bariumhydroxyd zu. Die Substanz löste sich augenblicklich auf, wobei die gelbe Farbe verschwand. Nach 4-stündigem Erwärmen unter Rühren leiteten wir Kohlendioxyd bis zur Sättigung ein, nutschten das Bariumcarbonat

ab, schüttelten die Lösung 2 Stunden mit Silbercarbonat und fällten in Lösung gegangenes Silberion mit Schwefelwasserstoff. Hierauf versetzten wir die filtrierte Lösung mit etwas weniger als der berechneten Menge Schwefelsäure und trennten das ausgefallene Bariumsulfat durch Zentrifugieren ab. War die Lösung nach 3 Minuten langem Zentrifugieren nicht klar, so gaben wir nochmals einige Tropfen 0,1-n. Schwefelsäure zu und zentrifugierten wieder 3 Minuten. Das abgeschleuderte Bariumsulfat wurde 2mal mit Wasser ausgekocht und abzentrifugiert.

Die kombinierten Lösungen dampften wir im Vakuum bei 35—40° unter wiederholtem Zusatz von Alkohol ein. Als Rückstand blieb ein äusserst hygroskopisches, gelbes Öl. Wir lösten es in einer sehr geringen Menge Wasser, filtrierten und setzten so viel absoluten Alkohol zu, bis keine weitere Trübung mehr entstand. Dann blieb die Flüssigkeit 24 Stunden im Eisschrank stehen; hierauf goss man den Alkohol von dem ausgefallenen festen Niederschlag vorsichtig ab und setzte zu letzterem neuen absoluten Alkohol zu. Der abgegossene Alkohol hatte eine gelbe Farbe, während das Präzipitat weiss aussah. Nach dreimaliger Erneuerung des Alkohols liess sich die Substanz abfiltrieren, doch wurde sie schon nach kurzem Stehen an der Luft klebrig. Deswegen übergossen wir sie auf dem Filter einige Male mit absolutem Alkohol, saugten letzteren jedesmal nur teilweise ab und trockneten die Verbindung im Vakuumexsiccator. Dieses rohe Lactose-anhydrid sah weiss aus und reduzierte *Fehling'sche* Lösung auch beim Kochen nicht. Ausbeute 5—6 g.

$C_{12}H_{20}O_{10}$	Ber. C 44,42	H 6,22%
	Gef. „ 44,19	„ 6,45%

Drehung in Wasser:

$$[\alpha]_D^{18} = -0,66 \times 8,3008/0,2454 \times 0,5 = -44,65^\circ$$

Darstellung des 4-Galactosido-laevoglucosan-hexaacetates.

Wir erwärmten 1 g des vorerwähnten Lactose-anhydrids mit 5 g Essigsäure-anhydrid und 5 g wasserfreiem Pyridin 12 Stunden auf 40°. Dann wurde die grösste Menge der Flüssigkeit im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in Eiswasser ausgegossen. Wir filtrierten den Niederschlag ab und konzentrierten das Filtrat, wobei sich noch grosse Mengen des Acetats abschieden. Dieses krystallisierten wir hierauf 3mal aus Alkohol um. Smp. 206°. Ausbeute 1,5 g.

$C_{24}H_{32}O_{16}$	Ber. C 49,98	H 5,59%
	Gef. „ 50,19	„ 5,43%

Drehung in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{18} = -0,60 \times 22,2536/0,4614 \times 0,5 \times 1,488 = -38,89^\circ$$

Das 4-Galactosido-laevoglucosan-hexacetat reduziert *Fehling'sche* Lösung beim Kochen nicht.

Enzymatische Spaltung des 4-Galactosido-laevoglucosans.

Eine Voruntersuchung zeigte, dass das Anhydrid von Emulsin nicht aufgespalten wird, dagegen aber durch Schneckenferment.

Wir lösten 1 g des Lactose-anhydrids in 10 cm³ Wasser und setzten 2 cm³ Schneckenferment aus *Helix pomatia* und etwas Toluol hinzu. Nach 8 Tagen war die Hydrolyse beendet. Man entfernte jetzt die ausgeschiedenen Eiweissprodukte durch Zentrifugieren, verdünnte mit Wasser auf 100 cm³ und destillierte im Vakuum die Hälfte der Flüssigkeit wieder ab. Hierauf setzten wir eine Messerspitze frische Hefe zu und versahen das Kölbchen mit einem Gärröhrchen. Nach 4-tägigem Stehen bei 25° hatte jede Gasentwicklung aufgehört, die Lösung wurde abfiltriert und zur Trockne eingedampft. Wir versetzten den Rückstand mit 2,5 cm³ Essigsäureanhydrid und 2,5 cm³ Pyridin und erwärmten 12 Stunden auf 40°. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser ausgegossen, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat eingengt. Aus letzterem schied sich noch viel Acetat ab. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol hatte dieses den Smp. 110° und erwies sich durch Mischschmelzpunkt sowie Analyse mit Laevoglucosan-triacetat identisch.

$C_{12}H_{18}O_8$	Ber. C 49,98	H 5,58%
	Gef. „ 50,12	„ 5,70%

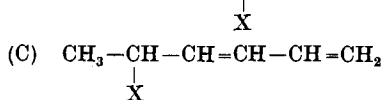
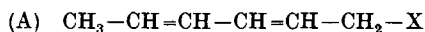
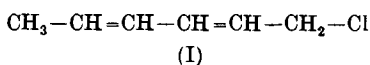
Zürich, Chem. Institut der Universität.

Über Sorbyl-chlorid. II. Mitteilung

von T. Reichstein und G. Trivelli.

(11. VII. 33.)

Vor einiger Zeit wurde über die Herstellung des Sorbylchlorids (I) berichtet¹⁾, eines Körpers, von dem zahlreiche anomale Reaktionen zu erwarten sind. Wie dort erwähnt, sind bei Austausch des Chlors gegen andere Substituenten oder Gruppen, die den nachfolgend als (A), (B) und (C) bezeichneten Schemata entsprechenden Endprodukte zu erwarten. (A) ist die normale, (B) und (C) sind anomale Reaktionen.



¹⁾ Helv. 15, 254 (1932).

Enzymatische Spaltung des 4-Galactosido-laevoglucosans.

Eine Voruntersuchung zeigte, dass das Anhydrid von Emulsin nicht aufgespalten wird, dagegen aber durch Schneckenferment.

Wir lösten 1 g des Lactose-anhydrids in 10 cm³ Wasser und setzten 2 cm³ Schneckenferment aus *Helix pomatia* und etwas Toluol hinzu. Nach 8 Tagen war die Hydrolyse beendet. Man entfernte jetzt die ausgeschiedenen Eiweissprodukte durch Zentrifugieren, verdünnte mit Wasser auf 100 cm³ und destillierte im Vakuum die Hälfte der Flüssigkeit wieder ab. Hierauf setzten wir eine Messerspitze frische Hefe zu und versahen das Kölbchen mit einem Gärröhrchen. Nach 4-tägigem Stehen bei 25° hatte jede Gasentwicklung aufgehört, die Lösung wurde abfiltriert und zur Trockne eingedampft. Wir versetzten den Rückstand mit 2,5 cm³ Essigsäureanhydrid und 2,5 cm³ Pyridin und erwärmten 12 Stunden auf 40°. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser ausgegossen, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat eingengt. Aus letzterem schied sich noch viel Acetat ab. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol hatte dieses den Smp. 110° und erwies sich durch Mischschmelzpunkt sowie Analyse mit Laevoglucosan-triacetat identisch.

$C_{12}H_{18}O_8$	Ber. C 49,98	H 5,58%
	Gef. „ 50,12	„ 5,70%

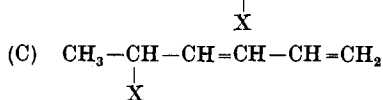
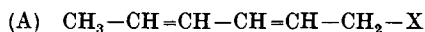
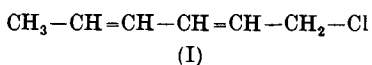
Zürich, Chem. Institut der Universität.

Über Sorbyl-chlorid. II. Mitteilung

von T. Reichstein und G. Trivelli.

(11. VII. 33.)

Vor einiger Zeit wurde über die Herstellung des Sorbylchlorids (I) berichtet¹⁾, eines Körpers, von dem zahlreiche anomale Reaktionen zu erwarten sind. Wie dort erwähnt, sind bei Austausch des Chlors gegen andere Substituenten oder Gruppen, die den nachfolgend als (A), (B) und (C) bezeichneten Schemata entsprechenden Endprodukte zu erwarten. (A) ist die normale, (B) und (C) sind anomale Reaktionen.



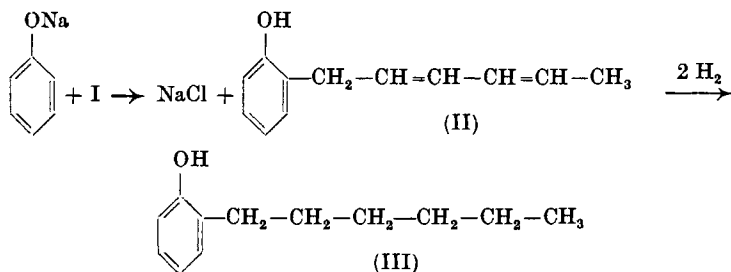
¹⁾ Helv. 15, 254 (1932).

Von den damals beschriebenen zwei Umsetzungen folgte die eine mit Kaliumcyanid dem Schema (C), die andere (mit Silberbutyrat) gleichzeitig (A) und (C) nebeneinander.

Es wurde inzwischen die Untersuchung des Körpers fortgesetzt. Zunächst wurde die Herstellungsmethode etwas verbessert, die die Gewinnung analysenreinen Chlorids ermöglichte. Sodann wurde die Umsetzung mit Phenol, sowie die mit Magnesium und Kohlendioxyd untersucht. Die erstere folgt dem Schema (A), die zweite dem Schema (B). Die Erwartungen haben sich also bestätigt, dass für diesen Körper die Möglichkeit für einen sehr vielfältigen Reaktionsverlauf besteht. Insbesondere scheint dieser den drei erwähnten Schemata zu folgen. Für jedes davon ist nun ein Beispiel gefunden.

Die etwas unfertigen Resultate seien schon jetzt mitgeteilt, da wegen der relativ mühsamen Herstellung des Sorbyl-chlorids von weiteren Arbeiten damit momentan abgesehen werden muss.

Umsetzung mit Phenol. Relativ glatt setzt sich Sorbylchlorid mit trockenem Natrium-phenolat in absolutem Äther um. Das Reaktionsprodukt stellt ein Gemisch dar, das sich durch Behandlung der Pentanlösung mit *Claisen'scher Lauge*¹⁾ in einen phenolischen und einen neutralen Teil trennen lässt. Der letztere erwies sich nicht als der erwartete Phenol-sorbyl-äther, da die Oxydation weder Phenoxy-essigsäure noch Phenoxy-propionsäure lieferte. Es muss sich um ein Reaktionsprodukt aus zwei Mol Sorbyl-chlorid handeln. Der phenolische Bestandteil war o-Sorbyl-phenol (II), denn durch katalytische Hydrierung wurde o-normal-Hexyl-phenol (III) erhalten. Die Reaktion war also, was den Sorbyl-Rest anbetrifft, nach dem Schema (A) verlaufen.



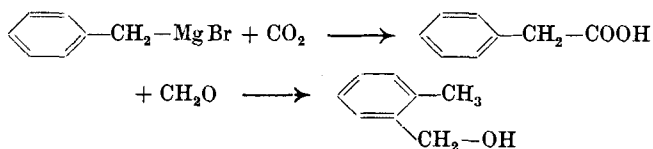
Sorbyl-chlorid verhält sich Phenol gegenüber somit ganz analog wie Allyl-halogenide, wo auch bei Umsatz in Benzol, Äther usw. nicht Phenol-allyl-äther, sondern unter Kern-allylierung direkt o-Allyl-phenole (IV) gebildet werden²⁾, und zwar ohne Strukturänderung der Seitenkette. Dagegen entstehen in Alkohol, Aceton

¹⁾ A. 418, 96 (1919).

²⁾ *Claisen*, Z. angew. Ch. 36, 478 (1923).

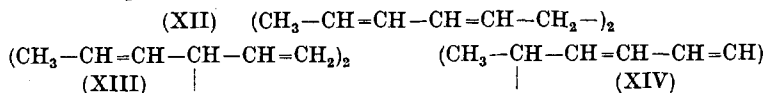
Sie verläuft somit völlig analog zu der von *Gilman* und *Harries*¹⁾ studierten Umsetzung des Cinnamyl-chlorid (IX), die zur Methyl-atropa-säure (XI) führt.

Es ist daraus nicht ohne weiteres zu schliessen, dass dem Sorbyl-magnesium-chlorid bereits notwendigerweise die anomale Struktur zukommt. Verschiedene Untersuchungen der letzten Zeit zeigen vielmehr, dass ein und dieselbe magnesium-organische Verbindung je nach der darauf zur Einwirkung gebrachten Komponente Endprodukte verschiedener Struktur geben kann. Ein instruktives Beispiel ist das Benzyl-magnesium-bromid, das mit Kohlendioxyd normal, mit Formaldehyd anomal reagiert²⁾. Von *Austin* und *John-*



*son*³⁾ sind zwei Reihen von Komponenten aufgestellt worden, von denen die eine hauptsächlich normale, die andere besonders anomale Produkte liefert. Kohlendioxyd ist diejenige Komponente, die am wenigsten Neigung zu anomalen Reaktionen zeigt, danach wäre es bis zu einem gewissen Grade wahrscheinlich, dass die Strukturänderung bereits bei Einführung des Magnesiums eingetreten ist, dass dem Sorbyl-magnesium-chlorid also die (B) entsprechende Formel (X = —MgCl) zukommt.

Der hier als Nebenprodukt gebildete Kohlenwasserstoff C₁₂H₁₈ kann als Hauptprodukt erhalten werden, wenn man ohne Kohlendioxyd arbeitet und statt gewöhnlichem Magnesium die von *Gilman*⁴⁾ empfohlene Kupfer-Magnesium-Legierung anwendet. Er kann nicht die normale Struktur besitzen, da durch Hydrierung ein Dodekan erhalten wird, das einen viel tieferen Schmelzpunkt zeigt, als dem normalen Körper zukommt. Ein Einblick wurde vom oxydativen Abbau erhofft. Die symmetrischen Körper, die in Frage kommen, wären die folgenden:



Aus (XII) sollte Bernsteinsäure, aus (XIII) Äthan-tetracarbonsäure, nach dem Erhitzen derselben ebenfalls Bernsteinsäure, aus (XIV) Dimethyl-bersteinsäure resultieren. Die unsymmetrischen

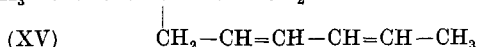
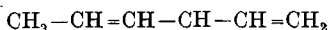
¹⁾ Am. Soc. **49**, 1825 (1927).

²⁾ *Tiffeneau, Delange*, C. r. **137**, 573 (1903); *Schmidlin, Garcia-Banús*, B. **45**, 3193 (1912).

³⁾ Am. Soc. **54**, 647 (1932).

⁴⁾ *Gilman, Peterson, Schulze*, R. **47**, 19 (1928).

Möglichkeiten ergeben theoretisch Methyl-bernsteinsäure, Äthanttricarbonsäure oder Propan-tricarbonsäure, nach dem Erhitzen entweder Bernsteinsäure oder Methyl-bernsteinsäure. Gefunden wurde nach der Ozonisierung und Nachoxydation mit Permanganat ein Säuregemisch, das nicht recht krystallisierte und daher im Hochvakuum destilliert wurde. Nach dieser Behandlung krystallisierte es grösstenteils. Die Krystalle erwiesen sich als Bernsteinsäure. Der Kohlenwasserstoff dürfte ein Gemisch darstellen, in welchem wir besonders die Körper (XIII) und (XV) erwarten. Eine weitere Untersuchung musste unterbleiben.



Experimenteller Teil.

Sorbyl-chlorid.

Man verfährt nach früherer Vorschrift¹⁾, verwendet aber die Substanzen in folgendem Verhältnis. 11,6 g krystallisierter Sorbylalkohol, 14,3 g Thionyl-chlorid (reinst wasserhell), 9,52 g absolutes Pyridin. Die Destillation ergab 9 g Rohdestillat, Sdp._{12 mm} ca. 30—60°, bei sehr geringem Kolbenrückstand. (Bei nochmaliger Destillation siedet dieses von 30—46° ohne weiteren Rückstand zu hinterlassen.) Das rohe Destillat wurde sofort, in einer Ampulle im Vakuum eingeschmolzen, 3 Stunden auf 100° erhitzt, wobei es sich unter Abscheidung geringer fester Massen sehr dunkel färbte. Die nunmehrige Destillation gab 8 g sofort reines Produkt, das ohne Vor- und Nachlauf bei 12 mm und 45,5° überging.

5,196 mg Subst. gaben 6,248 mg AgCl (Analyse von Hrn. A. Brack).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ Ber. Cl 30,17 Gef. Cl 29,75%

Das so gereinigte Produkt ist im Vakuum eingeschmolzen lange haltbar.

$n_D^{24} = 1,5037$ $D^{24} = 0,9434$ M.-R. Ber. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \sqrt{2}$ 33,84 Gef. 36,56 Exaltation = 2,72.

1 g des Körpers wurde ozonisiert und weiter wie früher verarbeitet, es ergab 0,3 g reine Phenoxy-essigsäure.

o-Sorbyl-phenol (II).

12 g frisch im Vakuum fraktioniertes Phenol wurden in 50 cm³ absolutem Äther gelöst und mit 2 g fein geschnittenem Natrium unter Rückfluss, bis zur Lösung des Metalls, erwärmt. Das fein ausgeschiedene Phenolat wurde durch Dekantieren mit absolutem Äther mehrmals gewaschen, um den grössten Überschuss an freiem Phenol zu entfernen. Nach Zugabe von 4,5 g Sorbyl-chlorid wurde einige Stunden unter Rückfluss erwärmt (Feuchtigkeits-Ausschluss), bis eine Probe der abfiltrierten Ätherlösung chlorfrei geworden war.

¹⁾ Helv. 15, 254 (1932).

Zur Aufarbeitung wurde mit Wasser versetzt, mit Essigsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde mit verdünnter Sodalösung gewaschen und über Sulfat getrocknet. Bei der Destillation im Vakuum ging zunächst bei 11 mm und 71° das überschüssige Phenol über, dann bei 0,2 mm und ca. 90° 2,8 g eines gelblichen dicken Öls. Diese wurden in Pentan gelöst und mit *Claisen'scher* Lauge¹⁾ mehrmals ausgeschüttelt, bis diese nichts mehr aufnahm. Die alkalischen Auszüge wurden zweimal mit frischem Pentan gewaschen, unter Eiszusatz angesäuert und die in Freiheit gesetzten phenolischen Bestandteile mit Pentan gesammelt, mit Wasser gewaschen und mit Sulfat getrocknet.

Die neutralen Teile, 1 g, Sdp._{0,2 mm} 72°, Sdp._{720 mm} 245°, stellten nicht etwa einen Phenol-sorbyl-äther dar, da bei der Oxydation mit Permanganat weder Phenoxy-essigsäure noch Phenoxy-propionsäure entstand, sondern nur eine geringe Menge einer bei 171° schmelzenden und bei 0,1 mm und 150° Blocktemperatur sublimierenden Säure, die nicht weiter aufgeklärt wurde. Wahrscheinlich liegt ein Umsetzungsprodukt des Sorbyl-chlorids selbst vor.

Die phenolischen Bestandteile gaben bei der Destillation im Vakuum 1,3 g farbloses Öl, Sdp._{0,2 mm} 100°. Nach dem Ergebnis der katalytischen Hydrierung liegt o-Sorbyl-phenol (II) vor.

Hydrierung. 1 g des ungesättigten Phenols wurde sofort nach der Herstellung in absolutem Äther mit etwas Platinoyd hydriert. In 5 Stunden wurden 250 cm³ Wasserstoff aufgenommen, worauf die Hydrierung still stand; berechnet wären 257 cm³. Die Vakuum-Destillation gab 1 g gesättigtes Phenol, Sdp._{0,3 mm} ca. 100°. Zur Charakterisierung wurde der Glycolsäure-äther bereitet.

0,3 g des gesättigten Phenols wurden mit einer Auflösung von 6 g Natriumhydroxyd in 25 cm³ Wasser gelöst und nach Zugabe von 1,7 g Chloressigsäure 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherlösung mehrmals mit verdünnter Soda ausgezogen. Die gründlich mit frischem Äther gewaschenen Soda-Auszüge wurden angesäuert und die ausgeschiedene Substanz mit Äther gesammelt. Nach dem Trocknen mit Sulfat, Abdestillieren des Äthers und kurzem Evakuieren des Rückstandes erstarrte derselbe. Dreimaliges Umkrystallisieren aus Benzin gab farblose Krystalle vom Smp. 89—90°. Ein nach *Sandulesco* und *Girard*²⁾ hergestelltes Vergleichspräparat sowie die Mischprobe schmolzen genau gleich. Das hydrierte Phenol ist somit o-normal-Hexyl-phenol (III).

Hexadien-3-carbonsäure (VII).

In einem kleinen Bromierungskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr wurden 0,35 g mit etwas

¹⁾ A. 418, 96 (1919).

²⁾ Bl. [4] 47, 1300 (1930).

Jod aktivierte Magnesiumspäne mit 30 cm³ absolutem Äther übergossen und 2 Tropfen Methyljodid zugesetzt. Nach wenigen Minuten verschwand die Jodfarbe. Daraufhin wurde unter beständigem Durchleiten von trockenem Kohlendioxyd langsam eine absolut-ätherische Lösung von 2 g Sorbyl-chlorid zugetropft. Da sich das Magnesium allmählich mit einer harzigen Schicht überzog, wurden von Zeit zu Zeit noch etwas frisch aktivierte Späne zugegeben. Zum Schluss wurde noch 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion (ca. 2 Stunden) wurde mit Eis und verdünnter Salzsäure zerlegt, die organischen Bestandteile mit Äther gesammelt, die Ätherlösung mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen, dann mit verdünnter Lauge in saure und neutrale Bestandteile getrennt.

Die in Lauge löslichen Bestandteile gaben bei der Vakuumdestillation 0,2 g farbloses Öl, Sdp._{11 mm} ca. 100°. Nach dem Ergebnis der Hydrierung liegt reine Hexadien-3-carbonsäure vor (VII, wo allerdings die Lage der Doppelbindungen unbewiesen ist).

Hydrierung. Die erhaltenen ca. 0,2 g wurden sofort der Hydrierung in absolutem Äther mit etwas Platinoxid unterworfen. Nach Aufnahme von 90 cm³ Wasserstoff stand die Hydrierung still. (Ber. 70 cm³.) Die im Vakuum destillierte gesättigte Säure wurde mit Thionylchlorid ins Säurechlorid übergeführt (Sdp._{11 mm} ca. 50°) und dieses zur Hälfte mit überschüssigem p-Brom-anilin, zur Hälfte mit p-Anisidin umgesetzt. Die Derivate wurden wie üblich neutral gewaschen und zeigten die folgenden Schmelzpunkte:

p-Bromanilid roh 147–148° korr. 1 mal aus Benzin Smp. korr. 148°

p-Anisidid „ 116–120° „ 1 „ „ „ „ 120°

Die analogen Derivate von synthetischer Äthyl-propyl-essigsäure¹⁾ sowie die Mischproben schmolzen genau gleich bei 148° resp. 120°.

Die Neutralbestandteile gaben bei der Destillation im Vakuum 0,36 g farbloses, chlorfreies Öl, Sdp._{11 mm} 90–95°. Bei der Hydrierung in absolutem Äther mit Platinoxid wurden rasch 190 cm³ Wasserstoff aufgenommen. (Ber. für C₁₂H₁₈ $\sqrt{2}$ 198 cm³.) Der hydrierte Kohlenwasserstoff ging im Vakuum bei 0,3 mm und ca. 60° über. Zur Reinigung wurde er in Pentan gelöst und mehrmals mit konz. Schwefelsäure durchgeschüttelt. Nach dem Neutralwaschen wurden bei der Destillation im Vakuum wieder ca. 0,3 g unverändert zurück erhalten. Es kann sich nicht um normales Dodekan handeln, da der Körper erst bei sehr tiefer Temperatur unvollständig erstarrt und beim Erwärmen bereits bei –30° alles geschmolzen ist.

¹⁾ Vgl. Helv. 15, 259 (1932).

Der ungesättigte Kohlenwasserstoff wurde in besserer Ausbeute erhalten, als auf 0,35 g Kupfer-Magnesium-Legierung¹⁾, die mit etwas Jod versetzt und mit 10 cm³ absolutem Äther überschichtet war, eine ätherische Lösung von 2 g Sorbyl-chlorid zugetropft wurde. Zum Schluss wurde noch $\frac{1}{4}$ Stunde unter Rückfluss gekocht. Erhalten wurden 1,5 g Kohlenwasserstoff, Sdp._{0,2 mm} ca. 50—55°.

Ozonisierung. Der Körper wurde in 20 cm³ Cyclohexan bei 0° mit Ozon gesättigt (1 $\frac{1}{2}$ Stunden), das Cyclohexan im Vakuum abgesaugt, das zurück bleibende Ozonid mit verdünnter Sodalösung suspendiert und soviel starke wässrige Permanganatlösung zugegeben, dass die Farbe auch nach kurzem Aufkochen noch bestehen blieb. Es wurde rasch abgekühlt, mit Schwefelsäure angesäuert und der Braunstein durch vorsichtigen Zusatz von Bisulfit in Lösung gebracht. Geringe Mengen von überschüssigem Schwefeldioxyd wurden durch Zugabe von wenig Permanganatlösung genau entfernt und die resultierende, stark kongosaure Flüssigkeit im Apparat einen Tag lang mit Äther extrahiert.

Da der erhaltene Extrakt, nach Abdampfen des Äthers und längerem Evakuieren, nur eine Spur Krystalle abschied (auch nach mehrtägigem Stehen), wurde er im Hochvakuum destilliert. Das Destillat gab reichlich Krystalle, die mit etwas Benzol gewaschen bei 185° schmolzen. Bernsteinsäure und Mischprobe genau gleich. Eine Probe wurde zur weiteren Charakterisierung 1 Stunde mit Essigsäure-anhydrid auf 130° erhitzt, das Anhydrid und die Essigsäure im Vakuum entfernt und der Rückstand im Hochvakuum sublimiert. Smp. 119°, Mischprobe mit Bernsteinsäure-anhydrid ebenso.

Zürich, Institut für allgemeine und analytische Chemie.
Eidg. Techn. Hochschule.

Pflanzenfarbstoffe LII. Konstitution des α -Carotins

von P. Karrer, R. Morf und O. Walker.

(16. VII. 33.)

Die Konstitution des α -Carotins, die bisher noch nicht sicher gestellt war, liess sich durch oxydativen Abbau beweisen. Wir erhielten durch Ozonisierung des reinen α -Carotins, welches wir mittels des Calciumhydroxyd-chromatogramms nach der kürzlich beschriebenen Methode²⁾ vom β -Carotin getrennt hatten, Geronsäure und

¹⁾ Gilman, Peterson, Schulze, R. 47, 19 (1928). Selbstherstellung vgl. Helv. 15, 1071. (1932).

²⁾ Helv. 16, 641 (1933).

Der ungesättigte Kohlenwasserstoff wurde in besserer Ausbeute erhalten, als auf 0,35 g Kupfer-Magnesium-Legierung¹⁾, die mit etwas Jod versetzt und mit 10 cm³ absolutem Äther überschichtet war, eine ätherische Lösung von 2 g Sorbyl-chlorid zugetropft wurde. Zum Schluss wurde noch $\frac{1}{4}$ Stunde unter Rückfluss gekocht. Erhalten wurden 1,5 g Kohlenwasserstoff, Sdp._{0,2 mm} ca. 50—55°.

Ozonisierung. Der Körper wurde in 20 cm³ Cyclohexan bei 0° mit Ozon gesättigt (1 $\frac{1}{2}$ Stunden), das Cyclohexan im Vakuum abgesaugt, das zurück bleibende Ozonid mit verdünnter Sodalösung suspendiert und soviel starke wässrige Permanganatlösung zugegeben, dass die Farbe auch nach kurzem Aufkochen noch bestehen blieb. Es wurde rasch abgekühlt, mit Schwefelsäure angesäuert und der Braunstein durch vorsichtigen Zusatz von Bisulfit in Lösung gebracht. Geringe Mengen von überschüssigem Schwefeldioxyd wurden durch Zugabe von wenig Permanganatlösung genau entfernt und die resultierende, stark kongosaure Flüssigkeit im Apparat einen Tag lang mit Äther extrahiert.

Da der erhaltene Extrakt, nach Abdampfen des Äthers und längerem Evakuieren, nur eine Spur Krystalle abschied (auch nach mehrtägigem Stehen), wurde er im Hochvakuum destilliert. Das Destillat gab reichlich Krystalle, die mit etwas Benzol gewaschen bei 185° schmolzen. Bernsteinsäure und Mischprobe genau gleich. Eine Probe wurde zur weiteren Charakterisierung 1 Stunde mit Essigsäure-anhydrid auf 130° erhitzt, das Anhydrid und die Essigsäure im Vakuum entfernt und der Rückstand im Hochvakuum sublimiert. Smp. 119°, Mischprobe mit Bernsteinsäure-anhydrid ebenso.

Zürich, Institut für allgemeine und analytische Chemie.
Eidg. Techn. Hochschule.

Pflanzenfarbstoffe LII. Konstitution des α -Carotins

von P. Karrer, R. Morf und O. Walker.

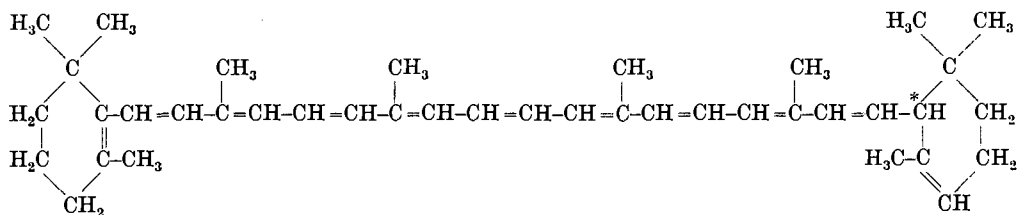
(16. VII. 33.)

Die Konstitution des α -Carotins, die bisher noch nicht sicher gestellt war, liess sich durch oxydativen Abbau beweisen. Wir erhielten durch Ozonisierung des reinen α -Carotins, welches wir mittels des Calciumhydroxyd-chromatogramms nach der kürzlich beschriebenen Methode²⁾ vom β -Carotin getrennt hatten, Geronsäure und

¹⁾ Gilman, Peterson, Schulze, R. 47, 19 (1928). Selbstherstellung vgl. Helv. 15, 1071. (1932).

²⁾ Helv. 16, 641 (1933).

in etwas kleinerer Menge Isogeronsäure. Daraus ergibt sich für α -Carotin eindeutig folgende Formel:



Sie stimmt überein mit der von uns in Helv. 14, 617 (1931) für α -Carotin diskutierten Formel III.

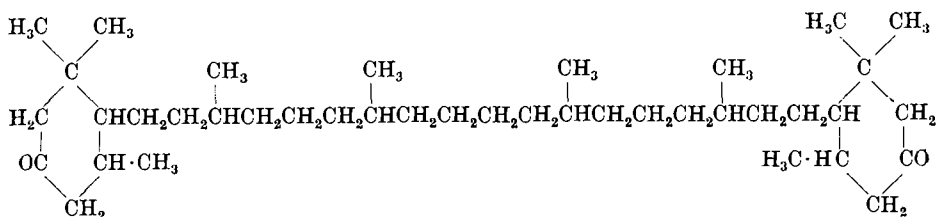
Dass es uns früher¹⁾ nicht gelungen war, eine der beiden Säuren aus α -Carotin zu erhalten, dürfte darauf zurückzuführen sein, dass nur eine kleine Menge α -Carotin zur Verfügung stand, und dass das damals verwendete α -Carotinpräparat durch sehr häufige Adsorptionen mit Fullererde vom β -Isomeren zu trennen versucht worden ist, wobei offenbar bereits eine Veränderung des Farbstoffs eingetreten war. Wir haben schon damals darauf hingewiesen, dass Fullererde ein wenig geeignetes Adsorbens für die Carotinoide darstellt, da dieselben durch die Acidität der Fullererde verändert werden.

Die definitive Konstitutionsabklärung des α -Carotins ist für die Strukturbestimmung der Carotinoide von grundlegender Bedeutung, da durch das gleichzeitige Auftreten der Spaltstücke Geronsäure und Isogeronsäure das Vorkommen von 2 Jonon-Kohlenstoffringssystemen in diesen Verbindungen sichergestellt wird. Im ferneren werden die strukturellen Beziehungen zwischen den Carotinen und dem Lycopin im Sinne der von uns früher erörterten Auffassung weiter gesichert. Denn die Ringschlüsse, die sich an den beiden Enden der Lycopinmolekel beim Übergang in Carotin abspielen, sind nunmehr als vollkommen analog jenen Reaktionen erkannt, welche aus Pseudojonon durch Ringschluss α - und β -Jonon ergeben.

Der Ozonabbau des α -Carotins geschah in derselben Weise, wie wir ihn früher für Rohcarotin und β -Carotin beschrieben hatten²⁾. Die Trennung des Geronsäure-semicarbazons und Isogeronsäure-semicarbazons erfolgte durch Auskochen mit Essigester, in welchem das letztere Semicarbazon praktisch unlöslich ist. Geronsäure-semicarbazon wurde hierauf aus dem Essigesterextrakt nach dem Eindampfen mit allen bekannten Eigenschaften erhalten. Das Isogeronsäure-semicarbazon krystallisierten wir aus heissem Alkohol um. Es besass den Schmelzpunkt von 201° (unkorr.) und zeigte

¹) Helv. 15, 490 (1932).

²⁾ Karrer, Helfenstein, Wehrli und Wettstein, Helv. **13**, 1084, und zwar S. 1093 (1930); Karrer und Morf, Helv. **14**, 1033 (1931).



welches ein krystallisierendes Di-semicarbazon liefert. Das Xanthophyll war in analysenreinem Zustande teils aus Gras, teils aus Brennesseln hergestellt worden.

Die Oxydation des Perhydro-xanthophylls zum Diketon lässt sich auch auf dem Wege der Dehydrierung mittels Kupferbronze durchführen. Die Ausbeute an Keton ist dabei aber bedeutend schlechter, so dass es in diesem Falle nicht gelang, das Di-semicarbazon auf den richtigen Schmelzpunkt zu bringen.

Violaxanthin enthält 4 Sauerstoffatome¹⁾, von denen sich 3 bei der *Zerewitinoff*-Bestimmung als Hydroxylgruppen angehörig zu erkennen geben²⁾. Wir prüften, ob solche Hydroxyle im Pigment an benachbarten C-Atomen angeordnet sind, und haben zu diesem Zweck Perhydro-violaxanthin mit Bleitetraacetat³⁾ behandelt, welches sich, wie Perjodsäure⁴⁾, als spezifisches Reagens für α -Glykole erwiesen hat. Perhydro-violaxanthin wurde indessen von diesem Oxydationsmittel nicht angegriffen; letzteres konnte quantitativ zurückgewonnen werden. Es ist daher unwahrscheinlich, dass im Farbstoff nachbarständige OH-Gruppen vorkommen; allerdings kann bei trans-Stellung der Hydroxylgruppen die Oxydation bekanntlich manchmal äusserst langsam verlaufen, so dass das negative Resultat unseres Oxydationsversuches wohl nur in dem Sinne ausgewertet werden darf, dass cis-ständige benachbarte Hydroxyle im Perhydro-violaxanthin fehlen.

Experimentelles.

Darstellung des Diketons aus Perhydro-xanthophyll.

Das durch Reduktion aus Gras-xanthophyll gewonnene Perhydro-xanthophyll besass folgende Konstanten:

$C_{40}H_{78}O_2$	Ber. C 81,27	H 13,31%
	Gef. „ 81,37	„ 13,15%

$$[\alpha]_D^{18} = -13,9^\circ \text{ in Benzol.}$$

1,18 g dieses Perhydro-xanthophylls wurden in 30 cm³ Eisessig „Kahlbaum“ gelöst, die Flüssigkeit auf 50—60° erwärmt und dazu unter beständigem Rühren eine Lösung von 0,4 g Chromtrioxyd in 1 cm³ Wasser und 20 cm³ Eisessig innerhalb 3 Stunden langsam eingetropft. Die Reduktion des Chromtrioxyds geht schnell vor sich,

¹⁾ R. Kuhn und A. Winterstein, B. **64**, 326 (1931).

²⁾ P. Karrer und R. Morf, Helv. **14**, 1044 (1931).

³⁾ Vgl. Cricgee, B. **64**, 260 (1931).

⁴⁾ Malaprade, C. r. **186**, 382 (1928).

und die gelbrote Farbe der Lösung schlägt nach grün um. Am Ende des Reduktionsprozesses haben wir die Flüssigkeit noch ca. 5 Minuten auf dem kochenden Wasserbad erhitzt, hierauf mit 200 cm³ Wasser verdünnt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und dreimal mit je 400 cm³ Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Extrakte wurden mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel hierauf verdampft. Man erhielt so nach dem Trocknen bei 60° im Vakuum 0,8 g rohes Perhydro-xanthophyll-diketon als zähes, noch leicht gelblich gefärbtes Öl, das sich in Pyridin, Eisessig, Äther und Essigester leicht löst, etwas schwerer in Methylalkohol.

Durch die Analyse erwies es sich nicht als analysenrein.

4,277 mg Subst. gaben 12,620 mg CO₂ und 4,690 mg H₂O

C ₄₀ H ₇₄ O ₂	Ber. C 81,83	H 12,72%
Gef. „	80,47	„ 12,30%

Zwecks Reinigung und Charakterisierung des Perhydro-xanthophyll-diketons haben wir 0,428 g des Rohproduktes in 10 cm³ Pyridin gelöst und mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 0,33 g Semicarbazid-chlorhydrat und 0,24 g Natriumacetat eine halbe Stunde am Rückfluss auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Darauf wurde das Pyridin im Vakuum abdestilliert, das zurückgebliebene ölige Produkt zwecks Entfernung der letzten Reste von Pyridin zweimal mit je 5 cm³ Wasser ausgekocht und nach dem Abkühlen der Flüssigkeit das Wasser abgegossen.

Die ölige Verbindung haben wir in 10 cm³ siedendem Methylalkohol gelöst, die Flüssigkeit heiss filtriert und 12 Stunden in den Kühlschrank gestellt. Dabei schied sich ein wachsartiger Niederschlag ab, der abgenutscht und aus 8 cm³ Essigester umkrystallisiert wurde. Nach dem Waschen mit Methylalkohol und Essigester und Trocknen im Vakuum bei 80° konnten so 80 mg eines weissen Pulvers vom Smp. 152—155° erhalten werden. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus 5 cm³ Methylalkohol wurden 40 mg des reinen Di-semicarbazons vom Smp. 158° (unkorr.) erhalten. Die Verbindung schmilzt scharf und stellt getrocknet ein farbloses Pulver dar.

4,880 mg Subst. gaben 12,890 mg CO₂ und 4,935 mg H₂O

4,440 mg Subst. gaben 0,471 cm³ N₂ (17,5° 722,5 mm)

C ₄₂ H ₈₀ O ₂ N ₆	Ber. C 71,93	H 11,51	N 12,0%
Gef. „	72,04	„ 11,32	„ 11,85%

In ähnlicher Weise stellten wir das Diketon und das krystallisierte Di-semicarbazon aus einem Perhydro-xanthophyll her, welches aus Brennesseln stammte. Auch hier lag der Schmelzpunkt des krystallisierten Di-semicarbazons bei 158°.

4,300 mg Subst. gaben 11,290 mg CO₂ und 4,290 mg H₂O

3,955 mg Subst. gaben 0,429 cm³ N₂ (18°, 722 mm)

C ₄₂ H ₈₀ O ₂ N ₆	Ber. C 71,93	H 11,51	N 12,0%
Gef. „	71,63	„ 11,17	„ 12,09%

Zürich, Chem. Institut der Universität.

Beiträge zur Analyse der Haarfärbemittel I.

Über einige neue Molekelverbindungen von als Haarfärbemittel benützten aromatischen Diaminen mit mehrwertigen Phenolen

von C. Naegeli und Helena Kaltman.

(27. VII. 33)

Da die Verwendung des vom färberischen Standpunkt unübertroffenen p-Phenylendiamins in Haarfärbemitteln von der deutschen, österreichischen und schweizerischen Lebensmittelgesetzgebung verboten ist, benützen die Fabrikanten an seiner Stelle sehr häufig das p-Toluyldiamin, in der Hoffnung, dass die nach der Anwendung von p-Phenylendiamin in manchen Fällen sich zeigenden Dermatitisen, welche zu dessen Verbot geführt haben, nun seltener oder überhaupt nicht mehr auftreten. Der Lebensmittelchemiker kommt daher seit einiger Zeit nicht selten in den Fall, Proben von Haarfärbemitteln auf einen Gehalt an p-Toluyldiamin zu prüfen bzw. das p-Phenylendiamin neben p-Toluyldiamin und anderen arom. Diaminen oder Aminophenolen sicher zu erkennen. Das ist nach den bisher befolgten Vorschriften¹⁾ nur in einfachen Fällen möglich; sehr häufig erlauben die Resultate keine sichere Schlussfolgerung, wobei es besonders schwer fällt, mit Sicherheit das Nichtvorhandensein von p-Phenylendiamin auszusprechen²⁾. Eine Entscheidung für den Analytiker nur auf Grund der von den Lebensmittelbüchern vorgeschriebenen Reaktionen ist also oft unmöglich, was verschiedentlich zu Konflikten zwischen den Gesundheitsbehörden und dem interessierten Gewerbe geführt hat.

Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, Verfahren auszuarbeiten, welche gestatten sollen, die Gegenwart von färbenden Basen wie p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, der verschiedenen Mono- und Diaminophenole ebenso wie der meist angewandten Phenole in den Haarfärbemitteln rasch und eindeutig nachzuweisen, und zwar durch Isolierung der Verbindungen selbst oder genau definierter Derivate, unter möglichster Ausschaltung der Farbenreaktionen als allein entscheidender Faktoren. Farbenreaktionen sind beim Vorliegen von Gemischen nahe verwandter Verbindungen sehr unzuverlässig, was wir an einzelnen hierher gehörigen Beispielen noch zeigen werden.

Der unmittelbare Anlass zu der vorliegenden ersten Arbeit war eine Beobachtung, welche wir bei Gelegenheit der Analyse eines zur Untersuchung eingereichten Haarfärbemittels gemacht haben: Die Probe wurde nach Kreis³⁾ aufgearbeitet, d. h. schwach sauer auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Soda übersättigt und mit Benzol extrahiert. Es liess sich so ein Produkt isolieren, welches tatsächlich die Mehrzahl der für p-Phenylendiamin „charakteristi-

¹⁾ H. Kreis, Schweiz. Wochschr. Chem. Pharm. **42**, 681 (1904); Schweiz. Lebensmittelbuch, 3. Aufl. (1917), S. 372; vgl. auch L. Rosenthaler, „Der Nachweis organischer Verbindungen“ (1914), S. 554.

²⁾ Vgl. z. B. Ogier, Kohn-Abrest, Traité de chim. toxicol. (1914), I, S. 410ff; C. Griebel, Apoth. Ztg. **45**, 318 (1930).

³⁾ loc. cit.

schen“ Reaktionen zeigte. Auffallend war besonders, dass die von *Kreis* vorgeschriebene Sublimation (im Vakuum) eine in schönen, den Krystallen des p-Phenylendiamins zum Verwechseln ähnlichen Spiessen krystallisierende Verbindung lieferte, deren Schmelzpunkt zwar auch nach wiederholter Sublimation (im Vakuum) nur bis 125° (Schmelzpunkt des p-Phenylendiamins 140°!) gesteigert werden konnte, welche aber nach ihrem ganzen Verhalten trotzdem als durch eine hartnäckig anhaftende Substanz verunreinigtes p-Phenylendiamin hätte angesprochen werden können¹⁾. Eine genauere Analyse des Haarfärbemittels ergab nun aber die Gegenwart von Resorcin, d. h. eines färberisch offenbar wichtigen Bestandteils²⁾, und die Untersuchung des Sublimats zeigte, dass in ihm eine bisher unbekannte Molekelverbindung von p-Toluylendiamin und Resorcin vorlag. Dass sie entstehen konnte, ist, ihre Stabilität in Gegenwart von Lösungsmitteln vorausgesetzt, leicht verständlich. Das Resorcin wird eben in der *Kreis*'schen Vorschrift nicht berücksichtigt (ebensowenig wie das in anderen Haarfärbemitteln aufgefundene Brenzcatechin oder das Pyrogallol) und gelangt so bei der Extraktion der mit Soda übersättigten wässrigen Lösung zusammen mit dem p-Toluylendiamin in das Benzol. Auch die aus konzentrierteren Extrakten ausfallenden Krystalle erwiesen sich als dieselbe Molekelverbindung, aus welcher das p-Toluylendiamin dann tatsächlich nach vorheriger saurer Extraktion des Resorcins ohne Schwierigkeit in reinem Zustand isoliert werden konnte.

Diese Beobachtung und die Tatsache, dass die Molekelverbindungen des p-Phenyl- und des p-Toluylen-diamins mit Resorcin sich in einer ganzen Reihe von Analysen als für deren Charakterisierung sehr bequem und sicher erwiesen hatten, veranlasste uns, den *Kreis* etwas weiter zu ziehen, die Molekelverbindungen jener Basen nicht nur mit Resorcin, sondern auch mit anderen zwei- und dreiwertigen Phenolen zu berücksichtigen und auch die übrigen als Haarfärbemittel in Betracht kommenden Diamine in die Untersuchung einzubeziehen.

Wir berichten heute nur über die von uns dargestellten Molekelverbindungen als solche, während ihre Anwendung in der Analyse der Haarfärbemittel erst später in anderem Zusammenhange behandelt werden soll. Wir haben die Verbindungen in der Tabelle nach ihrer Zusammensetzung, nach ihren Schmelzpunkten und ihren für die analytische Verwendung wichtigsten Eigenschaften zusammen-

¹⁾ und nach der Lage der Dinge offenbar auch öfters als p-Phenylendiamin angesprochen worden ist. Schmelzpunkt des p-Toluylendiamins 63°.

²⁾ Wir haben das Resorcin in den meisten der von uns untersuchten Haarfärbemitteln gefunden; in den Hand- und Rezeptbüchern wird es dagegen kaum erwähnt. Vgl. jedoch *Ogier*, *Kohn-Abrest*, loc. cit.

gestellt; dagegen verzichten wir auf theoretische Betrachtungen¹⁾, und ebenso werden wir erst später und nur soweit über die Farbenreaktionen mit Eisen(III)chlorid, Kaliumchromat, Chlorkalk, Milchserum usw. berichten, als sie für die Analyse als von Bedeutung sich erweisen werden. Die Diss. *H. Kaltman* dagegen wird alle Einzelheiten enthalten, die wir aus Platzersparnisgründen vorläufig von der Publikation zurückhalten. Unsere Molekelverbindungen sind übrigens, mit Ausnahme der Verbindung p-Phenylendiamin-Hydrochinon²⁾, bisher noch nicht beschrieben und auf ihre Stabilität in Gegenwart von Lösungsmitteln geprüft worden; doch wurde ihre Existenz z. T. schon von *Kremann*³⁾ und seinen Schülern, auf Grund der Erstarrungs- bzw. Schmelzdiagramme wechselnder Gemenge ihrer Komponenten, nachgewiesen.

Die Verbindungen lassen sich auf mehreren Wegen darstellen: durch Zusammenschmelzen der Komponenten, durch Vermengen ihrer Lösungen in Wasser, Benzol, Äther, Chloroform usw. oder durch gemeinsame Sublimation im Vakuum. Die präparative Gewinnung ist uns aber, unter den für die Darstellung der übrigen Verbindungen innegehaltenen und für die Analyse der Haarfärbemittel praktisch allein in Frage kommenden Bedingungen, nicht in allen uns erwünschten Fällen gelungen, offenbar weil die Verbindungen in Gegenwart der erwähnten Lösungsmittel nicht stabil sind, oder weil die Löslichkeitsverhältnisse ihrer Ausscheidung im Wege standen⁴⁾.

Keine Molekelverbindungen erhielten wir von p-Phenylendiamin und von p-Tolylendiamin mit Phloroglucin. Von 1,2-Naphtylendiamin vermochten wir nur eine Verbindung mit Brenzcatechin zu isolieren, während wir p-Amino-diphenylamin, Mono- und Diamino-phenole überhaupt nicht mit den Phenolen vereinigen konnten. Die Molekelverbindungen des Phenols (wie auch der Kresole) mit den drei Diaminen sind andererseits schon bekannt⁵⁾, ebenso wie übrigens die Verbindungen des Brenzcatechins, des Hydrochinons und des Pyrogallols mit Anilin⁶⁾.

Wir erhielten aus den Lösungen der Komponenten meist nur eine Verbindung, und zwar auch dort, wo durch die Erstarrungsdiagramme mehrere Verbindungsverhältnisse festgestellt worden

¹⁾ Über den Bau solcher Molekelverbindungen vgl. *P. Pfeiffer*, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl. (1927); *R. Kremann* und *L. Zechner*, M. **39**, 777 (1918); *C. A. Buehler* und Mitarbeiter, Am. Soc. **54**, 2398 (1932); *J. Meisenheimer*, A. **482**, 146 (1930); *M. M. Richter*, B. **43**, 3608 (1910); *E. Hertel* und Mitarbeiter, A. **451**, 179 (1927); Z. physikal. Chem. **151**, 413 (1930); *Bodenstein-Festbd.* S. 267 (1931); *F. Hölzl*, M. **57**, 375 (1931), und zwar S. 380/381; **47**, 119, 559, 755 (1926); **50**, 291, 767 (1928).

²⁾ *Erdmann*, Z. angew. Ch. **9**, 426 (1895); vgl. auch *Lumière frères* und *Seyewetz*, C. **1899**, I 909.

³⁾ Vgl. die Literaturangaben in den Anmerkungen zur Tabelle.

⁴⁾ Vgl. hierzu die bei den wässerigen Lösungen des Veramons bzw. seiner Komponenten gefundenen Verhältnisse: *A. Kofler* und *R. Fischer*, Ar. **270**, 441 (1932).

⁵⁾ Siehe z. B. *C. A. Buehler*, Am. Soc. **54**, 2398 (1932). Über die Salze der drei Phenylendiamine mit organischen Säuren siehe auch *F. Feigl* und Mitarbeiter, M. **59**, 136 (1932).

⁶⁾ *A. Hebebrand*, B. **15**, 1973 (1882); *F. Mylius*, B. **19**, 1002 (1886).

sind. Wir haben allerdings im allgemeinen nur äquimolekulare Mengen der Komponenten zur Einwirkung gebracht; ein Versuch, die von *Kremann*¹⁾ durch das Erstarrungsdiagramm nachgewiesene Verbindung 1 p-Phenylendiamin : 3 Hydrochinon aus der benzolischen Lösung der in diesem Mengenverhältnis vermischten Bestandteile darzustellen, lieferte aber wiederum nur die Verbindung 1 : 1.

Eigentümlich erschien uns, dass *Kremann's*²⁾ Erstarrungsdiagramm für das System p-Phenylendiamin-Brenzcatechin aus dem allerdings sehr flachen Maximum der Kurve nur die Existenz einer Verbindung 2 p-Phenylendiamin : 3 Brenzcatechin herauszulesen erlaubt, während die Analysen unserer aus Benzol, Chloroform, Benzol-Äther und Chloroform-Äther isolierten Verbindungen ein derartiges Molekelverhältnis überhaupt nicht nachweisen liessen. Ausser der aus äquivalenten Mengen der Komponenten erhaltenen äquimolekularen Verbindung gewannen wir bei Anwendung der verschiedenartigsten Mengenverhältnisse der Ausgangsstoffe (in Chloroform oder Benzol als Lösungsmittel) nur noch eine Verbindung, deren Analyse immer wieder, wenn auch nicht genau, auf ein Molekelverhältnis 1 p-Phenylendiamin : 2 Brenzcatechin hinwies³⁾. Tatsächlich ergab dann die Kontrolle der *Kremann's*chen Befunde (durch Aufnahme des Schmelzpunktdiagramms von Gemischen reiner Komponenten⁴⁾) das in der Figur (S. 984) wiedergegebene Resultat. Das Mittelstück der *Kremann's*chen Kurve, welche wir vergleichshalber ebenfalls in die Figur eingetragen haben, lässt sich darnach in zwei Höcker zerlegen, die Kurve zeigt zwei Maxima, und zwar gerade für die von uns isolierten Verbindungen 1 : 1 und 1 : 2, während das Molekelverhältnis 2 : 3 in den Sattel zu liegen kommt. Überdies wird durch das Diagramm noch eine Verbindung 3 (bzw. 4) p-Phenylendiamin : 1 Brenzcatechin angedeutet, deren Schmelzpunkt aber ins metastabile Gebiet zu liegen kommt.

Die sorgfältig verschmolzenen und abgeschreckten Gemische haben wir fein pulverisiert und jene Temperatur als Schmelzpunkt gewählt, bei welcher das Krystallskelett der in einem Kapillarröhrchen enthaltenen, noch einmal durch Schmelzen homogenisierten Probe eben verschwand. Die Schmelzpunkte liessen sich so sehr scharf ablesen und sehr gut reproduzieren.

Eigenartig ist die Beobachtung, dass aus äquimolekularen Mengen der Komponenten in Chloroform-Äther die Verbindung 1 : 1 auskrystallisierte, dass die in warmem Chloroform-Äther gelöste Molekelverbindung aber beim Erkalten fast reines p-Phenylendiamin, beim Abkühlen ihrer Chloroformlösung andererseits die Verbindung 1 : 2 lieferte.

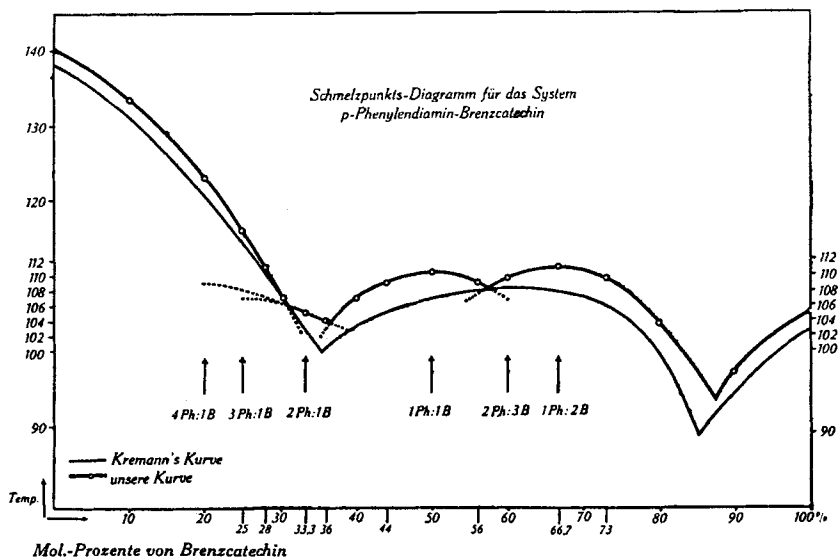
¹⁾ *R. Kremann und A. Auer*, M. **39**, 522, 552ff (1918).

²⁾ *R. Kremann und A. Auer*, M. **39**, 514—516, 521, 550 (1918).

³⁾ Die Analysenwerte lagen zwischen jenen der Verbindung 1 : 2 und der Verbindung 5 : 9, dem letzteren Molekelverhältnis meist etwas näher. Immerhin überstiegen die durch Analyse gefundenen Stickstoffwerte die für die Verbindung 1 : 1 berechneten Zahlen nur um 0,3—0,4%. Über die Schwierigkeiten, welchen man bei der Darstellung reiner Molekelverbindungen begegnen kann, vgl. z. B. *Kofler*, loc. cit. (Veramon).

⁴⁾ Brenzcatechin doppelt subl. *Merck*; p-Phenylendiamin puriss. *Schuchardt*.

Nur in zwei Fällen erhielten wir Verbindungen, deren Molekelverhältnis auch bei Anwendung äquimolekularer Mengen der Ausgangsstoffe von 1 abwich, bei den Verbindungen des m-Phenylendiamins mit Phloroglucin und des p-Phenylendiamins mit Pyrogallol, also bei Verbindungen dreiwertiger Phenole.



Die in dieser Arbeit beschriebenen Molekelverbindungen sind leicht löslich in Alkohol, Aceton, warmem Chloroform, schwerer in kaltem Wasser, kaltem Benzol¹⁾, Äther, und schwer löslich in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff, so dass sie meist aus Wasser, Benzol, Chloroform, Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff oder aus Benzol-Äther-Gemischen umkrystallisiert werden können. Am schwersten löslich sind von den Molekelverbindungen eines bestimmten Amins immer die Verbindungen des Hydrochinons, am leichtesten jene des Brenzcatechins und des Pyrogallols.

Die meisten Molekelverbindungen lassen sich im Vakuum sublimieren²⁾, wodurch eine weitere Möglichkeit zu ihrer Reinigung gegeben ist. Geht man von reinen Aminen und Phenolen aus, so ist das Umkrystallisieren oder Sublimieren allerdings in den meisten Fällen unnötig; die Verbindungen sind dann sofort analysenrein.

¹⁾ So lösen sich z. B. in 100 cm³ heissem Benzol 1 g, in 100 cm³ kaltem Benzol 0,02 g der Molekelverbindung p-Phenylendiamin-Resorcin.

²⁾ Hierbei sprechen wir nur dann von Sublimation, wenn definitionsgemäss die feste Phase unmittelbar aus der Gasphase entsteht. Vgl. hierzu R. Eder und W. Haas, Mikrochemie, *Emich-Festschrift*, S. 43 (1930).

Die Molekelverbindungen sind alle wohl krystallisiert¹⁾ und haben scharfe Schmelzpunkte, welche ziemlich weit auseinanderliegen, so dass die Verbindungen zur Charakterisierung der in ihnen enthaltenen Amine bzw. Phenole sehr gut geeignet sind. Bei den schon im Erstarrungsdiagramm nachgewiesenen Molekelverbindungen wurden übrigens die Schmelzpunkte meist um mehrere Grade höher gefunden als aus den Maxima der Kurven ersichtlich ist²⁾.

Die reinen Verbindungen (aus Benzol-Äther, Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff oder durch Sublimation i. vac. erhalten) sind farblos; sie verfärben sich aber bei längerem Lagern an Luft und Licht. Aus Wasser werden sie nie rein weiss erhalten, ebensowenig (mit Ausnahme der Verbindung p-Phenylendiamin-Hydrochinon) aus Alkohol, wohl darum, weil sie in diesen Lösungsmitteln viel weitgehend in die Komponenten zerfallen sind als in Benzol, Chloroform oder Äther.

Über die Salzbildung zwischen aromatischen Aminen und Phenolen in organischen Lösungsmitteln geben uns die Untersuchungen Hölzl's³⁾ Auskunft, der ihre gegenseitige Beeinflussung durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt. Aus Hölzl's Resultaten ist ersichtlich, dass die Molekelverbindungen des p-Phenylendiamins mit Resorcin, mit Brenzcatechin⁴⁾ und mit Hydrochinon in absolut alkoholischer Lösung offenbar nicht völlig solvolysiert werden, dass aber zwischen m-Phenylendiamin und Phenol überhaupt keine Ionenbildung (Salzbildung) nachweisbar ist. Mischungsverhältnisse sind wegen der weitgehenden Solvolyse durchwegs nur schwer zu bestimmen. Auch die von uns in der wässrigen Lösung der Verbindung p-Toluyldiamin-Resorcin ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen lassen übrigens einen praktisch vollständigen Zerfall in die Komponenten erkennen.

Natürlich ist für die Verfärbung der in den Lösungsmitteln gelöste Sauerstoff verantwortlich zu machen; auch darum ist es verständlich, warum gerade aus wässriger Lösung die Molekelverbindungen nie farblos erhalten werden⁵⁾. Die Stabilität der Verbindungen in wässriger Lösung kann übrigens nicht aus jener der Komponenten abgeleitet werden, sofern wenigstens Flockenbildung und die Verfärbung der Lösungen als Massstab für die Zersetzung (Oxydation) angenommen werden. Bald sind die Komponenten einzeln stabiler als ihr Gemisch bzw. ihre Molekelverbindung, bald ist es umgekehrt. So verfärbt sich eine wässrige Lösung von p-Phenylendiamin in 24 Stunden gelb, eine solche von Brenzcatechin oder von Resorcin bleibt völlig farblos, während die Molekelverbindungen dieser Komponenten sich in dieser Zeit weitgehend unter Flockenbildung zersetzen. Andererseits ist gerade die Verbindung p-Phenylendiamin-Pyrogallol in Wasser sehr stabil, während von allen untersuchten Phenolen Pyrogallol das einzige ist, dessen Lösung durch die Gelbfärbung Zersetzung (Oxydation) anzeigt. Weitere Einzelheiten müssen der Tabelle und der Diss. H. Kaltman entnommen werden. Durch Zusatz von Natriumsulfit können übrigens alle Lösungen stabilisiert werden, während Ammoniak die Oxydation befördert.

¹⁾ Wir verzichten auf die ausführliche Schilderung der Krystallformen, werden aber jene später genauer beschreiben oder durch Bilder wiedergeben, welche sich für die Analyse der Haarfärbemittel besonders bewährt haben.

²⁾ Vgl. hierzu auch C. A. Buehler und A. G. Heap, Am. Soc. **48**, 3168 (1926).

³⁾ F. Hölzl, M. **50**, 291 (1928); **57**, 375 (1931).

⁴⁾ nach M. **50**, 300 (1928); vgl. dagegen M. **57**, 381 (1931).

⁵⁾ Sie sind aber trotzdem analysenrein; auch die starke Verfärbung nach längerem Lagern an Licht und Luft hat nur einen geringen Einfluss auf die Schmelzpunkte der Verbindungen. Vgl. hierzu die letzte Spalte der Tabelle.

Smp.	Mol.-verhält. Amin: Phenol	% N ber. gef.	Sublimation (12 mm)	gewonnen aus ¹⁰	Krystallformen	Verfärbung d. Krystalle u. Smp. nach 6 Tagen Licht u. Luft:
<i>Molekelverbindungen des m-Phenylendiamins mit:</i>						
Brenzcatechin	70° (84,5° ¹¹)	12,85 12,91	— ⁸	B + Ä	Nadeln (aus B + Ä)	violett 67,5°
Resorcin	84° (79° ¹¹)	12,85 12,76	+	W; B	Nadeln u. Plättchen (subl.)	sehr verfärbt; ursprünglich leicht violett, wird schmutzig grün-gelb 81,5°
Hydrochinon	135° (127° ¹¹)	12,85 12,61	+	W	Schuppen (aus B + Ä) Stäbchen (aus W. und subl.)	ursprünglich silberweiss, wird gelb- grün 128°
Pyrogallol	88,5° (79° ²)	11,95 11,85	— ⁹	B + Ä	Plättchen (aus B + Ä)	etwas nachgedunkelt: bläulich 88°
Phloroglucin	105°	16,4 16,2	— ⁹	B	—	nachgedunkelt: grau-gelb 105°
<i>Molekelverbindungen des p-Phenylendiamins mit:</i>						
Brenzcatechin	110,5° (108° ³) 111°	12,85 12,85 8,54 8,83 (9,15) 8,85	+ ⁶ — ¹¹	W; B + Ä Chl; B	6-eckige Plättchen, ähnlich p-Phenyl- diamin! (subl.)	kaum nachgedunkelt: hell-orange, 116°
Resorcin	118° (116° ¹¹)	12,85 12,81	+	B + Ä	lange Nadeln (B) Rhomb. (subl.) Plättchen (W)	leicht violettes Pulver wird gelb- braun 117°
Hydrochinon	194° (193° ¹¹)	bekannt	+	W; B + Ä	Plättchen (aus W)	kaum nachgedunkelt: braun 192,5°
Pyrogallol	120° (110° ²)	11,95 12,13	+	W; B + Ä	Plättchen (B + Ä)	kaum nachgedunkelt: gelb (B + Ä); braun (W) 119°

Molekelverbindungen des *p*-Toluylendiamins mit:

Brenzcatechin	92,5°	1 : 1	12,07 12,09	+	W	6-eckige Plättchen, ähnlich p-Phenylendiamin! (subl.)	grau-braunes Pulver wird etwas dunkler, violettstichig 88,5°
Resorcin	125°	1 : 1	12,07 11,91 11,94	+	W; B; B + Ä	Speerspitzen (subl.) Plättchen (B; W)	leicht violette Subst. (B) } violette Subst. (W) } verfärbt sich stark, wird dunkelblau (B), 125° violettstichig braun (W) 125°
Hydrochinon	145°	1 : 1	12,07 11,98	+	W; B + Ä	—	etwas nachgedunkelt: violettstichig grau-braun, 145,5°
Pyrogallol	104°	2 : 1	14,96 14,67	— ⁹⁾	W; B + Ä	—	reinweisse Verbindung wird gelb, 103,5°
Brenzcatechin	104,5°	1 : 1	10,37 10,27	— ⁹⁾	B; Chl	mikroskop. Nadeln (aus Chl)	graue Subst. wird braunstichig, dunkler

Molekelverbindung des 1,2-Naphtylendiamins mit:

¹⁾ Erstarrungspunkte der äquimolekularen Gemische von Amin und Phenol; vgl. *R. Kremann* und *A. Auer*, M. **39**, 518—522, 547ff (1918).
²⁾ Maximale Schmelzpunkte im Lösungsgleichgewicht m- (bzw. p-)Phenylendiamin: Pyrogallol; vgl. *R. Kremann* und *L. Zechner*, M. **39**, 783, 797ff (1918).

³⁾ Erstarrungspunkt der Schmelze 2 : 3 nach *R. Kremann* und *H. Strohschneider*, M. **39**, 521, 550 (1918).

⁴⁾ Vgl. auch die Erstarrungsdiagramme bei *R. Kremann* und *A. Auer*, loc. cit.

⁵⁾ *R. Kremann* und *A. Auer*, M. **39**, 514—516, 521, 550 (1918), finden das Mol.-verhältnis 2 : 3; wir haben keine derart zusammengesetzte Verbindung zu isolieren oder im Schmelzpunktdiagramm nachzuweisen vermocht. Vgl. auch S. 983.

⁶⁾ Geringer Zerfall in die Komponenten; das entferntere Sublimat besteht aus Brenzcatechin; der Schmelzpunkt der sublimierten Molekelverbindung liegt einige Grade tiefer als jener der aus Lösung erhaltenen Substanz.

⁷⁾ Ausser der Verbindung 1 : 1 zeigte das Erstarrungsdiagramm auch eine in Berührung mit der Lösung der Komponenten in Wasser bzw. Benzol offenbar nicht beständige Verbindung 1 : 3 an; vgl. *R. Kremann* und *A. Auer*, loc. cit. und S. 983 dieser Arbeit.

⁸⁾ Zerfall in die Komponenten; Sublimat besteht aus Brenzcatechin.

⁹⁾ Tröpfchen.
¹⁰⁾ W = Wasser; B = Benzol; Ä = Äther; Chl. = Chloroform.

¹¹⁾ Zerfall in Brenzcatechin und die Verbindung 1 : 1.

Da die Molekelverbindungen in wässriger Lösung stark reduzierend wirken, da sie andererseits in fester Form wegen ihres ausgesprochenen Krystallisationsvermögens und ihres höheren Schmelzpunktes leichter gehandhabt werden als die freien Basen (wie etwa das p-Toluylendiamin oder das m-Phenylendiamin), so sehen wir in ihnen ein vortreffliches Ausgangsmaterial für die Herstellung von Entwickler-¹⁾ oder Haarfärbelösungen. Ebenso können sie für die Reinigung der technischen Diamine Anwendung finden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Reduktinsäure, ein stark reduzierendes Abbauprodukt aus Kohlehydraten

von T. Reichstein und R. Oppenauer.

(27. VII. 33)

Es ist schon verschiedentlich beobachtet worden, dass bei energischer Säurebehandlung mancher Kohlehydrat-abkömmlinge Lösungen erhalten werden, die abnorm hohe Reduktionswirkungen zeigen, z. B. gegen *Fehling'sche* Lösung bei kurzem Stehen in der Kälte. In neuerer Zeit erwähnt dies *F. Ehrlich*²⁾ für die Tetragalakturon-säure. Anlässlich der Herstellung von d-Galakturon-säure nach seinen Angaben aus Pektin gingen wir dem Körper, der für die starke Reduktionswirkung verantwortlich ist, nach und isolierten ihn in schönen Krystallen vom Smp. 213° (korr., Zers.). Zur Vereinfachung der Bezeichnung gaben wir ihm den Namen „Reduktinsäure“, in dem seine hervorstechendste Eigenschaft zum Ausdruck gebracht werden soll.

Der Körper besitzt die Zusammensetzung $C_5H_6O_3$ und hat darum besonderes Interesse, weil er sozusagen alle charakteristischen Reaktionen der Ascorbinsäure (C-Vitamin) so täuschend wiedergibt, dass eine qualitative Unterscheidung in Lösung sehr schwer fallen dürfte³⁾. So wird *Fehling'sche* Lösung, Silbernitrat, saure Jodlösung und Dichlorphenol-indophenol in der Kälte reduziert. Die wässrige Lösung reagiert stark sauer und benötigt zur Neutralisation 1 Äquivalent Alkali, bei der Titration mit Jodlösung werden 2 Atom-äquivalente Jod verbraucht. Diese Reaktion ist reversibel, denn aus der oxydierten Lösung kann nach Behandlung mit Schwefelwasser-

¹⁾ Vgl. auch *Lumière frères* und *Seyewetz*, loc. cit.

²⁾ *F. Ehrlich* und *F. Schubert*, B. **62**, 1974 (1929).

³⁾ Dies ist nicht so zu verstehen, dass eine Trennung nicht möglich wäre; diese ist vielmehr durch Lösungsmittel usw. wohl zu erreichen.

Da die Molekelverbindungen in wässriger Lösung stark reduzierend wirken, da sie andererseits in fester Form wegen ihres ausgesprochenen Krystallisationsvermögens und ihres höheren Schmelzpunktes leichter gehandhabt werden als die freien Basen (wie etwa das p-Toluylendiamin oder das m-Phenylendiamin), so sehen wir in ihnen ein vortreffliches Ausgangsmaterial für die Herstellung von Entwickler-¹⁾ oder Haarfärbelösungen. Ebenso können sie für die Reinigung der technischen Diamine Anwendung finden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Reduktinsäure, ein stark reduzierendes Abbauprodukt aus Kohlehydraten

von T. Reichstein und R. Oppenauer.

(27. VII. 33)

Es ist schon verschiedentlich beobachtet worden, dass bei energischer Säurebehandlung mancher Kohlehydrat-abkömmlinge Lösungen erhalten werden, die abnorm hohe Reduktionswirkungen zeigen, z. B. gegen *Fehling'sche* Lösung bei kurzem Stehen in der Kälte. In neuerer Zeit erwähnt dies *F. Ehrlich*²⁾ für die Tetragalakturon-säure. Anlässlich der Herstellung von d-Galakturon-säure nach seinen Angaben aus Pektin gingen wir dem Körper, der für die starke Reduktionswirkung verantwortlich ist, nach und isolierten ihn in schönen Krystallen vom Smp. 213° (korr., Zers.). Zur Vereinfachung der Bezeichnung gaben wir ihm den Namen „Reduktinsäure“, in dem seine hervorstechendste Eigenschaft zum Ausdruck gebracht werden soll.

Der Körper besitzt die Zusammensetzung $C_5H_6O_3$ und hat darum besonderes Interesse, weil er sozusagen alle charakteristischen Reaktionen der Ascorbinsäure (C-Vitamin) so täuschend wiedergibt, dass eine qualitative Unterscheidung in Lösung sehr schwer fallen dürfte³⁾. So wird *Fehling'sche* Lösung, Silbernitrat, saure Jodlösung und Dichlorphenol-indophenol in der Kälte reduziert. Die wässrige Lösung reagiert stark sauer und benötigt zur Neutralisation 1 Äquivalent Alkali, bei der Titration mit Jodlösung werden 2 Atom-äquivalente Jod verbraucht. Diese Reaktion ist reversibel, denn aus der oxydierten Lösung kann nach Behandlung mit Schwefelwasser-

¹⁾ Vgl. auch *Lumière frères* und *Seyewetz*, loc. cit.

²⁾ *F. Ehrlich* und *F. Schubert*, B. **62**, 1974 (1929).

³⁾ Dies ist nicht so zu verstehen, dass eine Trennung nicht möglich wäre; diese ist vielmehr durch Lösungsmittel usw. wohl zu erreichen.

stoff die Reduktinsäure wieder zurückgewonnen werden. Durch Diazomethan werden nacheinander 1, dann 2 Wasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt. Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung bildet sich schon bei längerem Stehen in der Kälte ein Produkt, das zwei Phenylhydrazinreste enthält (Osazon oder Di-phenylhydrazon). Die Ähnlichkeit kommt auch im Spektrum zum Ausdruck. Die Reduktinsäure zeigt im Ultraviolett eine starke Absorptionsbande bei ca. $265\text{ m}\mu$ (10 mg pro Liter in Alkohol). Der lebende Organismus lässt sich dagegen durch die Ähnlichkeit nicht täuschen. Nach dem Ergebnis der physiologischen Prüfung im Laboratorium der Firma *Hoffmann-La Roche A.G.* Basel zeigt die Reduktinsäure beim Meerschweinchen keinerlei antiskorbutische Wirkung.

Bei der Durchsicht der Literatur nach bekannten Verbindungen der Formel $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3$ fanden wir, dass von *H. Thierfelder*¹⁾ bereits im Jahre 1887 ein solcher Körper durch längeres Erhitzen von Glucuronsäure mit wässriger Salzsäure hergestellt wurde, der *Fehling'sche* Lösung in der Kälte reduziert und im Schmelzpunkt (197° uncorr.) erträgliche Übereinstimmung zeigt. Wir konnten uns überzeugen, dass der aus d-Glucuronsäure erhältliche Körper mit dem aus d-Galacturonsäure oder Pektin bereiteten tatsächlich identisch ist. Er dürfte sich, da er optisch inaktiv ist, auch aus den Antipoden der genannten Säuren sowie wahrscheinlich auch aus anderen „Hexuronsäuren“ reichlich bilden. Ob er auch aus Keto-hexonsäuren entsteht, soll geprüft werden. In viel geringerer Menge entsteht er ferner aus d-Xylose und wahrscheinlich aus anderen Pentosen, dagegen konnte eine Bildung aus Glucose, Gluconsäure, Furfur und Oxymethylfurfur nicht nachgewiesen werden. — In geringer Menge haben ferner *Heuser* und *Scherer*²⁾ durch trockene Destillation von Xylan im Vakuum einen Körper derselben Zusammensetzung und dem Smp. 200° (corr.) erhalten. Von Reduktionswirkungen ist nur die gegen ammoniakalische Silberlösung erwähnt. Ausser dem Schmelzpunkt würden aber auch die angegebenen Löslichkeiten dafür sprechen, dass auch hier Reduktinsäure vorgelegen hat. Diese ist im Hochvakuum auch fast unzersetzt destillierbar resp. sublimierbar.

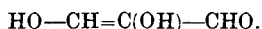
In letzter Zeit ist ferner gezeigt worden³⁾, dass durch Alkalibehandlung verschiedener Zucker ein saurer Körper, das sogenannte „Redukton“, entsteht, der ebenfalls die stark reduzierenden Eigenschaften der Ascorbinsäure zeigt. Er ist in reiner Form kristallin-

¹⁾ Z. physiol. Ch. **11**, 406 (1887).

²⁾ Brennstoffchemie **4**, 97 (1923); C. **1923**, I. 1489.

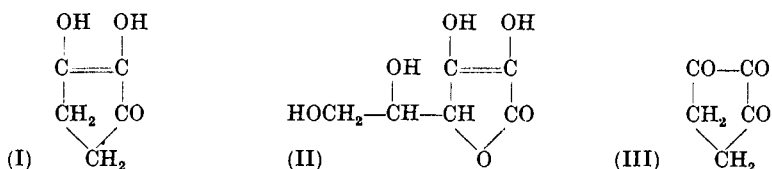
³⁾ *Karrer, v. Euler und Hellström*, Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi **11** B. 6 (1933); *Euler und Klusmann*, Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi **11** B. 8 (1933); *H. v. Euler*, Naturwiss. **21**, 236 (1933).

siert erhalten worden¹⁾, besitzt die Formel $C_3H_4O_3$ und wahrscheinlich die Konstitution eines Enol-tartron-dialdehyds



Besonders reichlich entsteht er aus Dioxy-aceton.

Für die Aufstellung einer Konstitutionsformel für die Reduktinsäure ist das Ergebnis der Oxydation mit Permanganat sehr aufschlussreich. Es wird in ausgezeichneter Ausbeute Bernsteinsäure erhalten. In der Reduktinsäure dürfte danach mit grösster Wahrscheinlichkeit Cyclo-penten-(2)-diol-(2,3)-on-(1) (Formel I) vorliegen, da die anderen noch verbleibenden Möglichkeiten viel schwerer mit diesem Ergebnis und den Eigenschaften der Verbindung in Einklang zu bringen sind. Immerhin geben wir die Formel vorbehaltlich der weiteren Sicherstellung durch Hydrierung, Ozonabbau usw.



Es ist von Interesse, diese Formel der Reduktinsäure (I) mit derjenigen der Ascorbinsäure zu vergleichen, der sie chemisch so ausserordentlich ähnlich ist. Als bester Ausdruck für die Ascorbinsäure dürfte Formel II von *Hirst*²⁾ heute im allgemeinen anerkannt sein³⁾. Der Vergleich demonstriert die Analogie in augenfälliger Weise. Sowohl für die saure Natur wie für die Reduktionswirkungen ist die typische „Endiol“-Gruppierung⁴⁾ $-C(OH)=C(OH)-CO-$ verantwortlich, die ja auch beim Redukton angenommen wird. Der Unterschied, dass die Carbonylgruppe einmal eine eigentliche Ketogruppe, das andere Mal einen Teil einer Carboxyl- resp. Lactongruppe darstellt, spielt offenbar keine grosse Rolle. Die beiden Typen sind dem Paar: Acetessigester und Acetyl-aceton vergleichbar, die ebenfalls sehr viele Analogien miteinander zeigen.

Die saure Natur der „Endiol“-Gruppierung dürfte bei der Reduktinsäure durch ihre Eingliederung in einen Ring noch besonders erhöht sein, wenn man aus dem Vergleich mit Körpern, die eine einfache Enol-Gruppierung aufweisen, einen Analogieschluss zu

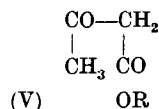
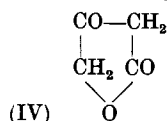
¹⁾ *Euler und Martius*, Sv. Kem. Tidskrift **45**, 73 (1933); Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi **11 B**, 14 (1933). Der Körper ist ebenfalls antiskorbutisch unwirksam, vgl. *Euler und Klusmann*, Z. physiol. Ch. **217**, 167 (1933).

²⁾ Soc. chem. Ind. **52**, 221 (1933); *Hirst, Percival, Smith*, Nature **16**, 181 (1932).

³⁾ Die wenigen experimentellen Befunde, die mit ihr in Widerspruch stehen, bedürfen noch der Nachprüfung.

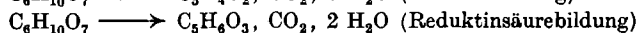
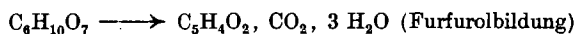
⁴⁾ „Endiol“ ist mit der systematischen Nomenklatur besser verträglich als „Dienol“; wir ziehen die erstere Bezeichnung daher vor. Die Reduktinsäure ist systematisch ja auch als Cyclopentendiol-on zu bezeichnen.

ziehen berechtigt ist. So ist die cyclische Tetronsäure (IV) bedeutend stärker sauer als ihr acyclisches Analogon, der Acetessigester (V).



In dem reversiblen Oxydationsprodukt der Reduktinsäure, welches z. B. mit Jod erhalten wird, erwarten wir das freie Triketon (III) resp. sein Hydrat. Darüber soll in einer späteren Mitteilung gesprochen werden.

Für die Bildung der Reduktinsäure aus den Hexuronsäuren möchten wir vorderhand von einer detaillierten Formulierung absehen, da dieser Vorgang stets nur eine Teilreaktion darstellt, während neben „Huminsubstanzen“ in grösserer Menge Furfurol entsteht. Es scheinen somit die zwei folgenden Reaktionen miteinander zu konkurrieren:



Dass bei beiden ein Mol Kohlendioxyd entweicht, steht im Einklang mit der Bestimmung der Glucuronsäure und Galakturonsäure nach *Lefèvre* und *Tollens*¹⁾ durch anhaltendes Kochen mit 12-proz. Salzsäure, wobei das entweichende Kohlendioxyd, genau 1 Mol, gemessen wird, während die gebildete Furfurolmenge stets weniger als 1 Mol beträgt. Wir konnten zwar nachweisen, dass durch langsame Destillation von Reduktinsäure mit 12-proz. Salzsäure etwas Furfurol entsteht, dass aber dieser Vorgang ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$) unter den genannten Bedingungen nicht quantitativ verläuft.

Von *H. Thierfelder* ist die Bildung der Reduktinsäure aus Glucuronsäure mit der Entstehung der Lävulinsäure aus Hexosen unter analogen Bedingungen in Parallele gesetzt worden. Der Vergleich stimmt nicht ganz, da bei der Bildung der Lävulinsäure ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$) aus Hexosen ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) noch zwei Wasserstoffatome eliminiert werden müssen und dementsprechend auch kein Kohlendioxyd, sondern Ameisensäure abgespalten wird ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3 + \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$). *Thierfelder* gibt zwar an, dass bei der Entstehung der Reduktinsäure aus Glucuronsäure ebenfalls Ameisensäure gebildet wird. Da dies mit der Glucuronsäurebestimmung, die experimentell ziemlich genau geprüft ist und bei der genau 1 Mol Kohlendioxyd gebildet wird, in Widerspruch stehen würde, so lässt sich der Befund von *Thierfelder* nur so deuten, dass die Ameisensäure ihre Entstehung einem anderen Zerfall der Glucuronsäuremolekel verdankt, der aber ausser Ameisensäure ebenfalls noch ein Mol Kohlendioxyd liefern muss.

¹⁾ B. 40, 4513 (1907); vgl. *Ehrlich* u. *Schubert*, B. 62, 1986 (1929).

Experimenteller Teil.

Herstellung der Reduktinsäure.

Als Ausgangsmaterial kann krystallisierte Glucuronsäure oder Galakturonsäure dienen, oder Stoffe, die durch saure Hydrolyse in diese Säuren übergehen, z. B. Pektin. Als bequemstes Material hat sich bisher die „Tetra-galakturonsäure a“ erwiesen, die aus Citrus-Pektin¹⁾ durch sechsstündiges Erwärmen mit 5-proz. Salzsäure auf 80—85° nach *Ehrlich* und *Schubert*²⁾ in einer Ausbeute von ca. 50% (des Gewichtes an Pektin) gewonnen wurde. Nachteilig ist die schwere Filtrierbarkeit, wegen der schleimigen Beschaffenheit der Polysäure. Das Zuckerrüben-pektin ist in dieser Beziehung viel leichter zu verarbeiten.

Aus „Tetra-galakturonsäure a“³⁾. Die Tetrasäure stellte nach dem Trocknen im Vakuum ein weisses Material von hornartiger Beschaffenheit dar, das zu einem weissen Pulver zerrieben wurde.

Zur Feststellung der Bildungsgeschwindigkeit und der günstigsten Ausbeuten wurden je 0,3 g Tetrasäure, mit 5 cm³ verdünnter Schwefelsäure aufgerührt, in kleinen Bombenröhrchen aus Jenaer Felsenglas eingeschmolzen, diese mit Drahtgeflecht umwickelt und in einem Ölbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der stets vorhandene Druck durch die Spitze abgelassen, der Inhalt von schwarzen Huminsubstanzen abfiltriert, diese mit Wasser nachgewaschen und das Filtrat nach Zusatz von Stärkelösung mit 0,1-n. Jodlösung titriert.

Zeit	Temp.	Verbrauch an Jodlösung	Entspr. Ausbeute
<i>Versuche mit 1-proz. Schwefelsäure.</i>			
45'	125°	0,8 cm ³	0,25%
25'	140°	1,6 „	3,0%
20'	150°	2,7 „	5,0%
20'	170°	4,7 „	8,8%
20'	180°	4,4 „	8,2%
90'	150°	6,2 „	11,5%
<i>Versuche mit 5-proz. Schwefelsäure.</i>			
8'	150°	2,9 cm ³	5,5%
15'	150°	5,6 „	10,3%
75'	150°	5,3 „	10,0%

Für die präparative Herstellung hat es sich als günstig erwiesen, mit 5-proz. Schwefelsäure ziemlich energisch zu behandeln, da da-

¹⁾ Das Material wurde von der *Sugro-A.G.* Basel bezogen.

²⁾ B. 62, 1974 (1929).

³⁾ Analog aus d-Galakturonsäure, d-Glucuronsäure und anderen ähnlichen asche-freien Materialien.

durch offenbar Nebenprodukte weitgehend zerstört werden, so dass die Reduktinsäure sehr leicht direkt krystallisiert erhalten werden kann.

100 g Tetragalakturonsäure werden in einem Rundkolben aus Jenaer Glas mit 500 cm³ 5-proz. Schwefelsäure (Gewichts-%) vermischt und dieser in einem Autoklaven, in den zur bessern Wärmeübertragung Wasser bis zur Höhe des inneren Niveaus gegeben wird, 1½ Stunden auf 150—155° erhitzt. Nach Abkühlen auf 100° kann geöffnet und der noch heisse Inhalt von schwarzen Huminsubstanzen abfiltriert werden. Das gelbe Filtrat wird kochend mit der auf die verwendete Schwefelsäure möglichst genau berechneten Menge heisser konzentrierter Barytlösung versetzt. Dann wird eine kleine Menge filtriert und geprüft und die Hauptmenge mit kleinen Portionen verd. Schwefelsäure oder Barytlösung nachgefällt, bis eine abzentrifugierte oder abfiltrierte Probe auf Zusatz von Bariumchloridlösung blank bleibt, aber mit verd. Schwefelsäure eine eben noch sichtbare Trübung von Bariumsulfat ergibt. Nun wird das Bariumsulfat abgesaugt, mit siedendem Wasser nachgewaschen und die stark saure Lösung im Vakuum zur Trockne gedampft. Der krystallisierte Rückstand wird in der eben nötigen Menge absolutem Alkohol heiss gelöst und nach dem Erkalten mit mindestens der zehnfachen Menge peroxydfreiem Äther versetzt, wodurch Verunreinigungen niedergeschlagen werden. Die von diesen abgeessene Lösung wird filtriert, Rückstand und Filter mit Äther gut ausgewaschen und das Filtrat durch Destillation von Äther befreit. Zum Schluss wird im Vakuum zum dicken Syrup verdampft, der mit Aceton soweit verdünnt wird, dass er leicht fliesst. Die Krystallisation setzt bald ein. Nach einigem Stehen evtl. bei 0° wird gut durchgemischt, abgesaugt und mit kaltem Aceton gut ausgewaschen. Ausbeute 4—5 g gelbliche Krystalle, die schon sehr rein sind.

Aus der Mutterlauge kann noch eine zweite ebenso reine Krystallisation gewonnen werden, wenn die eingeengte Acetonlösung nochmals mit viel Äther gefällt wird, wodurch weitere Verunreinigungen entfernt werden. Schliesslich wird die letzte Mutterlauge im Vakuum vollständig eingedampft, der Syrup in abs. Alkohol gelöst und so lange mit lauwarm gesättigter alkoholischer Bleiacetatlösung versetzt, als noch ein Niederschlag ausfällt. Dieser wird abgenutscht oder leichter auszentrifugiert, mit Alkohol gewaschen, in Wasser verteilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrierte, leicht gelbe Lösung wird im Vakuum vollständig zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Aceton angerieben, abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Ausbeute insgesamt 7 g, während der Gehalt am Anfang titrimetrisch zu 11—12 g bestimmt wurde. Gelbliche Krystalle, Smp. 213—213,5° korr., Zersetzung.

Zwecks Reinigung zur Analyse wurde in kochendem Alkohol gelöst, filtriert, stark eingeeengt und verschlossen krystallisieren gelassen. Die abgesaugten Krystalle wurden mit Aceton und Äther nachgewaschen und im Hochvakuum bei 80° getrocknet. Schmelzpunkt und Farbe waren unverändert.

5,267 mg Subst. gaben 10,18 mg CO₂, 2,46 mg H₂O

4,271 mg Subst. verbr. 7,56 cm³ 0,01-n. Jodlösung

4,312 mg Subst. verbr. in dest. Wasser 1,870 cm³ 0,02-n. NaOH und nach Zusatz von 1 cm³ 0,1-n. HCl noch 7,530 cm³ 0,01-n. Jodlösung.

C₅H₆O₃ Ber. C 52,61 H 5,31% Alkali-äquivalent 114 Jod-äquivalent 57

Gef. „ 52,66 „ 5,23% „ „ 115,1 „ „ 56,5 u. 57,4

Der Körper ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, schwerer in Essigester, Äther und Aceton. Fast unlöslich in Benzol, Benzin usw. Aus der wässrigen Lösung lässt er sich durch sehr häufiges Ausschütteln mit Äther ausziehen. Zum Umkrystallisieren ist auch Essigester oder Butylacetat geeignet. Durch langsames Eindunsten der wässrigen Lösung können grosse glasglänzende Krystalle erhalten werden. Farblos erhält man die Reduktinsäure am besten durch vorsichtige Sublimation im Hochvakuum; bei ca. 0,2 mm und ca. 150° Heiztemperatur geht sie langsam über. Es ist zweckmässig, nur kleine Mengen auf einmal zu sublimieren. Das Sublimat wird umkrystallisiert.

Die wässrige konzentrierte Lösung bläut Kongopapier eben. Das Bleisalz ist nicht nur in Alkohol, sondern auch in Wasser schwer löslich. In Wasser wird Jod auch in stark mineralsaurer Lösung sofort entfärbt; viel langsamer verläuft die Reaktion in alkoholischer Lösung. — Die verdünnte wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Silbernitrat fast momentan metallisches Silber aus, während durch vorherigen Zusatz von Schwefelsäure diese Reduktion verzögert resp. ganz verhindert wird. Durch Zusatz von Alkali oder Ammoniak tritt sie natürlich sofort wieder ein. *Fehling'sche* Lösung wird nach kurzem Stehen in der Kälte reduziert. Eine ca. 2-proz. Lösung in Wasser zeigte im 2 dm-Rohr mit Natriumlicht keine erkennbare Drehung.

Herstellung aus Pektin und ähnlichem aschehaltigen Material.

Die Hydrolyse wird wie oben vorgenommen. Nach der Entfernung der Schwefelsäure mit Baryt wird soviel konz. Salzsäure zugegeben, dass alle Kationen sicher damit abgesättigt sind. Nach dem Eindampfen im Vakuum wird im Hochvakuum längere Zeit auf ca. 60—70° erwärmt, um alles Wasser und freie Salzsäure zu vertreiben. Man löst wieder in absolutem Alkohol und versetzt mit der zehnfachen Menge Äther. Der aus der Lösung erhältliche syrupöse Rückstand wird über das Bleisalz gereinigt. Erhalten wurden aus 100 g Pektin ca. 5 g Krystalle. Das Produkt ist mit dem obigen identisch.

Aus Xylose.

40 g d-Xylose (aus Maiskolben) wurden mit 500 cm³ 1-proz. Schwefelsäure eine Stunde auf 150° erhitzt. Nach Filtration wurde die Schwefelsäure sehr genau mit Baryt entfernt und der Eindampfrückstand aus wenig absolutem Alkohol mit viel Äther gefällt. Diese Operation wurde mit dem ätherlöslichen Teil nochmals wiederholt. Aus den Fällungen konnten 4 g d-Xylose krystallisiert regeneriert werden. Nach der Reinigung über das Bleisalz und nochmaliger Fällung von Verunreinigungen aus wenig Aceton mit viel Äther wurden 0,05 g krystallisierte Reduktinsäure erhalten, die sich mit obiger Säure identisch erwies. Titrimetrisch war der Gehalt am Anfang zu 0,2 g ermittelt worden.

Aus 3,3 g krystallisierter d-Galakturonsäure durch 1½stündiges Erhitzen mit 40 cm³ 1-proz. Schwefelsäure im Bombenrohr auf 155—160° wurden nach Reinigung über das Bleisalz 0,1 g Krystalle erhalten, die mit den vorigen identisch waren. Der Gehalt des Hydrolysates betrug nach der Jodtitration 0,21 g.

3,5 g rohe d-Glucuronsäure aus Euxanthinsäure (vgl. *Thierfelder*¹⁾) gaben analog 0,1 g Krystalle, während titrimetrisch der Gehalt zu 0,25 g ermittelt wurde. Die Krystalle erwiesen sich mit den vorigen identisch.

Auch unter den Bedingungen der Hexuronsäurebestimmung bildet sich Reduktinsäure. 1,0 g krystallisierte d-Galakturonsäure wurden mit 25 cm³ 12-proz. Salzsäure versetzt und im Ölbad bis auf $\frac{1}{3}$ abdestilliert, nochmals 10 cm³ 12-proz. Säure zugegeben und wieder 10 cm³ abdestilliert. Das Destillat zeigte mit Anilinacetat starke Furfurolreaktion. Der Rückstand wurde filtriert, mit Soda soweit neutralisiert, dass Kongo eben noch gebläut wurde, und nach Zusatz von Stärke mit 0,1-n. Jodlösung titriert. Gehalt entsprechend 12 mg Reduktinsäure gleich 1,2% Ausbeute.

Furfurolbildung aus Reduktinsäure.

0,5 g Reduktinsäure wurden mit 15 cm³ 12-proz. Salzsäure gelöst und im Ölbad langsam $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit abdestilliert. Zum Destillat wurde soviel Natriumacetat zugesetzt, bis Kongopapier eben nicht mehr gebläut wurde. Auf Zusatz von 2 cm³ reinstem Anilin trat sehr rasch Rosafärbung ein (Reaktion auf Furfurol); diese war aber ziemlich schwach, so dass auf eine genauere Bestimmung der Menge verzichtet wurde.

Oxydation mit Permanganat.

0,3 g Reduktinsäure wurden in 3 cm³ Wasser gelöst, unter Eiskühlung mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht und bei Zimmertemperatur und evtl. Kühlung so lange kalt gesättigte wässrige

¹⁾ Z. physiol. Ch. 11, 406 (1887).

Kaliumpermanganatlösung zugegeben, bis nach längerem Schütteln die Farbe bestehen blieb. Hierauf wurde mit Schwefelsäure stark angesäuert, der Braunstein durch Zutropfen von Bisulfitlösung in Lösung gebracht und hierauf wieder soviel verdünntes Permanganat zugetropft, bis eben die erste braune Wolke bestehen blieb. (Zerstörung des überschüssigen Schwefeldioxyds.) Nach erneutem Zusatz von etwas 50-proz. Schwefelsäure wurde 20mal mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Sulfat getrocknete Ätherlösung hinterliess nach dem Abdestillieren einen vollständig krystallisierten farblosen Rückstand. Mit wenig Benzol gewaschen, farblose Krystalle, Smp. 183°. Ausbeute ca. 0,15 g. Die Mischprobe mit Bernsteinsäure zeigte keine Depression.

Zur weiteren Identifizierung wurde ein Teil ins Anhydrid übergeführt. 50 mg der Säure wurden in einem kleinen Röhrchen mit 0,2 g Essigsäure-anhydrid 2 Stunden auf 130—135° erhitzt, hierauf die Essigsäure und das Essigsäure-anhydrid im Vakuum abgesaugt und der Rückstand im Hochvakuum bei 110° Heiztemperatur heraussublimiert. Weisse Nadeln, Smp. 120°. Bernsteinsäure-anhydrid und Mischprobe ebenso.

Reversible Oxydation.

0,5 g Reduktinsäure wurden in 20 cm³ Wasser gelöst und bei 10—15° eine Lösung von 1,15 g Jod in 20 cm³ 75-proz. Alkohol zugegeben. Erst auf Zusatz der letzten Tropfen konnte mit Stärkepapier freies Jod nachgewiesen werden. Die oxydierte Lösung wurde direkt mit Schwefelwasserstoff behandelt und unter Schwefelwasserstoffdruck 2 Stunden stehen gelassen. Dann wurde im Vakuum eingedampft und im Hochvakuum einige Zeit auf 50° erwärmt, um die entstandene Jodwasserstoffsäure möglichst zu entfernen, was aber nur sehr unvollkommen gelang. Hierauf wurde in Alkohol gelöst, von etwas Schwefel, der sich inzwischen zusammengeballt hatte, filtriert und die Lösung mit kleinen Portionen alkoholischem Bleiacetat versetzt, bis eine abfiltrierte Probe eben jodionfrei geworden war. (Silbernitrat gibt in diesem Punkt kein gelbes Silberjodid mehr, sondern fast sofort metallisches schwarzes Silber.) Dann wurde filtriert, das Filtrat mit Bleiacetat vollständig ausgefällt und die auszentrifugierte Fällung in Wasser verteilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und nach Abfiltrieren des Bleisulfids die Reduktinsäure durch Eindampfen der wässrigen Lösung in Krystallen gewonnen, die mit etwas Aceton gewaschen wurden. Smp. 213° korr., Zersetzung. Mischprobe ebenso. Ausbeute 0,3 g.

Mono-methyl-äther.

1,7 g Reduktinsäure wurden in wenig Methylalkohol gelöst, auf 0° abgekühlt und hierzu die ätherische Lösung von Diazomethan aus 8 g Nitroso-methyl-urethan eindestilliert (dreifacher Überschuss).

Nach zweistündigem Stehen bei 0° war Entfärbung eingetreten (vielleicht durch eine katalytische Zersetzung des Diazomethans). Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Bei 0,2 mm geht die Hauptmenge bei 75° als Öl über, besonders die Nachläufe bei ca. 85° erstarren teilweise. Das ganze Destillat wurde mit etwas Äther verdünnt und nach einigem Stehen bei 0° wurden die Krystalle abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 0,6 g farblose Nadeln, Smp. 138° korr. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert.

3,050 mg Subst. gaben 6,255 mg CO₂ und 1,78 mg H₂O

C₆H₈O₃ Ber. C 56,22 H 6,29%
Gef. „ 55,93 „ 6,53%

Der Körper reagiert neutral und verbraucht auch keine Jodlösung mehr. Ebenso wenig wird Silbernitrat reduziert. Nach kurzem Kochen mit verdünnter Salzsäure tritt dagegen die reduzierende Wirkung wieder auf. Auch nach Erwärmen mit verdünnter Lauge tritt Reduktionswirkung auf, dabei tritt jedoch Verfärbung ein.

Dimethyl-äther.

Die Mutterlaugen vom obigen Mono-methyl-äther wurden mit einem Überschuss von Diazomethan in ätherischer Lösung über Nacht bei 0° stehen gelassen. Diesmal war die gelbe Farbe nicht verschwunden. Äther und Diazomethan wurden abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Sdp._{12 mm} 120°, 0,7 g farbloses Öl, das sich an der Luft bald braun färbt. Zur Analyse diente eine Mittelfraktion.

3,149 mg Subst. gaben 6,80 mg CO₂ und 1,97 mg H₂O

C₇H₁₀O₃ Ber. C 59,12 H 7,08%
Gef. „ 58,9 „ 7,00%

Der Körper ist in Wasser sowie in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, ausser in Petroläther. Die wässrige Lösung zeigt keine Reduktionswirkung gegen Jod und Silbernitrat; diese tritt jedoch nach längerem Kochen mit Salzsäure wieder auf. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird Alkali verbraucht.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

0,1 g Reduktinsäure wurden in 2,5 cm³ Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0,6 g Phenylhydrazin in 2,5 cm³ Wasser und 2 Tropfen Eisessig versetzt und 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Schon nach einer Stunde begann die Abscheidung von orangeroten Blättchen, die nach obiger Zeit abgesaugt, mit Wasser und sehr wenig Alkohol gewaschen wurden. Aus Butylalkohol braunrote Nadeln, die wie die ursprünglichen Blättchen bei 247,5 bis 248,5° korr. unter Zersetzung schmolzen. Dasselbe Produkt wird

erhalten, wenn man den obigen Ansatz ca. eine Stunde im kochenden Wasserbad erhitzt.

Im Hochvakuum bei 120° getrocknet.

3,180 mg Subst. gaben 8,115 mg CO₂ und 1,58 mg H₂O

2,627 mg Subst. gaben 0,459 cm³ N₂ (25°, 726 mm)

C₁₇H₁₈ON₄ Ber. C 69,82 H 5,52 N 19,18%

C₁₇H₁₈ON₄ Ber. „ 69,36 „ 6,17 „ 19,04%

Gef. „ 69,60 „ 5,56 „ 19,56%

Die Analyse stimmt besser auf die wasserstoffärmere Formel, also auf eigentliche Osazonbildung unter Wasserstoffverlust. Der Unterschied in den berechneten Werten ist aber so gering, dass wir gelegentlich auf anderem Wege versuchen wollen, festzustellen, ob sich das Derivat tatsächlich von Cyclo-pentan-trion ableitet. Bemerkenswert ist immerhin, dass nicht etwa 3 Phenylhydrazinreste eingeführt werden (auch nicht bei langem Kochen), wie man es eventuell erwarten könnte. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang, dass auch das 2,3,4-Triketo-pentan lediglich mit 2 Mol Phenylhydrazin reagiert¹⁾.

Natrium-salz.

Eine gesättigte Lösung von Reduktinsäure in Methyl- oder Äthylalkohol wird mit nicht ganz der äquivalenten Menge Natriumalkoholatlösung versetzt. Das Natriumsalz fällt momentan krystallin aus. Aus der Mutterlauge lassen sich weitere Mengen durch Fällung mit Benzol erhalten. Zum Umkrystallisieren wurde in wenig Wasser gelöst, filtriert und mit absolutem Alkohol versetzt. Beim Reiben bildeten sich reichlich farblose Krystalle. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 70° getrocknet.

3,512 mg Subst. gaben 1,824 mg Na₂SO₄

C₅H₅O₃Na Ber. Na 16,9 Gef. Na 16,8%

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. M. Furter ausgeführt.

Institut für allgemeine und analytische Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

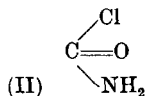
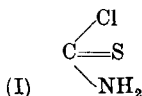
¹⁾ Sachs und Barschall, B. 34, 3047 (1901); Sachs und Röhmer, B. 35, 3311 (1902).

**Le chlorure de thio-urée¹⁾.
Contribution à l'étude de l'acide sulfocyanique.**

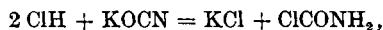
par M. Battegay et E. Hégazi²⁾.

(27. VII. 33.)

Le chlorure de thio-urée (I) que l'on appelle plus logiquement chlorure de thio-carbamyle ou chlorure de l'acide thione-carbamique, porte ce nom parce qu'il est le composé congénère du « chlorure d'urée » (II) de *Wöhler*³⁾.



Contrairement à ce dernier composé, le chlorure de thio-urée n'a eu jusqu'à présent qu'une existence hypothétique⁴⁾. *P. Klason*⁵⁾ en essayant de le préparer d'après le principe du mode opératoire imaginé par *Wöhler*, qui a fait réagir du gaz chlorhydrique sur du cyanate de potassium



établit que le thiocyanate demeure inaltéré, et qu'il faut, pour déclancher une réaction, humecter légèrement le sel et l'exposer à un excès d'un abondant courant de gaz chlorhydrique. Ces conditions ne fournissent toutefois que très peu de produit de réaction, parfois rien du tout, et les difficultés pour le préparer, en quantité suffisante, ont empêché le même auteur de l'examiner de plus près. En se basant sur la solution équimoléculaire des acides chlorhydrique et sulfocyanique, que fournit le produit obtenu, lorsqu'il est projeté dans l'eau, *Klason* suppose, que celui-ci correspond, en toute vraisemblance, au chlorure de thio-urée.

H. Bergreen (loc. cit.) a tenté, par ailleurs, en vain, l'obtention de ce composé, par action de thiophosgène sur du sel ammoniac, alors que *Gattermann* et *Schmidt*⁶⁾ ont parfaitement réussi la préparation du chlorure d'urée en engageant du phosgène sur du sel ammoniac, et que *Rupe* et *Labhard*⁷⁾ l'ont également réalisée au moyen de phosgène et d'ammoniac:



¹⁾ Conférence présentée à la réunion des sections Mulhouse, Nancy et Strasbourg de la Société chimique de France avec la Société bâloise de chimie, à Bâle, le 17 juin 1933; publiée avec l'autorisation du Comité de rédaction.

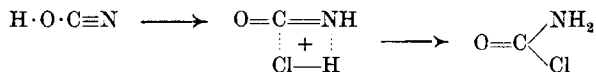
²⁾ C. r. **196**, 1030 (1933). ³⁾ A. **45**, 357 (1843).

⁴⁾ *Beilstein*, 4e éd. 1921, **3**, p. 145; *Henry Bergreen*, B. **21**, 349 (1888).

⁵⁾ J. pr. [2] **36**, 57 (1887).

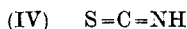
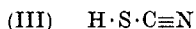
⁶⁾ A. **244**, 34 (1888). ⁷⁾ B. **33**, 236 (annotation) (1900).

Dans la réaction de *Wöhler*, il ne paraît pas douteux que l'obtention du chlorure d'urée ne soit précédée de la formation d'acide cyanique qui, passant à l'état isocyanique, fixe, sur son groupe carbimido doué d'un puissant pouvoir d'addition, les éléments du gaz chlorhydrique



Les conditions d'expérience de *Klason* assurent d'ailleurs, également, sans aucun doute, la mise en liberté de l'acide sulfocyanique, et si elles ne conduisent pas à la formation régulière du chlorure de thio-urée, cela tient, vraisemblablement à notre avis, à l'humidité qui est introduite dans le champ de réaction. L'humidité peut en effet causer une dissociation inopportune du chlorure formé, en acides chlorhydrique et sulfocyanique. Elle facilite, d'autre part, les phénomènes de décomposition et de polymérisation auxquels se prête d'une façon particulière, notamment en présence d'acide minéral, l'acide sulfocyanique concentré¹⁾. Celui-ci subit, il est vrai, au préalable une tautomérisation, car l'allure de ces phénomènes, et, plus spécialement, la nature des produits auxquels ils donnent naissance (les acides cyanhydrique, xanthydrique, cyanimidodithiocarbonique, l'oxysulfure de carbone, l'ammoniac) ne peuvent guère être associés qu'à la réactivité de l'état isosulfocyanique.

En solution aqueuse diluée, par contre, à des concentrations ne dépassant pas 5%, où l'acide sulfocyanique est stable, son comportement fortement acide minéral²⁾ indique la présence de la forme normale, dont la structure (III) traduit également très bien la stabilité



Ce comportement acide est toutefois l'objet, dans la littérature, à propos de l'allure réactionnelle de l'acide sulfocyanique vis-à-vis de la cellulose du coton, d'interprétations discordantes³⁾. Certains auteurs considèrent, en effet, l'acide sulfocyanique comme un acide faible et sans action nuisible sur les textiles végétaux.

Nous avons entrepris, à cet égard, des essais systématiques⁴⁾ qui comprennent, par ailleurs, la mise en œuvre de l'acide sulfocyanique anhydre, et ce sont précisément ces essais, qui ont conduit aux circonstances, dans lesquelles l'acide exempt d'eau, sans doute à

¹⁾ *Wöhler*, *Gilbert's Ann. Physik* **69**, 273 (1821); *Glütz*, *B.* **3**, 246 (1870); *Klason*, *J. pr.* [2] **38**, 366 (1888); *Fleischer*, *A.* **179**, 204 (1875); *Hantzsch*, *Wolvelcamp*, *A.* **331**, 271 (1904); *Beilstein*, **3**, 143 (1921).

²⁾ *W. Ostwald*, *J. pr.* [2] **32**, 308 (1885).

³⁾ *C. Schwalbe*, *Die Chemie der Cellulose* (1911), 71; Thèse *Hégazi*, Paris 1933, p. 14-17.

⁴⁾ Thèse *Hégazi*, loc. cit.

l'état isocyanique, engendre facilement, avec le gaz chlorhydrique, le chlorure de thio-urée.

Avant de préciser ces circonstances nous croyons utile de résumer sommairement les résultats de ces essais.

L'acide sulfocyanique aqueux suivant la concentration, la température et la durée de contact est parfaitement capable d'affecter la cellulose. L'altération de la cellulose du coton se manifeste physiquement par un affaiblissement de la tenacité, et chimiquement par l'apparition de propriétés réductrices.

L'importance de l'altération chimique qui a été déterminée, d'après la méthode de *Braidy*, au moyen de l'indice de cuivre, se confond, lorsqu'on emploie des acides de concentrations inférieures à 0,25-n. (à peu près 1,5 %), avec le degré d'altération produit comparativement par l'acide chlorhydrique de même normalité. L'altération augmente avec les acides de concentrations supérieures à 0,25-n., mais elle est moins accusée pour l'acide sulfocyanique que pour l'acide chlorhydrique.

L'instabilité de l'acide sulfocyanique aqueux à des concentrations supérieures à 1-n. vient limiter, par ailleurs, le degré d'altération maximum.

L'acide sulfocyanique pur qui, à température ordinaire, est gazeux et relativement stable, n'exerce, en l'absence de toute trace d'eau, et après une durée de contact de 24 heures, contrairement à l'acide sulfocyanique humide, aucune action sur la cellulose du coton. L'acide sulfocyanique se comporte, dans ce cas, comme le gaz chlorhydrique anhydre.

L'action de l'acide sulfocyanique pur et sec ne touche pas davantage la cellulose desséchée en élevant la température jusque vers 100°. Cet acide ne semble d'ailleurs pas plus réactif lorsqu'il est dissous dans des dissolvants organiques appropriés, par exemple, sous la forme de solution éthérée de 20%.

En abordant l'action, sur la cellulose, de l'acide sulfocyanique anhydre dissous dans des dissolvants organiques, nous posons en même temps le problème de son comportement dans ces milieux.

Nous avons examiné l'allure réactionnelle de l'acide sulfocyanique dissous, d'une part, dans différents alcools, et d'autre part, dans l'éther, la ligroïne, le benzène, le toluène, le tétrachlorure de carbone, l'acide acétique.

Le comportement de l'acide sulfocyanique, en solution alcoolique, a déjà fait l'objet de recherches de *Blankenhorn*¹⁾ et de *Klason*²⁾, que nous avons reprises et développées. Les résultats obtenus sont consignés dans la thèse de M. *Hégazi*, et nous nous y référerons en tant qu'ils intéressent notre étude du chlorure de thio-urée. Quant

¹⁾ J. pr. [2] 16, 359 (1877).

²⁾ J. pr. [2] 35, 400 (1887).

aux autres dissolvants organiques, nous constatons qu'en général, dans tous, à température ordinaire et jusqu'à vers 40°, l'acide sulfocyanique se transforme en acides cyanhydrique et xanthydrique, avec une rapidité qui est fonction de la concentration.

Il est vrai que le degré de solubilité de l'acide sulfocyanique, dans le dissolvant, paraît influencer sur la rapidité de cette transformation.

Dans l'éther froid, par exemple, excellent dissolvant pour l'acide sulfocyanique, l'apparition du précipité d'acide xanthydrique est bien plus lente que dans le benzène froid, où l'acide sulfocyanique est moins soluble.

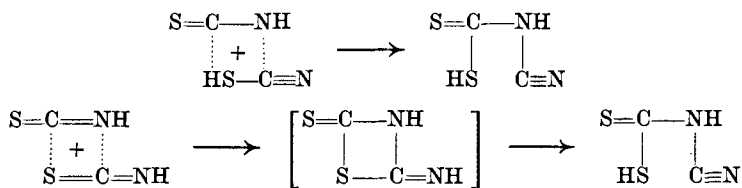
La concentration dans l'éther peut être poussée, à froid, jusqu'à 20—25 %, sans que, au bout de plusieurs jours, la solution ne subisse, pour ainsi dire, la moindre altération. Il convient toutefois de remarquer que la stabilité et la solubilité qui semblent aller de pair, sont vraisemblablement intimement liées à la formation de la combinaison moléculaire $(C_2H_5)_2O \cdot HSCN^1)$ qui a été observée par *Klason*. Celle-ci ne peut cependant pas protéger la solution éthérée, même à froid, lorsque la teneur en acide sulfocyanique dépasse la concentration limite de 20—25 %.

En ce qui concerne plus spécialement la stabilité remarquable de la solution éthérée à froid, nous croyons devoir encore la mettre en rapport avec l'observation de *Palazzo et Scelsi*²⁾ qui, en traitant une semblable solution avec du diazométhane, obtiennent du rhodanate de méthyle et prouvent ainsi, d'une façon indubitable, la présence de la forme normale de l'acide sulfocyanique. Cette observation constitue, à notre avis, un appui expérimental particulièrement précieux pour l'hypothèse que nous émettions, plus haut, à propos, d'une part, de l'explication de la stabilité de l'acide sulfocyanique dans l'eau à des concentrations inférieures à 5 %, et d'autre part, du passage en acide isosulfocyanique, qui précède les phénomènes de décomposition et de polymérisation.

Dans les autres dissolvants organiques de point d'ébullition plus élevé, l'acide sulfocyanique, à partir de 50—60°, se transforme en acide cyanimidodithio-carbonique, sans plus donner d'acide xanthydrique. Il semblerait que, sous l'influence de l'élévation de température, le passage à l'état isosulfocyanique ne soit plus suivi de la scission en acide cyanhydrique et soufre, qui conditionne la formation d'acide xanthydrique, mais que ce passage donne exclusivement lieu à une dimérisation répondant à l'un des schémas suivants:

¹⁾ Cette supposition cadre également avec la solubilité et la stabilité de l'acide sulfocyanique dans l'alcool éthylique froid où il se forme également une combinaison moléculaire $2 C_2H_5(OH) \cdot HSCN$.

²⁾ G. 38, I, 665 (1908); *Meyer et Jacobson*, I, 1 (1), 389, et I (2), 1306.



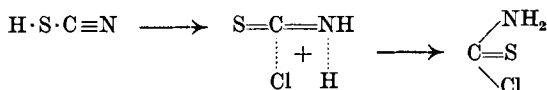
L'influence de la température sur la transformation, dans ces solutions, de l'acide normal en modification isocyanique, explique avantageusement le fait, que l'odeur piquante et caractéristique des solutions froides disparaît complètement lorsqu'on les chauffe au-dessus de 60°, et reparaît au refroidissement. Le même ordre d'idées semble bien convenir pour interpréter, d'autre part, le phénomène présenté par ces solutions qui, colorées en rose, par la présence de traces de sels ferrique, se décolorent au-dessus de 40° et se recolorent à froid.

La réactivité de l'acide sulfocyanique, en milieu alcoolique, se complique encore davantage par la part agissante que prend l'alcool lui-même à la réaction.

La participation de la molécule de l'alcool à la réactivité de l'acide sulfocyanique, intervient avec des résultats particulièrement nets, lorsqu'elle survient en présence d'acide minéral, notamment d'acide chlorhydrique.

Les recherches concernant l'éclaircissement de cette participation et plus spécialement le rôle du gaz chlorhydrique vis-à-vis de l'acide sulfocyanique, ont donné l'occasion d'exposer ce dernier seul, dans l'éther, et en l'absence de toute trace d'eau, à l'action de gaz chlorhydrique, et de créer ainsi les circonstances qui assurent la formation du chlorure de thio-urée.

Conformément aux résultats du mode opératoire suivant, l'acide sulfocyanique dans l'éther, à des concentrations appropriées, évolue, dans sa réactivité, sous l'action prolongée du gaz chlorhydrique, et fixe les éléments de ce gaz, sans doute, à la suite du passage à l'état isocyanique qui, dans ces conditions, ne subit pas les phénomènes de décomposition et de polymérisation habituelles.



Une solution saturée de sulfocyanate d'ammonium dans l'eau, est additionnée, à — 5°, d'une quantité d'acide sulfurique de 50 à 60 %, qui est légèrement inférieure à celle nécessaire pour libérer tout l'acide sulfocyanique. Celui-ci est extrait, à l'éther, de manière à obtenir une solution ne renfermant pas plus de 20 % d'acide sulfocyanique. Elle est convenablement déshydratée, au moyen de sulfate de sodium calc., puis soumise à un abondant courant de gaz chlor-

hydrique sec, qui, en provoquant une faible élévation de température, concentre avantageusement la liqueur de réaction, par l'entraînement d'éther qu'on recueille, après condensation, pour le remploi éventuel dans une nouvelle opération. La liqueur rougeâtre, au début, par suite de la présence de traces de fer, prend, en général, assez rapidement une teinte jaune que nous attribuons à de l'humidité, qui crée, entre autre, de l'acide xanthydrique. L'élimination de ce dernier, par filtration, est indispensable. L'introduction du gaz chlorhydrique est reprise sur le filtrat, qui doit demeurer alors incolore. Elle est poursuivie, pendant plusieurs heures, tant qu'un fin précipité se forme, puis, après avoir évacué l'excès de gaz chlorhydrique par un courant d'azote, on filtre et lave le précipité avec de l'éther frais et anhydre, dont les dernières traces sont éliminées, par abandon du précipité, sous vide sur du pentoxyde de phosphore. Il constitue une poudre blanche, qui, par les dosages d'azote, de soufre et de chlore, répond à la composition ClCSNH_2 .

0,1691 gr. subst. ont donné 21,65 cm^3 N_2 (16°, 749 mm.)

0,2523 gr. subst. ont donné 0,6096 gr. BaSO_4

0,2549 gr. subst. ont donné 0,3820 gr. ClAg

$\text{Cl} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ Calculé N 14,67 S 33,56 Cl 37,12%

 Trouvé „ 14,90 „ 33,18 „ 37,07%

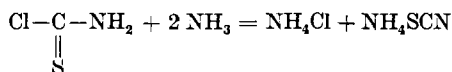
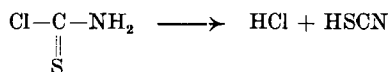
Le chlorure de thio-urée est obtenu avec des rendements d'à peu près 65% de la théorie.

Il a une tendance à s'altérer assez facilement en jaunissant.

Chauffé, il se décompose complètement vers 75—80°, sans fondre.

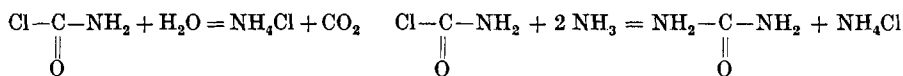
Il est assez facilement soluble dans les alcools, et peu soluble dans l'acide acétique glacial. En opérant assez vite, il peut en être reprécipité par l'éther, où il est insoluble, de même que dans l'éther de pétrole, le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone, le benzène, etc.

Le chlorure tant qu'il est blanc, se dédouble quantitativement en acides chlorhydrique et sulfocyanique, sous l'influence de l'eau et des bases les plus variées

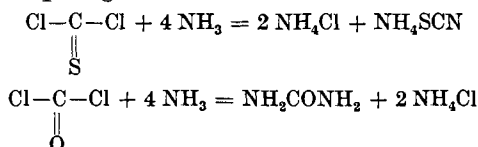


Ce résultat peut paraître quelque peu surprenant, si on le rapproche de l'attitude du chlorure d'urée qui conduit avec l'eau, le cas échéant, à l'anhydride carbonique et au sel ammoniac (*Wöhler, Gattermann*)¹⁾, et avec l'ammoniac, à l'urée et au sel ammoniac:

¹⁾ *Wöhler*, loc. cit.; *Gattermann* et *Schmidt*, loc. cit.



Nous constatons toutefois des différences du même genre entre thiophosgène¹⁾ et phosgène:



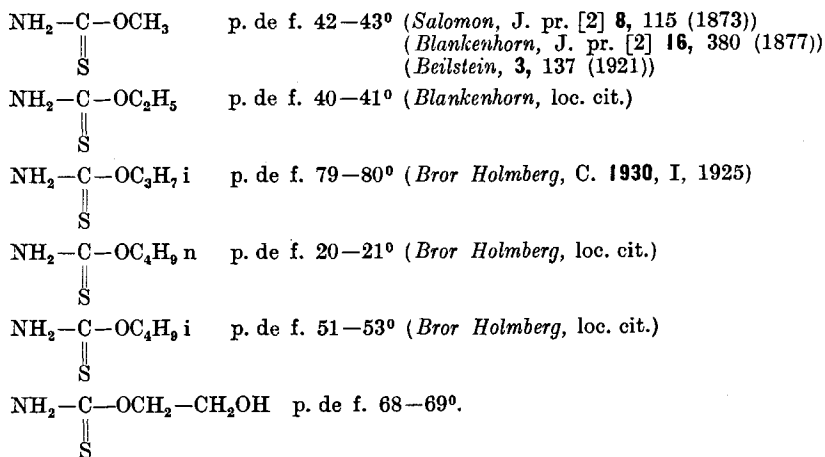
On pouvait, néanmoins, à cause de la facile dissociation, émettre des doutes au sujet de la formule de constitution du chlorure de thio-urée, et ne voir, dans le produit de réaction, qu'un composé d'association moléculaire: $[\text{HCl} \cdot \text{HSCN}]$.

La formule structurale du chlorure de thio-urée se déduit toutefois d'une manière décisive de son action sur les alcools. Elle est en effet toute différente de l'action que produit, en présence de gaz chlorhydrique, l'acide sulfocyanique sur ces mêmes alcools.

Le chlorure de thio-urée réagit lentement à froid, plus rapidement, en chauffant vers 60°, avec les alcools, en excès, ou en proportion équimoléculaire, et fournit, à côté d'un dégagement de gaz chlorhydrique, les *O-alcoylthio-uréthanes* ou *xanthogèneamides*

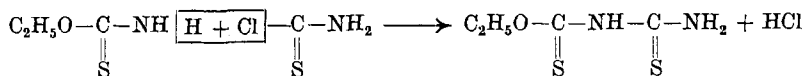


Nous avons préparé ainsi, avec des rendements qui, suivant l'alcool mis en œuvre, atteignent 80% de la théorie, les dérivés suivants:

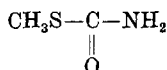


¹⁾ *Bergreen*, loc. cit.

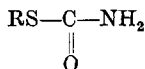
Avec un excès de chlorure de thio-urée, nous obtenons, par exemple, avec l'alcool éthylique, du dithio-allophanate d'éthyle symétrique :



L'alcool méthylique présente, toutefois, comme fréquemment le premier terme des séries forméniques homologues, une anomalie, en ce sens, que la formation de méthylxanthogèneamide est accompagnée, en opérant avec un excès d'alcool méthylique à l'ébullition, d'une quantité, à peu près égale, de *S*-méthylthio-uréthane :



Les *S*-alcoylthio-uréthanes

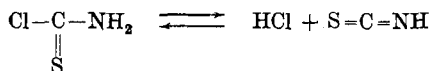


constituent, d'autre part, précisément les produits de réactions caractéristiques qui sont obtenus en faisant réagir, en présence de gaz chlorhydrique, l'acide sulfocyanique sur les alcools.

La formation particulière d'une *S*-alcoylthio-uréthane à laquelle le chlorure de thio-urée donne exceptionnellement naissance, trouve, d'ailleurs, son explication logique dans le fait que le chlorure de thio-urée, en se dissolvant dans l'alcool méthylique subit rapidement, déjà à froid, une dissociation partielle et immédiate, en gaz chlorhydrique et en acide sulfocyanique, lequel est facilement décelable par son odeur particulière. Cette odeur fait, par contre, défaut à toutes les autres solutions alcooliques examinées qui, en accord avec cette constatation, fournissent pratiquement tout au plus des traces de *S*-alcoylthio-uréthanes.

La *S*-méthylthio-uréthane est également formée avec le chlorure de thio-urée, et avec des rendements encore supérieurs, en opérant à froid.

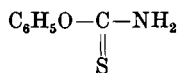
Il semblerait que la dissociation en acide sulfocyanique et en gaz chlorhydrique, qui se produit dans l'alcool méthylique, se trouve en équilibre avec le chlorure de thio-urée :



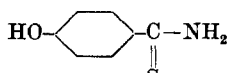
et que, à froid, les rendements supérieurs en *S*-méthylthio-uréthane, soient à attribuer à un déplacement de l'équilibre vers la droite, par suite d'une vitesse de réaction plus grande, entre l'acide sulfocyanique et l'alcool, en présence de gaz chlorhydrique, qu'entre cet alcool et le chlorure de thio-urée. Cette hypothèse est appuyée

expérimentalement, par la comparaison des allures réactionnelles des autres alcools dans lesquels le chlorure de thio-urée n'est pas dissocié, et où, à froid, la réaction de l'acide sulfocyanique, en présence de gaz chlorhydrique, est bien plus rapide que la réaction du chlorure de thio-urée.

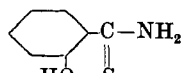
Le chlorure de thio-urée réagit également avec le phénol et fournit, en le chauffant, pendant environ 6 heures à 50—60°, avec un excès de ce dernier (2 mol.), un produit de réaction pâteux jaune-orangé intense. Nous en avons retiré avec un rendement total d'à peu près 50%, à parties égales, de la phényl-xanthogèneamide (a) et de la p-oxythio-benzamide (b). Cette dernière est accompagnée d'une petite quantité de son isomère ortho-(c).



(a)



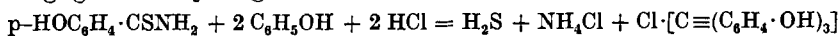
(b)



(c)

La formation des oxythio-benzamides est due vraisemblablement à la transformation de la phénylxanthogèneamide. Il se forme, en même temps, à côté de sel ammoniac, en quantité assez appréciable, au moins deux colorants jaunes, dont l'un, certainement, et l'autre, vraisemblablement, se rangent dans la famille des aurines.

On reproduit en effet facilement le premier, en chauffant la p-oxythio-benzamide, en présence de gaz ou d'acide chlorhydrique, avec un excès de phénol. La masse se colore rapidement en jaune et dégage de l'hydrogène sulfuré :



Pour en revenir au produit de réaction brut obtenu avec le chlorure de thio-urée et le phénol, il est additionné de benzène qui permet de séparer, par filtration, une fraction insoluble composée essentiellement de p-oxythio-benzamide et d'une partie des colorants jaunes.

La purification de la p-oxythio-benzamide s'effectue par recristallisation, dans l'eau, où elle se dissout plus facilement que le colorant.

À l'état pur, la p-oxythio-benzamide inconnue, jusqu'à présent, constitue de fines aiguilles jaunâtres qui fondent à 175° et se décomposent.

Cette décomposition est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène sulfuré et de la formation de p-oxybenzonitrile fondant à 113°.

La solution aqueuse de p-oxythio-benzamide donne avec une solution de chlorure ferrique convenablement diluée, une coloration violette qui est caractéristique de la fonction phénolique.

La soude caustique diluée et froide est sans action, mais à chaud, elle produit un dégagement d'ammoniac accompagné de la

formation de sulfure alcalin et de p-oxybenzoate de sodium, dont l'acide libre est précipité par addition d'acide minéral.

0,1428 gr. subst. ont donné 11,70 cm³ N₂ (18°, 740 mm.)

C₇H₇ONS Calculé N 9,15; trouvé N 9,362%

Le filtrat benzénique du produit de réaction brut dépose, lorsqu'il est abandonné à lui-même, une couche résineuse jaune, qui est séparée par décantation.

En le soumettant ensuite à une distillation fractionnée, sous vide, pour enlever le benzène et le phénol en excès, il mène à un résidu jaune qui, parfaitement soluble dans l'eau chaude, donne après traitement au noir animal, au refroidissement, de beaux cristaux blancs. Ceux-ci fondent à 133,5° et correspondent à la phénylxanthogèneamide de *Rivier*¹⁾.

La couche résineuse jaune, qui a été séparée par décantation, fournit, avec de l'éther en quantité suffisante, un précipité orangé; celui-ci, filtré et lavé avec du benzène, cède à l'alcool bouillant, une partie soluble, fortement colorée, et laisse un résidu blanc qui est du sel ammoniac. La solution alcoolique sépare, après concentration, des cristaux ambrés qui, recristallisés, fondent à 117—118°; ils répondent à l'o-oxythio-benzamide²⁾.

Les eaux-mères alcooliques évaporées à sec, fournissent un résidu jaune orangé ayant tous les caractères d'une aurine, notamment celui de rougir par les alcalis, sans se décolorer.

La partie de colorant jaune mentionnée plus haut, qui est insoluble dans le benzène, rougit également avec les alcalis, mais se décolore par la suite.

C'est la première de ces deux matières colorantes que nous avons reproduite en chauffant la p-oxythio-benzamide avec le phénol.

L'o-oxythiobenzamide ne se prête pas à cette réaction.

L'action de l'acide sulfocyanique, en présence de gaz chlorhydrique, sur le phénol, présente une allure tout à fait différente de celle du chlorure de thio-urée. Elle n'a pas permis, jusqu'à présent, d'aboutir à des produits de réaction bien définis. La majeure partie de l'acide sulfocyanique semble subir les phénomènes de décomposition et de polymérisation, avant d'avoir réagi avec le phénol.

Mulhouse (Haut-Rhin), Ecole supérieure de Chimie.

¹⁾ Bl. [3] **35**, 39 (1905).

²⁾ *Spilker*, B. **22**, 2770 (1889).

Über das Verhalten einiger Harnstoffderivate, Aminosäuren und Peptide an Tierkohle

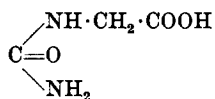
von K. Wunderly.

(4. VIII. 33.)

Es musste von Interesse sein, das Verhalten eines Körpers wie Harnstoff, der so viel leichter zersetzlich ist als die bisher untersuchten α -Aminosäuren, am Kohlekontakt zu untersuchen. Damit war zu prüfen, ob die bisher uneingeschränkt geltende Spezifität der Wirksamkeit des Kohlekontaktes zu Recht besteht. Aus den Beobachtungen von Janet¹⁾ geht hervor, dass selbst verdünnte Harnstofflösungen Ammoniak abspalten unter dem Einfluss der Sterilisation bei 100° oder im Autoklaven.

Der Phenyl-harnstoff erscheint in der Literatur als wesentlich stabilere Verbindung, aber nach den Erfahrungen mit Phenyl-alanin am Kohlekontakt durfte man erwarten, dass auch hier die Phenylgruppe eine grössere Wirkungsbereitschaft hervorruft.

Von den weiter untersuchten Abkömmlingen dieser Gruppe, wie Biuret, Barbitursäure, Urethan, Phenyl-urethan und Dioxopiperazin war ein Verhalten schwierig vorauszusagen. Dagegen beanspruchte die Hydantoinssäure²⁾ (Ureido-essigsäure) besondere Beachtung, da sie eine freie Säuregruppe und eine Aminogruppe enthält, welche letztere einer Carboxylgruppe benachbart ist. Damit wird ihre Konstitution



den Aminosäuren ähnlich, wenngleich der Abstand der massgebenden Säuregruppe und Aminogruppe grösser ist als bei einer α -Aminosäure.

Analytisches.

Die verwendeten Substanzen waren umkrystallisierte Kahlbaum-Präparate, deren Reinheit durch Verbrennungsanalysen festgestellt war. Qualitativ wurden die Filtrate von der Kohle geprüft auf Ammoniak (Nessler), Kohlendioxyd (Baryt), Alkohol (Jodoform), Aldehyd (Fuchsin), Anilin (Isonitrilreaktion, Bromwasser) und quantitativ auf Ammoniak (Vakuummethode von Longi).

Als Tierkohle wurde eine neue Sendung von Carbo Ossium pro Analysis 02155 (Kahlbaum) verwendet. Im Gegensatz zu früheren Kohlepräparaten wurde hier festgestellt, dass 10 g Kohle, in 100 cm³ Wasser suspendiert und 24 Stunden auf 80° erhitzt, 0,00123 g NH₃ abgeben. Bei der Berechnung der Resultate wurde dies entsprechend

¹⁾ Bull. Soc. Chim. biol. Paris 4, 289 (1922).

²⁾ Das Präparat wurde mir freundlicherweise von Hrn. Priv.-Doz. Dr. T. Reichstein überlassen.

berücksichtigt. Um dieser Komplikation auszuweichen, wurde in Parallelversuchen die Carbo Saccharis 02151 (*Kahlbaum*) genommen. Diese Kohleart ist aschefrei und gibt auch nicht spurenweise Ammoniak an die Lösung ab. Dagegen sind die mit ihr erzielten Wirkungen oft kleiner. Die Lösungen befanden sich in Kegelflaschen, denen ein Glasrohr aufgesetzt war, das beträchtlich zum Thermostaten herausragte und in einem Natronkalkrohr endigte. Die p_H -Werte gelten für die Filtrate von der Kohle und wurden mit Indikatoren bestimmt.

Tabelle I.

Die Zahlen geben den Ammoniakstickstoff an in % der Einwage.

10 g Substanz/Liter 200 g Kohle/Liter 24 Stunden	Temp.	Leerversuch		Carbo Ossium pro analysi		Carbo Saccharis	
			p_H		p_H		p_H
Harnstoff	39	0	—	0	—	0	—
Phenyl-harnstoff . .	80	5,74%	8,2	5,25%	6,1	6,24%	7,2
Biuret	80	0	—	0	—	0	—
Barbitursäure . . .	80	0	—	0	—	0	—
Urethan	80	0	—	0	—	0	—
Phenyl-urethan . .	80	0	—	0	—	0	—
Hydantoinsäure . .	80	2,22%	2,4	0,80%	3,2	1,35%	2,8
Dioxo-piperazin . .	80	0	—	0	—	0	—

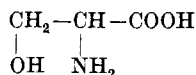
Die Versuche zeigen, dass Harnstoffderivate, welche im Leerversuch keine Ammoniakabspaltung zeigen, auch am Tierkohle- und Zuckerkohlekontakt stabil sind. Dabei wird immer vorausgesetzt, dass die Versuche sauerstofflos durchgeführt werden.

Phenyl-harnstoff und Hydantoinsäure zeigen schon im Leerversuch eine kleinere Ammoniakabspaltung. Diese erscheint im Kohleversuch zumeist abgeschwächt. Es ist anzunehmen, dass die Differenzen jenem Ammoniak entsprechen, welches beim Filtrieren an der Kohle absorbiert bleibt und deshalb der Messung entgeht.

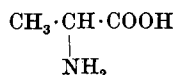
Damit ist festgestellt, dass eine hydrolytische Desamidierung nur bei den echten Aminosäuren durch Kohle stattfindet. Ob die Spezifität dieses Einflusses soweit geht, dass nur α -Aminosäuren gespalten werden, bleibt eine offene Frage, denn soweit mir bekannt, liegen nur Untersuchungen an solchen vor. Vorkommen und physiologische Wichtigkeit werden hierfür der Grund sein.

Serin und Sarkosin am Kohlekontakt.

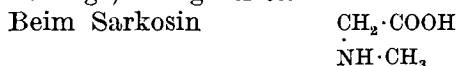
Insofern man die an den Aminosäuren beobachtete Aminolyse als einen Adsorptionseffekt betrachtet, musste man annehmen, dass beim Serin



zufolge der Hydroxylgruppe die Adsorption an Kohle geringer anzunehmen ist wie beim Alanin



Dagegen ist die Reaktionsfähigkeit des Serins doch etwas grösser als jene des Alanins, was bei entsprechender Säure-¹⁾ und Alkalibehandlung²⁾ zutage tritt.



musste erwartet werden, dass sich Methylamin hydrolytisch abspaltet. In der Tat konnte dasselbe leicht am Geruch erkannt werden und wurde in der Folge quantitativ aus schwefelsaurer Lösung³⁾ entsprechend der *Kjeldahl'schen* Stickstoffbestimmungsmethode gemessen. Die übrige Anordnung und Analyse war dieselbe wie eingangs besprochen.

Tabelle II.

150 g Carbo Ossium p. Anal./L. 10 g Aminosäure/L. 24 Std. bei 80°	Serin $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Alanin $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Sarkosin $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$
NH ₃ Mole/L	0,019	0,017	
N in % der Einwage . .	20,2	15,2	5,13
CO ₂ (Baryt)	+	+	+
Aldehydreaktion	0	+	0
Isonitrilreaktion			+
p _H (Filtrat)	6,7	6,7	6,9

Der vergleichshalber durchgeführte Alaninversuch zeigt, dass das Serin erheblich stärker desamidiert wird. Beim Sarkosin wurde der Stickstoffgehalt aus dem gefundenen Methylamin berechnet. Hier ist erwähnenswert, dass nach den Angaben von *Bergel* und *Bolz*⁴⁾ Sarkosin an Kohle äusserst leicht oxydabel ist. Schon bei Zimmertemperatur soll in 5—10 Stunden vollständige Oxydation eintreten. Demgegenüber bleibt der Effekt bei den von mir gewählten, sauerstofflosen Bedingungen nur klein.

*d,l-Glycyl-glycin*⁵⁾ und *d,l-Leucyl-glycyl-glycin*⁵⁾ am Kohlekontakt.

Die Untersuchungen der *Abderhalden'schen* Schule⁶⁾ haben gezeigt, dass Di- und Polypeptide aus Glycinresten besonders labil

¹⁾ *F. Bettzieche*, Z. physiol. Ch. **150**, 177 (1925).

²⁾ *Swigel* und *T. Posternak*, C. r. **187**, 313 (1928).

³⁾ *M. Guggenheim*, Die biogenen Amine, S. 18. 2. Aufl., Springer, 1924.

⁴⁾ *F. Bergel* und *K. Bolz*, Z. physiol. Ch. **215**, 25 (1933).

⁵⁾ Die Präparate stammen von der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co.*, Basel.

⁶⁾ *E. Abderhalden* und *H. Sickel*, Z. physiol. Ch. **170**, 134 (1927).

sind. Der Hydrolysenverlauf des Glycyl-glycins im sauren Gebiet wurde von *Levene*¹⁾ und *Jaitschnikow*²⁾ gemessen. *Abderhalden* und *Suzuki*³⁾ erreichten mit n. Alkali bei 37° in 24 Stunden vollständige Spaltung. Gleichzeitig wurde an derselben Stelle die Alkalispaltung des Leucyl-glycyl-glycins⁴⁾ gemessen.

Entsprechende Leerversuche ergaben die Beständigkeit der Peptide, wie der vorher beschriebenen Aminosäuren, beim Erhitzen ohne Kohle. Anordnung und Analyse wie zuvor.

Tabelle III.

200 g Carbo Ossium p. Analysi/L 10 g Peptid/L 24 Std. bei 80°	d,l-Glycyl- glycin	Glycin	d,l-Leucyl- glycyl-glycin
NH ₃ Mole/L	0,031	0,016	0,003
N in % der Einwage . .	40,2	12,0	8,0
CO ₂ (Baryt)	+	+	Spur
Aldehydreaktion	—	Spur	—
p _H (Filtrat)	5,7	6,5	6,7

Die Berechnung der Ammoniakabspaltung des d,l-Glycyl-glycin's geschah in der Weise, dass nur die endständige, freie Amino-gruppe als reagierend angenommen wird. Eine Aufspaltung des Dipeptides, also eine Polypeptidase-Wirkung, ist wenig wahrscheinlich. Die Titration nach *Willstätter* und *Waldschmid-Leitz*⁵⁾ würde erlauben, den Rest des Dipeptides neben Glycin festzustellen. Dazu müsste aber der Versuch in grösserem Masstabe durchgeführt werden. Ein Vergleich mit dem entsprechenden Glycinversuch zeigt die rund vierfach stärkere Desamidierung des Dipeptides. Demgegenüber bleibt die Wirkung beim Tripeptid wesentlich zurück.

Zusammenfassung:

Es wird festgestellt dass:

1. Harnstoff, Biuret, Barbitursäure, Urethan, Phenyl-urethan, Hy-dantoinsäure und Dioxo-piperazin, wenn sie in verdünnter wässe-riger Lösung sauerstofflos mit Tierkohle und Zuckerkohle erhitzt werden, beständig sind;
2. Serin unter gleichen Bedingungen an Tierkohle innert 24 Stunden bei 80° zu einem Fünftel und Sarkosin zu einem Zwanzigstel desamidiert werden;

¹⁾ P. A. *Levene*, H. S. *Simms* und M. H. *Pfaltz*, J. biol. Chem. **61**, 445 (1924).

²⁾ J. S. *Jaitschnikow*, B. **56**, 2226 (1923).

³⁾ E. *Abderhalden* und S. *Suzuki*, Z. physiol. Ch. **170**, 158 (1927).

⁴⁾ E. *Abderhalden* und F. *Schweitzer*, Fermentforschung **10**, 341 (1929); E. *Waldschmid-Leitz* und A. *Purr*, B. **62**, 2217 (1929).

⁵⁾ R. *Willstätter* und E. *Waldschmid-Leitz*, B. **54**, 2988 (1921).

3. d,l-Glycyl-glycin unter denselben Bedingungen an Tierkohle zu 40% und d,l-Leucyl-glycyl-glycin zu 8% desamidiert werden.

Hieraus folgt, dass die desamidierende Wirkung der Kohle spezifisch ist für die echte Aminosäure-Gruppierung.

Physikalisch-chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule,
Zürich, August 1933.

Über das Verhalten von Hexosen an Tierkohle und Eisenphosphatkomplexen

von K. Wunderly.

(4. VIII. 33.)

Obwohl aktive Kohle gegenüber α -Aminosäuren ein Oxydase-Modell ist, waren doch im allgemeinen jene Versuche wenig erfolgreich geblieben, die darauf abzielten, diese Wirkung auf Zucker oder Fettsäuren auszudehnen¹⁾. *Meyerhof* und *Weber*²⁾, welche in zahlreichen Kombinationen Hexosen und hexosephosphorsaure Salze mit Sauerstoff bei Körpertemperatur mit Kohle schüttelten, konnten nur bei Fructose und hexosephosphorsaurem Calcium, gelöst in Monokaliumorthophosphat-Puffer, eine messbare Oxydation feststellen. Immerhin blieb die Wirkung gegenüber derjenigen, die *O. Warburg* mit α -Aminosäuren erzielt hatte, stark zurück. Ebenso beschreiben neuere Versuche von *Malkov* und *Zwetkova*³⁾ die direkte Oxydation durch den Luftsauerstoff als äusserst langsam verlaufend. Daran ändert sich auch nichts, wenn die Phosphatmischungen, welche die Hexosen gelöst enthalten, eisenhaltig sind. Dagegen erachtet *O. Meyerhof* Eisenspuren für notwendig, wenn Fructose in Phosphatlösung (ohne Kohle) autoxydabel⁴⁾ sein soll. Aus all dem kann man mit *Blix*⁵⁾ annehmen, dass die Zymohexosen, insbesondere die Fructose, in Phosphatlösungen Verbindungen eingehen, die leichter oxydierbar sind. Da von den Reaktionsprodukten zumeist nur die Kohlensäure bestimmt wurde, musste die Frage offen bleiben, ob neben der oxydativen Decarboxylierung nicht auch hydrolytische

¹⁾ Zusammenstellung bei *K. Bernhauer*, Grundzüge d. Chemie u. Biochemie der Zuckerarten, S. 157. *Springer*, 1933.

²⁾ *O. Meyerhof* und *H. Weber*, *Bioch. Z.* **135**, 558 (1922); *O. Meyerhof* und *K. Matsuka*, *Bioch. Z.* **150**, 1 (1924).

³⁾ *A. Malkov* und *N. Zwetkova*, *Bioch. Z.* **246**, 191 (1932).

⁴⁾ *O. Warburg* und *Yabusoe*, *Bioch. Z.* **146**, 380 (1924); **203**, 463 (1928); **227**, 156 (1930).

⁵⁾ *Blix*, *Skand. Arch. Physiolog.* **50**, 8 (1927); *R. Kuhn* und *P. Jacob*, *Z. physikal. Ch.* **113**, 389 (1924).

3. d,l-Glycyl-glycin unter denselben Bedingungen an Tierkohle zu 40% und d,l-Leucyl-glycyl-glycin zu 8% desamidiert werden.

Hieraus folgt, dass die desamidierende Wirkung der Kohle spezifisch ist für die echte Aminosäure-Gruppierung.

Physikalisch-chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule,
Zürich, August 1933.

Über das Verhalten von Hexosen an Tierkohle und Eisenphosphatkomplexen

von K. Wunderly.

(4. VIII. 33.)

Obwohl aktive Kohle gegenüber α -Aminosäuren ein Oxydase-Modell ist, waren doch im allgemeinen jene Versuche wenig erfolgreich geblieben, die darauf abzielten, diese Wirkung auf Zucker oder Fettsäuren auszudehnen¹⁾. *Meyerhof* und *Weber*²⁾, welche in zahlreichen Kombinationen Hexosen und hexosephosphorsaure Salze mit Sauerstoff bei Körpertemperatur mit Kohle schüttelten, konnten nur bei Fructose und hexosephosphorsaurem Calcium, gelöst in Monokaliumorthophosphat-Puffer, eine messbare Oxydation feststellen. Immerhin blieb die Wirkung gegenüber derjenigen, die *O. Warburg* mit α -Aminosäuren erzielt hatte, stark zurück. Ebenso beschreiben neuere Versuche von *Malkov* und *Zwetkova*³⁾ die direkte Oxydation durch den Luftsauerstoff als äusserst langsam verlaufend. Daran ändert sich auch nichts, wenn die Phosphatmischungen, welche die Hexosen gelöst enthalten, eisenhaltig sind. Dagegen erachtet *O. Meyerhof* Eisenspuren für notwendig, wenn Fructose in Phosphatlösung (ohne Kohle) autoxydabel⁴⁾ sein soll. Aus all dem kann man mit *Blix*⁵⁾ annehmen, dass die Zymohexosen, insbesondere die Fructose, in Phosphatlösungen Verbindungen eingehen, die leichter oxydierbar sind. Da von den Reaktionsprodukten zumeist nur die Kohlensäure bestimmt wurde, musste die Frage offen bleiben, ob neben der oxydativen Decarboxylierung nicht auch hydrolytische

¹⁾ Zusammenstellung bei *K. Bernhauer*, Grundzüge d. Chemie u. Biochemie der Zuckerarten, S. 157. *Springer*, 1933.

²⁾ *O. Meyerhof* und *H. Weber*, *Bioch. Z.* **135**, 558 (1922); *O. Meyerhof* und *K. Mat-suoka*, *Bioch. Z.* **150**, 1 (1924).

³⁾ *A. Malkov* und *N. Zwetkova*, *Bioch. Z.* **246**, 191 (1932).

⁴⁾ *O. Warburg* und *Yabusoe*, *Bioch. Z.* **146**, 380 (1924); **203**, 463 (1928); **227**, 156 (1930).

⁵⁾ *Blix*, *Skand. Arch. Physiolog.* **50**, 8 (1927); *R. Kuhn* und *P. Jacob*, *Z. physikal. Ch.* **113**, 389 (1924).

Spaltungen nebenher verlaufen. Diese letzteren sind bei den oxydativen Gärungsvorgängen als sicher anzunehmen. Nun habe ich in früheren Arbeiten gezeigt, dass die α -Aminosäuren an Tierkohle in Abwesenheit von Sauerstoff in erster Linie der Hydrolyse unterliegen und nur in sehr geringem Umfange einer oxydativen Spaltung. Damit wurde die Möglichkeit eröffnet, dass auch die Hexosen am Kohlekontakt hydrolytischen Spaltungen unterliegen, wenn sie in geeigneter Weise aktiviert werden (Phosphatlösungen und erhöhte Temperatur). Ob eine solche Wirkung bestünde, sollte durch die folgenden Versuche geprüft werden.

Analytisches.

Die verwendete Fructose war ein kryst. *Kahlbaum*-Präparat und die gereinigte Knochenkohle 02155 (Aschegehalt 1,6% auf die wasserfreie Kohle berechnet) von derselben Firma. Die Zuckerbestimmung geschah reduktometrisch nach *Bertrand*. Die durch Aldolisierung, Decarboxylierung sowie hydrolytische Spaltung möglichen Reaktionsprodukte wie Kohlendioxyd, Methylglyoxal, Triosen, Milchsäure, Ameisensäure und Acetaldehyd wurden nach den Methoden gesucht, wie sie bei *Klein*¹⁾ angegeben sind. Um flüchtige Fettsäuren festzustellen, wurden Teile des Filtrates von der Kohle mit Wasserdampf destilliert aus schwach phosphorsaurer Lösung.

Experimentelles.

40 g Knochenkohle werden mit 200 cm³ 8-proz. Fructoselösung übergossen und in einer Flasche mit Bierverschluss während 96 Stunden bei 65° in den Thermostaten gestellt. Nach dieser Zeit wird von der Kohle abfiltriert und das Volumen des Filtrates durch Auswaschen der Kohle mit destilliertem Wasser auf 200 cm³ gebracht. Als Mittel von 3 unabhängigen Versuchen ergab sich im Filtrat eine Abnahme an Fructose von 43,1% \pm 1,4%. Da jedoch alle qualitativen Proben, die mit dem Filtrat gemacht wurden, negativ waren und sich somit, abgesehen von Spuren von Kohlendioxyd, kein Reaktionsprodukt feststellen liess, muss man annehmen, dass die fehlende Fructose an der Kohle adsorbiert blieb.

Im Parallelversuch ohne Kohle wurde nach 96-stündigem Erhitzen noch 99,6% der Einwage an Fructose festgestellt.

Damit ist gezeigt, dass der Kohlekontakt und die erhöhte Temperatur noch nicht genügen, um die Fructosemolekel zu aktivieren.

Versuche mit Phosphatlösungen.

Die folgenden Versuche mit löslichen Phosphaten hatten nicht den Zweck, eine direkte Phosphorylierung zu erreichen, welche im homogenen System, wie *C. Neuberg*²⁾ zeigte, nicht nachweisbar ist. Dagegen konnte es sein, dass das Phosphat unter Mitwirkung der

¹⁾ *G. Klein*, Handbuch d. Pflanzenanalyse, 2. Bd., Spez. Analyse, I. Teil. *Springer*, 1932.

²⁾ *C. Neuberg* und *M. Kobel*, *Bioch. Z.* **155**, 499 (1925); **A.** **465**, 272 (1928); *C. Neuberg*, *Bioch. Z.* **200**, 459 (1928).

aktiven Kohleoberfläche die Fähigkeit erhält, sich mit der Hexose zu verestern. Damit würde das Modell einer Phosphatase entstehen. Eine eventuelle Phosphorylierung musste sich anzeigen durch eine Abnahme des Reduktionswertes und, falls die Hexosephosphorsäure-ester weiter zerfallen sollten, durch die entsprechenden Reaktionsprodukte.

Da die Arbeiten von *Erdtmann*¹⁾, *Lohmann*²⁾ und *Euler, Nilsson und Anhagen*³⁾ ergeben haben, dass Magnesiumion die Wirkung der Phosphatase erhöht und beim enzymatischen Zuckerabbau aktivierend einwirkt, wurde in einigen Versuchen Trimagnesiumorthophosphat $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ und Dimagnesiumorthophosphat MgHPO_4 zugegeben.

Die Versuche wurden gleich angestellt wie die eingangs besprochenen, nur war die d-Fructoselösung gesättigt an $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ oder $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ oder MgHPO_4 . Ebenso wurden Versuche ausgeführt mit Na_2HPO_4 und KH_2PO_4 , so dass Pufferlösungen entstanden, deren pH -Wert zwischen 4,5 und 7,5 variiert wurde. Diese gepufferten Versuche wurden auch mit d-Glucose durchgeführt.

Allein bei allen Versuchen zeigte sich keine wesentliche Änderung des Reduktionswertes. Ebensowenig entstanden messbare Mengen von Kohlendioxyd oder weiteren Reaktionsprodukten. Somit sind diejenigen Umstände, die ein Oxydasemodell hervorbringen, für hydrolytische Spaltungen und Decarboxylierung auch bei Erhöhung der Temperatur auf 65° nicht wirksam.

Versuch mit d-Fructose und Alanin.

Es ist *Dube und Dhar*⁴⁾ gelungen, die Glucoseoxydation in phosphathaltiger Lösung an Tierkohle mit Luftsauerstoff dadurch zu steigern, dass sie Insulin zusetzten. Dabei nehmen die Forscher an, dass die primäre Oxydation des Insulins die Oxydation der Glucose induziert. Nun wäre denkbar, dass eine ähnliche Induktionswirkung von einer, der Hydrolyse unterworfenen α -Aminosäure auf die d-Fructose übertragen wird. Ich habe daher, übrigens auch einer Anregung von Prof. *E. Baur* folgend, einen entsprechenden Versuch gemacht.

Es ist bekannt, dass schon bei Zimmertemperatur Lösungen von d-Fructose und d,l-Alanin aufeinander wirken, wobei eine Drehungsänderung⁵⁾ eintritt. Sind die Lösungen konzentriert, so genügt kurzes Kochen oder Erwärmen auf 37° während mehreren Tagen, um eine teilweise Decarboxylierung⁶⁾ hervorzurufen. Längere Wärme- einwirkung oder aber starke Alkalität führen zu weiter gehender

¹⁾ *Erdtmann*, Z. physiol. Ch. **177**, 211 (1928).

²⁾ *Lohmann*, Naturwiss. **19**, 180 (1931).

³⁾ *v. Euler, Nilsson und Anhagen*, Z. physiol. Ch. **200**, 1 (1931).

⁴⁾ *H. L. Dube und N. R. Dhar*, J. phys. Chem. **36**, 444—448 (1932).

⁵⁾ *C. Neuberg und M. Kobel*, Bioch. Z. **162**, 496 (1925); **174**, 464 (1926); **174**, 480 (1926); **182**, 273 (1927); **200**, 459 (1928).

⁶⁾ *L. C. Maillard*, C. r. **154**, 66 (1912); *N. N. Iwanoff*, Bioch. Z. **120**, 1 (1921).

Zersetzung unter Abspaltung von Kohlendioxyd, Ammoniak und Huminbildung.

Bei meinen Versuchen macht die Analyse der Reaktionsprodukte Schwierigkeiten. Die *Bertrand*-Methode, wie alle Reduktionsverfahren, gibt abweichende Werte bei Gegenwart von α -Aminosäuren und wird ferner beeinflusst durch die Hydrolyseprodukte eben dieser Säuren. Das Kohlendioxyd kann ebensowohl herkommen von der Decarboxylierung der d-Fructose wie von der Aminolyse des d,l-Alanins. Das abgespaltene Ammoniak des letzteren wurde nach der Methode von *Longi* durch Vakuumdestillation über Magnesiumoxyd bestimmt. Damit sollte eine Alkalisplaltung der d-Fructose vermieden werden. Die folgenden Resultate sind die Mittel von zwei Parallelversuchen. Trotzdem erscheint es angezeigt, die *Bertrand*-Bestimmungen mit einem gewissen Unsicherheitsfaktor zu behaften.

Tabelle I.

63 Std. auf 75° erhitzt	d-Fructose nach <i>Bertrand</i>	NH ₃ in % der Einwage	Nr.
16 g d-Fructose in 200 cm ³ H ₂ O . . .	99,8%		I
do. + 4 g Alanin	- 10% \pm 2%	0	II
do. do. +			
40 g Knochenkohle	- 24% \pm 2%	15,3%	III

Die Verminderung des Reduktionswertes, welche im Versuch III zufolge der Adsorption an der Kohle eintritt, wurde durch Leerversuche festgestellt und ist im Resultat entsprechend berücksichtigt, so dass dieses mit dem Versuchsergebnis II vergleichbar ist. In Versuch III wurden ferner qualitativ die üblichen Aminolyseprodukte wie Kohlendioxyd, Brenztraubensäure und spurenweise Acetatdehyd nachgewiesen. Die Aminolyse findet in gewohntem Umfange statt, so dass also die Aminolyse von der Gegenwart der Fructose nicht beeinflusst wird. Dagegen scheint die gegenüber dem kohlelosen Versuch verdoppelte Abnahme der d-Fructose zu zeigen, dass der erwartete Induktionseffekt tatsächlich eingetreten ist. Die Kohleoberfläche scheint die Zersetzung der (nicht näher charakterisierten) Zucker-Aminosäureverbindungen zu beschleunigen.

Doch konnten die Reaktionsprodukte noch nicht festgestellt werden; welche Zuckerspaltung stattgefunden hat, bleibt vorläufig dahingestellt. Weitere Verfolgung dieser vorläufigen Versuche behalte ich mir vor.

Versuche mit komplexen Eisensalzen.

Während *O. Warburg* nur Fructose und Sorbose in Phosphatlösung oxydieren konnte, gelang es *Spoehr*¹⁾, mit dem komplexen Natrium-Ferro-Pyrophosphat²⁾ Na₈[Fe₂ · (P₂O₇)₃] Sauerstoff auf alle Zucker zu übertragen. Dabei wird der Ferrokomples durch den Luftsauerstoff zum Ferrikomplex oxydiert und dieser letztere durch

¹⁾ *Spoehr*, Am. Soc. **46**, 1494 (1924); *Spoehr* und *Smith*, Am. Soc. **48**, 236 (1926).

²⁾ *M. P. Pascal*, Ann. chim. physique [8] **16**, 359 (1909).

Tabelle II.

Nr.	100 cm ³ H ₂ O enthalten	Zeit Std.	NH ₃	Aussehen nach dem Erhitzen
1	5 g Natrium-Ferro-Pyrophosphat (<i>Spoehr</i>) + 3 g d,l-Alanin, p _H = 6,8	72	0	leichte Gelbfärbung weisser Niederschlag
2	do. + do. p _H = 7,3	72	0	do. do.
3	do. + do. + 5 g d-Fructose p _H = 7,3	72	0	goldgelb, weisser Niederschlag
4	5 g d-Fructose + 5 g Na ₄ P ₂ O ₇ .	48	—	dunkelbraun, geruchlos
5	5 g d-Glucose + do.	48	—	goldgelb, do.
6	1,33 g Kalium-Ferri-oxalat . . .	48	—	grünlich, klar
7	do. + 10 g Na ₄ P ₂ O ₇	48	—	farblos, klar
8	do. + 5 g Alanin	48	0	grünlich, klar
9	do. + 10 g Na ₄ P ₂ O ₇ + 5 g Alanin	48	0	farblos, klar
10	do. + 5 g Alanin + 5 g Fructose; p _H = 7,7	48	Spur	grünlich, klar, geruchlos
11	do. + 5 g Alanin + 5 g Fructose + 10 g Na ₄ P ₂ O ₇ ; p _H = 7,7 . .	48	Spur	dunkelbraun, Caramel-geruch
12	0,5 g Ferro-oxalat + 10 g Na ₄ P ₂ O ₇	48	—	farblos, klar
13	do. + 10 g Na ₄ P ₂ O ₇ + 5 g Fructose	30'	—	gelblich, weisser Niederschlag
14	do. + do. + 5 g Glucose	180'	—	braun, weisser Niederschlag
15	do. + 10 g Na ₄ P ₂ O ₇ + 3 g Alanin; p _H = 7,5	48	0	farblos, Spur von Niederschlag
16	do. + do. + 3 g Alanin + 5 g Fructose p _H = 7,5	72	0	goldgelb, weisser Niederschlag, süsslicher Geruch
17	0,5 g Ferro-oxalat + 10 g Na ₄ P ₂ O ₇ + 5 g Fructose + 1 g Asparaginsäure p _H = 6,7	12	0	dunkelbraun, weisser Niederschlag, süsslicher Geruch

den Zucker wieder reduziert. Die Lösung obigen Komplexes ist klar und leicht grün gefärbt, sie gibt die üblichen Ferro-Ionen-Reaktionen nicht, wird aber durch Säuren gefällt ($p_H < 6,7$).

Einen ähnlich gebauten, jedoch säure- und alkalibeständigen Komplex konnte ich erhalten, indem ich 2 g Kalium-Ferri-oxalat in 150 g Wasser löste. Die leicht grünliche Lösung wird farblos beim Zugabe von 15 g Natriumpyrophosphat. Diese Lösung gibt ebenfalls keine Eisenionen-Reaktionen und kann mit Monokaliumorthophosphat beliebig gepuffert werden.

Ein weiteres System von analogen Eigenschaften erhalte ich, wenn in einer Lösung, die in 100 cm³ 10 g Natriumpyrophosphat enthält, unter Erwärmen und Umschwenken 0,5 g Ferro-oxalat gelöst werden. Die Versuche sollten zeigen, ob solchen Systemen ohne Sauerstoff irgendeine katalytische Wirksamkeit zukäme.

Experimentelles.

Die Versuche in Tabelle II wurden in Flaschen mit Bierflaschenverschluss ausgeführt. Vor dem Schliessen wurden die Lösungen jeweils ausgekocht, so dass sich über der Flüssigkeit eine Wasserdampfatmosphäre befand. Allgemein wurde bei 80° im Thermostaten gehalten.

Bemerkenswert rasch reagiert System Nr. 11. Dort ist die Lösung schon nach 10' gelb und nach 30' dunkelbraun. Aus dem Vergleich von Nr. 10 und 11 ergibt sich die Notwendigkeit des komplexbildenden Pyrophosphations, um die Reaktion einzuleiten. Es zeigt sich, dass die Eisenkomplexe auch ohne Sauerstoff auf die beiden Zuckerarten (Fructose und Glucose) wohl irgendeine Einwirkung haben. Doch waren keine einfachen Spaltungsprodukte fassbar. Die Gegenwart von α -Aminosäuren befördert die Zersetzung, doch tritt keine Aminolyse ein.

Zusammenfassung.

1. d-Fructose sowie d-Glucose erleiden an Tierkohle bei Ausschluss von Sauerstoff keine Zersetzung. Auch dann nicht, wenn die Lösung Tricalciumorthophosphat, Trimagnesiumorthophosphat oder Dimagnesiumorthophosphat enthält. Ebenso wenig Erfolg hat eine Alkaliphosphatpufferung im Bereich $p_H = 4,5-7,5$.
2. Dagegen wird d-Fructose an Tierkohle angegriffen, wenn Alanin zugegen ist, nämlich über den Betrag hinaus, der dem System Fructose-Alanin an sich zukommt.
3. Es wird ein Kalium-Ferri-oxalat-Pyrophosphat-Komplex beschrieben, welcher die sauerstofflose Zersetzung des Systems d-Fructose/d,l-Alanin befördert.

Physikalisch-Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule,
Zürich, August 1933.

Synthese der d- und l-Ascorbinsäure (C-Vitamin ¹⁾)

von T. Reichstein, A. Grüssner und R. Oppenauer.

(14. VIII. 33.)

In einer vorläufigen Mitteilung²⁾ hatten wir berichtet, dass durch Anlagerung von Blausäure an Osone und anschliessende Hydrolyse saure Produkte erhalten werden, denen die charakteristischen Reduktionswirkungen der Ascorbinsäure eigen sind. Ausgehend von d-Xyloson wurde eine Säure der C₆-Reihe erhalten, von der eine geringe Menge als krystallisiertes Acetonderivat rein isoliert werden konnte. Nach dem Schmelzpunkt, den Werten der Verbrennung und der Jodtitration sowie den chemischen Eigenschaften sprachen wir den Körper als Acetonderivat der d-Ascorbinsäure, dem optischen Antipoden der natürlichen Ascorbinsäure an.

Inzwischen wurde die Herstellungsmethode soweit verbessert, dass es uns gelang, sowohl aus d- als aus l-Xyloson die freien Säuren direkt krystallisiert zu erhalten³⁾. Wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich, hat sich von den so erhaltenen Verbindungen die l-Form mit der natürlichen Ascorbinsäure als identisch erwiesen. Die d-Form hat dieselben Eigenschaften wie die l-Form, dreht aber ebenso stark nach links wie diese nach rechts. Durch gemeinsames Umkrystallisieren gleicher Mengen l- und d-Form werden einheitliche Krystalle von d,l-Ascorbinsäure erhalten, die den Smp. 168—169° korr. zeigen und die optisch inaktiv sind.

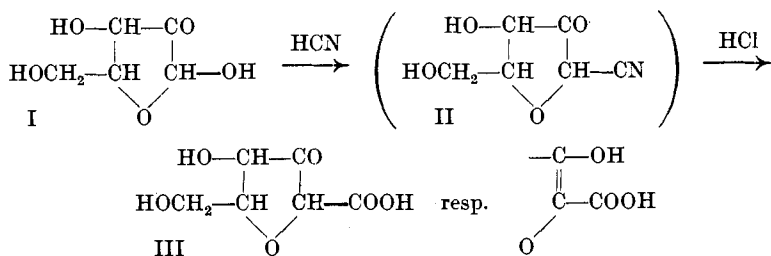
Wir hatten früher versucht, den Weg der Synthese mit der Formel von *Micheel* und *Kraft* (III)⁴⁾ für die Ascorbinsäure in Einklang zu bringen, denn diese war die erste der offiziell vertretenen Formeln, deren Sauerstoffverteilung am Kohlenstoffskelett mit dem Resultat der Synthese harmonierte, und nur diese Verteilung schien uns mit den chemischen Eigenschaften der Verbindung verträglich zu sein. Wie sich die charakteristische Kette bildet, ist ja ohne weiteres klar; um auch einen Erklärungsversuch für den angenommenen furoiden Ringschluss zu machen, wurde folgende Formulierung vorgeschlagen,

¹⁾ Das Resultat wurde kurz publiziert in *Nature* **131**, 280 (1933).

²⁾ *Helv.* **16**, 561 (1933).

³⁾ Nach einer brieflichen Mitteilung von Herrn Prof. W. N. Haworth ist er mit einem Stab von Mitarbeitern inzwischen auf ganz analogem Weg zur d- und l-Ascorbinsäure gelangt, die in Form der Osazone isoliert wurden. Die Arbeit ist inzwischen erschienen in *J. Soc. Chem. Ind.* **52**, 645 (1933).

⁴⁾ *Z. physiol. Ch.* **215**, 215 (1933). Siehe daselbst die früheren Veröffentlichungen.



bei der willkürlich schon für das Xylosen ein furoider Laktolring angenommen wurde.

Diese Formulierung wurde von verschiedenen Seiten angefochten, insbesondere von *Haworth*¹⁾, der vor allem die Annahme beanstandete, dass das hypothetische Zwischenprodukt (II) ohne Aufspaltung des Laktolringes gebildet werden sollte, während die Anlagerung von Blausäure an normale Zucker stets unter Aufspaltung der Laktolringe verläuft. Demgegenüber möchten wir geltend machen, dass die hier neu entstehende „Endiol“-Gruppierung²⁾ genügend neuartige und nicht ohne weiteres aus der Formel ablesbare Eigenschaften zeigt, um auch eine hypothetische Annahme zu rechtfertigen, dass hier ein Anhydroring bestehen bleiben kann, der bei einfachen Zuckern gelöst wird. Speziell unter der Annahme, dass dem Endprodukt Formel (III) zukommt, war es u. E. fast selbstverständlich, dem hypothetischen Cyanid Formel (II) zu geben. Die Annahme der furoiden Laktolformel (I) für das Xylosen wurde ausdrücklich als willkürlich bezeichnet.

Inzwischen ist, hauptsächlich durch Arbeiten aus dem Birminghamer Laboratorium, die neue Laktonformel (VII b) für die Ascorbinsäure aufgestellt worden³⁾, der sich auch *Micheel* und *Kraft* angeschlossen haben⁴⁾. Dieselbe Formel verlangen auch *Euler* und *Martius*⁵⁾ auf Grund von Analogien mit dem Gluco-redukton. Ferner fanden wir in der Reduktinsäure⁶⁾ einen Körper, der die „Endiol“-Gruppierung in cyclischer Form enthält, ausserordentliche Ähnlichkeit mit der Ascorbinsäure zeigt und bei dem eine Formel mit freier Carboxylgruppe kaum in Frage kommt. Die Lactonformel (VII b) dürfte heute

¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. **52**, 482 (1933).

²⁾ In Formel (II) und (III) allerdings als „Endiol“-äther.

³⁾ *Hirst*, J. Soc. Chem. Ind. **52**, 221 (1933); *Hirst*, *Percival*, *Smith*, *Nature* **131**, 617 (1933); *Haworth*, J. Soc. Chem. Ind. **52**, 482 (1933). Zur weiteren Stützung der dortigen Resultate fehlt allerdings noch die Isolierung des nach dem *Weerman*'schen Abbau des Ozonisationsproduktes zu erwartenden 1-Glycerin-aldehyd-dimethyl-äthers, resp. der 1-Glycerin-dimethyl-äther-säure.

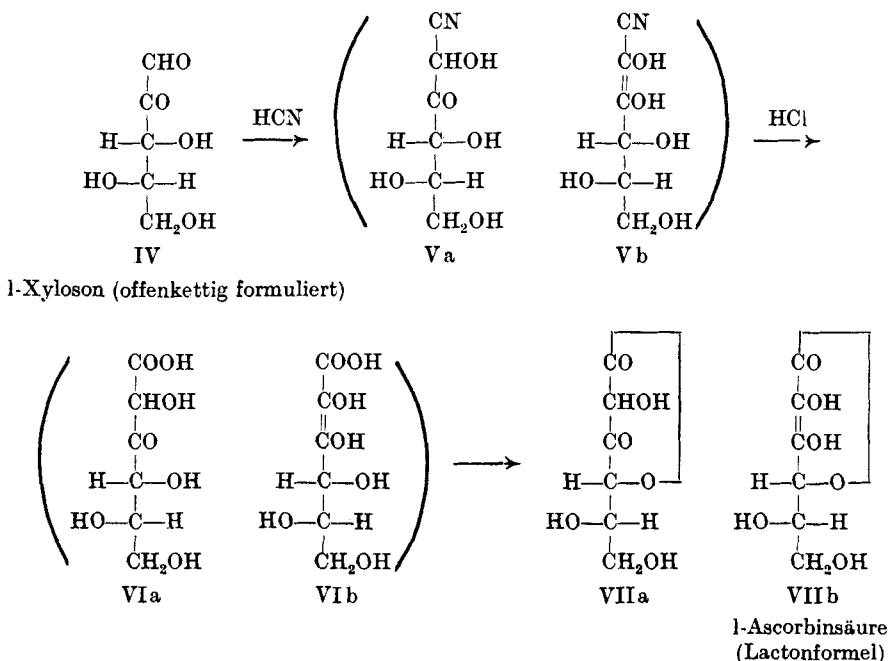
⁴⁾ Z. angew. Ch. **46**, 402 (1933); Z. physiol. Ch. **218**, 280 (1933). Besonders das Ergebnis der Hydrierung ist als Stütze der Lactonformel anzusehen. Vgl. ferner die inzwischen erschienene Mitteilung Z. angew. Ch. **46**, 533 (1933).

⁵⁾ Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi II B, 14 (1933).

⁶⁾ Helv. **16**, 988 (1933).

als bester Ausdruck für die Ascorbinsäure weitgehend anerkannt sein¹⁾).

Wir schliessen uns der Ansicht von *Haworth*²⁾ gerne an, dass unter Zugrundelegung dieser Formel die Synthese der Ascorbinsäure einfacher zu formulieren ist, nämlich wie folgt:



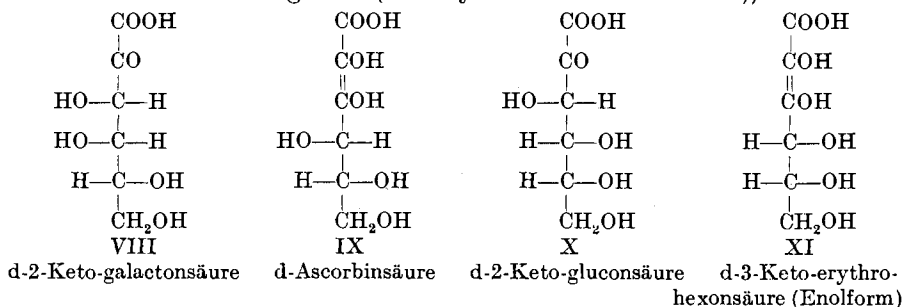
Dabei betonen wir ausdrücklich, dass die Synthese selbstverständlich keinen Beweis für die Lage der Anhydro-brücke liefern kann, sondern nur einen bedingten bezüglich der Sauerstoffbeladung des Kohlenstoffskeletts, der mit den Abbauprobieren kombiniert allerdings eindeutig ist. Da diese in beiden Formeln (III) und (VII) identisch ist und diese Formeln sich, trotz der grossen Unterschiede in bezug auf die funktionellen Gruppen, nur durch die Lage der Anhydro-brücke voneinander unterscheiden, so ist die Synthese mit beiden Formeln verträglich. Wenn wir der Lactonformel den Vorzug geben, so geschieht dies in Würdigung der Resultate des Abbaues. Der kristallisierten Säure wäre dann Formel (VIIb) zu geben; in wässriger Lösung dürfte sich ein Gleichgewicht mit (VIIa), möglicherweise auch mit (VIa) oder (VIb) einstellen. Sie kann systematisch

¹⁾ *H. Ohle* befürwortet neuerdings wieder die furoide Formel, *Z. angew. Ch.* **46**, 399 (1933), schreibt der Ascorbinsäure allerdings d-Konfiguration zu, worauf wir weiter unten noch näher eingehen.

²⁾ *J. Soc. Chem. Ind.* **52**, 482 (1932).

als 1-3-Keto-threo-hexonsäure-lacton (resp. 1-Threo-2,3,4,5,6-pent-oxy-hexen-2-säure-lacton) bezeichnet werden¹⁾.

Von Interesse ist es, die bekannten 2-Keto-hexonsäuren mit der Ascorbinsäure zu vergleichen. Insbesondere die 2-Keto-galactonsäure (VIII) von *Kitasato* und *Neuberg*²⁾, müsste, wenn sie sich enolisiert, in d-Ascorbinsäure übergehen (als Hydratform Formel IX), die besser



(Der Einfachheit halber sind hier die evtl. Lactol- oder Anhydroringe, da in diesem Zusammenhang unwesentlich, weggelassen worden.)

bekannte d-2-Keto-gluconsäure (X)³⁾ in ein Isomeres der Ascorbinsäure (als Hydrat Formel (XI)). Es ist bemerkenswert, dass sich diese Übergänge wenigstens in neutraler oder saurer Lösung nicht vollziehen, somit also kein Gleichgewicht zwischen der 2-Keto- und 3-Keto-reihe besteht⁴⁾; nur die letztere enolisiert sich freiwillig.

Wir hatten noch vor den Synthesen mit Osonen versucht, bei der Säure (VIII) durch alkalische Mittel die Enolisierung zu erzwingen, um so zur d-Ascorbinsäure zu gelangen. Durch Erhitzen der freien Säure oder ihres Calciumsalzes mit Pyridin entstanden zwar geringe Mengen reduzierender Substanz, die durch Jodtitration in saurer Lösung ermittelten Mengen waren aber so klein, dass wir auf die weitere Verfolgung der Reaktion verzichteten. Inzwischen ist von *H. Ohle*⁵⁾ berichtet worden, dass es ihm bei den Estern von (X) gelang, diese Reaktion mit mehr Erfolg durchzuführen⁶⁾. Dies ist verständlich, da sich Ester allgemein leichter enolisieren als freie Carbonsäuren. Es ändert aber nichts an der auffallenden Tatsache, dass

¹⁾ Da nur noch die zwei Asymmetriezentren der Threose-Konfiguration darin enthalten sind, so wäre die Bezeichnung 3-Keto-galactonsäure willkürlich, da 3-Keto-gulon-, idon- oder -talon-säure ebenso berechtigt wären.

²⁾ *Kitasato*, *Bioch. Z.* **207**, 217 (1929); *Kitasato* und *Neuberg*, daselbst S. 230.

³⁾ *Ohle*, *B.* **58**, 2577 (1925); *Ohle* und *Berend*, *B.* **60**, 1159 (1927); *Ohle* und *Wolter* *B.* **63**, 843 (1930); *Neuberg* und *Gorr*, *Bioch. Z.* **166**, 442 (1925); *Neuberg* und *Kitasato*, *Bioch. Z.* **183**, 485 (1927). Für diese Säure ist die Lactolstruktur bewiesen; *Anderson*, *Charlton*, *Haworth*, *Nicholson*, *Soc.* **1929**, 1337.

⁴⁾ Eine gegensätzlich scheinende Behauptung von *Micheel* und *Kraft* ist nach einer brieflichen Mitteilung von *F. Micheel* lediglich als theoretisch zu erwartende Forderung anzusehen.

⁵⁾ *Z. angew. Ch.* **46**, 399 (1933).

⁶⁾ Dasselbe berichten eben *Maurer* und *Schiedt*, *B.* **66**, 1054 (1933).

sich freiwillig, d. h. ohne alkalische Mittel, die Reaktion zwischen (X) und (XI) in keiner Richtung vollzieht.

Ohle hat für den von ihm erhaltenen Körper (Anhydrid von XI), der d-Glucosaccharosensäure genannt wurde, wieder die furoide Formulierung analog (III) gewählt. Ob die von ihm beobachteten Reaktionen nicht ebenso gut mit der Lactonformel erklärt werden können, kann erst nach Einsicht der experimentellen Tatsachen beurteilt werden. Auf jeden Fall ist der Schluss, dass der natürlichen Ascorbinsäure die d-Konfiguration zukommt, sicherlich abzulehnen, da er sowohl mit den sorgfältigen Abbauversuchen als mit der konfiguratив eindeutig verlaufenen Synthese unvereinbar ist. Wenn die Identität der nach Alkalibehandlung gewonnenen Osazone (oder Diphenylhydrazone) von (XI) und von l-Ascorbinsäure (VII resp. VI) richtig ist, so ist daraus der Schluss zu ziehen, dass bei dieser Reaktion das Asymmetriezentrum am Kohlenstoff 5 zerstört oder in einem Falle umgelagert wird, dann verbleibt nur noch das Asymmetriezentrum am C-Atom 4, welches in (XI) und (VI) identisch ist. Einen Körper, der mit dem optischen Antipoden der d-Glucosaccharosensäure identisch sein muss, wenn bei der Herstellung nach *Ohle* keine Umlagerung eintritt, haben wir vor kurzem aus l-Arabinoson mit Blausäure gewonnen und als l-3-Keto-erythro-hexonsäureanhydrid bezeichnet. Auch das Isomere aus d-Arabinoson, sowie höhere und niedere Homologe sind in Arbeit, wodurch wir hoffen, einen Beitrag zu den noch nicht ganz abgeklärten Verhältnissen liefern zu können. Auf alle Fälle sind Reaktionen dieser Körper, die in alkalischem Medium ausgeführt werden, mit grosser Vorsicht für Schlussfolgerungen zu verwenden.

Wir glauben, dass die wenigen experimentellen Befunde, die heute noch mit der Lactonformel (VIIb) in Widerspruch zu stehen scheinen, durch genaue Nachprüfung auch mit ihr in Einklang gebracht werden können. Hierzu dürfte das Studium der Endiol-Gruppierung an einfachen Modellen unumgänglich sein. Diese Gruppe $-\text{COH}=\text{COH}-\text{CO}-$ besitzt Eigenschaften, die nicht einfach durch Summation der Einzelgruppen aus der Formel abgelesen werden können, sondern sie ist als Ganzes zunächst einmal zu studieren, ebenso wie z. B. ein Benzolkern als Ganzes genommen werden muss, dem implizite die bekannten, aber erst durch Erfahrung ermittelten Eigenschaften zukommen¹⁾.

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur. Nach dem soeben erhaltenen Bericht über die vorläufige physiologische Prüfung der Substanzen im Laboratorium der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.*, Basel, durch Herrn Dr. *V. Demole* erwies sich die synthetische l-Ascorbinsäure am Meerschweinchen in gleichem Masse wirksam wie natürliche Ascorbinsäure. Dadurch wird die von *Szent-Györgyi* bewiesene Vitaminnatur des Körpers endgültig bestätigt. Die d-Form besass dagegen keine deutliche Wirkung, auch wenn 4mal grössere Dosen als bei der l-Form verfüttert wurden. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass die d-Form in wesentlich höheren Dosen eine Antiscorbutwirkung besitzt, was noch geprüft werden soll.

Experimenteller Teil.

d-Xylosen.

Die Ausbeute an *d*-Ascorbinsäure ist in hohem Grade von der Qualität des verwendeten Xylosens abhängig. Die nachfolgend beschriebenen Synthesen wurden mit Osonen durchgeführt, die durch Spaltung von Osazonen bereitet worden waren. Etwas einfacher ist die direkte Herstellung aus Xylose mit Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Ferrosalz nach *Morrell* und *Crofts*¹⁾. Die Begründer dieser Methode haben schon versucht, die so hergestellten Ozone von unverändertem Zucker zu trennen, ohne Erfolg. Es ist natürlich wichtig, dass die angewandten Ozone frei von Xylose sind, die bei der Blausäureanlagerung zur Entstehung grösserer Mengen von Gulon- und Idonsäure Anlass geben, welche von der in geringerer Menge entstehenden Ascorbinsäure nur mühsam zu trennen sind. Wie wir fanden, lassen sich die Ozone durch Behandlung des Gemisches mit Bleiacetat in alkoholischer Lösung weitgehend als Bleisalze niederschlagen, während die Zucker in Lösung bleiben. Das aus dem Bleisalz in üblicher Weise mit wässriger Schwefelsäure und darauffolgende Behandlung mit Bariumcarbonat freigesetzte Oson ist nun für die Weiterverarbeitung rein genug. Die genaue Vorschrift wird in einer späteren Mitteilung bekannt gegeben.

d-Xylose wurde aus Maiskolben²⁾ bereitet³⁾. Zur Herstellung des Osazons⁴⁾ wurden 20 g reine *d*-Xylose, 60 g Phenylhydrazin, 350 g Wasser, 40 g Eisessig auf dem Wasserbad 3 Stunden erhitzt. Zur Lösung des ausgeschiedenen Öls wurden 100—150 cm³ Alkohol zugegeben und unter Schütteln erkalten gelassen. Das mit Wasser gewaschene Rohprodukt wurde durch Waschen und zweimaliges Auskochen mit Benzol von braunen Schmierern gereinigt und aus 40-proz. Alkohol umkrystallisiert. Smp. 160—161,5° korr. Ausbeute 29,3 g = 66,5% der Theorie. Bei fünffachen Ansätzen (100 g Xylose) wurden Ausbeuten von ca. 120 g erhalten = 54,5%, nach gehörigem Trocknen im Exsikkator.

Die Spaltung des Osazons mit konz. Salzsäure⁵⁾ gab kein gutes Oson, noch weniger günstig war Formaldehyd⁶⁾ beim Kochen in wässriger Lösung, sowie Acetaldehyd⁷⁾ im Druckrohr bei 80°. Am

¹⁾ Soc. **75**, 790 (1899); **83**, 1285 (1907); vgl. *Morrell* und *Bellars*, Soc. **87**, 283 (1911).

²⁾ Für die Vermittlung von 10 kg entkörnten Maiskolben möchten wir der Direktion des Botanischen Gartens Zürich auch hier unseren Dank aussprechen.

³⁾ Vgl. *Houben-Weyl*, Methoden d. org. Ch. 3. Aufl. Bd. 3, S. 234. *Harding*, Sugar **25**, 124 (1923)

⁴⁾ *Wheeler*, *Tollens*, A. **254**, 315 (1889)

⁵⁾ *E. Fischer*, B. **22**, 87 (1889).

⁶⁾ Vgl. *Ruff* und *Ollendorff*, B. **32**, 3234 (1899).

⁷⁾ Vgl. *Collatz* und *Neuberg*, Bioch. Z. **255**, 27 (1932).

besten bewährte sich noch Benzaldehyd¹⁾. Es wurde wie folgt gearbeitet.

In einem 4 Liter-Rundkolben mit Rührer, Quecksilberverschluss und Rückflusskühler wurden 20 g d-Xylosazon in 2 Liter heissem destillierten Wasser aufgeschwemmt, 400 cm³ Alkohol, 32 cm³ Benzaldehyd und 20 cm³ Eisessig zugefügt und unter energischem Rühren 1½ Stunden gekocht. Dann wurde unter Rühren erkalten gelassen, mit Äther 5 mal ausgeschüttelt, die hellbraune Lösung im Vakuum auf ca. 1 Liter eingeeengt und mit bester Blutkohle soweit aufgehellt, dass ein blass strohfarbiges Filtrat erhalten wurde. Dies wurde im Vakuum vollständig zur Trockne gebracht, der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen, von ungelösten Verunreinigungen abfiltriert, das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand im Hochvakuum bei 60—70° ca. 20—30 Minuten gründlich getrocknet, um Reste von Essigsäure etc. zu entfernen.

Das so erhaltene rohe d-Xyloson stellt eine schaumige Masse dar, die sich bei gelungener Operation klar in Wasser löst. Die leicht braun gefärbte Lösung soll neutral reagieren (Lackmus). Die vollständige Entfärbung gelingt zwar leicht durch Kohle, es ist aber schwer, ein Kohle zu erhalten, die nicht so viel wasserlösliche Bestandteile abgibt, dass diese Reinigung nur nachteilig wäre. Da eine leichte Braunfärbung für die Weiterverarbeitung nichts schadet, ist es daher meist vorteilhafter, darauf zu verzichten. Ausbeute 2 g = 22,3% der Theorie. Zur Prüfung des Reinheitsgrades wurde 0,1 g in 3 cm³ Wasser gelöst, mit 0,3 g Phenylhydrazin und 3 Tropfen Eisessig versetzt bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Bald begann die Abscheidung von Osazon als wollige Krystallmasse. Nach 3 Stunden wurde abgesaugt, mit Wasser und Benzol gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 0,165 g. Das Oson ist demnach mindestens 75%ig, da das Osazon nicht ganz quantitativ erhalten wird.

d-Ascorbinsäure.

Zur Feststellung des Verlaufs der Blausäureanlagerung wurden Proben von 0,1 g Oson in 1 cm³ Wasser mit gemessenen Mengen wasserfreier Blausäure und evtl. Zusätzen in kleinen Ampullen eingeschmolzen unter verschiedenen Bedingungen zur Einwirkung gebracht. Die erhaltenen Ausbeuten wurden durch Jodtitration nach Zusatz von 0,75 cm³ 2-n. Salzsäure + 3 cm³ Wasser und etwas Stärkelösung ermittelt. Blausäure verbraucht an und für sich schon Jod, wenn keine Salzsäure zugesetzt wird; bei der genannten Salzsäurekonzentration reduziert aber nur noch die Ascorbinsäure (resp.

¹⁾ Fischer und Armstrong, B. 35, 3141 (1902); E. Fischer, B. 44, 1903 (1911). Vgl. auch Morrell und Bellars, Soc. 87, 285 (1911); Mayer, Bioch. Z. 40, 455 (1912).

eines der zu erwartenden Zwischenprodukte: Nitril, Amid etc.), nicht aber die Blausäure. Über das Ergebnis orientiert die folgende Tabelle.

Nr.	Zusätze	Einwirkungs- dauer in Stunden	Tem- peratur	Verbrauch an 0,1-n. Jod	Entspr. Ascorbin- säure-Ausbeute
Versuche mit 1,2 Mol Blausäure (0,1 g Xylosen, 22 mg HCN, 1 cm ³ Wasser)					
1.	—	0	20°	0 cm ³	—
2.	—	1	0°	0,05 „	0,44 mg 0,37%
3.	—	144	50°	3,6 „	29 „ 24,4 %
4.	—	72	40°	3,0 „	24 „ 20 %
5.	1 mg NH ₃	2	20°	0,05 „	0,4 „ 0,34%
6.	1 „ „	144	50°	3,1 „	25 „ 21 %
7.	2 „ KCN	96	20°	0,4 „	3,2 „ 2,7 %
8.	2 „ Na-acetat	144	50°	3,5 „	28 „ 23,5 %
9.	2 Mol HCl	72	40°	0,5 „	4 „ 3,3 %
10.	2 „ „	24	70°	1,5 „	12 „ 10 %
Versuche mit 3 Mol Blausäure (0,1 g Xylosen, 55 mg HCN in 1 cm ³ Wasser)					
1.	—	24	20°	0,1 cm ³	0,88 mg 0,74%
2.	—	48	40°	3,8 „	30 „ 25 %
3.	1 mg NH ₃	2	20°	0,1 „	0,88 „ 0,74%
4.	1 „ „	24	20°	0,15 „	1,2 „ 1 %
5.	1 „ „	44	45°	3,9 „	31 „ 26 %
6.	2 „ KCN	72	20°	3,6 „	29 „ 24,4 %
7.	5 „ Na-acetat	72	20°	0,5 „	4,4 „ 3,7 %
8.	2 Mol HCl	72	20°	0,05 „	0,4 „ 0,37%
9.	2 „ „	48	70°	1,1 „	8,8 „ 7,4 %
Weitere Versuche mit 3 Mol Blausäure und steigenden Alkalimengen					
1.	2 mg KCN	2 Tage	20°	2,3 cm ³	18,3 mg 15,4 %
2.	2 „ „	7 Tage	20°	2,0 „	16 „ 13,5 %
3.	4 „ „	2 Tage	20°	2,2 „	17,6 „ 14,8 %
4.	4 „ „	7 Tage	20°	1,9 „	15,2 „ 12,8 %
5.	6 „ „	2 Tage	20°	ca. 1,45 „	11,6 „ 9,7 %
6.	6 „ „	7 Tage	20°	ca. 2,05 „	16,4 „ 13,8 %
7.	10 „ „	2 Tage	20°	ca. 2,0 „	16 „ 13,5 %
8.	10 „ „	7 Tage	20°	ca. 2,0 „	16 „ 13,5 %
9.	20 „ „	7 Tage	20°	1,9 „	15 „ 12,6 %

Bei Versuch 7—9 der letzten Serie wurde vor der Titration 1,2 cm³ 2-n. Salzsäure zugegeben, nicht nur 0,75, wie bei den anderen. Diese waren auch sehr dunkel gefärbt, so dass die Jodtitration ungenau war. Bei Nr. 9 war es sogar nötig, im Vakuum zur Trockne zu dampfen, den Rückstand mit absolutem Alkohol auszuziehen und erst diesen Auszug nach Eindampfen im Vakuum und Aufnehmen in luftfreiem Wasser zu titrieren. (Auf diese Weise lassen sich die störenden Verunreinigungen ohne Verlust an aktiver Substanz entfernen.)

Es zeigt sich somit, dass die Geschwindigkeit der Blausäureanlagerung etwa von derselben Grössenordnung ist wie bei gewöhnlichen Zuckern, und dass, wie bei diesen, geringe Mengen alkalisch wirkender Zusätze als Katalysatoren wirken. Die für eine aliphatische α -Dicarbonylverbindung erstaunlich langsame Anlagerung lässt vermuten, dass wahrscheinlich beide Carbonylgruppen weitgehend lactolisiert sind, dementsprechend ist es auch ungünstig, in konzentrierter Lösung zu arbeiten. Für die präparative Herstellung wurde wie folgt verfahren:

1,9 g rohes d-Xyloson (ca. 0,013 Mol) wurden in 19 cm³ mit Stickstoff ausgekochtem und im Stickstoffstrom auf 0° abgekühlten, destillierten Wasser gelöst, 1 cm³ wasserfreie Blausäure (ca. 0,035 Mol) und 38 mg Kaliumcyanid zugefügt und in Stickstoffatmosphäre eingeschmolzen 6 Tage bei 20° oder 2 Tage bei 36—40° stehen gelassen. Hierauf wurde abgekühlt, geöffnet, mit 2,3 cm³ konz. Salzsäure (0,023 Mol) versetzt und bei 40° so lange Kohlendioxyd durchgeleitet, bis die Blausäure vertrieben war. Nach erneutem Zuschmelzen wurde 4 Tage auf 55° erwärmt.

Bei der folgenden Aufarbeitung hat es sich als zweckmässig erwiesen, von jeglicher Verwendung von Entfärbungskohle abzusehen, da gewöhnliche Kohle die Ascorbinsäure stark schädigt und die mit Schwefelwasserstoff etc. vorbehandelte Kohle ihre Entfärbungskraft weitgehend eingebüsst hat. Sämtliche Operationen wurden unter möglichster Vermeidung von Luftzutritt in Kohlendioxydatmosphäre ausgeführt.

Nach dem Abkühlen wurde die evtl. filtrierte braune Lösung im Vakuum zur Trockne gedampft, wobei zur Vermeidung des Schäumens zweckmässig 1 cm³ Butylalkohol zugefügt wird. Der teilweise krystallisierte Rückstand wurde in abs. Alkohol aufgenommen, abgesaugt und mit abs. Alkohol nachgewaschen, bis rein weisses Ammoniumchlorid zurückblieb. Das Filtrat wurde gemessen, es betrug 45,6 cm³. Davon wurden 0,456 cm³ mit Wasser verdünnt und nach Zusatz von Stärkelösung mit Jod titriert. Verbrauch 0,6 cm³ 0,1-n. Jodlösung, insgesamt somit 60 cm³, entsprechend 0,528 g Ascorbinsäure = 22,6% der Theorie auf rohes Oson bezogen, oder 30%, wenn dieses als 75%ig angenommen wird. — Die Hauptmenge wurde hierauf mit frisch destilliertem Äther versetzt, wodurch eine dicke Fällung entstand. Die sehr helle Ätherlösung wurde durch ein mit Äther benetztes Filter gegossen und die Fällung gut mit Äther ausgewaschen. In der Lösung befanden sich nun ca. 65% der vorher ermittelten Menge an reduzierender Substanz. Die Fällung wurde nun mit 30 cm³ warmem abs. Alkohol übergossen, wobei ein grosser Teil in Lösung ging und ohne zu filtrieren unter lebhaftem Schütteln mit 300 cm³ peroxydfreiem Äther versetzt. Nach erneuter Filtration und Nachwaschen mit Äther waren in der Fällung nur noch geringe

Mengen von reduzierender Substanz enthalten, die vernachlässigt wurden. (Die ganze Fällung in Wasser gelöst und mit wenig Salzsäure versetzt verbrauchte 0,8 cm³ 0,1-n. Jodlösung entsprechend 7 mg Ascorbinsäure.)

Die klare, gelblich gefärbte Äther-Alkohol-Lösung wurde durch Destillation bei 50° von Äther befreit, hierauf im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand im Hochvakuum ca. 20 Minuten auf 60° erwärmt, um alle flüchtigen Verunreinigungen, insbesondere Salzsäure, zu entfernen.

Der hinterbleibende bräunliche Syrup wurde in 20 cm³ abs. Alkohol gelöst (ein Tropfen der Lösung, mit etwas Wasser verdünnt und mit 1 Tropfen Silbernitratlösung versetzt, gab eine kaum merkbare Opaleszenz von Silberchlorid, nach wenigen Minuten begann die Abscheidung von schwarzem Silber) und mit einer kalt oder lauwarm gesättigten Lösung von Bleiacetat in 95-proz. Alkohol versetzt, bis eine auszentrifugierte Probe nicht mehr reduzierte. — Die voluminöse Fällung wurde abzentrifugiert und durch dreimaliges sorgfältiges Verreiben mit Alkohol gründlich gewaschen. Falls dabei Neigung zu kolloidaler Suspension eintritt, so genügen wenige Tropfen alkoholisches Bleiacetat, um eine klare Trennung zu erzielen. Das fast weisse Bleisalz wurde in ca. 40 cm³ mit Kohlendioxyd ausgekochtem und im Kohlendioxydstrom erkalteten Wasser aufgeschwemmt und unter energischem Schütteln mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis alle Klümpchen zerfallen waren. Hierauf wurde vom Bleisulfid abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und im Vakuum zur Trockne gebracht. Der gelbliche Honig wurde im Hochvakuum ca. 15 Minuten auf 50° erwärmt und wog dann ca. 0,7 g. Es wurde so viel Methylalkohol zugegeben, dass ein noch gut fließender dicker Syrup entstand und mit einer Spur d-Ascorbinsäure geimpft.

Der rohe Syrup kann, wenigstens in kleinen Mengen, oft sehr lange stehen, bis spontane Krystallisation eintritt. Die ersten Impfkryrstalle stellten wir uns über die Acetonverbindung wie folgt her¹⁾. Der wie oben aus 1,3 g Oson bereitete rohe d-Ascorbinsäure-Syrup wurde in die Acetonverbindung übergeführt²⁾, die leicht spontan krystallisiert, aber wegen der leichten Löslichkeit in schlechter Ausbeute erhalten wird. Es wurden 70 mg Krystalle gewonnen, die nach dem Smp. ca. 185° noch nicht ganz rein waren und $[\alpha]_D^{25} = -24,5^{\circ}$ ($c = 0,901$ in Wasser) zeigten. 50 mg davon wurden in 3 cm³ Wasser im Kohlendioxydstrom 5 Minuten gekocht, im Vakuum zur Trockne gebracht und mit 1 Tropfen Methanol vermischt; beim Reiben trat bald vollständige Krystallisation ein. Nach kurzem Evakuieren

¹⁾ Die später beschriebene Reinigung über das Brucinsalz ist bedeutend ausgiebiger und ebenso wirksam.

²⁾ Vgl. Helv. 16, 564 (1933).

wurde mit Aceton angerieben, abgesaugt und mit Aceton nachgewaschen. Ausbeute 14 mg fast weisse Krystallblättchen; Smp. 185—189° korr. (*Reichert*-Mikroskop.)

Beim Impfen des obigen Syrups mit einem der so erhaltenen Kryställchen trat bald Krystallisation ein und nach 12stündigem Stehen war die ganze Masse zu einem mit Öl durchtränkten Kuchen erstarrt. Es wurde mit wenig Aceton angerieben, abgesaugt und mit Aceton gewaschen bis die Krystalle weiss waren oder höchstens einen Stich ins Gelbliche zeigten. Ausbeute 0,2 g; Smp. 187—189° korr. (Zers.) im *Reichert*-Mikroskop, war somit schon sehr rein. Eine Probe natürlicher Ascorbinsäure¹⁾ zeigte im selben Apparat genau denselben Smp. 187—189°, Zers. Die Mischprobe gab eine starke Depression und schmolz bei ca. 165° unscharf und unzersetzt.

Zur Analyse wurde wie folgt gereinigt: in wenig Methanol gelöst, filtriert, im Vakuum zum Syrup gedampft, geimpft, nach erfolgter Krystallisation mit Aceton angerieben, abgesaugt, mit Aceton und peroxydfreiem Äther nachgewaschen. Im Hochvakuum bei 70° getrocknet. Schmelzpunkt und Aussehen waren unverändert. Die Drehung wurde zu $[\alpha]_D^{23} = -48,3^\circ$ bestimmt. (Gef. $[\alpha]_D^{23} = -0,96^\circ$ im 2 dm-Rohr 25,2 mg Subst. zu 2,532 cm³ in käuflichem Methanol.)

3,421 mg Subst. gaben 5,00 mg CO₂ und 1,40 mg H₂O

4,017 mg Subst. verbrauchten 1,140 cm³ 0,01-n. Jodlösung

4,017 mg Subst. verbrauchten 4,597 cm³ 0,02-n. NaOH

C₆H₈O₆ Ber. C 40,89 H 4,58 Jodäquiv. 88,0 Alkaliäquiv. 176,1

Gef. „ 41,06 „ 4,72 „ 87,4 „ 176,2

Aus den Mutterlaugen konnte durch Eindampfen im Vakuum zum Syrup, Impfen und längeres Stehen im Eisschrank noch eine geringe Menge (ca. 40 mg reine Krystalle) erhalten werden. Aus dem nicht mehr krystallisierenden Syrup kann noch ein beträchtlicher Teil über das Brucinsalz gewonnen werden.

Reinigung über das Brucinsalz.

Die aus verschiedenen Herstellungen gesammelten, nicht mehr krystallisierenden Mutterlaugen wurden im Vakuum eingedampft und wogen nach vollständigem Trocknen 2,7 g. Sie wurden in 30 cm³ abs. Alkohol gelöst und in einem aliquoten Teil der Reduktionswert bestimmt; er entsprach insgesamt 78 cm³ 0,1-n. Jodlösung = 686 mg Ascorbinsäure. Hierauf wurde unter energischem Rühren eine Lösung von Brucin in abs. Alkohol bis zur neutralen Reaktion allmählich zugegeben (Austüpfeln auf feuchtem Lackmus). Die harzig ausgefallenen Salze wurden gehörig mit abs. Alkohol ausgerieben, bis sie pulvrig wurden, und filtriert. In der ca. 100 cm³ betragenden klaren Lösung betrug der Reduktionswert noch 42 cm³ 0,1-n. Jodlösung

¹⁾ Die in dieser Arbeit zu Vergleichszwecken benötigte natürliche Ascorbinsäure verdanken wir der Freundlichkeit von Herrn Prof. *Szent-Györgyi*.

= 370 mg Ascorbinsäure. Nach Stehen über Nacht fiel ein beträchtlicher, fast weisser Niederschlag mikroskopischer Krystallaggregate, die abgesaugt und mit abs. Alkohol gewaschen und getrocknet 1,1 g wogen und fast rein waren. Einmaliges Umkrystallisieren einer Probe aus abs. Alkohol genügte, um den Smp. auf 200° zu bringen.

In der alkoholischen Lösung verbleiben nach der Titration noch ca. 100 mg Ascorbinsäure. Durch Einengen im Vakuum war dementsprechend noch etwas Brucinsalz zu gewinnen (lange stehen lassen).

Zur Spaltung hat sich alkoholisches Bleiacetat bewährt, welches wir den sonst üblichen Mitteln vorzogen, da dabei in keiner Stufe eine alkalische Reaktion auftritt. Die 1,1 g Rohsalz wurden zu diesem Zweck in 3 cm³ Wasser gelöst, mit 30 cm³ abs. Alkohol verdünnt und mit alkoholischem Bleiacetat bis zur vollständigen Fällung versetzt.

Das auszentrifugierte Bleisalz wurde gehörig mit abs. Alkohol gewaschen, bis es frei von Brucin war, in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff gespalten. Der beim Eindampfen im Vakuum erhaltene Syrup krystallisierte rasch, spontan und vollständig. Mit Aceton angerieben, abgesaugt und mit Aceton gewaschen war das Produkt rein. Ausbeute 92 mg. Die zuerst ausgefallenen Brucinsalze waren sehr unrein und gaben nach der Spaltung über das Bleisalz noch weitere Mengen Syrup, der aber erst nach dem Impfen sehr unvollständig krystallisierte.

Reines Brucinsalz wurde zum Vergleich wie folgt bereitet: 28 mg krystallisierte d-Ascorbinsäure wurden in 1 cm³ abs. Alkohol gelöst und mit der Lösung von 68,3 mg Brucin in abs. Alkohol versetzt. Die zunächst etwas flockige Fällung wurde bei kurzem Reiben feinkrystallinisch; um möglichst vollständige Abscheidung zu erzielen, muss mindestens ca. 30 Minuten stehen gelassen werden. Darauf wurde abgesaugt, mit abs. Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt zeigte einen Smp. 202° korr. (Zers.). im Reichert-Mikroskop und $[\alpha]_D^{23} = \text{ca.} - 80^\circ$ ($c = 0,535$ in Wasser). Zur Analyse wurde in einem Minimum von Wasser gelöst, filtriert und mit der 10-fachen Menge abs. Alkohol versetzt; nach kurzem Reiben begann die Abscheidung feiner Kryställchen, die abgesaugt, mit abs. Alkohol gewaschen und im Hochvakuum bei 75° getrocknet wurden. Smp. 209° korr. (Zers.) (Reichert-Mikroskop).

3,292 mg Subst. gaben 7,47 mg CO₂ und 1,83 mg H₂O

C ₂₉ H ₃₁ O ₁₀ N ₂	Ber. C 61,02	H 5,98%
	Gef. „ 61,89	„ 6,22%

l-Ascorbinsäure.

Der Körper wurde genau wie die d-Form bereitet, nur dass als Ausgangsmaterial l-Xylose¹⁾ diente, die auf dem klassischen Weg

¹⁾ d-Xylose von Fischer und Ruff, B. 33, 2145 (1900).

von *E. Fischer* und Mitarbeitern gewonnen wurde. Ein etwas einfacher resp. ergiebigerer Weg führt von der d-Galakturonsäure, die teils nach der schönen Methode von *Ohle* und *Berend*¹⁾ aus d-Galaktose über die Diacetonverbindungen, teils aus Pektin²⁾ gewonnen wurde, über die l-Galaktonsäure zu l-Lyxose³⁾. Diese ist epimer mit l-Xylose und gibt somit dasselbe Osazon wie diese. — Dieser Weg wird in anderem Zusammenhang noch genauer beschrieben; er enthält eine schlechte Stufe weniger als der von *E. Fischer* und Mitarbeitern, der aus äusseren Gründen zuerst beendet war, und über deren Verlauf folgende Übersicht orientiert:

5 kg Reisstärke gaben nach *Kiliani*⁴⁾ 1,4 kg saures d-zucker-saures Kalium und daraus über das quantitativ erhaltene Calciumsalz ca. 1 kg syrupöse d-Zucker-lactonsäure. Diese wurde nach *Fischer* und *Piloty*⁵⁾ reduziert und gab 100 g reines l-Gulonsäure-lacton⁶⁾, wozu ca. 40 kg 2,5-proz. Natriumamalgam notwendig waren. Aus diesen wurde 20 g reine l-Xylose erhalten und noch eine etwas grössere Menge eines Syrups aus Mutterlauge, der nicht mehr krystallisierte, aber für die Osazonherstellung noch brauchbar war. 30 g reines Gulonsäure-lacton konnten nach dem Abbau durch Zerlegung der wasserlöslichen Calciumsalze mit Oxalsäure regeneriert werden. Die Bereitung des Osazons lieferte, die Verarbeitung der syrupösen l-Xylose-Mutterlaugen eingerechnet, 30 g reines Osazon; die aus den letzteren gewonnenen Mengen mussten einer besonders sorgfältigen Reinigung unterzogen werden. Die Spaltung mit Benzaldehyd gab 3 g l-Xylosen, aus denen in zwei Ansätzen mit Blausäure und weiterer Verarbeitung genau wie bei der d-Form ein Syrup erhalten wurde, der nach dem Impfen mit einem Kryställchen natürlicher Ascorbinsäure sofort krystallisierte. — Die direkt durch Waschen mit Aceton gewonnenen Krystalle wogen 0,3 g (während der Gehalt titrimetrisch am Anfang zu 0,880 g bestimmt wurde) und waren bereits ganz rein. Gelbstichig-weiße Krystallblättchen, Smp. 187—189° korr. (Zers.) (*Reichert-Mikroskop*). Eine Probe natürlicher Ascorbinsäure sowie die Mischprobe zeigten denselben Schmelzpunkt (im gleichen Apparat). Zur Analyse wurde wie bei der d-Form gereinigt. Schmelzpunkt und Aussehen unverändert. $[\alpha]_D^{23} = +48^{\circ 7)}$ ($\alpha_D = +0,39^{\circ}$ 8,5 mg Substanz in 1,022 cm³ käuflichem Methanol im 1 dm-Rohr).

¹⁾ B. 58, 2585 (1925).

²⁾ *Ehrlich* und *Schubert*, B. 62, 1974 (1929). Die Herstellung aus Citrus-Pectinsäure vgl. ferner bei *Link* und *Nedden*, J. biol. Chem. 94, 307 (1931), vgl. auch exp. Teil.

³⁾ v. *Ekenstein* und *Blanksma*, C. 1914, I. 965.

⁴⁾ B. 56, 2022 (1923).

⁵⁾ B. 24, 521 (1891).

⁶⁾ d-Gulonsäure-lacton von *Fischer* und *Piloty*.

⁷⁾ Für natürliche Ascorbinsäure findet *Vargha*, Nature 130, 847 (1932), $[\alpha]_D^{20} = +50^{\circ}$ (c = 1 in absolutem Methanol).

	3,116 mg Subst. gaben 4,69 mg CO ₂ und 1,33 mg H ₂ O			
	3,780 mg Subst. verbr. 1,077 cm ³ 0,02-n. NaOH			
	3,780 mg Subst. verbr. 4,340 cm ³ 0,01-n. Jodlösung			
C ₆ H ₈ O ₆	Ber. C 40,89 H 4,58%	Jodäquiv. 88,0	Alkaliäquiv. 176,1	
	Gef. „ 41,05 „ 4,77%	„ 87,1	„ 175,5	

d,l-Ascorbinsäure.

Je 20 mg d- und l-Ascorbinsäure wurden zusammen in wenig Methanol gelöst und im Vakuum zum Syrup gedampft, der bald krystallisierte. Die Krystalle wurden mit Aceton angerieben, abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Sie zeigten den scharfen Smp. 168—169° korr. ohne merkbare Zersetzung und erwiesen sich als optisch inaktiv.

Bei der obigen Herstellung der l-Xylose wurden an den Zwischenprodukten einige Beobachtungen gemacht, von denen die folgenden erwähnt sein mögen.

d-Zucker-lactonsäure.

Ein Teil der syropösen Zuckersäure wurde im Exsikkator über Schwefelsäure und Natronkalk zur Krystallisation gestellt, die erst nach ca. 3 Wochen eintrat; einmal im Besitze von Impfkristallen konnten wir weitere Syrupe sofort zur Krystallisation anregen. Die nach *Kilian* durch gründliches Anreiben resp. Schütteln mit wenig Aceton (sie sind darin leicht löslich) von Mutterlauge befreiten Krystalle zeigten aber entgegen den Angaben der Literatur nicht den Smp. 130°, sondern schmolzen unscharf bei ca. 85—90°, je nach Erhitzungsgeschwindigkeit. Aus viel kochendem Essigester wurden sehr schöne glasklare Krystalle erhalten (am besten nach längerem Stehen den Essigester abgiessen und zum Auskochen weiterer Mengen immer wieder verwenden, bis alles auf einen geringen Rest gelöst ist), die denselben Schmelzpunkt zeigten. Die Analyse würde auf freie Zuckersäure stimmen, da jedoch nach Lösen in kaltem Wasser nur 1 Mol Alkali verbraucht wird, so muss ein Monolacton mit 1 Mol Krystallwasser vorliegen.

l-Gulonsäure-lacton.

Wir hatten anfangs Schwierigkeiten, die Substanz zu bereiten. Wie sich herausstellte, lag dies daran, dass wir die mit Alkohol von Natriumsulfat und mit Bariumcarbonat von Schwefelsäure und Zuckersäure nach *Fischer* und *Piloty* befreite Lösung im Vakuum, statt wie diese in offener Schale eindampften. Das Material enthält auf diese Weise grosse Mengen gebundener Schwefelsäure, die die Krystallisation des nachträglich freigesetzten Lactons sehr erschwert resp. ganz verhindert¹⁾. Will man im Vakuum eindampfen, so ist die Lösung der Bariumsalze vor dem Füllen des Bariumions ca. 3 Stunden auf dem Wasserbad zu erhitzen und nach 2-stündigem Stehen in der Kälte zu filtrieren. Ein Eindampfen zur Trockne etc. erübrigt sich dann. Das reine, prachtvoll krystallisierende Lacton zeigte den Smp. korr. 185—187° unter geringer Zersetzung.

l-Gulonsäure-amid²⁾.

Das Amid wurde hergestellt um zu versuchen, ob eventl. der *Weerman'sche* Abbau bessere Ausbeuten an l-Xylose liefert, als der nach *Ruff*. Dies war leider nicht der Fall.

¹⁾ Ein Krystall des Originalpräparates von *Fischer* und *Piloty*, der uns die Abklärung dieser Verhältnisse sehr erleichterte, wurde uns von Herrn Dr. H. O. L. *Fischer* zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier unseren besten Dank aussprechen möchten.

²⁾ *Weerman*, R. 37, 34 (1918).

Zur Herstellung des Amids musste etwas anders verfahren werden als *Weerman* angibt, da es sich als unmöglich erwies, reines Gulonsäure-lacton in der angegebenen Menge Alkohol auch nur annähernd in Lösung zu bringen. 15 g fein gepulvertes l-Gulonsäure-lacton wurden in 1,5 Liter abs. Alkohol unter Rückfluss gekocht und solange trockenes Ammoniakgas eingeleitet, bis alles in Lösung gegangen war (ca. 2 Stunden). Nach dem Impfen mit wenig Amid begann die Krystallisation bereits in der Hitze und war nach mehrstündigem Stehen in der Kälte beendet. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und sofort im Vakuum getrocknet. Smp. korr. 124,5—125,5°. Ausbeute 14 g. In den alkoholischen Mutterlaugen verbleibt noch eine geringe Menge, die nicht ganz rein durch starkes Einengen und Impfen gewonnen werden kann. Die ersten Impfkristalle gewannen wir leicht durch Eindampfen eines Teils der Lösung im Vakuum und Anreiben des harzigen Rückstandes mit wenig 50-proz. Alkohol.

Der Abbau mit Hypochlorit ergab ganz unbrauchbare Ausbeuten an l-Xylose.

d-Galakturonsäure.

Diesen Körper erhielten wie aus Pektin¹⁾, sowie auf oxydativem Wege aus Galaktose über die Diacetonverbindungen nach *Ohle* und *Berend*²⁾ immer in mikroskopischen Nadelchen (aus wenig Wasser), die nicht ganz scharf bei ca. 110—112° schmolzen, als Hydrat der α -Form³⁾.

Zur Spaltung der Diaceton-galakturonsäure erwies es sich am einfachsten, diese mit der mehrfachen Menge Wasser 1½—2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad zu erhitzen. Nach dem Eindampfen im Vakuum krystallisiert der wenig gefärbte Syrup nach wenigen Stunden spontan, beim Animpfen sofort. Der feste Kuchen wird mit Alkohol gehörig verrieben und gewaschen. Aus den alkoholischen Mutterlaugen kann durch Abdestillieren des Alkohols im Vakuum, Erwärmen mit wenig Wasser und Krystallisation noch eine weitere geringe Menge erhalten werden. Es wurde sofort im Vakuum bei ca. 30° gründlich getrocknet. Ausbeute ca. 85% der Theorie.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. M. Furter ausgeführt.

Zürich, Institut für allgemeine und analytische Chemie,
Edig. Techn. Hochschule.

Über den Aufschluss von Rohphosphaten mit Salpetersäure

von A. Guyer und A. Likiernik.

(15. VIII. 33.)

Nachdem durch die besseren technischen Herstellungsmöglichkeiten von Salpetersäure diese vielerorts die Schwefelsäure ersetzen kann, sind eine Reihe von Vorschlägen gemacht worden, Salpetersäure auch als Aufschluss-Säure für Rohphosphate zu verwenden, und so direkt zu Phosphor-Stickstoffdüngemitteln zu gelangen, wobei dann zwei Wege der Weiterverarbeitung offen stehen: Entweder kann die Aufschlussmasse zu einem Mischdünger getrocknet werden, oder es wird das Nitrat vom Phosphat abgetrennt und jeder Anteil für sich verarbeitet.

¹⁾ Die Modifikationen gegenüber Vorschriften aus der Literatur werden später mitgeteilt.

²⁾ B. 58, 2585 (1925).

³⁾ Vgl. auch *Smolenski* und *Wlostowska*, C. 1928, II. 439, während *Ehrlich* und *Schubert*, B. 62, 1974 (1929), ca. 158° angeben nach Sintern von 125° an. Der Unterschied mag an der Erhitzungs- oder Trocknungsart liegen. Der Verlauf der Mutarotation entspricht der von *Ehrlich* und *Schubert* für die α -Form gegebenen.

Zur Herstellung des Amids musste etwas anders verfahren werden als *Weerman* angibt, da es sich als unmöglich erwies, reines Gulonsäure-lacton in der angegebenen Menge Alkohol auch nur annähernd in Lösung zu bringen. 15 g fein gepulvertes l-Gulonsäure-lacton wurden in 1,5 Liter abs. Alkohol unter Rückfluss gekocht und solange trockenes Ammoniakgas eingeleitet, bis alles in Lösung gegangen war (ca. 2 Stunden). Nach dem Impfen mit wenig Amid begann die Krystallisation bereits in der Hitze und war nach mehrstündigem Stehen in der Kälte beendet. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und sofort im Vakuum getrocknet. Smp. korr. 124,5—125,5°. Ausbeute 14 g. In den alkoholischen Mutterlaugen verbleibt noch eine geringe Menge, die nicht ganz rein durch starkes Einengen und Impfen gewonnen werden kann. Die ersten Impfkristalle gewannen wir leicht durch Eindampfen eines Teils der Lösung im Vakuum und Anreiben des harzigen Rückstandes mit wenig 50-proz. Alkohol.

Der Abbau mit Hypochlorit ergab ganz unbrauchbare Ausbeuten an l-Xylose.

d-Galakturonsäure.

Diesen Körper erhielten wie aus Pektin¹⁾, sowie auf oxydativem Wege aus Galaktose über die Diacetonverbindungen nach *Ohle* und *Berend*²⁾ immer in mikroskopischen Nadelchen (aus wenig Wasser), die nicht ganz scharf bei ca. 110—112° schmolzen, als Hydrat der α -Form³⁾.

Zur Spaltung der Diaceton-galakturonsäure erwies es sich am einfachsten, diese mit der mehrfachen Menge Wasser 1½—2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad zu erhitzen. Nach dem Eindampfen im Vakuum krystallisiert der wenig gefärbte Syrup nach wenigen Stunden spontan, beim Animpfen sofort. Der feste Kuchen wird mit Alkohol gehörig verrieben und gewaschen. Aus den alkoholischen Mutterlaugen kann durch Abdestillieren des Alkohols im Vakuum, Erwärmen mit wenig Wasser und Krystallisation noch eine weitere geringe Menge erhalten werden. Es wurde sofort im Vakuum bei ca. 30° gründlich getrocknet. Ausbeute ca. 85% der Theorie.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. M. Furter ausgeführt.

Zürich, Institut für allgemeine und analytische Chemie,
Edig. Techn. Hochschule.

Über den Aufschluss von Rohphosphaten mit Salpetersäure

von A. Guyer und A. Likiernik.

(15. VIII. 33.)

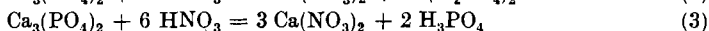
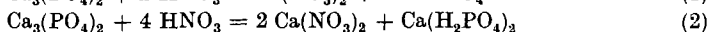
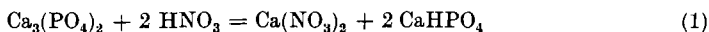
Nachdem durch die besseren technischen Herstellungsmöglichkeiten von Salpetersäure diese vielerorts die Schwefelsäure ersetzen kann, sind eine Reihe von Vorschlägen gemacht worden, Salpetersäure auch als Aufschluss-Säure für Rohphosphate zu verwenden, und so direkt zu Phosphor-Stickstoffdüngemitteln zu gelangen, wobei dann zwei Wege der Weiterverarbeitung offen stehen: Entweder kann die Aufschlussmasse zu einem Mischdünger getrocknet werden, oder es wird das Nitrat vom Phosphat abgetrennt und jeder Anteil für sich verarbeitet.

¹⁾ Die Modifikationen gegenüber Vorschriften aus der Literatur werden später mitgeteilt.

²⁾ B. 58, 2585 (1925).

³⁾ Vgl. auch *Smolenski* und *Wlostowska*, C. 1928, II. 439, während *Ehrlich* und *Schubert*, B. 62, 1974 (1929), ca. 158° angeben nach Sintern von 125° an. Der Unterschied mag an der Erhitzungs- oder Trocknungsart liegen. Der Verlauf der Mutarotation entspricht der von *Ehrlich* und *Schubert* für die α -Form gegebenen.

Einige Publikationen und zahlreiche Patentschriften¹⁾ behandeln diese Fragen. Für den Aufschluss kommen als Hauptreaktionen die nachstehenden Gleichungen in Betracht:



Daneben verlaufen aber weiter sekundäre Vorgänge, die schliesslich zu einem Gleichgewichtszustand führen, wobei sich die gesamte P_2O_5 -Menge, abhängig von den gewählten Bedingungen, auf die Ionen PO_4''' , HPO_4'' und $\text{H}_2\text{PO}_4'$, sowie auf die Phosphate im Bodenkörper verteilt.

Der Vorgang (3) stellt die Endstufe des Aufschlusses dar und ist auch am ehesten einheitlich zu gestalten; dagegen ist er nur selten erwünscht. Es werden vielmehr die Phosphate in nur teilweise aufgeschlossener Form bevorzugt, da sie dann als Di- und Monocalciumphosphate bereits in für die Pflanze assimilierbarem Zustand vorliegen.

Nachstehend wurde versucht, in wieweit durch die Wahl geeigneter Bedingungen die Aufschlussreaktion so geführt werden könnte, dass der Aufschluss vorwiegend nur zu Dicalciumphosphat oder höchstens zu Monocalciumphosphat verläuft. Die Stufe des sekundären Salzes war insofern besonders bevorzugt, als das Dicalciumphosphat bereits citratlöslich ist und damit der Aufschluss mit einem geringeren Aufwand an Salpetersäure möglich wäre. Die Aufschlussversuche wurden mit Rohphosphaten durchgeführt, da bekannt ist, dass die darin als Verunreinigungen enthaltenen Nebenprodukte (Carbonate, Fluoride, Silicate, Sulfate, Eisen-, Aluminium-, Magnesiumsalze usw.) ihren Einfluss beim Aufschluss geltend machen können. Über Versuche mit reinem Tricalciumphosphat wird später berichtet werden.

Zur Feststellung der Verteilung der gesamten P_2O_5 -Menge auf die einzelnen Salze und die freie Phosphorsäure wäre die genaue Kenntnis der beim Ausziehen mit Wasser oder Citratlösung sich abspielenden Vorgänge erforderlich, weil durch die Lösungsmittel das Gleichgewicht gestört wird. Da aber andererseits für die pflanzliche Ausnutzung des Düngers im Boden ebenfalls der der Assimilation vorgängige Lösungsprozess massgebend ist, wurde auch in den nachfolgenden Versuchsreihen der Grad des Aufschlusses nicht an den in der Aufschlussmasse enthaltenen Komponenten, sondern an den durch die Analyse gegebenen Lösungsausgüssen gemessen.

¹⁾ R. Berr, L'Ind. Chim. 17, 383 (1930); B. Waeser, Metallbörse 21, 76 (1931); E. Briner und J. P. Lugrin, Helv. 13, 76 (1930); Odda Smeltverk A. B., F. P. 684 423; Lonza A. G. Schw. P. 147 805, 150 627, 151 688; Norsk-Hydro, Schw. P. 43 323; O. Nydegger und H. Schellenberg, Schw. P. 86 567. Weitere Patente s. Diss. Likiernik, E. T. H. Zürich 1933.

Es wurde der Einfluss der Säurekonzentration, der Säuremenge und der anschliessenden Trocknung verfolgt und hiebei bestimmt: a) die Gewichtsänderungen, b) der Grad des Umsatzes, c) die Acidität der wässerigen Auszüge und d) die Stickstoffverluste.

Die Arbeitsweise war folgende: Ca. 5 g Rohphosphat¹⁾ wurden mit der entsprechenden Menge Salpetersäure übergossen, durch Umrühren während 5 Minuten gut gemischt und nach 20 Minuten gewogen, um so die Gewichtsänderung bei der Reaktion festzustellen. In den ersten drei Stunden wurden die Aufschlussmassen alle 10—15 Minuten, dann noch jede Stunde gut durchgerührt. Die nach einer Gesamtreaktionszeit von 24 Stunden nun anschliessende Analyse weicht von den üblichen Methoden etwas ab. Sie vereinfacht die Arbeitsweise insofern, als die Bestimmung von wasserlöslicher, citratlöslicher und unlöslicher Phosphorsäure nicht in getrennten Proben, sondern mit demselben Ansatz ausgeführt wird²⁾. Die Aufschlussmasse wird hiezu in einen $\frac{1}{2}$ Liter-Stohmann-Kolben gespült, mit 400 cm³ dest. Wasser übergossen und eine halbe Stunde im Schüttelapparat bei 30—40 Umdrehungen pro Minute geschüttelt. Dann wird bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt und durch ein trockenes phosphorfrees Filter in eine trockene Flasche filtriert. Im Filtrat wird die wasserlösliche Phosphorsäure bestimmt. Das Filter mit dem wasserunlöslichen Teil wird mit *Petermann'scher* Citratlösung behandelt, dann wird abfiltriert, im Filtrat die citratlösliche und im Rückstand die unlösliche Phosphorsäure bestimmt.

Die Phosphorsäurebestimmungen erfolgten gravimetrisch nach der von *Suchier*³⁾ gewählten Arbeitsweise, oder kolorimetrisch nach *Zinzadze*⁴⁾. Die Resultate sind Durchschnittswerte von drei Parallelversuchen und finden sich in den Tabellen I bis III.

Für die Salpetersäure wurden die den technischen Verhältnissen entsprechenden Konzentrationen gewählt, und zwar:

Sp. Gew.	Grad Bé.	HNO ₃ in 100 Gew.-Teilen	g HNO ₃ in 1 cm ³	g N in 1 cm ³	Verwendet in den Versuchen der Tabelle
1,380	39,8	61,27	0,846	0,188	I
1,330	35,8	52,37	0,697	0,156	II
1,260	29,7	41,34	0,521	0,116	III

¹⁾ Es wurde ein Florida-Hardrock-Phosphat folgender Zusammensetzung verwendet: H₂O 0,8%, P₂O₅ 34,2%, CO₂ 1,9%, SiO₂ 3,8%, CaO 50,0%, Fe₂O₃ + Al₂O₃ 3,2%, SO₃ 0,8%, F 3,2%. Glühverlust 3,3%.

²⁾ Einzelheiten s. Diss. *Likiernik*, E. T. H. Zürich, 1933.

³⁾ A. *Suchier*: Die Analysenmethoden der Düngemittel. Verlag Chemie G.m.b.H., Berlin 1931.

⁴⁾ *Sch. R. Zinzadze*, Z. Pflanzenernähr. Düngung, A. 16, Heft 3/4, S. 129 (1930).

Serie Nr.	cm ³ Säure	Stickstoff			P ₂ O ₅ in % von Gesamt- P ₂ O ₅			P _H der Lösung
		angew. g	Verlust g	%	wasser- lösl.	citrat- lösl.	unlöslich	

Tabelle I.								
Aufschluss mit HNO ₃ (spez. Gewicht 1,380).								
1	1,0	0,1880	0,0081	4,31	16,72	—	83,28	3,90
2	1,4	0,2633	0,0136	5,17	28,81	—	71,19	3,85
3	1,9	0,3572	0,0211	5,91	36,66	0,70	62,64	3,70
4	2,3	0,4324	0,0206	4,81	43,67	1,01	55,32	3,60
5	2,7	0,5076	0,0230	4,53	48,68	1,79	49,63	3,40
6	3,2	0,6016	0,0254	4,22	58,79	2,02	39,29	2,90
7	3,6	0,6768	0,0251	3,71	66,25	1,57	32,18	2,90
8	4,1	0,7708	0,0288	3,74	87,94	1,52	10,54	2,90
9	4,5	0,8460	0,0305	3,65	93,53	1,72	4,75	2,70
10	5,0	0,9400	0,0524	5,57	95,82	—	4,18	2,60
11	5,5	1,0340	0,0736	7,12	96,50	—	3,50	2,30
12	5,9	1,1092	0,1145	10,32	97,03	—	2,97	1,90
13	6,3	1,1844	0,1701	14,37	98,29	—	1,71	1,90
14	6,8	1,2784	0,1778	13,91	99,10	—	0,90	1,85
15	7,5	1,4150	0,1920	13,50	100,00	—	—	1,70

Tabelle II.								
Aufschluss mit HNO ₃ (spez. Gewicht 1,330).								
16	3,3	0,5076	0,0323	6,36	58,60	0,93	41,47	2,95
17	5,5	0,8460	0,0508	6,00	94,88	1,23	3,89	2,70
18	6,1	1,1844	0,1470	12,41	88,64	—	11,36	2,00

Tabelle III.								
Aufschluss mit HNO ₃ (spez. Gewicht 1,260).								
19	4,4	0,5076	0,0260	5,12	60,95	0,90	38,15	3,00
20	7,3	0,8460	0,0368	4,35	92,89	0,96	6,15	2,40
21	10,2	1,1844	0,0430	3,63	85,76	—	14,24	1,80

Es wurden folgende Säuremengen angewandt:

A) Säure vom spez. Gewicht 1,380: a) die zur Zersetzung der in dem Rohphosphat vorhandenen Salze flüchtiger Säuren notwendige Menge (Versuchsserie 1), b) Säuremenge a) + $n \times \frac{1}{2}$ Mol HNO₃, bezogen auf 1 Mol Ca₃(PO₄)₂, wobei $n = 1, 2, 3, \dots$ bis 12 (Versuchsserien 2—13), c) die theoretisch zum Ersatz aller im Rohphosphat vorhandenen Anionen notwendige Säuremenge (Versuchsserie 14) und schliesslich d) Säuremenge c + Überschuss von 10% (Versuchsserie 15).

B) Säuren vom spez. Gewicht 1,330 und 1,260: a) die notwendige Menge für den Ersatz der flüchtigen Säuren + 2 Mol HNO₃, entsprechend der Dicalciumphosphatbildung (Versuchsserien 16 und

19), b) dieselbe Menge + 2 Mol HNO_3 , entsprechend der Monocalciumphosphatbildung (Versuchsserien 17 und 20) und c) dieselbe Menge + 2 Mol HNO_3 , was theoretisch der Bildung freier Phosphorsäure entspricht (Versuchsserien 18 und 21).

Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Rohphosphate findet starke Erwärmung, Schaumbildung und Stickoxydentwicklung statt. Bei der Anwendung konzentrierter Säure ist die Reaktion nach etwa 20 Minuten beendet; wenn man aber mit verdünnter Säure arbeitet, stellt man noch nach Stunden eine schwache Blasenentwicklung fest, ein Beweis dafür, dass der Aufschlussvorgang noch nicht beendet ist. Je nach den Versuchsbedingungen werden die Aufschlussmassen mehr oder weniger fest, dickflüssig, oder es bilden sich zwei getrennte Schichten, die sich erst durch längeres Mischen in ein homogenes Gemenge überführen lassen.

a) Gewichtsänderungen.

Die Aufschlussreaktion ist von Gewichtsänderungen begleitet, und zwar je nach den Versuchsbedingungen in positivem oder negativem Sinne. Die Gewichtsverluste sind hervorgerufen durch das Entweichen von CO_2 , HF (bzw. SiF_4), Stickoxyden und Wasserdampf. Die Gewichtszunahmen beruhen auf der Hygroskopizität der Produkte. Die Gewichtsänderungen sind demzufolge stark von der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit abhängig. Auch der Gehalt an freier Phosphorsäure hat einen Einfluss auf die Hygroskopizität. Durch die Wasseraufnahme bilden sich in den Aufschlussmassen Phosphorsäurelösungen verschiedener Konzentrationen, wodurch neue sekundäre Reaktionen hervorgerufen werden. Ganz ähnliche Verhältnisse liegen beim Superphosphat vor¹⁾. *G. Wichern*²⁾ ist der Meinung, dass die bisherigen Methoden zur Bestimmung des hygroskopischen Wassers nicht zuverlässig sind. Auch muss man im Superphosphat immer mit einem höheren Gehalt an freier Phosphorsäure rechnen, als die Analyse anzeigt. Die von ihm empfohlene Methode zur Bestimmung des hygroskopischen Wassers wurde erst nach Fertigstellung dieser Arbeit bekannt.

b) Die Umsetzung.

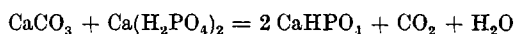
Der Grad des Umsatzes ist in den Figg. 1 und 2 graphisch dargestellt.

Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Rohphosphat wird in überwiegender Menge wasserlösliche Phosphorsäure gebildet. Das Dicalciumphosphat (der citratlöslichen Phosphorsäure annähernd entsprechend) entsteht nur in geringen Mengen, auch wenn die Säuremenge so bemessen ist, dass es sich stöchiometrisch bilden sollte. Die

¹⁾ *Waggaman und Easterwood*, Phosphoric Acid, New York 1927.

²⁾ *G. Wichern*, Ch. Z. **57**, 221 (1933).

Salpetersäure reagiert also in diesem Falle nur mit der halben Menge des Tricalciumphosphates, der Rest bleibt unlöslich. Die Versuchsreihen 1—3 zeigen, dass die Salpetersäure gleichzeitig auf das Phosphat und auf die Salze der flüchtigen Säuren einwirkt. In der Versuchsreihe 1 sollte keine wasserlösliche Phosphorsäure gebildet werden, da die Salpetersäure eben für die Zerlegung der Carbonate und Fluoride berechnet wurde. Die Stufe des Dicalciumphosphates wird gewissermassen übersprungen, die Bildung verhältnismässig geringer Mengen dieses Salzes dürfte auf sekundäre Vorgänge zurückzuführen sein. Nach einigen Versuchen mit wechselndem Gehalt an Salzen flüchtiger Säuren glauben wir schliessen zu dürfen, dass primär gebildetes Monocalciumphosphat mit noch unverändertem Salz flüchtiger Säuren, wie z. B. Calciumcarbonat oder Fluorid zu Dicalciumphosphat reagiert. Das letztere würde somit nicht durch die direkte Aufschlussreaktion von Tricalciumphosphat gebildet, sondern durch eine rücklaufende Sekundärreaktion



erhalten.

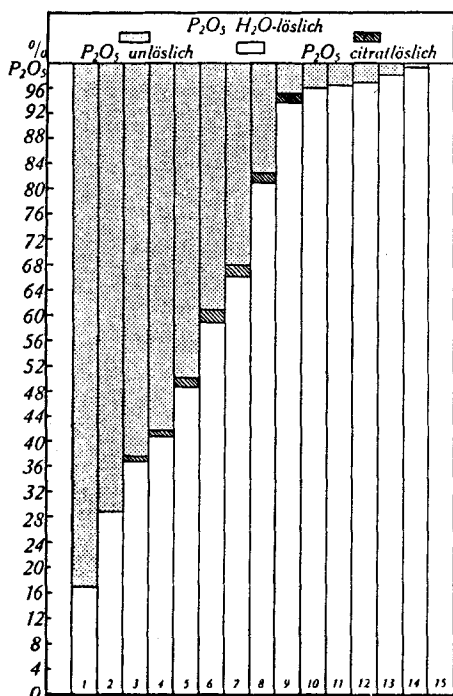


Fig. 1.

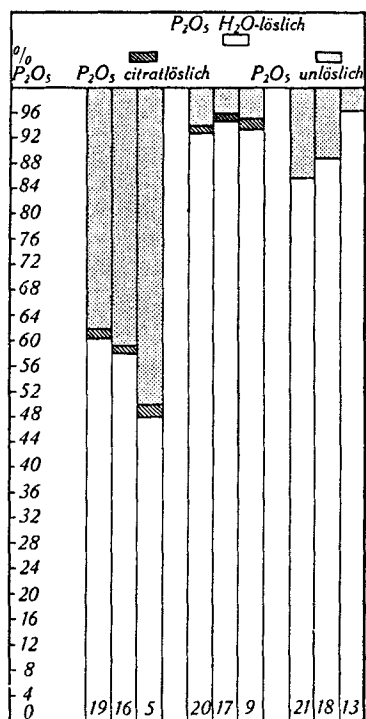


Fig. 2.

Die Werte für die wasserlösliche Phosphorsäure unterscheiden sich wenig voneinander, so dass von einer Abhängigkeit des Umsatzes von der Säurekonzentration nicht gesprochen werden kann. Bei dem Aufschluss mit der konzentriertesten Säure bildet sich etwas mehr citratlösliche Phosphorsäure.

Die Menge der freien Phosphorsäure liess sich nicht bestimmen, da die Anwesenheit der freien Salpetersäure und der Einfluss des Calciumnitrates auf die Hydrolyse des Monocalciumphosphates die Titration unmöglich macht. Bei der Titration treten auch sekundäre Vorgänge auf, die weiter die Beurteilung dieser Verhältnisse erschweren. Versuche, freie Phosphorsäure durch Extraktion mit verschiedenen anderen Agenzien zu bestimmen, führten noch zu keiner einwandfreien Methode, da von den verschiedenen Extraktionsmitteln teilweise auch das Monocalciumphosphat aufgenommen wird.

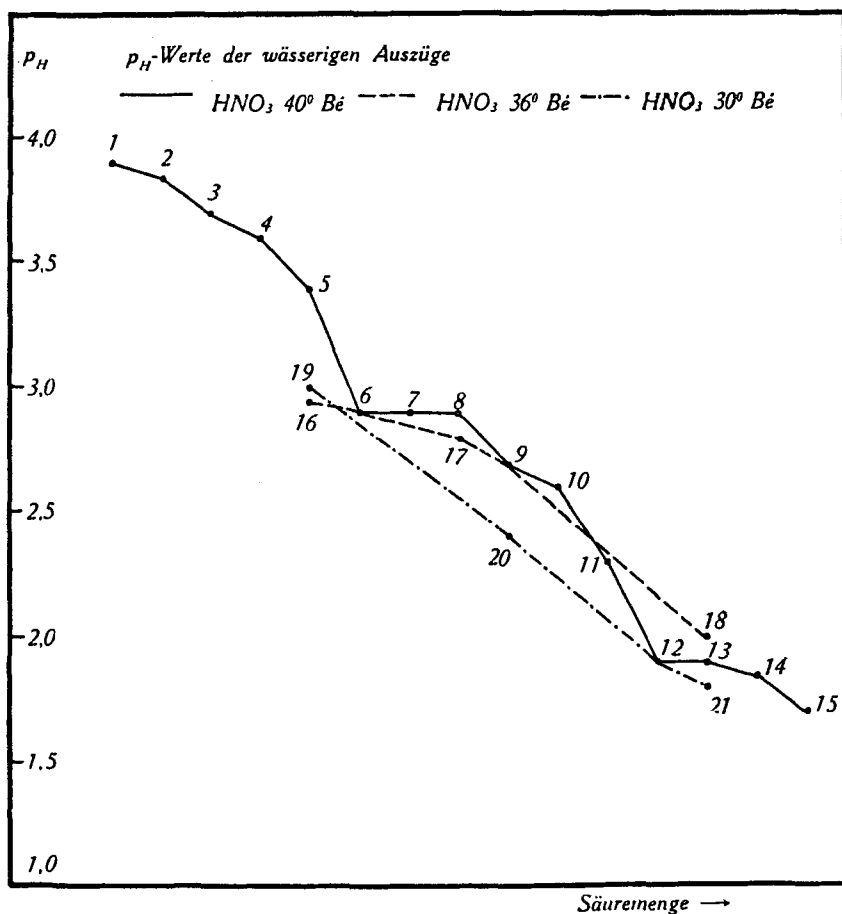


Fig. 3.

c) Die Acidität der wässerigen Auszüge.

Die p_H -Werte wurden mit einem *Hellige*-Komparator kolorimetrisch gemessen, dessen Genauigkeit bis auf ca. 0,05 geht. Sie sind in der Figur 3 aufgetragen. Man ersieht daraus, dass die Wasserstoffionenkonzentration sich wenig ändert, solange noch flüchtige Säuren vorhanden sind. Dann aber fällt der Wasserstoffionenexponent sehr stark, um weiter fast konstant zu bleiben bis zu dem Punkte, bei welchem die Bildung der freien Phosphorsäure beginnt. Die Resultate zeigen auch hier, wie bei der Bestimmung der erhaltenen Phosphatstufen, dass die Salpetersäurekonzentration keinen grossen Einfluss hat. Nur in einem Falle (Versuchsreihe 9 bzw. 17 und 20) ist der p_H -Wert bei der verdünntesten Säure um 0,3 kleiner als bei den anderen Konzentrationen.

d) Die Stickstoffverluste.

Der Stickstoff wurde stets durch Reduktion des Nitrates mit *Devarda*'scher Legierung als Ammoniak bestimmt. Die Stickstoffverluste als Mittelwerte von je zwei Bestimmungen sind graphisch in der Figur 4 dargestellt.

Allgemein steigen die Stickstoffverluste mit zunehmender Säuremenge. Die Steigerung ist bei der verdünntesten Säure sehr gering, während die Stickstoffverluste bei den beiden anderen Konzentrationen von dem Punkte ab, wo sich stöchiometrisch Monocalciumphosphat bilden soll, sehr stark zunehmen. Auffallend ist, dass bei den verdünnteren Säuren die Verluste anfangs grösser sind als bei der konzentriertesten.

Die Stickstoffverluste, die durch Reduktion der Salpetersäure durch organische Verunreinigungen des Rohphosphates entstehen, sind nicht gross. In allen Versuchen müssen sie konstant bleiben, da bei der gleichen Phosphatmenge nur die Salpetersäuremenge variiert wurde. Diese Verlustquelle kann an der grossen Steigerung der Stickstoffverluste mit wachsender Säuremenge keinen Anteil haben. Die Stickstoffverluste müssen also zum grössten Teil durch die eigentliche Aufschlussreaktion verursacht sein.

Wenn man die Stickstoffverluste mit der Menge der beim Aufschluss in lösliche Form übergeführten Phosphorsäure vergleicht, sieht man, dass die besten Ergebnisse bei den Versuchsreihen 9, 17 und 20 erhalten werden. Bei den übrigen sind entweder die Stickstoffverluste zu gross oder der Aufschluss zu gering.

e) Das Verhalten beim Trocknen.

Um die Veränderungen der aufgeschlossenen Produkte bei der Trocknung zu untersuchen, wurden je 5 g Rohphosphat, wie in den

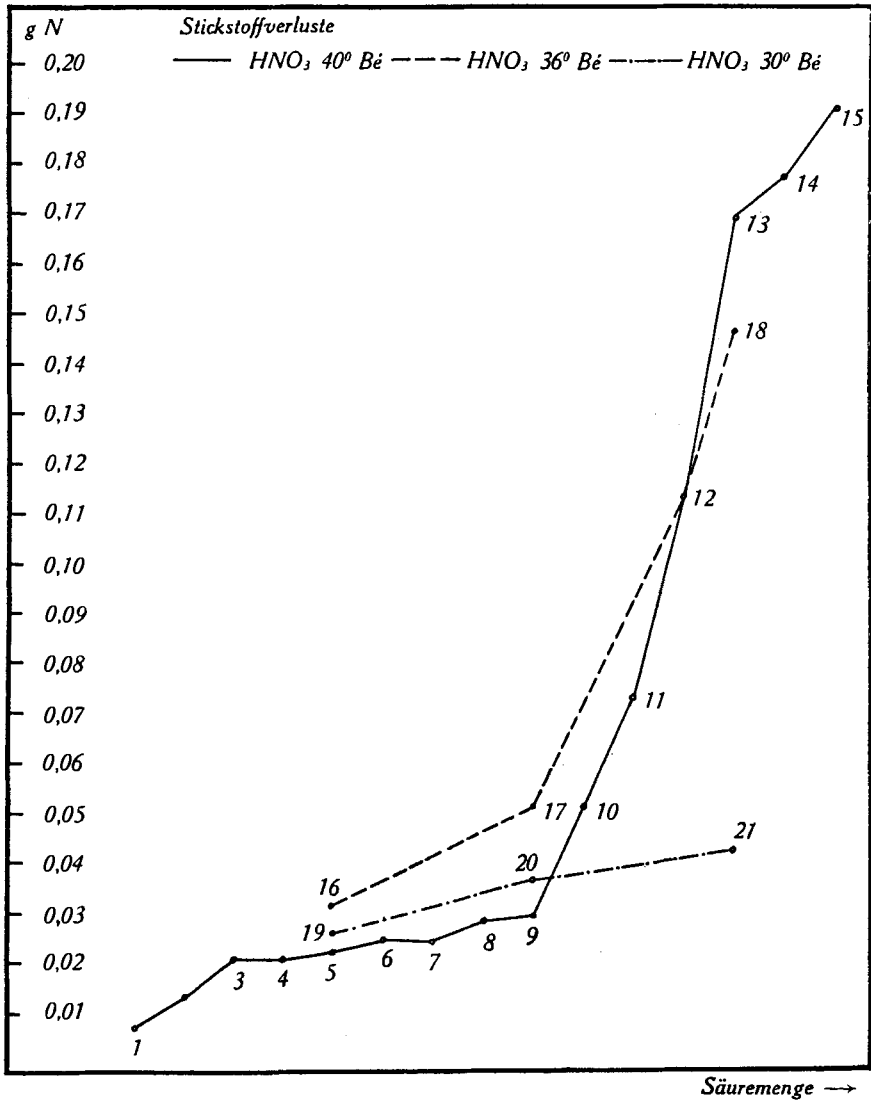


Fig. 4.

vorhergehenden Versuchen, mit Salpetersäure behandelt und durch Erhitzen auf dem Wasserbade 1, 2, 3 oder 4 Stunden getrocknet. Vor und nach der Trocknung wurden die Proben gewogen und schliesslich analysiert. Auf diese Weise konnte man die bei der Trocknung entstehenden Veränderungen in Intervallen von je 1 Stunde Trocknungsdauer erfassen. Bei diesen Versuchen wurde die Salpetersäuremenge für die stöchiometrische Bildung des Monocalciumphosphates berechnet. Die Konzentration wurde variiert. Die Ergebnisse sind

in den Tabellen IV—VI enthalten. Zum Vergleich sind dort auch die Werte für die entsprechenden nicht getrockneten Produkte aufgenommen. Die Änderung der Ausbeute wasserlöslicher Phosphorsäure in Abhängigkeit von der Trocknungsdauer ist in Figur 5 graphisch dargestellt.

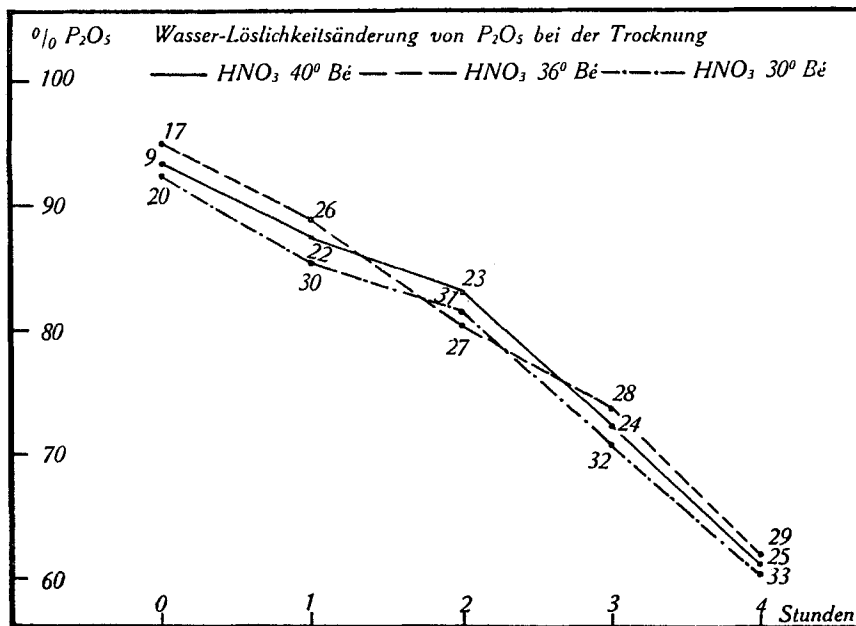


Fig. 5.

Die Wasserlöslichkeit sinkt sehr stark mit zunehmender Trocknungsdauer, und zwar bei allen Versuchen, unabhängig von der Konzentration der angewandten Säure, in ungefähr gleichem Masse.

Die Citratlöslichkeit steigt wenig an (ca. 1—2%). Die Vorgänge sind auf das bekannte Verhalten der primären und sekundären Calciumphosphate beim Erhitzen und auf die Verdrängung der Salpetersäure aus den Nitraten durch saure Phosphate und Phosphorsäure zurückzuführen.

Die Stickstoffverluste bei der Trocknung sind in Figur 6 graphisch dargestellt. Sie steigen sehr stark, aber unregelmässig; auch der Einfluss der angewandten Säurekonzentration lässt keine eindeutige Schlüsse zu. Bei den höheren Säurekonzentrationen sind die Stickstoffverluste den Gewichtsänderungen ungefähr proportional. Bei der verdünntesten Säure sind sie infolge des grösseren Wassergehaltes im Vergleich zu den Gesamtverlusten kleiner. Beim Stehenlassen an der Luft nach der Trocknung nimmt das Gewicht der Produkte entsprechend ihrer Hygroskopizität wieder zu.

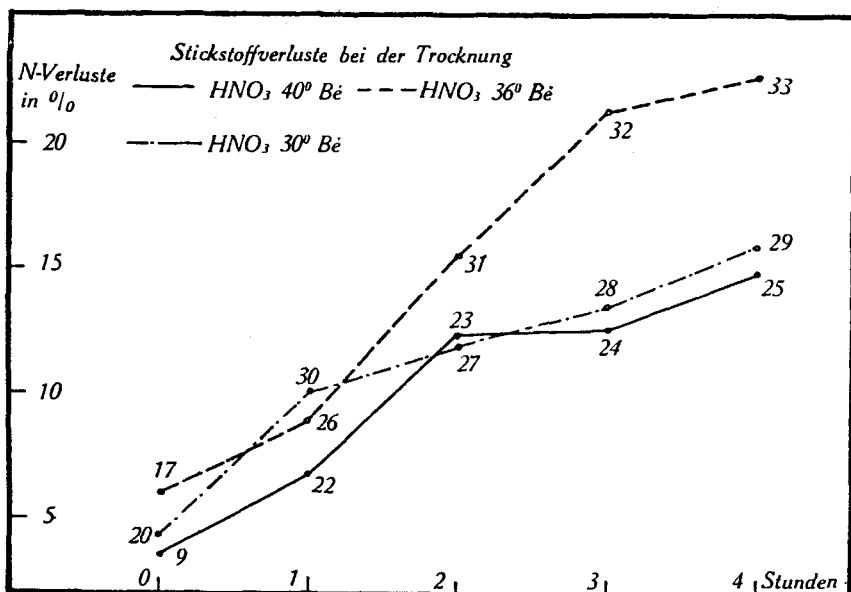


Fig. 6.

Serie Nr.	Trock- nungs- zeit St.	Gew.-Änderung		N-Verlust		% P_2O_5 in Gesamt- P_2O_5			p_{H} der Lsg.
		g	%	g	%	wass.- lösl.	citrat- lösl.	unlös.	

Tabelle IV.

Trocknung der salpetersauren Aufschlüsse. 5 g Rohphosphat + 4,5 cm³ HNO_3
 (spez. Gewicht 1,380) = 0,846 g N. Gewicht der Aufschlussmasse 11,2 g.

9	—	+ 0,9	+ 8,03	0,0305	3,65	93,53	1,72	4,75	2,70
22	1	- 0,3	- 2,68	0,0585	6,91	87,76	0,80	11,44	2,70
23	2	- 0,5	- 4,02	0,1044	12,34	83,19	0,91	15,90	2,80
24	3	- 0,8	- 7,14	0,1068	12,62	72,49	1,96	25,55	2,90
25	4	- 1,3	- 11,10	0,1252	14,81	61,12	2,62	36,26	2,90

Tabelle V.

Trocknung der salpetersauren Aufschlüsse. 5 g Rohphosphat + 5,5 cm³ HNO_3
 (spez. Gewicht 1,330) = 0,846 g N. Gewicht der Aufschlussmasse 12,2 g.

17	—	- 1,1	- 9,01	0,0508	6,00	94,88	1,23	3,89	2,70
26	1	- 1,2	- 10,09	0,0810	9,55	89,23	3,10	7,62	2,75
27	2	- 1,9	- 15,57	0,1322	15,62	84,15	2,78	13,07	2,80
28	3	- 3,1	- 25,41	0,1811	21,41	73,88	2,48	23,74	2,90
29	4	- 4,2	- 34,43	0,1927	22,78	61,80	2,85	35,35	2,90

Tabelle VI.

Trocknung der salpetersauren Aufschlüsse. 5 g Rohphosphat + 7,1 cm³ HNO_3
 (spez. Gewicht 1,260) = 0,846 g N. Gewicht der Aufschlussmasse 14,0 g.

20	—	- 2,3	- 16,43	0,0368	4,35	92,89	0,96	6,15	2,40
30	1	- 1,9	- 13,57	0,0856	10,12	87,71	0,84	11,45	2,50
31	2	- 2,3	- 16,43	0,1020	12,05	81,53	1,02	17,45	2,80
32	3	- 2,8	- 20,00	0,1157	13,68	70,92	2,35	26,73	2,90
33	4	- 3,9	- 27,86	0,1348	15,93	60,60	3,07	36,33	2,90

Während die Hauptzahl der Versuche mit Florida-Hardrock-Phosphat ausgeführt wurde, bestätigten einige entsprechende Versuche mit einem dunkel gefärbten minderwertigen Gafsaphosphat¹⁾ die erhaltenen Ergebnisse vollkommen. Ein Unterschied zeigte sich lediglich in den wesentlich höheren Stickstoffverlusten, die ihre Ursache in dem höheren Gehalte an organischen Substanzen haben²⁾.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule.

Methoden der qualitativen Analyse der Schwefelwasserstoffgruppe³⁾

von Johannes Kunz.

(24. VIII. 33.)

I. Kochsalz als Reagens und Lösungsmittel.

Während die ausfällende Wirkung dieses Reagens, besonders auf synthetische organische Farbstoffe, unter der Bezeichnung „Aussalzen“, jedem Chemiker bekannt und geläufig ist, scheint dessen gegenteilige, die auflösende Wirkung auf anorganische Verbindungen weniger bekannt und gewürdigt.

Im Verlauf einer Untersuchung des Salzsäure-Konzentrationsbereiches, innert welchem die Ausscheidung der einzelnen Metallsulfide anhebt und quantitativ abschliesst, drängte sich besonders die Wünschbarkeit einer Auseinanderschlebung der sich berührenden und überdeckenden Fällungs-Bereiche für Antimon- und Stanniumsulfid auf, wie dies beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff in eine kochende Metallsalzauflösung durch Oxalsäure und Phosphorsäure gelingt.

Ein weiteres derartiges, und zwar sehr wirksames Hilfsmittel hat sich nun im Kochsalz gefunden, dessen Zusatz ermöglicht, diese beiden Sulfide schon in der Kälte getrennt auszufällen (s. u.).

¹⁾ Die Analyse des Gafsaphosphates: 3,5% H₂O; 28,4% P₂O₅; 1,6% SiO₂; 6,2% CO₂; 2,4% F; 42,8% CaO; 1,3% Fe₂O₃ + Al₂O₃; 11,8% Glühverlust.

²⁾ Vgl. hierüber Diss. *Likiernik*, E. T. H. Zürich 1933.

³⁾ Vgl. *Helv.* **15**, 854 (1932); **16**, 3, 259 (1933).

Während die Hauptzahl der Versuche mit Florida-Hardrock-Phosphat ausgeführt wurde, bestätigten einige entsprechende Versuche mit einem dunkel gefärbten minderwertigen Gafsaphosphat¹⁾ die erhaltenen Ergebnisse vollkommen. Ein Unterschied zeigte sich lediglich in den wesentlich höheren Stickstoffverlusten, die ihre Ursache in dem höheren Gehalte an organischen Substanzen haben²⁾.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule.

Methoden der qualitativen Analyse der Schwefelwasserstoffgruppe³⁾

von Johannes Kunz.

(24. VIII. 33.)

I. Kochsalz als Reagens und Lösungsmittel.

Während die ausfällende Wirkung dieses Reagens, besonders auf synthetische organische Farbstoffe, unter der Bezeichnung „Aussalzen“, jedem Chemiker bekannt und geläufig ist, scheint dessen gegenteilige, die auflösende Wirkung auf anorganische Verbindungen weniger bekannt und gewürdigt.

Im Verlauf einer Untersuchung des Salzsäure-Konzentrationsbereiches, innert welchem die Ausscheidung der einzelnen Metallsulfide anhebt und quantitativ abschliesst, drängte sich besonders die Wünschbarkeit einer Auseinanderschlebung der sich berührenden und überdeckenden Fällungs-Bereiche für Antimon- und Stanniumsulfid auf, wie dies beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff in eine kochende Metallsalzauflösung durch Oxalsäure und Phosphorsäure gelingt.

Ein weiteres derartiges, und zwar sehr wirksames Hilfsmittel hat sich nun im Kochsalz gefunden, dessen Zusatz ermöglicht, diese beiden Sulfide schon in der Kälte getrennt auszufällen (s. u.).

¹⁾ Die Analyse des Gafsaphosphates: 3,5% H₂O; 28,4% P₂O₅; 1,6% SiO₂; 6,2% CO₂; 2,4% F; 42,8% CaO; 1,3% Fe₂O₃ + Al₂O₃; 11,8% Glühverlust.

²⁾ Vgl. hierüber Diss. *Likiernik*, E. T. H. Zürich 1933.

³⁾ Vgl. *Helv.* **15**, 854 (1932); **16**, 3, 259 (1933).

II. Bestimmung der Bildungs- und Lösungs-Phasen der Metallsulfide der II. Gruppe in Salzsäure.

Konzentration der Salzsäure (in Normalitäten).

Metallsulfide	Beginn der H_2S -Wirkung in Wasser und Salzsäure	Vollständige Ausscheidung der Sulfide		Wiederauflöslich in Salzsäure von
		in Wasser u. Salzsäure	in NaCl + HCl	
1. SnS	2-n. zuerst Braunfärbung, dann Ausfällung	0.25-n.		ca. 5-n.
2. CdS	1-n. gelb	1-n.	0,15-n.	4-n.
3. PbS	1,25-n. schwarz	1-n.	0,25-n.	4—5-n.
4. Bi_2S_3	2,5-n. erst braunrote Lösung	2-n.	1-n. und 0,7-n. Beginn Schluss	langsam in 6-n. prompt in 8-n.
5. SnS_2	3,5-n. erst gelbe Lösung	2-n.	2-n. und 1-n. Beginn Schluss	in 12-n. in 2 Minuten
6. Sb_2S_3	6-n. orange	3-n.	3-n.	in 12-n. prompt
7. CuS aus $CuSO_4$	7-n. erst grau	6-n.		in 12-n. etwas löslich
8. Cu_2S aus $CuCl$	7-n. sofort dunkelbraun	6-n.		
9. $Hg_3S_2Cl_2$	12-n. weiss	12-n.		unlöslich in 12-n.
10. HgS	6-n. schwarz	6-n.		unlöslich in 12-n.
11. As_2S_3	12-n. gelb-orange	12-n.		etwas lösl. in 12-n.
12. As_2S_5	12-n. gelb	12-n.		unlöslich in 12-n.

Anmerkung:

Zu CuS . Überraschend war die vollkommene Übereinstimmung von $Cu(II)$ - und $Cu(I)$ -Lösungen, es sei denn, man nehme an, der Niederschlag sei im ersten Falle nicht CuS , sondern $Cu_2S + S$, also in beiden Fällen Cu_2S .

Zu $Hg_3S_2Cl_2$. Diese weisse Verbindung entsteht in 12-n. HCl -saurer $HgCl_2$ -Lösung rein und ausschliesslich.

III. Schwierigkeiten der Scheidung der Schwefelwasserstoff-Gruppe nach bisheriger Methode.

Schon die glatte Fällung der II. Gruppe und ihre Scheidung von der III. Gruppe kann Schwierigkeiten machen, namentlich wenn Sn^{++} und Zn^{++} zusammen im Analysenobjekt enthalten sind. Ersteres bedingt ein Heruntergehen im Salzsäuregehalt bis auf 0,25-n., wenn dessen Fällung vollständig sein soll, während Zinksalzlösung bei dieser schwachen Säurigkeit und Anwesenheit von einer grösseren Menge von andern Kationen (besonders von Cu^{++})

bereits Zinksulfid mit ausfallen lässt. (Zinksulfid fällt allein schon aus 0,01-n. HCl vollständig aus.)

Diese Störung lässt sich beheben, wenn man eine kleine Probe des Filtrates von Gruppe I mit Quecksilber(II)chloridlösung auf Anwesenheit von Sn^{++} prüft und man, falls Quecksilber(I)chlorid sich ausscheidet, die Hauptmasse der Lösung durch Einleiten von Chlorgas oxydiert, indem das entstehende Sn^{+++} eine vollständige Ausfällung von Zinn(IV)sulfid bei 1-n. HCl-Gehalt gestattet. Damit lässt sich auch die spätere Trennung der Sulfide mittels gelbem Schwefelammonium, diesem veränderlichen und lästigsten aller Reagenzien, umgehen.

Zum anderen liegen die Schwierigkeiten in der Scheidung der II. Gruppe selbst. Die Scheidung in saure und neutrale Sulfide mittels gelbem Schwefelammonium ist nur dann scharf, wenn nur eine der beiden Untergruppen vertreten ist, sie versagt aber meist, sobald beide anwesend sind, zufolge der dann schlechten Filtrierbarkeit, und verleitet dadurch zu unsauberem Arbeiten. Ferner zwingt die Anwendung von gelbem Schwefelammonium, eine Menge von Schwefel, der später Störungen bringt, zuzuführen, auch in den sehr zahlreichen Fällen, wo Sn^{++} gar nicht vorliegt. Endlich ist nicht zu vergessen, dass dieses Reagens das Kupfersulfid nicht ganz ungelöst lässt.

Die Trennung der durch Reduktion abgeschiedenen Metalle Antimon und Zinn ist unscharf, und das durch Ammoniak ausgefällte Wismutoxyd ist, wenn es neben andern Metallionen in der Lösung vorkommt, nie frei von diesen.

IV. Präzisierte Scheidung der Komponenten der II. Gruppe.

Der Schwefelwasserstoff-Niederschlag, Gruppe II (mit Zinn nur in der Form von Zinn(IV)sulfid), wird, nach Filtration und Auswaschen, abgeklatscht; dann für 1—2 g Gewicht mit 10 cm³ Scheidelauge, bestehend aus 2 cm³ 2-n. KSH und 8 cm³ 2-n. KOH, verdünnt auf 40 cm³, also 0,5-n., in einem Porzellanschälchen mit dem Pistill fein aufgeschlämmt und leicht (auf ca. 40° C) angewärmt. Dadurch gehen in ca. 10 Minuten HgS , As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , SnS_2 glatt in Lösung, während CuS , Bi_2S_3 , PbS und CdS als Gruppe II a. R. ungelöst bleiben¹⁾.

Die Filtration geht anstandslos von statten, das Auswaschen geschehe mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser (II. a. R.). Das Filtrat (II. a. F.) lässt schon durch blosses Aufkochen einer Probe von einigen Tropfen, nach Verdünnen mit reichlich demselben

¹⁾ Nach *Gmelin*, neueste Auflage, soll Bi_2S_3 in Alkalisulfid etwas löslich sein, mehr noch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkalioxyd. — *Treadwell*, Qual.-analyt. Chemie, bezeichnet es als darin unlöslich. Es wurde ermittelt, dass die erste Angabe für eine Normalität von 2-n. und mehr, die letztere für eine solche von 0,5-n. und weniger zutrifft.

Volumen Wasser, das Quecksilber(II)sulfid, sofern die anderen Metallsulfide nicht sehr vorherrschen, als schwarzen, schweren Niederschlag ausfallen. In diesem Falle wird die Hauptlösung ebenso verdünnt und gekocht und das Quecksilber(II)sulfid auf dem Filter gesammelt **Hg**

Die von Quecksilber(II)sulfid befreite, oder in der Vorprobe frei von solchem befundene Hauptlösung wird in einer kleinen Probe mit dem gleichen Volumen 2-n. HCl übersäuert. Zeigt sich dabei eine Ausscheidung, so wird die Hauptlösung auf dem Wasserbad zu Syrupdicke eingedunstet, in ein Messzylinderchen übergegossen und bis zu 5 cm³ Volumen nachgespült.

Nun wird diese Lösung nach der Gleichung (worin x die cm³ der 12-n. HCl bedeutet)

$$\frac{x \times 12\text{-n.} - 20\text{-n.}}{5 + x} = 7\text{-n.}; x = 11, \quad (20\text{-n. zur Neutralisation der } 10 \text{ cm}^3 \text{ der Scheidelage})$$

mit 11 cm³ 12-n. HCl rasch vermengt und einige Zeit stehen gelassen.

Arsensulfid (As₂S₃ oder As₂S₅) scheidet sich aus **As**
Sollte der Niederschlag nicht klar gelb, sondern grau gefärbt sein, so ist er auf Quecksilbersulfid zu prüfen.

Man filtriere durch ein mit 6-n. HCl benetztes Papierfilter und verdränge die 7-n.-Lösung im Niederschlag durch Aufträufeln von 6-n. HCl, bis das Filtrat wieder 16 cm³ beträgt. Der Filtrerrückstand (II. b. R.) wird über einem neuen Bechergläschen mit Wasser ausgewaschen. Die 16 cm³ Filtrat (II. b. F.) verdünne man durch Zugabe von 24 cm³, d. h. mit dem 1½fachen Volumen konz. Kochsalzlösung auf das Volumen von 40 cm³ mit 3-n. HCl-Gehalt.

Die Gleichung 3-n. = $\frac{16 \times 7\text{-n.}}{x}$ ergibt für $x = 37\frac{1}{3}$ cm³, da aber $37\frac{1}{3} - 16 = 21\frac{1}{3}$ cm³ aus konz. NaCl-Lösung bestehen, die nur zu $\frac{9}{10}$ Wasser sind, hat man $\frac{21 \cdot 3}{9} \times 10 = \text{rund } 24 \text{ cm}^3$ zu verwenden.

Diese 3-n. Lösung (40 cm³) wird nun mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Antimontrisulfid fällt, sofern Sb⁺⁺⁺ zugegen, sauber aus **Sb**
Es wird durch ein mit 2-n. HCl benetztes Filter filtriert, und mit ebensolcher Säure beträufelt, bis das Filtrat ein Volumen von 40 cm³ erreicht hat. Zur Vergewisserung, dass alles Sb⁺⁺⁺ ausgefällt sei, setze man ca. $\frac{1}{10}$ des Volumens Schwefelwasserstoffwasser hinzu, worauf die Lösung unverändert wasserklar bleiben soll. Sie wird nun mit dem gleichen Volumen 2-n. (NH₄)₂S versetzt, wodurch, sofern Sn⁺⁺⁺ zugegen ist, nach einigem ($\frac{1}{2}$ Stunde) Stehen oder leichtem Anwärmen SnS₂ als trübgelber Niederschlag sich abscheidet **Sn**

Ein grauer II. b. R.-Rückstand (siehe oben) wird nach dem Auswaschen getrocknet, dann mit konz. Salpetersäure erhitzt, nötigenfalls etwas konz. Salzsäure zugegeben und die nahezu zur Trockne eingedampfte, oxydierte Masse mit Wasser aufgenommen und filtriert, wenn nötig. Die klare Lösung wird nun durch 2-n. NaOH alkalisch gemacht, etwas Formaldehyd zugesetzt und gekocht. Wenn Hg^{++} auch nur in Spuren (1:10,000) zugegen ist, scheidet es sich als grauschwarzes Hg_2O aus **Hg**

Das Filtrat davon wird mit 2-n. NH_4Cl ammoniakalisch gestellt und mit Magnesiumchlorid + Ammoniumchlorid + Ammoniak versetzt: $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **As**
scheidet sich nach längerem Stehen in Krystallen ab.

Den Filtrerrückstand (II. a. R.) von der Laugensecheidung der Gruppe II klatsche man ab, gebe ihn in ein Porzellanschälchen und zerreihe ihn — bei 1—2 g Gewicht — mit 5 cm³ 12-n. HCl zu feinem Schlamm: CdS , PbS und Bi_2S_3 gehen im Laufe von ca. $\frac{1}{4}$ Stunde als Chloride glatt in Lösung, während CuS , nur zu einem kleinen Teil zersetzt, durch Verdünnen mit 5—6 cm³ Schwefelwasserstoffwasser wieder ohne Verlust als unlösliches CuS gefällt wird (Salzsäurekonzentration weniger als 6-n.). Man setze weiter 20 cm³ konz. Natriumchloridlösung zu, die hier als Lösungsmittel für Bleichlorid dient, das bei einem Verdünnen mit reinem Wasser zum Teil auskrystallisieren würde. Nun filtriere man das Kupfersulfid durch ein mit konz. Kochsalzlösung benetztes Filter und wasche mit ebensolcher bis zu einem Volumen von 60 cm³ Filtrat (= 1-n. HCl sauer) nach **Cu**

Zu diesem Filtrat gebe man ein halbes Volumen Schwefelwasserstoffwasser. Sofern Bi^{+++} zugegen ist, scheidet sich Bi_2S_3 gut filtrierbar aus **Bi**

Eine kleine Probe des Filtrates davon liefert, sofern Cd^{++} allein noch darin ist, auf Zugabe von Schwefelwasserstoffwasser eine feine schön gelbe Fällung von CdS **Cd**

Ist diese aber dunkel gefärbt, so deutet das auf Pb^{++} , das allein oder neben Cd^{++} zugegen sein kann. In diesem Falle wird die Hauptlösung nicht mit Schwefelwasserstoffwasser verdünnt, sondern bis zur vollständigen Vertreibung allen Schwefelwasserstoffs gekocht und 45 cm³ (Theorie 30 cm³) 2-n. Na_2CO_3 , ebenfalls kochend, hinzugestürzt, wodurch die basischen Carbonate chlorfrei und quantitativ ausfallen. Nach dem Absitzen auf dem kochenden Wasserbad wird der Niederschlag dekantiert, filtriert und vollkommen ausgewaschen. Sodann spritze man ihn vom Filter in einen Becher, setze zirka dasselbe Volumen 2-n. H_2SO_4 hinzu und koche einige Zeit. Wenn Pb^{++} zugegen ist, scheidet es sich als PbSO_4 ab **Pb**

Man sammle den Niederschlag auf einem Filter, wasche mit 0,5-n.

H₂SO₄ und einigen Tropfen Wasser nach. Er färbt sich auf dem Filter, mit Schwefelwasserstoffwasser begossen, sofort schwarz.

Das Filtrat vom PbSO₄ gibt endlich, sofern Cd⁺⁺ zugegen, auf Schwefelwasserstoffwasserzugabe, eine Fällung von schön gelbem CdS. Cd
das man nach dem Absitzen auf ein Filter gibt und kurz auswäscht.

Schlussbemerkung.

Diese vollständige Trennung sämtlicher Bestandteile gestattet einen ungefähren Überblick über die gegenseitigen Mengenverhältnisse, und eine Identifizierung eines jeden derselben, sowohl mit dem Lötrohr als auf nassem Wege. Besonders wünschenswert erscheint eine solche für das Wismutsulfid, das dem Bleisulfid sehr ähnlich sieht. Zu dem Ende löse man dasselbe in einer kleinen, gemessenen Menge 2-n. HNO₃, verdünne die Lösung auf ihr 10faches Volumen und teile sie in zwei Hälften. Die eine Hälfte übersättige man kräftig mit 2-n. NaOH, gebe Seignettesalz hinzu und dampfe auf dem Wasserbad zu Syrupdicke ein. Diese Masse färbt sich auf Zusatz von Formaldehyd- oder Traubenzuckerlösung schwarz, wie die zum Nachweis von Traubenzucker im Harn dienende Wismutlösung nach *Nylander*. Die andere Hälfte versetze man durch Zutropfen von Natriumchloridlösung, unter Vermeidung eines grösseren Überschusses, der Wismutoxychlorid auflösen würde; BiOCl fällt quantitativ aus dieser 0,2-n. HNO₃-Lösung aus. Das Filtrat davon bleibt auf Zugabe von Schwefelwasserstoffwasser, sofern das Wismutsulfid frei von andern Sulfiden ist, farblos und klar.

Basel, den 28. Juli 1933, Klingelbergstrasse 31.

Die genuinen Glycoside der *Digitalis lanata*, die Digilanide A, B und C¹⁾

(2. Mitteilung über Herzglycoside²⁾)

von Arthur Stoll und Walter Kreis.

(28. VIII. 33.)

1. Einleitung und theoretischer Teil.

In unserer ersten Mitteilung über Herzglycoside²⁾ konnten wir zeigen, dass es gelingt, durch schonende Extraktionsmethoden, die enzymatische und andere Spaltungen verhindern, die genuinen

¹⁾ Vorläufige Mitteilungen, A. Stoll und W. Kreis, Verh. Schweiz. Naturforsch. Ges. 1932, 331 und 435; A. Stoll, „Ein Gang durch biochemische Forschungsarbeiten“, Berlin 1933; A. Stoll und W. Kreis, Münchn. Med. Woch.schr. 80, 723 (1933); C. r. 196, 1742 (1933); Bull. Sci. pharmacol. 40, 321 (1933).

²⁾ 1. Mitt. vgl. Helv. 16, 703 (1933).

H₂SO₄ und einigen Tropfen Wasser nach. Er färbt sich auf dem Filter, mit Schwefelwasserstoffwasser begossen, sofort schwarz.

Das Filtrat vom PbSO₄ gibt endlich, sofern Cd⁺⁺ zugegen, auf Schwefelwasserstoffwasserzugabe, eine Fällung von schön gelbem CdS Cd
das man nach dem Absitzen auf ein Filter gibt und kurz auswäscht.

Schlussbemerkung.

Diese vollständige Trennung sämtlicher Bestandteile gestattet einen ungefähren Überblick über die gegenseitigen Mengenverhältnisse, und eine Identifizierung eines jeden derselben, sowohl mit dem Lötrohr als auf nassem Wege. Besonders wünschenswert erscheint eine solche für das Wismutsulfid, das dem Bleisulfid sehr ähnlich sieht. Zu dem Ende löse man dasselbe in einer kleinen, gemessenen Menge 2-n. HNO₃, verdünne die Lösung auf ihr 10faches Volumen und teile sie in zwei Hälften. Die eine Hälfte übersättige man kräftig mit 2-n. NaOH, gebe Seignettesalz hinzu und dampfe auf dem Wasserbad zu Syrupdicke ein. Diese Masse färbt sich auf Zusatz von Formaldehyd- oder Traubenzuckerlösung schwarz, wie die zum Nachweis von Traubenzucker im Harn dienende Wismutlösung nach *Nylander*. Die andere Hälfte versetze man durch Zutropfen von Natriumchloridlösung, unter Vermeidung eines grösseren Überschusses, der Wismutoxychlorid auflösen würde; BiOCl fällt quantitativ aus dieser 0,2-n. HNO₃-Lösung aus. Das Filtrat davon bleibt auf Zugabe von Schwefelwasserstoffwasser, sofern das Wismutsulfid frei von andern Sulfiden ist, farblos und klar.

Basel, den 28. Juli 1933, Klingelbergstrasse 31.

Die genuinen Glycoside der *Digitalis lanata*, die Digilanide A, B und C¹⁾

(2. Mitteilung über Herzglycoside²⁾)

von Arthur Stoll und Walter Kreis.

(28. VIII. 33.)

1. Einleitung und theoretischer Teil.

In unserer ersten Mitteilung über Herzglycoside²⁾ konnten wir zeigen, dass es gelingt, durch schonende Extraktionsmethoden, die enzymatische und andere Spaltungen verhindern, die genuinen

¹⁾ Vorläufige Mitteilungen, A. Stoll und W. Kreis, Verh. Schweiz. Naturforsch. Ges. 1932, 331 und 435; A. Stoll, „Ein Gang durch biochemische Forschungsarbeiten“, Berlin 1933; A. Stoll und W. Kreis, Münchn. Med. Woch.schr. 80, 723 (1933); C. r. 196, 1742 (1933); Bull. Sci. pharmacol. 40, 321 (1933).

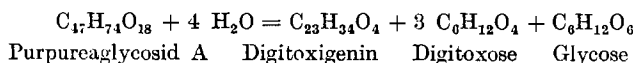
²⁾ 1. Mitt. vgl. Helv. 16, 703 (1933).

Glycoside der Meerzwiebel (*Scilla maritima*), insbesondere das Scillaren A als Hauptglycosid, darzustellen. Gibt man dagegen den Enzymen der Meerzwiebel Gelegenheit, ihre Wirkung zu entfalten, so wird an Stelle des Scillarens A ein um 1 Mol. Glycose ärmeres Spaltprodukt erhalten, das wir als Proscillaridin A bezeichneten.

Die bei der Darstellung der Glycoside aus den Digitalisarten bisher üblichen Extraktionsmethoden haben der möglichen Wirkung glycosidspaltender Enzyme nicht genügend Rechnung getragen. Es war daher wohl möglich, dass die bisher bekannten Digitalisglycoside Spaltungsprodukte von ursprünglich in der Pflanze vorhandenen Glycosiden darstellten, zu denen man unter Vermeidung hydrolysierender Reaktionen gelangen konnte. Wir übertrugen daher das bei der Meerzwiebel ausgearbeitete und mit Erfolg angewandte Verfahren unter Anpassung an die Ausgangsmaterialien auf die Digitalisarten.

Als erstes Ergebnis dieser Untersuchungen ergab sich, dass die bisher aus den Blättern der *Dig. purpurea* in einheitlicher krystallisierter Form isolierten Glycoside, Digitoxin (*Digitaline cristallisée*), Gitoxin und Gitalin als solche mit grosser Wahrscheinlichkeit ursprünglich in der lebenden Pflanze nicht vorhanden sind, sondern dass sie durch enzymatischen Abbau aus zuckerreicheren Glycosiden bei der Vorbehandlung und Extraktion des Pflanzenmaterials entstehen.

Insbesondere ergab die enzymhindernde Extraktionsmethode von Dr. W. Kreis, wie bereits in vorläufigen Mitteilungen bekanntgegeben wurde¹⁾, bei der Extraktion von *Dig. purpurea* an Stelle von Digitoxin das um 1 Mol. Glycose reichere Purpureaglycosid A, dessen Zusammensetzung aus der nachstehenden Spaltungs-gleichung hervorgeht:

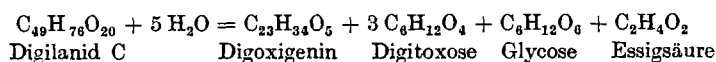
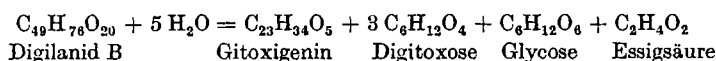
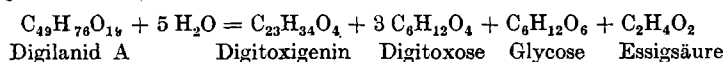


Durch die Einwirkung von Purpureablatts-substanz wird das Purpureaglycosid A in Digitoxin und Glycose gespalten, durch ein Enzym, das wir als Digipurpidase bezeichnen. Die Entstehung des Digitoxins durch enzymatischen Abbau war dadurch bewiesen, und die Angaben von *Perrot, Bourcet* und *Raymond-Hamet*²⁾, die aus besonders stabilisierten Purpureablättern kein Digitoxin isolieren konnten, fanden durch dieses Ergebnis ihre Bestätigung. Wir hoffen in einer späteren Mitteilung über die genuinen Glycoside der *Dig. purpurea* und ihren enzymatischen Abbau näher berichten zu können.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Bull. Sci. pharmacol. 38, 7 (1931).

Wie ebenfalls bereits vorläufig mitgeteilt wurde, wandten wir dann das enzymhindernde Extraktionsverfahren auf eine weitere in den letzten Jahren für die pharmazeutische Verwertung empfohlene Digitalisart, die in Ungarn endemische *Dig. lanata* an, die als ausserordentlich glycosidreich und leicht kultivierbar beschrieben wird. Das Resultat war die Isolierung eines prachtvoll krystallisierenden Glycosidpräparates, des Digilanids, das die charakteristische, äusserst intensive Digitaliswirkung auf das Herz zeigte. Das Digilanid konnte bei der weiteren Untersuchung in drei einheitliche Glycoside, die Digilanide A, B und C¹⁾ zerlegt werden, die unter sich gleich und wie das Gesamtpräparat, d. h. isomorph krystallisierten. Durch Hydrolyse wurden folgende Spaltungsgleichungen für die Digilanide A, B und C abgeleitet:



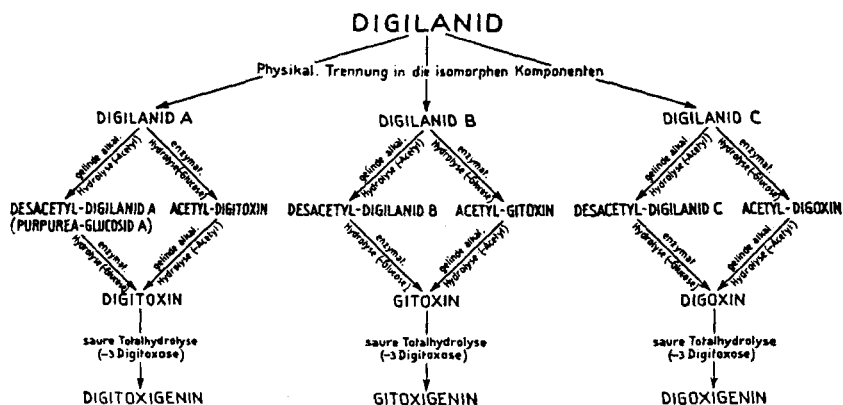
Die Digilanide sind gegenüber den älteren krystallisierten Digitalisglycosiden Digitoxin, Gitoxin und Digoxin charakterisiert durch den Mehrgehalt einer Molekel Glycose; sie enthalten ferner als typisches gemeinsames Merkmal 1 Mol. Essigsäure, was sie gegenüber allen bekannten Digitalisglycosiden scharf unterscheidet. Durch vorsichtiges Abspalten der Essigsäure mit der theoretischen Menge von verdünntem Alkali oder Erdalkalihydroxyd stellten wir aus den Digilaniden drei neue Digitalisglycoside dar, die sinngemäss als Desacetyldigilanide A, B und C bezeichnet werden. Der analogen Zusammensetzung und Spaltungsgleichung entsprechend ist unter diesen das Desacetyldigilanid A in den wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften mit dem oben erwähnten Purpureaglycosid A übereinstimmend befunden worden.

Setzt man die Digilanide unter geeigneten Bedingungen der Wirkung der Blattsubstanz von *Dig. lanata* oder *Dig. purpurea* aus, so wird aus ihnen 1 Mol. Glycose abgespalten unter Bildung von drei weiteren neuen Glycosiden, die sich in einfacher Weise von den bekannten Digitalisglycosiden ableiten: aus Digilanid A entsteht Acetyldigitoxin, aus Digilanid B Acetylgitoxin und aus Digilanid C Acetyldigoxin. Auch aus diesen Glycosiden lässt sich die Acetylgruppe unter milden Bedingungen durch Verseifung ohne weitere Eingriffe abspalten, wodurch die bekannten Digitalisglycoside, Digitoxin, Gitoxin und Digoxin erhalten werden.

¹⁾ In unseren ersten vorläufigen Mitteilungen (loc. cit.) hatten wir diese Glycoside mit „Lanataglycosid A, B und C“ bezeichnet.

In gleicher Weise wie mit den Digilaniden gelingt der enzymatische Abbau auch mit den zuerst entacetylierten Digilaniden und führt in umgekehrter Reihenfolge der Reaktionen aus den gleichen Ausgangsstoffen zu den gleichen Endprodukten. Die Geschwindigkeit des enzymatischen Abbaus ist allerdings bei Purpurea- und Lanata-Blatts substanz einerseits und bei den Digilaniden und Desacetyldigilaniden andererseits beträchtlich verschieden, woraus ursprünglich eine Artspezifität der Digitalis-Enzyme abgeleitet worden ist¹⁾. Die nähere Untersuchung zeigte jedoch, dass diese Geschwindigkeitsunterschiede wenigstens teilweise auf Löslichkeitsunterschiede zurückgeführt werden müssen, deren Einfluss durch das Arbeiten in Suspension von Enzym und Substrat hinreichend erklärt wird. Enzym und Substrat sind innerhalb der beiden untersuchten Digitalisarten austauschbar.

Das nachstehende Schema zeigt die Wege des chemischen und enzymatischen Abbaus, die von den Digilaniden zu bekannten Digitalisglycosiden und ihren Aglyconen führen.



In der vorliegenden Arbeit werden von den kurz besprochenen Ergebnissen die Darstellung des Digilanids, dessen Zerlegung in die Komponenten, ihre Eigenschaften und Spaltungsgleichungen, sowie ihr Vergleich mit den von andern Autoren aus der *Dig. lanata* isolierten Glycosiden an Hand des experimentellen Materials mitgeteilt. Die Beschreibungen der Desacetyldigilanide, der glycosidefreien Acetylverbindungen und aller enzymatischen Vorgänge werden in weiteren Abhandlungen folgen.

Die vorstehend aus den vorläufigen Mitteilungen kurz zusammengefassten Resultate unserer Arbeiten über die Glycoside der *Dig. lanata* bedürfen vor allem noch einer Ergänzung in bezug auf die angewandten Methoden, im besonderen über die Ausführung

¹⁾ A. Stoll und W. Kreis, Verh. Schw. Naturforsch. Ges. 1932, 331 und 435.

der Trennung und Bestimmung der einzelnen Digilanide, die den grösseren Raum des vorliegenden experimentellen Teils einnehmen und die von erheblicher praktischer Bedeutung sind, weil sie die Analyse des komplizierten Glycosidgemisches ermöglichen; Beschreibung und Analysen der Digilanide und ihrer Spaltprodukte finden sich in den einzelnen experimentellen Kapiteln. Wir geben alle diese Ergebnisse im folgenden nur auszugsweise und tabellarisch wieder und sofern sie für den Vergleich mit den Glycosiden anderer Autoren nötig sind.

Das Verfahren zur Darstellung des Digilanidgesamtpräparates ist wie erwähnt grundsätzlich das gleiche, wie es zur Darstellung der Scillaglycoside gedient hatte, wobei die Zerkleinerungs- und Mischapparatur dem neuen Material, den Lanatablättern, angepasst werden musste. Die gründliche und rasche Durchdringung der zerkleinerten Blattsubstanz mit Salz wurde durch Mahlen mit einer Walzenmühle erreicht. Der weitere Verlauf der Isolierung, die Überführung der Glycoside in organische Lösungsmittel, die Befreiung des Rohprodukts von Lipoiden und Farbstoffen durch Ausziehen mit Äther und die Entfernung gerbstoffartiger Begleitsubstanzen entspricht den analogen Operationen bei der Aufarbeitung der Meerzwiebelglycoside. Die Darstellung des Digilanid-Gesamtpräparates, das die Digilanide A, B und C in isomorpher Krystallisation enthält, wird abgeschlossen durch Umkrystallisation des Rohproduktes aus Methanol bis zur Konstanz der Eigenschaften; der Zersetzungspunkt liegt bei 245—248°, die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = +33,3^\circ$ (bei $c = 1,8$) in Alkohol und $[\alpha]_D^{20} = +24,4^\circ$ ($c = 4$) in Dioxan. Die prachtvolle Krystallisation erfolgt in langen flachen, zu fächerartigen Büscheln vereinigten Prismen, die Fig. 1 (auf der Tafel) wiedergibt.

Die Konstanz der physikalischen Eigenschaften bei vielfachem Umkrystallisieren erweckte anfangs den Anschein, dass im Digilanid-Gesamtpräparat eine einheitliche Verbindung vorliege. Die chemische Untersuchung des erhaltenen Präparates, insbesondere der Vergleich mit den bekannten Herzglycosiden bei der hydrolytischen Spaltung klärte die Natur des Aglycons und der Zucker, aus denen sich das Digilanid aufbaut, ab. In Vorversuchen wurde festgestellt, dass es zweckmässig ist, die Hydrolyse zur Abspaltung des Aglyconanteils bei 40° in einer wässrig alkoholischen Schwefelsäure geringer Säurekonzentration zu beginnen und zur vollständigen Spaltung der Zucker durch monatelanges Stehen in 1-proz. wässriger Schwefelsäure zu beenden. Bei der Untersuchung des so erhaltenen Aglyconanteils zeigte es sich, dass dieser nicht einheitlich war, sondern dass durch fraktionierte Krystallisation leicht drei Aglycone, und zwar gerade alle bisher aus Digitalisglycosiden erhaltenen Aglycontypen: Digitoxigenin, Gitoxigenin und Digoxigenin gewonnen werden

konnten. Mengenmässig wurden diese Aglycone nicht in einfachen, ganzzahligen Molekularverhältnissen erhalten. Im Gegensatz dazu wiesen die bei der gleichen Spaltung erhaltenen Zucker einfache molekulare Proportionen auf, und zwar wurden 2 Mol. Digitoxose und 1 Mol. einer neuen Biose, der Digilanidobiose, in krystallisierter Form isoliert.

Die Identität der Digitoxose konnte durch einen eingehenden Vergleich mit Präparaten, die aus Digitoxin hergestellt waren, festgestellt werden. Die Digilanidobiose erwies sich bei der analytischen Untersuchung durch ihre Bruttoformel $C_{12}H_{22}O_9$ und das Ergebnis einer energischen Hydrolyse, bei der Glycose isoliert werden konnte, sowie das Auftreten der *Keller-Kiliani'schen* Farbreaktion nach kurzem Behandeln mit Säuren als ein Disaccharid aus 1 Mol. Glycose und 1 Mol. Digitoxose. Charakterisiert wird die Digilanidobiose durch den Zersetzungspunkt bei 227° nach Sintern bei 215° bis 220° und die spezifische optische Drehung $[\alpha]_D^{20} = +29,8^\circ$ und $+30,1^\circ$ ($c = 1,5976$ und $0,6804$ in Wasser) sowie durch das Fehlen einer Färbung bei der *Keller-Kiliani'schen* Farbreaktion, die erst nach begonnener Hydrolyse der Biose positiv wird. Weitere Einzelheiten wie Reduktionsvermögen und Titration nach *Willstätter* und *Schudel* sind aus dem entsprechenden experimentellen Kapitel zu entnehmen. Es ist möglich, dass die Digilanidobiose mit der von *Mannich* und Mitarbeitern¹⁾ aus Lanadigin dargestellten Biose gleicher Zusammensetzung und mit ähnlichen physikalischen Konstanten nahe verwandt ist, doch scheint dem Disaccharid von *Mannich* das Reduktionsvermögen zu fehlen.

Zu den drei Aglyconen und den Zuckern Digitoxose und Digilanidobiose, die durch die Hydrolyse des Digilanids mit Säuren erhalten wurden, fanden wir als weiteres Spaltstück 1 Mol. Essigsäure, auf das wir zuerst bei der Lactontitration aufmerksam wurden. Das Digilanid verbrauchte nämlich im Gegensatz zu allen bekannten Digitalisglycosiden, die nur 1 Mol. Lauge neutralisieren, 2 Mol. Alkali. Es gelang, sowohl beim Digilanid als auch bei den einzelnen Komponenten, die Acetylgruppe präparativ in Form von Silberacetat und quantitativ durch Mikroacetylbestimmungen nachzuweisen.

Durch die Isolierung der drei verschiedenen Aglycone war zuerst bewiesen worden, dass das Digilanid nicht einheitlich ist, sondern aus mindestens drei Glycosiden zusammengesetzt sein muss. Es war daher naheliegend, zu versuchen, durch fraktionierte Krystallisation oder Umfällen eine Zerlegung in die Komponenten herbeizuführen. Aus entsprechenden Versuchen, die im Kap. 2c zusammen-

¹⁾ *C. Mannich, Mohs und Mauss, Arch. Pharm. und Ber. deutsch. pharm. Ges.* **258**, 453 (1930).

gestellt sind, geht klar hervor, dass auch bei einer vielfachen Wiederholung dieser Operationen keine über die Beobachtungsfehler hinausgehende Änderung dreier Kriterien, der spezifischen Drehung, des Zersetzungspunktes und der Farbreaktion erreicht werden kann. Die Glycoside liegen daher im Gesamtpräparat als homogene Mischkrystalle in vollkommener Isomorphie vor, die wohl durch die identische Zusammensetzung im Zuckeranteil und der Acetylgruppe und durch weitgehende Gleichartigkeit im Aglyconanteil der drei Glycoside bedingt ist.

Die Isomorphie der Digilanide verhindert also den Erfolg von Trennungsoperationen, bei denen krystallisierte Phasen beteiligt sind. Es konnten daher nur Methoden zur Komponententrennung führen, bei denen entweder Unterschiede in der Verteilung zwischen nicht mischbaren Lösungsmitteln oder fraktionierte Adsorption nach Art der *Tswett'schen* Adsorptionsanalyse verwertet wurden. Wir wählten den ersteren Weg und konnten durch Verteilung des Digilanids zwischen Chloroform einerseits und einem Gemisch von Methylalkohol und Wasser im Verhältnis 1:5 andererseits eine allmähliche Trennung der Komponenten erzielen. Bei dem ersten ausgearbeiteten Verfahren wurde die Konzentration so gewählt, dass ein Teil des Glycosidgemisches nach dem Durchschütteln sich bei der Schichtentrennung als unlösliche Zwischenschicht abschied, so dass in jeder Entmischungsoperation drei Fraktionen erhalten wurden. Durch oftmalige Wiederholung dieser Verteilung gelang es verhältnismässig rasch, zu drei einheitlichen Glycosiden zu kommen.

In dieser Form arbeitet die Verteilung der Glycoside zwischen Chloroform und wässrigem Methylalkohol jedoch sehr verlustreich. Wir gelangten aber auf diese Weise zum erstenmal zu einheitlichen Glycosiden und konnten damit das Verteilungsverhältnis jeder einzelnen Komponente für die angewandten Lösungsmittel feststellen. Gestützt auf die daraus berechneten prozentualen „Verteilungszahlen“ wurde ein Schema für die systematisch zu wiederholende Verteilung mit vollständig gelösten Substanzen aufgestellt. Der Gang der Fraktionierung konnte rechnerisch kontrolliert bzw. vorausbestimmt werden. Überdies hatten wir durch die rechnerische Ausarbeitung des Trennungsverfahrens die Möglichkeit gewonnen, an technisch hergestellten, reinen Digilanidpräparaten jederzeit rasch die prozentuale Zusammensetzung festzustellen. Bezüglich aller Einzelheiten über die Trennungsoperationen, die Ableitung der Verteilungsgleichungen und die angestellten Kontrollversuche z. B. über die gegenseitige Nichtbeeinflussung in der Verteilung der Komponenten untereinander sei auf Kap. 4 verwiesen.

Das ausgearbeitete Trennungsverfahren diente präparativ zur Darstellung der drei reinen Komponenten des Digilanids in grösserem

Masstabe, wie wir sie für die Untersuchung und scharfe Charakterisierung benötigten. Die Untersuchung der einzelnen Digilanide bestätigte die Befunde am Gesamtpräparat in jeder Weise. Aus den einzelnen Glycosiden konnten die entsprechenden Aglycone: Digitoxigenin bei Digilanid A, Gitoxigenin bei B und Digoxigenin bei C ohne Schwierigkeit durch Hydrolyse in reiner Form und richtiger Ausbeute gewonnen werden. Die gleichzeitig gewonnenen Zucker erwiesen sich bei allen Komponenten identisch als 2 Mol. Digitoxose und 1 Mol. Digilanidobiose, und in jedem einzelnen Glycosid konnte eine Acetylgruppe präparativ und quantitativ nachgewiesen werden.

Die Zusammensetzung und die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der drei Digilanide sind in Tabelle I angegeben und den entsprechenden Daten von zwei charakterisierten Lanataglycosiden anderer Autoren gegenübergestellt. Ausführlicher werden unsere neuen Glycoside in den experimentellen Kapiteln beschrieben. Mit ihrem Gehalt von 3 Mol. Digitoxose und 1 Mol. Glycose sind die Digilanide die zuckerreichsten Digitalisglycoside, die bisher bekannt sind; auch die Acetylgruppe unterscheidet sie scharf von allen älteren Digitalispräparaten. Die Entwicklung der chemischen Forschung der Digitalisglycoside ist schon mehrmals in der Literatur behandelt worden, in jüngster Zeit in ausführlichen Arbeiten von *Raymond-Hamet*¹⁾ und von *W. A. Jacobs*²⁾, in denen auch gezeigt wird, was über den Zusammenhang der Digitalis-aglycone mit den Geninen der übrigen Herzglycoside bekannt ist. Wir verweisen auf diese Arbeiten und beschränken uns auf den notwendigen Vergleich der Digilanide mit den aus *Dig. lanata* isolierten Glycosiden anderer Autoren.

Als erster hat *S. Smith*³⁾ ein krystallisiertes und einheitliches Glycosid aus den Blättern von *Dig. lanata*, das Digoxin, dargestellt, das durch die Bruttoformel $C_{41}H_{64}O_{14}$ und die Zusammensetzung aus dem in einer weiteren Arbeit⁴⁾ chemisch genauer untersuchten Aglycon Digoxigenin $C_{23}H_{34}O_5$ und 3 Mol. Digitoxose charakterisiert wird. Das Digilanid C, das diesem Glycosid unter den Digilaniden am nächsten steht, unterscheidet sich davon in der Zusammensetzung durch das Mehr eines Glycose- und eines Essigsäurerestes. Der Zusammenhang zwischen den beiden Glycosiden ist durch den Abbau des Digilanids C, über den wir in einer späteren Arbeit Näheres berichten werden, bewiesen; er führt vom Digilanid C durch enzymatische Abspaltung der Glycose und alkalische Verseifung der Acetylgruppe zum Digoxin. Der strukturelle, chemische Unterschied bedingt Differenzen in den physikalischen Eigenschaften, die aus Tab. I ersichtlich sind.

¹⁾ *Raymond-Hamet*, Le Progrès médical **1933**, 816 und 1006.

²⁾ *W. A. Jacobs*, Physiol. Rev. **13**, 222 (1933).

³⁾ Soc. **1930**, 508.

⁴⁾ Soc. **1930**, 2478.

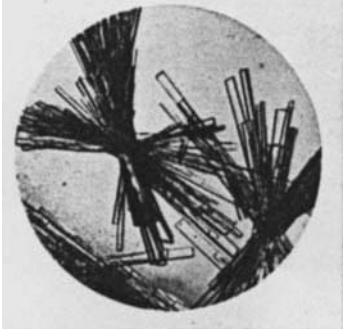


Fig. 1.
Digilanidgesamtpräparat (aus Methanol).

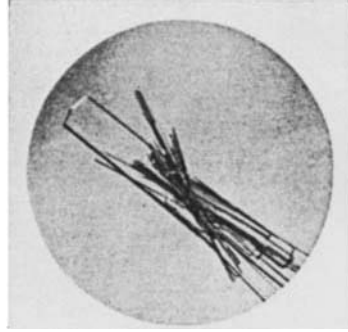


Fig. 2.
Digilanid A (aus Methanol).

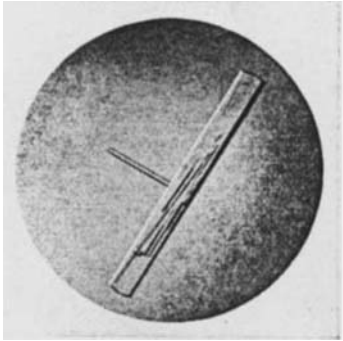


Fig. 3.
Digilanid B (aus Methanol).

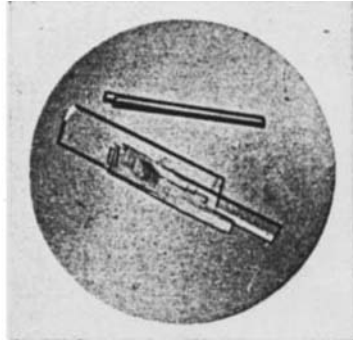


Fig. 4.
Digilanid C (aus Methanol).

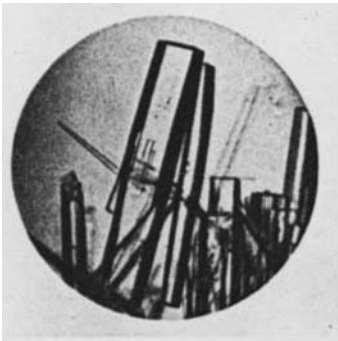


Fig. 5.
Digilanidobiose (aus Wasser).

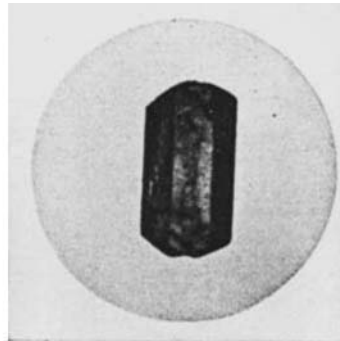


Fig. 6.
Digoxigenin (aus Methanol und Wasser,
3 × nat. Grösse).

Tabelle I.
Zusammensetzung und Eigenschaften von spezifisch aus *Dig. lanata* gewonnenen Glycosiden.

Glycosid	Bruttoformel	Aglycon	Zuckerkomponenten	Acylgruppe	Zersetzungspunkt	Spez. opt. Drehvermögen	Krystallform	Löslichkeiten:		
								1 g Substanz löst sich in	Me- thanol	Äthyl- alkohol
								Wasser		Chloroform
Diglanid A	$C_{49}H_{76}O_{19}$	Digtoxigenin $C_{23}H_{34}O_5$	2 Digtoxose + 1 Diglanidobiose = 3 Digtoxose + 1 Glycose	1 Acetyl	245—248°	$[\alpha]_D^{20} = +31,4^\circ$ $c = 1,87$ in 95-proz. Äthylalkohol	flache, lange Prismen aus Methanol	16000	20	40
Diglanid B	$C_{49}H_{76}O_{20}$	Glttoxigenin $C_{23}H_{34}O_5$	2 Digtoxose + 1 Diglanidobiose = 3 Digtoxose + 1 Glycose	1 Acetyl	245—248°	$[\alpha]_D^{20} = +36,7^\circ$ $c = 1,8$ in 95-proz. Äthylalkohol		—	20	40
Diglanid C	$C_{49}H_{76}O_{20}$	Digtoxigenin $C_{23}H_{34}O_5$	2 Digtoxose + 1 Diglanidobiose = 3 Digtoxose + 1 Glycose	1 Acetyl	245—248°	$[\alpha]_D^{20} = +33,5^\circ$ $c = 1,85$ in 95-proz. Äthylalkohol		17000 bis 20000	20	45
Digoxin ¹⁾	$C_{41}H_{64}O_{14}$	Digoxigenin $C_{23}H_{34}O_5$	3 Digtoxose	0	265°	$[\alpha]_{5,61}^{20} = +13,3^\circ$ $c = 1,5$ in Pyridin	vier- oder fünf- seitige Platten aus verdünntem Alkohol oder Py- ridin und Wasser	Leicht löslich in verdünntem Alkohol		
Lanadigin ²⁾ (Lanata- glycosid I)	$C_{41}H_{66}O_{17}$	Digoxigenin (Lanadigi- genin) $C_{23}H_{34}O_5$	1 Digtoxose + 1 Biose $C_{12}H_{22}O_9$	— ³⁾	245°	$[\alpha]_D^{20} = +33,3^\circ$ $c = 2,124$ in Alkohol		6000	50	300

¹⁾ S. Smith, Soc. 1930, 508.

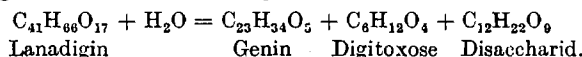
²⁾ C. Mannich, Mols und Mauss, Arch. Pharm. und Ber. deutsch. pharm. Ges. 268, 453 (1930).

³⁾ Nicht daraufhin untersucht.

C. Mannich, *Mohs* und *Mauss*¹⁾ haben aus *Dig. lanata* vier Glycoside isoliert, von denen sie das Hauptglycosid als Lanadigin oder Lanataglycosid I, die übrigen als Lanataglycoside II, III und IV bezeichneten.

Dem Lanadigin liegt dasselbe Aglycon (Digoxigenin) zugrunde, wie dem Digilanid C. Auch sind sich die beiden Glycoside in manchen physikalischen Eigenschaften (optische Drehung und Zersetzungspunkt, siehe Tabelle I) sehr ähnlich, woraus wir aber keineswegs auf Identität schliessen dürfen. Schon die Tabelle zeigt, dass eine ganze Anzahl von verschiedenen Digitalisglycosiden sich bei gleich hoher Temperatur zersetzen, und die optischen Drehwerte mehrerer verschiedener Glycoside liegen nicht weit auseinander, so dass man aus der Übereinstimmung von Zersetzungspunkt und spezifischer Drehung nicht bindende Schlüsse ziehen darf.

Lanadigin und Digilanid C unterscheiden sich indessen stark in den Löslichkeiten und im Zuckergehalt, dem *Mannich* für Lanadigin in folgender Formulierung Ausdruck verleiht:



Mannich und seine Mitarbeiter fanden im Lanadigin nur 1 Mol. Digitoxose neben einem Disaccharid, das sie in einer Ausbeute von 2% krystallisieren konnten, wogegen wir von Digilanidobiose 26,5% des angewandten Digilanids C in Krystallen gewonnen haben. Der heute noch vorhandene Hauptunterschied zwischen der Biose von *Mannich* und unserem Disaccharid besteht darin, dass dieses ein normales Reduktionsvermögen aufweist, während jene als nicht reduzierendes Disaccharid beschrieben wird. Die den Digilaniden eigene Acetylgruppe ist im Lanadigin nicht nachgewiesen worden.

Aus diesen Gegenüberstellungen muss geschlossen werden, dass das Lanadigin, so wie es bis jetzt vorlag und beschrieben wurde, mit Digilanid C nicht identisch sein kann, und es hält schwer, die Beziehungen der beiden Körper zueinander in Anbetracht der grossen Gegensätze klarzustellen, es sei denn, dass man im Lanadigin ein Gemisch von Digilanid C mit einem teilweise abgebauten, d. h. zuckerärmeren und acetylfreien Glycosid annimmt²⁾. Auf einen

¹⁾ Arch. Pharm. und Ber. deutsch. pharm. Ges. **268**, 453 (1930).

²⁾ Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen ist es, wie wir soeben Arch. Pharm. **271**, und Ber. deutsch. pharm. Ges. **43**, 393 (1933) entnehmen, *P. Mohs* nach Kenntnis unserer vorläufigen Mitteilungen (loc. cit.) und unserer erschienenen Patente (z. B. E. P. 357 926 (1931) und E. P. 370 344 (1932)), wo Herstellungsverfahren und Eigenart unserer Glycoside ausführlich beschrieben sind, gelungen, das Lanadigin von *Mannich* so weitgehend zu reinigen und zu kennzeichnen, dass es mit unserem Digilanid C in allen wichtigen Eigenschaften übereinstimmt. *Mohs* hat die von uns für Digilanid C aufgestellte Formel und Spaltungsgleichung mit nun 2 Digitoxose + 1 Biose in Abweichung von den früheren Angaben von *Mannich* und seinen Schülern für sein neues Präparat übernommen und darin auch die Acetylgruppe nach-

Vergleich der Lanataglycoside II, III und IV von *Mannich* wollen wir uns in Anbetracht ihrer grossen Unterschiede gegenüber den Digilaniden hier nicht einlassen, da unsere Vermutungen zu unsicher sind; wir verweisen auf die Literatur.

E. Perrot, Bourcet und *Raymond-Hamet*¹⁾ haben 1931 ebenfalls ein, wenn auch nicht ganz homogen krystallisiertes Glycosid aus *Dig. lanata* gewonnen, dem sie den Namen *Dilanin* gaben. Abgesehen vom Schmelzpunkt, der bei 182° liegt, ist die Beschreibung und die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung dieses Glycosids bisher noch nicht publiziert worden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass das *Dilanin* wahrscheinlich durch enzymatischen Abbau gebildet wird, da es von den Autoren aus mit Alkoholdampf stabilisierten *Lanatablättern*, in denen die Enzyme abgetötet waren, nicht dargestellt werden konnte.

In einer weiteren Abhandlung beschreibt *Smith*²⁾ die Darstellung von *Gitoxin* aus den Blättern von *Dig. lanata*, das früher von *Windaus* und *Schwarte*³⁾, sowie von *Cloetta*⁴⁾ aus *Dig. purpurea* erhalten worden war. Da ihm das gleiche Aglycon, *Gitoxigenin* zugrunde liegt, so steht das *Gitoxin* dem *Digilanid B* nahe. Es gelang uns, den Zusammenhang zwischen den beiden Glycosiden durch die Überführung von *Digilanid B* in *Gitoxin* unter enzymatischer Abspaltung der Glycose und Verseifung des Acetylrestes herzustellen. Analog wie bei *Digoxin* sind bei der Gewinnung von *Gitoxin* aus *Dig. lanata* dem ursprünglichen Glycosid (*Digilanid B*) der Glycoserest und die Acetylgruppe verloren gegangen. *Gitoxin* und *Digoxin* als solche dürften in den frischen *Dig. lanata*-Blättern nicht in erheblichen Mengen vorkommen.

Die Wirkung der Digilanide auf das Herz.

Es wird auch den Chemiker die Antwort auf die Frage interessieren, ob denn mit der Isolierung der genuinen Glycoside aus *Dig. lanata* ein therapeutischer Fortschritt verbunden sei, dies um so mehr, als ja dem Arzt seit langem gut wirksame und ballastfreie, ja sogar krystallisierte *Digitalispräparate* zur Verfügung standen. *Digilanid* weist indessen, zunächst rein chemisch betrachtet, gegenüber den bestehenden Präparaten wesentliche Unterschiede auf. Durch die

gewiesen. Auch die aus dem Glycosid isolierte Biose stimmt mit *Digilanidobiose* überein und zeigt in Übereinstimmung mit unseren Angaben jetzt Reduktion der *Fehling'schen* Lösung. Die Toxizitätsbestimmung am Frosch ergab mit dem neuen Präparat von *P. Mohs* etwa den doppelten Wert, wie von *Mannich* für das frühere *Lanadigin* angegeben wurde und stimmt jetzt mit der Toxizität von *Digilanid C* (*E. Rothlin*, Münch. Med. Wochschr. 1933, 726) überein.

¹⁾ Bull. Sci. pharmacol. 38, 7 (1931).

²⁾ Soc. 1931, 23.

³⁾ B. 58, 1515 (1925).

⁴⁾ Arch. exp. Path. Pharmacol. 112, 261 (1926).

genuine Form der Glycoside kommt es der von vielen Ärzten noch bevorzugten natürlichen Droge am nächsten, gegenüber der es den Vorteil besitzt, in der Zusammensetzung konstant, genau dosierbar, gut verträglich und injizierbar zu sein. Die älteren galenischen Präparate enthalten die Glycoside grösstenteils nicht mehr in ursprünglicher Form, sondern, wie wir gezeigt haben, auf Grund ihrer Herstellung teilweise abgebaut. Sie müssen sich daher in ihrer Wirkung von der natürlichen Droge entfernen. Neuere Bestrebungen der Pharmazie tragen diesem Umstand dadurch Rechnung, dass sie eine Stabilisierung der Digitalisblätter, also eine Abtötung der Enzyme empfehlen. Wegen der komplizierten, meist unbekannten und schwankenden Zusammensetzung galenischer Präparate sind diese nur approximativ, mit der Toxizitätsbestimmung am Tier, zu kontrollieren.

Das besonders in Frankreich viel verwendete reine Digitoxin, das Digitaline cristallisée, ist sehr wirksam, aber, wie gezeigt wurde, nicht genuin und kann als einheitlicher Körper nicht die Vollwirkung der Digitalisdroge entfalten, die von Digilanid, das aus drei Haupttypen genuiner Glycoside besteht, viel eher erwartet werden kann. Das Digilanid wurde denn auch nicht in Form einzelner Glycoside A, B oder C, sondern als Gesamtpräparat in die Therapie eingeführt, wozu andererseits die Möglichkeit einer genauen analytischen Kontrolle und Konstanthaltung des Komponentenverhältnisses Voraussetzung war.

Die pharmakologischen Eigenschaften des Digilanid und seiner Komponenten A, B und C hat *E. Rothlin*¹⁾ eingehend studiert. Die Toxizität des Digilanids liegt in der Grössenordnung des bisher wirksamsten Digitalisglycosids, des Digitoxins, und beträgt 0,34 mg/kg bei der Katze und 400 F.D. per 1 mg beim Frosch. Zusammenfassend berichtet *E. Rothlin* in seiner vorläufigen Mitteilung²⁾:

„Pharmakologisch besitzt dieser neuartige Vertreter die kardinalen Eigenschaften der herzwirksamen Glycoside. Die 3 Komponenten A, B und C des Digilanid sind alle gut wirksam, A und B erweisen sich am Warmblüter schwächer wirksam als C. Damit in Übereinstimmung steht eine ausgesprochene Haftung und stärkere Kumulation des C gegenüber A und B.

Die Resorptionsverhältnisse sind auch bei oraler Applikation sehr günstig. Die Untersuchung über die Verteilung im Organismus beweist die ausgesprochene Spezifität, welche das Präparat zum Herzen hat, denn dieses verbraucht für den Stillstand rund 11,3 Proz. der Aufbrauchdosis des Gesamttieres, während das Herz nur ca. 0,45 Proz. vom Gesamtgewicht des Organismus beträgt.

Als Gesamtpräparat kann das Digilanid sowohl vom chemisch-pharmazeutischen als auch vom pharmakologischen Standpunkt aus gewissermassen als „krystallisiertes Infus“ mit den Vorzügen der Reinheit, Konstanz und Haltbarkeit betrachtet werden. Denn es besteht aus reinen, genuinen Glycosiden der Droge, welche durch verschiedene

¹⁾ Münch. Med. Wochschr. 1933, 726.

²⁾ loc. cit.

Wirksamkeit und verschiedene Haftung am Herzmuskel bzw. Kumulation charakterisiert sind. Das Digilanid hat sich ferner in mehrfacher Prüfung als konstant und haltbar erwiesen. Der Gesamtwirkung entsprechend gehört das Digilanid zur Gruppe der eigentlichen Digitaliskörper.“

Das Digilanid ist vor seiner Einführung in die Therapie an zahlreichen Kliniken des In- und Auslandes geprüft worden. Bisher haben *M. Hochrein* und *H. Lechleitner* aus der Leipziger Med. Universitätsklinik über ihre Erfahrungen bei der Behandlung von 60 Kreislaufkranken mit Digilanid eingehend berichtet¹⁾. Die Autoren schliessen die Zusammenfassung ihrer Ergebnisse wie folgt:

„Wenn wir heute bei aller Kritik, die sowohl die Art der klinischen Behandlung als auch einige Versager berücksichtigt, Digilanid für die Praxis empfehlen, so sehen wir in erster Linie die Erfolge bei schwer dekompensierten Herzerkrankungen, die früher nur bei kombinierter Behandlung mit Strophanthin und Salyrgein in gleicher Weise beobachtet werden konnten. Die zuverlässige und rasche Wirksamkeit des Digilanids gestattete uns in vielen Fällen, bei denen wir früher zu einer intravenösen Strophanthinkur hatten greifen müssen, mit peroraler Therapie auszukommen. Darin liegt ein wesentlicher Vorzug dieses Mittels für die Allgemeinpraxis, da die kompliziertere Form der Darreichung und die Abneigung der Kranken gegen intravenöse Therapie dort schwerer ins Gewicht fällt als im Krankenhaus.“

Zusammenfassung. — Das wissenschaftlich-chemische Ergebnis unserer Untersuchungen über die Digitalisglycoside ist kurz folgendes: Es gelang uns unter Anwendung schonender Arbeitsmethoden die Isolierung einer neuen Klasse von Glycosiden, die bei der *Dig. lanata* eine Acetylgruppe enthalten und die zuckerreicher sind als die bisher bekannten Digitalisglycoside. Es konnte gezeigt werden, wie sich diese von jenen ableiten. Besonders berechnete und ausgearbeitete Trennungsv erfahren ermöglichten die Auflösung der isomorphen Krystallisation, wie sie im Digilanidgesamtpräparat vorliegt, in die Digilanide A, B und C. Diese selbst und ihre Spaltprodukte, auch das neue Disaccharid, die Digilanidobiose wurden beschrieben und analysiert. Die an den einheitlichen Digilaniden ermittelten Verteilungsverhältnisse zwischen nicht mischbaren Lösungsmitteln ermöglichten die quantitative Bestimmung des Komponentenverhältnisses im Digilanid-Gesamtpräparat.

Das praktisch-therapeutische Ergebnis unserer Arbeit ist die technische Herstellung des Gesamtdigilanid-Präparates und seine Einführung in die Therapie. In ihm sind drei voneinander verschiedene Haupttypen von genuinen, hochaktiven Digitalisglycosiden in isomorpher Krystallisation vereinigt und verbürgen so eine Digitalis-Vollwirkung, wie sie sonst nur mit natürlicher Droge, die aber gegenüber einem Reinpräparat manche Nachteile hat, erreicht werden kann. Die genaue chemische Kenntnis der einzelnen Digilanide ermöglicht die Bestimmung und Konstanthaltung des Kom-

¹⁾ Münchn. Med. Wochschr. 1933, 727.

ponentenverhältnisses der technisch hergestellten Präparate und damit, unabhängig vom Tierversuch, auch der therapeutischen Wirkung. Möglichst volle und konstante, d. h. zuverlässige Digitaliswirkung ist bei der ohnehin grossen Mannigfaltigkeit der Herzstörungen und der stark schwankenden individuellen Empfindlichkeit der Herzkranken eine wichtige Forderung, der das Digilanid-Gesamtpräparat, wie die klinischen Erfahrungen bestätigen, gerecht zu werden scheint.

2. Das Digilanid-Gesamtpräparat.

a) Darstellung.

Bei der Meerzwiebel hatte sich zur Gewinnung der genuinen Glycoside am besten ein Verfahren bewährt, das von frischen unzertheilten Meerzwiebeln ausging, die man in grobe Stücke zerschnitt und dann sofort bei tiefer Temperatur mit neutralen Salzen zerstampfte, wobei durch die Salzwirkung sowohl die Glycoside als auch die Enzyme ausgesalzen wurden und so eine Einwirkung der Enzyme verhindert werden konnte. Bei der Anwendung dieses Prinzips auf die *Dig. lanata* gingen wir von frischen Blättern aus, die bei den Laboratoriumsversuchen in kleinen Portionen unter Kühlung gemeinsam mit neutralen Salzen zerkleinert und innig vermischt wurden. Der erhaltene Brei konnte ohne weitere Schwierigkeiten abgepresst werden, worauf der feste Rückstand der Blattsubstanz einer Extraktion mit organischen Lösungsmitteln, die mit Wasser nicht mischbar sind, wie Chloroform oder Essigester, unterworfen wurde. Von verschiedenen ausgearbeiteten Verfahren¹⁾ geben wir im folgenden dasjenige wieder, das alle schädigenden Einflüsse gegenüber Glycosiden am wirksamsten ausschliesst und daher für die wissenschaftliche Bearbeitung der Digitalisglycoside am geeignetsten erscheint.

5 kg frische Lanatablätter werden, zweckmässig im Kühlraum, gemeinsam mit 4 kg fein gemahlenem Ammoniumsulfat zu einem Brei zerstampft und dieser zur Erreichung einer innigen Mischung, bei der alle Zellen vom Salz durchdrungen werden, durch eine Walzenmühle getrieben. Der homogene Brei wird in Tücher verpackt und hydraulisch abgepresst. Wie bei der Meerzwiebel enthält der Presssaft nur geringe Mengen an Glycosiden, die durch Extraktion mit Essigester gewonnen werden könnten, jedoch zweckmässig vernachlässigt werden. Der feste Presskuchen muss zunächst zerteilt werden und wird dann in 15 Liter Essigester mehrere Stunden lang gerührt. Auf grossen Nutschen wird der Essigester-Extrakt vom Blattmehl abgesaugt und nötigenfalls durch Filtrieren geklärt. Das Digilanid ist nach einmaliger Extraktion praktisch vollständig in Lösung gegangen, doch wird zum Nachwaschen das Blattmehl nochmals mit 5 Liter Essigester gerührt, wieder abgesaugt und das Filtrat mit dem ersten Essigesterauszug vereinigt.

Die klare Essigesterlösung wird nun im Vakuum bei tiefer Temperatur, die im Wasserbad nicht über 35° steigen soll, eingedampft, bis kein Essigester mehr überdestilliert. Der Rückstand stellt eine durch Chlorophyll dunkelgrün gefärbte, zähflüssige

¹⁾ Schweiz. Pat. Nr. 154657, D.R.P. u. a. angemeldet.

Masse dar, die zur ersten Reinigung mit 500 cm³ Äther solange verrieben wird, bis sie zum grössten Teil fest geworden ist, so dass der überstehende Äther, der das Chlorophyll und andere Begleitstoffe gelöst hat, abgegossen werden kann. Der Rückstand wird dann mit 200 cm³ frischem, trockenem Äther 2 Stunden lang durch Kochen am Rückflusskühler digeriert. Nach Abfiltrieren des Äthers trocknet man den Rückstand scharf im Vakuum bei niedriger Temperatur bis er pulverisierbar wird. Die Behandlung mit Äther wird vorteilhaft mit dem pulverisierten Material wiederholt, bis der Äther keine wesentlichen Mengen an Begleitstoffen mehr aufnimmt; er lässt die Glycoside bei der ganzen Behandlung bis auf Spuren ungelöst.

Das so erhaltene gelb-grüne Pulver ist, wie das entsprechende Produkt bei der Darstellung des Scillarens, eine von unwirksamen Bestandteilen weitgehend befreite Verbindung der aktiven Glycoside mit gerbstoffartigen Substanzen und soll in Analogie zu der bei der Meerzwiebel gewählten Bezeichnung als „Lanata-reintannoid“ bezeichnet werden.

Zur Entfernung der Gerbstoffe wird das Pulver in 500 cm³ Methylalkohol gelöst und diese Lösung mit einer fein verteilten Suspension von 15 g frisch dargestelltem, alkalifreiem Bleihydroxyd in 500 cm³ Wasser versetzt. Man stellt nun fest, ob die Reaktion der Lösung gegen Lackmus neutral ist, was bei sorgfältiger Reinigung des „Lanata-reintannoids“ mit Äther meist der Fall sein wird, neutralisiert indessen bei saurer Reaktion mit verdünnter Bicarbonatlösung. Die Suspension wird nun 2 Stunden lang kräftig gerührt, hierauf filtriert und das hellgelbe Filtrat vorteilhaft mit wenig Gerbstofffällungsmittel nachbehandelt. Das klare Filtrat wird im Vakuum bei tiefer Temperatur auf ein kleines Volumen, etwa 100 cm³, eingengt, wobei sich der in Wasser schwer lösliche Anteil des Glycosidgemisches ausscheidet. Nach der Filtration löst man den Rückstand in wenig Methylalkohol auf und gibt etwas Wasser zu, worauf sich das Produkt krystallinisch abzuscheiden beginnt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methylalkohol ohne Wasserzusatz bis zur Konstanz der Eigenschaften wird das Digilanid vollständig rein erhalten. Die Reinigung durch häufiges Umkrystallisieren aus Methanol kann abgekürzt werden durch eine Zwischenbehandlung mit Chloroform.

Der erwähnte in Wasser schwer lösliche Anteil, die „Hauptfraktion“ des Rohdigilanids macht ungefähr $\frac{2}{3}$ der Gesamtmenge des Digilanids aus. Der in der wässrigen Lösung verbleibende Drittel, die „Nebenfraktion“ des Rohdigilanids wird durch Ausschütteln in Essigester übergeführt, wobei durch Zusatz von Kochsalz oder Ammoniumsulfat bis zur Sättigung der Übergang der Glycoside in den Essigester beschleunigt wird. Eine beim Ausschütteln auftretende unlösliche Zwischenschicht enthält ein amorphes Glycosid aus der Gitalinreihe, das keine Digitoxosereaktion gibt und bei der Darstellung des Digilanids vernachlässigt werden kann. Die durch Filtration über Talk geklärte Essigesterlösung wird sorgfältig im Vakuum und bei niedriger Temperatur zur Trockne eingedampft und der Rückstand in wenig Methylalkohol unter Wasserzusatz zur Krystallisation gebracht. Die abgetrennte Krystallfraktion, ebenfalls Digilanid, kann nun gemeinsam mit der Hauptmenge aus Methylalkohol umkrystallisiert werden.

b) Eigenschaften.

Das Digilanid wird aus Methylalkohol in sehr schönen, dünnen, flachen bis zentimeterlangen Prismen erhalten, die in Fig. 1 (auf der Tafel) wiedergegeben sind. Es schmilzt im Kapillarrohr bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei 245—248°. 1 g der Substanz löst sich bei Zimmertemperatur in 15—20 g Methylalkohol oder etwa 10 l Wasser. In Äther ist das Digilanid praktisch unlöslich. Das spezifische optische Drehungsvermögen des Digilanid-

gesamtpräparates, wie es nach der gegebenen Vorschrift erhalten wird, beträgt bei der Konzentration $c = 1,8$

in 95-proz. Alkohol im Mittel $[\alpha]_D^{20} = 33,3^\circ$, in 4-proz. Dioxanlösung $[\alpha]_D^{20} = + 24,4^\circ$.

Eine ausführlichere Beschreibung wird später von den einheitlichen Glycosiden gegeben.

c) Die isomorphe Krystallisation der Digilanide.

Wie schon in der Einleitung ausgeführt, liegen die drei Digilanide A, B und C im Gesamtpräparat als isomorphe Krystallisation vor. Diese ist ermöglicht durch nur geringe konstitutionelle Unterschiede der drei den Glycosiden zugrunde liegenden Aglycone und durch die vollständige Identität der Zuckerkomponenten (3 Digitoxose + 1 Glycose) und des Acetyls.

Die Isomorphie wird am schönsten durch folgende Krystallisationsversuche gezeigt. Es gelang nämlich auf keine Weise durch Krystallisation trotz Anwendung verschiedener Lösungsmittel eine wesentliche Änderung im Komponentenverhältnis der Digilanide A, B und C herbeizuführen, ob wir beispielsweise von Rohprodukten oder von vielfach umkrystallisierten „Spitzenfraktionen“ oder andererseits gar von Mutterlaugen von Rohprodukten ausgingen und daraus den gelösten Glycosidanteil wieder zur Krystallisation brachten. Die nach den folgenden Angaben verschieden gewonnenen Krystallfraktionen, die wir fortlaufend numerierten, wurden in ihrer optischen Drehung, in ihrem Schmelzpunkt bzw. Zersetzungspunkt und der Farbreaktion miteinander verglichen.

Bei den Fraktionierungsversuchen durch Krystallisation gingen wir von den beiden getrennten Anteilen, der „Haupt- und der Nebenfraktion“ des Rohdigilanids aus, wie diese nach der oben gegebenen Vorschrift zur Darstellung des Digilanid-Gesamtpräparates erhalten werden (S. 1062). Aus der Hauptfraktion des Rohdigilanides gewannen wir durch einmaliges Umkrystallisieren aus Methanol die Digilanidfraktion I. Die Mutterlauge dieser Krystallisation wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Methanol umkrystallisiert (II). Die Digilanidfraktion I wurde nochmals aus Methanol umkrystallisiert (III). II wurde noch 4mal aus Methanol umkrystallisiert, wobei immer nur der zuerst auskrystallisierte Anteil weiter umkrystallisiert wurde. Wir gelangten so zur „Spitzenfraktion“ IV.

Die „Nebenfraktion“ des Rohdigilanids wurde aus Methanol umkrystallisiert (V), die im Vakuum eingedampfte Mutterlauge wurde mit dem Mutterlaugenrückstand aus der Fraktion II vereinigt und aus Methanol umkrystallisiert (VI). Aus Alkohol krystallisiert Digilanid weniger leicht als aus Methanol, wir haben aber auch jenes Lösungsmittel angewandt und III aus 95-proz. Alkohol umkrystallisiert (VII), aus der Mutterlauge isolierten wir nach 2 Tagen eine weitere Krystallfraktion (VIII). Von VIII wurde ein Teil aus Essigester umkrystallisiert (IX).

Zur Polarisation diente als Lösungsmittel in allen Fällen Dioxan, mit dem sich mit Leichtigkeit 4-proz. Lösungen herstellen lassen. Bei dieser Konzentration durften wir mit einem Maximalfehler von $\pm 0,5^\circ$ der spezifischen Drehung rechnen. Die Schwankungen der im folgenden gegebenen Werte $[\alpha]_D^{20}$ für die verschiedenen Fraktionen liegen innerhalb der Fehlergrenze. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte bei langsamem und

raschem Erhitzen bilden natürlich ein viel weniger genaues Kriterium, weil die Substanzen eben nur unter Zersetzung schmelzen.

Digilanidfraktion	$[\alpha]_D^{20}$	Schmelzpunkt resp. Zersetz.punkt bei raschem Erhitzen
I	+ 24,3°	245–252°
II	+ 24,3°	246–254°
III	+ 25,1°	243–248°
IV (Spitzenfrak.)	+ 24,0°	240–245°
V	+ 24,5°	244–248°
VI	+ 24,5°	248–252°
VII	+ 24,4°	245–248°
VIII	+ 24,3°	245–247°
IX	+ 24,4°	235–240°
Mittelwert . . .	+ 24,4°	

Auch mit der *Keller-Kiliani'schen* Farbreaktion liessen sich beim Vergleich der verschiedenen Fraktionen keine Unterschiede erkennen. Die stets auftretende rotbraune Zone in der Schwefelsäure konnte nicht die Folge einer Verunreinigung sein. Unsere Vermutung, dass ein isomorph krystallisiertes Gemisch von Glycosiden mit verschiedenen Aglyconen vorliege, bestätigte sich später, als es gelang, drei wohldefinierte und bereits bekannte Aglycone aus dem Digilanidgesamtpräparat zu isolieren (s. Kapitel 3b).

Auch durch fraktioniertes Ausfällen oder Auflösen von Digilanidpräparaten gelang es nicht, eine deutliche Verschiebung im Komponentenverhältnis zu bewirken. Die für die Polarisation benützten Lösungen von Digilanid in Dioxan wurden mit etwa dem doppelten Volumen Äther vermischt, das hierbei ausgefällte Digilanid abfiltriert und gründlich mit Äther nachgewaschen. Der Rückstand (X) zeigte in 4-proz. Dioxanlösung für $[\alpha]_D^{20} = + 24,3^\circ$ bei einem allerdings auf ca. 210° , also um etwa 40° herabgesetzten Zersetzungspunkt. Ein einmaliges Umkrystallisieren aus Methanol liess hingegen den Zersetzungspunkt wieder auf die normale Höhe steigen.

5,7 g eines 2mal aus Methylalkohol krystallisierten Digilanidpräparates wurden mit 300 cm³ Chloroform unter leichtem Erwärmen längere Zeit geschüttelt; 1,1 g gingen dabei in Lösung. Der ungelöste Anteil wurde ein zweites Mal in gleicher Weise mit Chloroform behandelt, wobei weitere 0,9 g in Lösung gingen. Die vereinigten Chloroformauszüge wurden im Vakuum bei niedriger Temperatur zur Trockne verdampft und ein Produkt (XI) erhalten, das in 4-proz. Dioxanlösung für $[\alpha]_D^{20} = + 23,2^\circ$ zeigte. Der von Chloroform ungelöste Rückstand (XII) zeigte den nämlichen Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = + 23,8^\circ$. X, XI und XII zeigten bei der *Keller-Kiliani'schen* Farbreaktion keine Unterschiede. Die kleine Depression der optischen Drehung von ca. 1° ist wohl anhaftendem Chloroform zuzuschreiben, denn durch Umkrystallisieren der Präparate konnte der normale Drehwert von $24,4^\circ$ erhalten werden.

Im übernächsten Kapitel wird gezeigt, wie es trotz der Gleichartigkeit der drei Digilanide gelang, aus dem isomorphen Digilanidgemisch die drei Komponenten systematisch voneinander zu trennen.

3. Die Hydrolyse des Digilanids mit Säuren.

Die Bedingungen für die Hydrolyse von Digitalisglycosiden werden besonders durch zwei Schwierigkeiten eingeschränkt, nämlich durch die Säureempfindlichkeit der Digitoxose in der Wärme, bei der die Verseifung von schwer spaltbaren Glycosiden in verhältnismässig starker Säure oder während langer Zeit erfolgen muss und durch die geringe Löslichkeit der Glycoside, besonders des Digilanids, in wässrigen Flüssigkeiten, die einen beträchtlichen Zusatz von Alkohol notwendig macht, der in höherer Konzentration eine vollständige Spaltung verhindert. Um den Einfluss dieser Faktoren festzustellen, waren Vorversuche notwendig.

Reine Digitoxose, 0,0305 g in 20 cm³ 2½-proz. wässriger Schwefelsäure zeigt beim Erwärmen auf dem Dampfbade schon nach 15–20 Minuten eine Verfärbung und Trübung der Lösung; nach 3stündigem Erwärmen wurde durch Titration die Zerstörung von 83% der angewandten Digitoxose festgestellt. Da Verfärbungen auch schon beim Erwärmen auf 60° eintraten, so wurden in der Folge bei allen quantitativen Hydrolyseversuchen Temperaturen über 40° vermieden.

Bei der Untersuchung des Spaltungsgrades in Alkohol von verschiedenem Wassergehalt wurde gefunden, dass Digilanid, 0,63 g in 20 cm³ 80-proz. Alkohol, bei einer Konzentration von 4,4% Salzsäure nach 3 Stunden bei Zimmertemperatur nur 3,9% freien Zucker (berechnet als Glycose nach dem Reduktionsverfahren von *Fehling-Lehmann-Schoorl*) liefert und dass nach 20stündigem Stehen der Zuckerwert nicht zugenommen hat. In 65-proz. Alkohol wird nach 5 und ebenso nach 20 Stunden ein Zuckergehalt von 8,8% nachgewiesen. Bei weiterem Verdünnen bis zu einer Alkoholkonzentration von 11% wurde die maximale Abspaltung des Zuckers bei 48stündigem Stehen erreicht und zwar 39–40% vom Glycosidgewicht (immer als Glycosereduktionswert berechnet); in 5-proz. Alkohol wurde derselbe Wert gefunden.

Auf Grund dieser Vorversuche wurde die Hydrolyse des Digilanids in etwa 50-proz. Alkohol, in dem das Glycosid gelöst wurde, bei 40° eingeleitet und noch 6 Stunden durch einen Zusatz von Wasser und weiteres Erwärmen auf 40° die Abspaltung der Aglycone vervollständigt. Nach Abtrennung der Aglycone und Entfernen des Alkohols führte man die Hydrolyse der Zucker durch monatelanges Stehen bei Zimmertemperatur in rein wässrigem Medium zu Ende. Der maximale Reduktionswert wird dabei schon viel rascher erreicht, doch zeigte sich, dass erst nach einer mehrere Monate dauernden Hydrolyse die Zucker glatt in krystalliner Form isoliert werden können. Dies ist wohl darin begründet, dass die Acetylgruppe, die an einem Zuckerrest sitzen muss, bei saurer Hydrolyse sehr schwer abgespalten wird. Da sie bei enzymatischer Abspaltung der Glycose, wie wir später zeigen werden, dem Glycosid erhalten bleibt, so muss sie an einem Digitoxoserest sitzen und zwar wahrscheinlich an der Digitoxose, die im ursprünglichen Glycosid mit der Glycose verbunden ist und bei der sauren Hydrolyse als Bestandteil der Digilanidobiose in Erscheinung tritt. Aus Desacetyl-Digilaniden kann die Digilanidobiose nach viel kürzer dauernder Hydrolyse schon in guter Ausbeute isoliert werden.

a) Abspaltung der Aglycone.

5,0062 g eines lufttrockenen Digilanidpräparates, dessen Gewichtsabnahme beim Trocknen im Hochvakuum in einer gesonderten Probe zu 7,65% bestimmt wurde, woraus sich ein Trockengewicht von 4,623 g berechnet, lösten wir in 137 cm³ 95-proz. Alkohol und gaben zu dieser Lösung 125 cm³ einer wässrigen 2-n. Schwefelsäure. Der Ansatz wurde in einem Wasserbad während 6 Stunden bei einer konstanten Temperatur von 40° gehalten. Die am Anfang bei der Zugabe der Schwefelsäure auftretende Trübung, die wahrscheinlich von schwer löslichem Glycosid herrührt, war schon nach der ersten halben Stunde wieder aufgehellt. Nach dem Stehenlassen über Nacht bei Zimmertemperatur wurden 262 cm³ Wasser hinzugefügt und nochmals 6—7 Stunden auf 40° gehalten. Es hatte sich eine kleine Menge von krystallinen Aglyconen ausgeschieden, die sich beim Stehenlassen über Nacht bei Zimmertemperatur kaum vermehrte. Bei Zugabe von 524 cm³ Wasser trat milchige Trübung ein, die sich im Lauf von 3 Tagen als fester Niederschlag absetzte, filtrierbar wurde und die Aglyconfraktion I im Gewicht von 0,45 g ergab. Das Filtrat wurde im Vakuum bei niedriger Temperatur auf etwa das halbe Volumen eingeeengt und über Nacht stehen gelassen; durch Filtration erhielt man eine 0,43 g wiegende Aglyconfraktion II. Jetzt wurde das Filtrat 5mal mit je 50 cm³ Chloroform ausgeschüttelt und die vereinigten Chloroformauszüge 3mal mit je 20 cm³ Wasser gewaschen, um event. in das Chloroform übergegangene Digitoxose aufzunehmen. Das Waschwasser wurde mit der ursprünglichen wässrigen Lösung vereinigt. Die im Vakuum eingedampften Chloroformlösungen hinterliessen als Rückstand die Aglyconfraktion III, die 0,33 g wog.

Die nach Entfernen dieser Fraktion an der Kolbenwand noch anhaftende Substanz wurde mit Methylalkohol in ein kleines gewogenes Kölbchen gespült; ebenso wurden die Filter der Fraktionen I und II mit Methanol in dieses Kölbchen hineingewaschen. Der Rückstand im Kölbchen betrug nach dem Eindampfen im Vakuum noch 0,21 g (Aglyconfraktion IV).

In der wässrigen, mit Chloroform ausgeschüttelten Lösung hatte sich eine geringe Ausscheidung gebildet, die sich beim Einengen im Vakuum noch vermehrte. Die auf ca. 300 cm³ eingedampfte Lösung wurde filtriert und als Rückstand eine in Chloroform sehr schwer lösliche Aglyconfraktion V (0,25 g) erhalten. Aus dem Filtrat konnte nach 7stündigem Erwärmen auf 40°, wobei sich eine schwach gelbliche Färbung bemerkbar machte, durch Ausschütteln der filtrierten Lösung mit Chloroform und Waschen derselben mit Wasser bis zur neutralen Reaktion eine letzte Aglyconfraktion VI von 0,05 g gewonnen werden.

Die Summe der getrockneten Fraktionen I bis VI = 1,72 g, oder 37,2% der angewandten Glycosidmenge ist der quantitativ ermittelte Aglycongehalt des Digilanid-Gesamtpreparates.

b) Gewinnung dreier verschiedener krystallisierter Aglycone.

Die einzelnen Aglyconfraktionen wurden mittels der *Keller-Kilian*i'schen Farbreaktion miteinander verglichen. Die Blaufärbung in der Eisessigschicht fehlte durchwegs, wodurch die vollständige Abspaltung der Digitoxose bewiesen war. Auffällig war die intensiv rote Zone bei den Fraktionen III und IV, während I und II eine relativ geringe und Fraktion V fast gar keine Rötung zeigte.

Es hatte also bei der Abscheidung der Fraktion I bis VI bereits eine teilweise Entmischung der Aglycone stattgefunden. Die vier Zuckermolekeln und die Acetylgruppe, welche die Glycoside gleich-

artig machten und isomorph krystallisieren liessen, waren abgespalten und die Verschiedenartigkeit der drei Aglycone kam zum Vorschein.

Die vereinigten Fraktionen III und IV (0,54 g) lösten wir in 3 cm³ eines Gemisches gleicher Volumteile Methanol und Chloroform und versetzten die Lösung mit 4 cm³ Äther. Bald begann eine Krystallisation, die durch weiteren Zusatz von 1 cm³ Äther und Stehenlassen über Nacht vermehrt wurde. Die abfiltrierten Krystalle (0,12 g) verhielten sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren in ihrer Löslichkeit, ihrem Schmelzpunkt von 232° (korr.) und ihrer roten Farbreaktion wie Gitoxigenin. Das Filtrat dampften wir im Vakuum ein und vereinigten den Rückstand, der bei der Farbreaktion keine so intensive Rotfärbung mehr gab, mit den vereinigten Fraktionen I, II und VI. Dieses Sammelpräparat (1,26 g) wurde aus verdünntem Alkohol umgelöst, wobei zunächst keine einheitliche Krystallisation erhalten wurde. Der ausgeschiedene Anteil musste noch wiederholt aus Alkohol-Wasser- und Methanol-Wasser-Gemischen umkrystallisiert werden, wobei die Rotfärbung bei der Farbreaktion immer mehr zurücktrat, während die Krystalle ein einheitlicheres Aussehen annahmen. So gelangten wir schliesslich zu einem homogen krystallisierten Aglycon mit den Eigenschaften des Digitoxigenins, mit dem es auch in der grasgrünen Färbung beim Durchschütteln der Eisessig-Schwefelsäureschichten der *Keller-Kiliani*-Reaktion übereinstimmte. Aus dem Rückstand, der durch Eindampfen der Mutterlauge nach der ersten Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhalten worden war, konnten wir durch Lösen in Chloroform-Methanol im Verhältnis 1:1 und Verdünnen dieser Lösung mit Äther in der oben beschriebenen Weise noch 0,08 g Gitoxigenin in krystallisierter Form isolieren.

Die Aglyconfraktion V (0,25 g) wurde in 2,5 cm³ Methylalkohol gelöst und diese Lösung mit 1 cm³ Wasser versetzt. Sofort begann die Krystallisation von einheitlichen langen Prismen, die nach einigen Tagen durch Filtration in einer Ausbeute von 0,15 g gewonnen wurden. Die Substanz unterschied sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol-Wasser und Essigester vom Digitoxigenin scharf durch eine viel geringere Löslichkeit in Chloroform und den bedeutend tieferen Schmelzpunkt von 220° (korr.). Sie ist in ihren Eigenschaften identisch mit dem Digoxigenin von *Smith*¹⁾ und dem Lanadigigenin von *Mannich*²⁾. Unser Aglycon unterschied sich durch die goldgelbe Farbe beim Durchschütteln des Farbreaktionsgemisches von *Keller-Kiliani* scharf von Digitoxigenin und Gitoxigenin (s. Kap. 4a).

1) Soc. 1930, 508.

2) Arch. Pharm. und B. deutsch. Pharm. Ges. 268, 453 (1930).

Über das Mengenverhältnis der drei Aglycone konnte man auf Grund dieser Fraktionierung, bei der ein grosser Teil der Substanz in schwer trennbaren Zwischenfraktionen verblieb, nichts Genaues aussagen. Nur approximativ gewannen wir den Eindruck, dass in dem ursprünglichen Aglycengemisch von Digitoxigenin weit mehr als Gitoxigenin und auch mehr als Digoxigenin vorhanden sei. Die Annahme, dass im Digilanid eine Molekelverbindung verschiedener Glycoside vorliege, wurde durch das Fehlen eines einfach molekularen Verhältnisses bei den isolierten Aglyconen unwahrscheinlich, wogegen die Möglichkeit des Vorliegens einer isomorphen Krystallisation im Digilanid-Gesamtpräparat an Wahrscheinlichkeit gewann und bestätigt wurde. (Vgl. Kap. 2c und die Beschreibungen der reinen Digilanide, Kap. 5.)

Die Darstellung der drei reinen Aglycone gelingt natürlich glatt aus den reinen Digilanidkomponenten. Wir werden die genaue Beschreibung und die ausgeführten Analysen der Aglycone im Anschluss an ihre Gewinnung aus den einzelnen Digilaniden anführen.

c) Die Zucker des Digilanids.

Das Digilanid-Gesamtpräparat liefert bei vollständiger Hydrolyse, wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, die Aglycone Digitoxigenin, Gitoxigenin und Digoxigenin in einer komplizierten Proportion. Viel einfacher ist das Verhältnis bei dem Zuckeranteil; er besteht aus 2 Mol. Digitoxose und 1 Mol. einer neuen Biose, der aus Digitoxose und Glycose zusammengesetzten Digilanidobiose. Digitoxose und Digilanidobiose lassen sich auf Grund der Schwerlöslichkeit der letzteren in Alkohol, in dem jene löslich ist, trennen. Im nachstehenden Verfahren ist die Hydrolyse des Digilanids, die zur Abspaltung der Aglycone in alkoholischer Lösung bei 40° begonnen worden war, durch 4-monatiges Stehenlassen der von Alkohol befreiten, wässrigen verdünnten Schwefelsäurelösung zu Ende geführt worden. Man erhält so in guter Ausbeute die krystallisierten Zucker in molekularem Verhältnis Digitoxose : Digilanidobiose = 2:1, während bei den älteren Verfahren, welche die Hydrolyse durch Erhitzen zu Ende führen, nur die Gewinnung eines kleinen Teils der Zucker in krystallisiertem Zustand möglich ist.

Der Beweis des Vorliegens von Digitoxose wurde durch die Analyse und den eingehenden Vergleich der Eigenschaften mit Digitoxose anderer Herkunft durchgeführt. Die Zusammensetzung der bisher unbekannten Digilanidobiose aus Digitoxose und Glycose wurde aus der Kohlenwasserstoff-Analyse, dem Reduktionswert nach *Fehling-Lehmann-Schoorl* und der Titration nach *Willstätter* und *Schudel* abgeleitet und durch eine energische Hydrolyse, bei der Glycose isoliert werden konnte, bestätigt. Die Digitoxose konnte

aus Digilanidobiose nicht in Substanz dargestellt werden, da sie bei der Hydrolyse, die sehr energische Bedingungen erfordert, zerstört wird, doch konnte der Zucker als Bestandteil von Digilanidobiose durch eine neue, vergleichende spektroskopische Prüfung qualitativ nachgewiesen werden. Der quantitative Beweis wurde auf dem Umwege über die enzymatische Spaltung der Digilanide, über die wir in einer späteren Arbeit berichten werden, erbracht. Nach enzymatischer Abspaltung von 1 Mol. Glycose erhält man Glycoside, die bei der Spaltung drei Digitoxosemolekeln ergeben.

Die von den Aglyconen befreite, saure wässrige Lösung aus dem im vorstehenden Abschnitt (b) beschriebenen Spaltungsversuche wurde durch Zusatz von Wasser auf ein Volumen von 2500 cm³ gebracht, so dass die Schwefelsäurekonzentration etwa 1% betrug, dann mit etwas Toluol zur Verhinderung des Wachstums von Pilzen überdeckt und verschlossen während 4 Monaten bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wurde die Toluolschicht abgetrennt und die saure wässrige Zuckerlösung mit 33 g fein pulverisiertem Bariumcarbonat bis auf ein kleines Volumen im Vakuum eingedampft. Durch Filtration, erschöpfendes Auswaschen des Bariumniederschlages mit Wasser und Eindampfen des neutralen Filtrates im Vakuum erhielten wir einen sirupösen Rückstand, der sich beim Zusatz von 20 cm³ 95-proz. Alkohol zum Teil auflöste unter Abscheidung einer krystallinen, in Alkohol unlöslichen Zuckerfraktion. Nach mehrstündigem Stehenlassen filtrierten wir und wuschen mit 20 cm³ Alkohol nach. Der ungelöste Rückstand im Gewicht von 1,73 g wurde in 9 cm³ Wasser aufgelöst, die etwas trübe Lösung durch Filtration geklärt und mit 18 cm³ Alkohol versetzt. Nach Kratzen mit einem Glasstabe setzte Krystallisation ein, die nach zweitägigem Stehen durch Filtration abgetrennt wurde. Zur Aufarbeitung der Mutterlauge dampften wir diese im Vakuum ganz ein und setzten den Rückstand in ähnlicher Weise zur Krystallisation an, jedoch fügten wir diesmal das 4fache Volumen an Alkohol zur wässrigen Lösung, um die Ausbeute zu erhöhen. Im ganzen gewannen wir auf diese Weise 1,4 g eines krystallisierten, in Alkohol fast unlöslichen Zuckers, der im Abschnitt „Digilanidobiose“ eingehend beschrieben wird.

Der in Alkohol leicht lösliche Zuckeranteil, der nach dem Eindampfen 1,6 g wog, wurde mit 300 cm³ Essigester verrieben und über Nacht damit mazeriert, wobei bis auf einen kleinen Rückstand alles in Lösung ging. Die vom ungelösten Anteil (0,2 g) durch Filtration befreite Essigesterlösung ergab beim Eindampfen im Vakuum einen sirupösen Rückstand, der beim Stehen durchkrystallisierte. Die Krystalle wurden noch einige Zeit unter wenig Äther stehen gelassen und dann durch Abnutschen isoliert. So erhielten wir 1,2 g eines Zuckers, welcher bei der Farbreaktion die für Digitoxose charakteristische Blaufärbung in gleicher Intensität wie Digitoxose hervorrief. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigester lag der Schmelzpunkt unseres Zuckers konstant bei 110°, und die Mischung mit Digitoxose, die aus käuflichem Digitoxin dargestellt war, zeigte einen Mischschmelzpunkt von ebenfalls 110°. Die Leichtlöslichkeit in Alkohol und die mässige Löslichkeit in Essigester, sowie die Empfindlichkeit gegen das Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren auf dem Wasserbad stimmten mit den bekannten Eigenschaften von Digitoxose vollkommen überein.

Zur Elementaranalyse wurde die Digitoxose im Hochvakuum bei 25° getrocknet.

3,980 mg Subst. ergaben 7,130 mg CO₂ und 2,890 mg H₂O

C₆H₁₂O₄ Ber. C 48,62 H 7,99%

Gef. „ 48,87 „ 8,13%

Polarisation: 0,576 g Subst. gelöst in 25 cm³ Wasser (c = 2,304) drehten die Ebene des polarisierten Lichtes im 2 dm-Rohr bei 20° um 2,24° nach rechts.

$$[\alpha]_D^{20} = +48,6^\circ (\pm 2^\circ)$$

*Cloetta*¹⁾ fand für Digitoxose in Wasser ($c = 2,324$) die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = +46,38^\circ$.

d) Digilanidobiose.

Der in Alkohol schwer lösliche, krystallisierte Zucker konnte aus wenig Wasser allein oder aus mehr Wasser unter Zugabe von Alkohol umkrystallisiert werden und erschien schon nach einmaligem Umkrystallisieren vollkommen einheitlich. Digilanidobiose krystallisiert in stark lichtbrechenden, prachtvoll glänzenden und zu Büscheln vereinigten, bis 1 cm langen Prismen von polygonalem Querschnitt (Fig. 5 auf der Tafel). Beim Erhitzen im Kapillarrohr sintert die Substanz bei $215\text{--}220^\circ$ (konz.) ganz wenig zusammen und zersetzt sich bei 227° (korr.) rasch unter Gasentwicklung, wobei Schmelzen nicht beobachtet werden kann. Bei der Farbreaktion nach *Keller-Kiliani* gibt die Digilanidobiose keine Färbung, ein Ergebnis, das im Abschnitt „Hydrolyse der Digilanidobiose“ näher besprochen wird.

Bei der Bestimmung des Reduktionswertes nach der Methode von *Fehling-Lehmann-Schoorl* ergaben 0,0421 g Digilanidobiose dasselbe Reduktionsvermögen wie 0,0171 g Glycose oder 0,0204 g Digitoxose, ein Reduktionswert, der das Vorliegen einer Biase anzeigt.

Bei der Titration nach *Willstätter* und *Schudel* verbrauchten 0,0100 g Digilanidobiose $0,650\text{ cm}^3$ 0,1-n. Jodlösung, von der 1 cm^3 0,00905 g Glycose entsprach.

$C_{12}H_{22}O_9$	Ber. für 1 Mol. Glycose	5,82 mg Glycose
	Gef.	5,88 mg „

Elementaranalyse: 3,350; 4,122; 2,905 mg Subst. gaben 5,703; 7,010; 4,945 mg CO_2 und 2,180; 2,675; 1,935 mg H_2O .

$C_{12}H_{22}O_9$	Ber. C 46,45	H 7,15%
	Gef. „ 46,44; 46,40; 46,44	„ 7,28; 7,26; 7,45%.

Polarisation: I. 0,3994 g Subst. gelöst zu 25 cm^3 Wasser ($c = 1,5976$) drehten im 2 dm-Rohr die Ebene des polarisierten Lichtes um $0,95^\circ$ nach rechts. Nach 12-stündigem Stehen wurde der gleiche Drehwinkel abgelesen, woraus folgt, dass die Digilanidobiose keine Mutarotation zeigt. II. Bei einem Präparat getrennter Darstellung drehten 0,1701 g Subst. gelöst in 25 cm^3 Wasser ($c = 0,6804$) die Ebene des polarisierten Lichtes im 2 dm-Rohr um $0,41^\circ$ nach rechts.

$$\text{I. } [\alpha]_D^{20} = +29,8^\circ \quad \text{II. } [\alpha]_D^{20} = +30,1^\circ$$

Hydrolyse der Digilanidobiose. Da wir die Digilanidobiose nach monatelangem Stehen der bei der Verseifung von Digilanid erhaltenen Zuckerlösung mit 1-proz. Schwefelsäure in guter Ausbeute intakt erhalten haben, war vorauszusehen, dass die Spaltung des Disaccharids in die Komponenten energische Verseifungsbedingungen erfordern würde.

0,70 g Digilanidobiose lösten wir in 70 cm^3 einer 5-proz. wässrigen Schwefelsäure und kochten diese Lösung 15 Stunden lang über freier Flamme auf dem Drahtnetz am Rückflusskühler. Verfärbung und Trübung der Lösung zeigten Zersetzung an. Zur Entfernung der Zersetzungsprodukte wurde die Lösung anschliessend mit Tierkohle

¹⁾ Arch. exp. Path. Pharmacol. 112, 276 (1926).

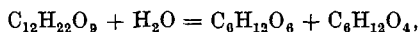
aufgekocht und durch eine dünne Talksicht filtriert. Das Filtrat wurde mit 10,5 g fein gepulvertem Bariumcarbonat im Vakuum zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und mit der Bariumcarbonatsuspension stehen gelassen, bis die von Oxydationsprodukten der Zucker herrührende saure Reaktion neutralisiert war. Dann wurde filtriert, nachgewaschen und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde in 95-proz. Alkohol aufgenommen und die filtrierte Lösung wiederum zu einem Sirup eingedampft, der unter Zusatz von wenig Methanol und Alkohol langsam krystallisierte. Das erhaltene Krystallpulver wog 0,23 g und stimmte in allen Eigenschaften, besonders auch in der vollständigen Vergärbarkeit durch Presshefe und in der spezifischen Drehung nach Ablauf der Mutarotation

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 52,3^{\circ} \quad (c = 0,92 \text{ in Wasser})$$

mit d-Glucose überein.

In der alkoholischen Mutterlauge der Glycosekrystallisation konnte noch eine weitere Menge Glycose durch Titration nach *Fehling-Lehmann-Schoorl* und durch Messung des beim Vergären gebildeten Kohlendioxyds nachgewiesen werden. Insgesamt erhielten wir aus 0,7 g Digilanidobiose eine Ausbeute von 0,355 g Glycose, das sind rund 51%.

Nachweis und Ausbeute der Glycose führen zu der Spaltungsgleichung



wonach ein Zucker von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ für die zweite Hälfte der Digilanidobiose-Molekel übrig bleibt. Die Formel stimmt mit der Zusammensetzung der Digitoxose überein, die unter den energischen Bedingungen der Hydrolyse zerstört worden sein muss. Der Nachweis der Digitoxose geschah qualitativ durch kurzes Erhitzen der Digilanidobiose mit verdünnter Schwefelsäure und Beobachtung einer Blaufärbung bei der *Keller-Kiliani*'schen Farbreaktion, die mit dem durch Neutralisation und Eindampfen der neutralisierten Lösung erhaltenen Rückstand ausgeführt wurde. Ferner gab die Digilanidobiose beim Erhitzen mit Salzsäure unter den nachstehend beschriebenen Bedingungen ein charakteristisches Absorptionsspektrum, das mit dem von reiner Digitoxose unter gleichen Bedingungen gezeigten Spektrum genau übereinstimmte und die typische Absorptionsbande von 465 bis 485 m μ aufwies.

Spektroskopischer Nachweis der Digitoxose. 3 cm³ einer 0,5-promill. wässrigen Digitoxoselösung oder die auf Digitoxose zu prüfende Lösung werden mit 3 cm³ konz. Salzsäure versetzt und ohne Abkühlen 2–3 Minuten stehen gelassen. Erst dann wird die gelbgefärbte Lösung zur Vermeidung des Nachdunkelns abgekühlt und im Spektroskop betrachtet. Man beobachtet beim Vorliegen von Digitoxose eine deutliche Absorptionsbande von 465–485 m μ , wo sie scharf abgegrenzt ist.

Um in der Digilanidobiose die Digitoxose nachzuweisen, werden 3 cm³ einer 1-promill. wässrigen Lösung mit 3 cm³ Salzsäure 1–1½ Minuten auf dem Dampfbade erwärmt, dann noch 2 Minuten stehen gelassen und abgekühlt. Im Spektroskop wird nun die oben beschriebene Absorptionsbande von 465–485 m μ sichtbar. Von den übrigen von uns untersuchten Zuckern: Arabinose, Rhamnose, Glycose, Galactose und Fructose gab nur Fructose beim Erhitzen eine, jedoch viel ausgedehntere und weniger scharf begrenzte Absorption, die bis 560 m μ reicht. Bei gleichzeitigem Vorliegen von Fructose und Digitoxose könnte die Absorption der ersteren die Absorptionsbande der Digitoxose verwischen, doch können die beiden einzeln nicht miteinander verwechselt werden.

Der quantitative, wenn auch indirekte experimentelle Beweis, dass Digilanidobiose 1 Mol. Digitoxose enthalten muss, wurde, wie schon erwähnt, durch partiellen enzymatischen Abbau der Digilanide, der zu Glycosiden mit 3 Mol. Digitoxose führt, geliefert.

4. Die Zerlegung des Digilanids in seine 3 Komponenten, die Digilanide A, B und C.

a) Die Keller-Kiliani'sche Farbreaktion.

Diese für die Untersuchungen der Digitaliskörper von jeher wichtige qualitative Reaktion hat auch bei unseren Untersuchungen beste Dienste geleistet. Wir wollen daher etwas ausführlicher darauf eingehen.

Die *Keller-Kiliani'sche* Farbreaktion wird bekanntlich so ausgeführt, dass man eine eisen(III)chloridhaltige Eisessiglösung eines Glycosidpräparates mit konz. Schwefelsäure im Reagensglas sorgfältig unterschichtet. Digitoxosehaltige Glycoside und der Desoxyzucker, die Digitoxose selbst, ergeben nach und nach im Eisessig eine schöne, kornblumenblaue, ziemlich beständige Färbung. Diese Blaufärbung ist für Digitoxose charakteristisch und sie kann daher beim Vergleich mit einer Testsubstanz, deren Digitoxosegehalt bekannt ist, zu Schätzungen dienen. Die Digitoxose-Farbreaktion im Eisessig tritt in dem Masse ein, wie die Digitoxose aus dem Glycosid abgespalten wird. Wir haben oben gesehen, dass Digitoxose, die noch an einen andern Zucker, z. B. Glucose, fest gebunden ist (Digilanidobiose) die Farbreaktion nicht gibt. Die Schwefelsäure wird von der dunklen Grenzschicht an durch Digitoxose langsam braun gefärbt, wohl infolge Verkohlung des Zuckers.

Der Aglyconanteil der Glycoside vermag nur bei den Glycosiden der Gitalingruppe die Schwefelsäure anzufärben, und zwar dunkelkarminrot. Diese Farbe ist so intensiv, dass sie die Braulfärbung der Digitoxose in der Schwefelsäure überdeckt. Die Genine von Digitoxin und Digoxin färben die Schwefelsäureschicht zunächst nicht an, weshalb diese Glycoside bei der *Keller-Kiliani-Reaktion* eine blaue Eisessigschicht und eine braune Zone der Schwefelsäure aufweisen, so wie reine Digitoxose.

Das Digilanid ergab nun bei Blaufärbung des Eisessigs eine braunrote Zone der Schwefelsäure, was uns zum erstenmal ein Hinweis war, dass in dem Digilanid ein Gemisch von verschiedenen Aglyconen vorliege. Merkwürdigerweise war die blaue Färbung des Eisessigs viel weniger intensiv als bei Digitoxin, obschon unser Glycosidpräparat nach der Aglyconausbeute zuckerreicher sein musste als Digitoxin. Es zeigte sich später, dass eine Digitoxosemolekel an Glucose gebunden als Digilanidobiose abgespalten wurde, so dass nur zwei Digitoxosemolekeln die Farbreaktion geben konnten. Um bei unseren Untersuchungen etwas bestimmtere Anhaltspunkte

zu gewinnen, führten wir die Farbreaktion auf folgende, standardisierte Weise durch:

5 mg Substanz wurden in 10 cm³ Eisessig gelöst und mit 2 Tropfen einer wässrigen Eisen(III)chloridlösung 1:20 versetzt. 5 cm³ dieser Lösung wurden hierauf in einem schräg gestellten Reagensglas von mindestens 18 mm Durchmesser vorsichtig mit 5 cm³ konz. Schwefelsäure aus einer Pipette unterschichtet und das Reagensglas in aufrechter Lage nach 1 bis 2 Stunden beobachtet. In gleicher Weise wurde die Probe mit einer bekannten Testsubstanz, z. B. Digitoxin, das aus *Merck'schem* Handelsdigitoxin durch Reinigung nach *Cloetta* und nach *Windaus* erhalten worden war, ausgeführt. Man wird in dem Beispiel, wo man Digilanid mit Digitoxin vergleicht, unschwer erkennen, dass die Blaufärbung bei Digitoxin viel stärker ist als bei Digilanid, wo eben nur 2 Digitoxosemolekeln die Färbung geben. Die Beständigkeit der blauen Farbe hängt übrigens stark von der Temperatur und der Beleuchtung ab. Vor starkem Licht geschützt und an kühlem Ort kann sie stundenlang beobachtet werden, in der Wärme und im Sonnenlicht schlägt die Farbe bald nach blaugrün und olivgrün um. Bei reiner Digitoxose ist die Farbenintensität natürlich besonders intensiv. Die Blaufärbung und noch mehr die Geschwindigkeit, mit der sich die blaue Zone von der Grenzschicht an ausbreitet, geht mit der Digitoxosekonzentration parallel.

Wie wir bemerkten, zeigt das natürliche amorphe Gemisch der Digilanide A, B, C bei schöner Blaufärbung der Eisessigschicht eine rotbraune Zone in der Schwefelsäure. Das war bei dem hohen Reinheitsgrad der prächtig krystallisierten Substanz äusserst merkwürdig. Die Rotfärbung war zu wenig intensiv, als dass man hätte annehmen dürfen, der Aglyconanteil des Präparates gehöre der Gitalingruppe an. Sie war aber anderseits zu intensiv, als dass man auf eine blosser Verunreinigung durch ein Glycosid der Gitalingruppe hätte schliessen dürfen. Man musste daher trotz der einheitlichen Krystallisation ein Gemisch verschiedener Glycoside bzw. Aglycone annehmen.

Es sei hier vorweggenommen, dass das reine Digilanid A bei der *Keller-Kiliani*-Reaktion eine braune Färbung der Schwefelsäureschicht und eine schön blaue Eisessigschicht ergibt, die allerdings viel weniger intensiv angefärbt wird, als bei einem Digitoxin-Vergleichsversuch. Digilanid B und C zeigen die gleich intensiv blaue Eisessigschicht wie A. Bei Digilanid C entsteht wie bei A eine braune Zone in der Schwefelsäure, während Digilanid B eine intensiv rote Schwefelsäurezone aufweist.

Schärfer als die Digilanide lassen sich die Aglycone durch eine zuerst von *M. Cloetta*¹⁾ vorgeschlagene Modifikation der *Keller-Kiliani'schen* Reaktion unterscheiden, bei der man 1 mg Substanz in 5 cm³ Eisessig unter Zusatz von einem Tropfen 20-proz. Eisen(III)chloridlösung mit 5 cm³ Schwefelsäure unterschichtet und die beiden Flüssigkeiten durchschüttelt. Digitoxigenin, das Aglycon von Digilanid A färbt die Lösung, wie schon *Cloetta* beobachtete, grasgrün; Gitoxigenin, das Aglycon von Digilanid B, gibt die charakteristische tiefrote Färbung. Digoxigenin, das Aglycon von Digilanid C, bewirkt, wie wir feststellten, eine goldgelbe bis goldbraune Farbe der Lösung. Beim Durchschütteln der Farbreaktionslösungen der Glycoside selbst können diese charakteristischen Färbungen nicht so gut beobachtet werden, da die Schwefelsäure die Zuckerkomponenten verkohlt und fast momentan dunkle Missfarben erzeugt.

¹⁾ *M. Cloetta*, Arch. exp. Path. Pharmacol. **88**, 132 (1920).

b) Die präparative Trennung der drei Digilanide.

Einer sorgfältigen und möglichst exakten Methode zur Trennung der drei Komponenten des Digilanid-Gesamtpräparates kommt mehrfache Bedeutung zu. Nicht nur liefert ein solches Verfahren einheitliche chemische Individuen und ermöglicht damit erst das vereinfachte chemische und physikalische und das pharmakologische Studium der neuen Glycoside; es liefert auch die Grundlage für die analytische Kontrolle technisch hergestellter Glycosidpräparate, wie sie für den medizinischen Gebrauch derselben unerlässlich ist. Die Trennungsmethode musste auf die hohe Empfindlichkeit der Glycoside gegenüber hydrolytischen Agentien der an sich chemisch indifferenten und in manchen Lösungsmitteln schwer löslichen Substanzen Rücksicht nehmen. Man musste sich auf physikalische Methoden beschränken, von denen solche wie die fraktionierte Krystallisation oder Ausfällung oder Auflösung infolge des Isomorphismus der Digilanide ausschieden. So kamen als technisch durchführbare Methoden in erster Linie Verfahren in Betracht, die sich auf der etwas verschiedenen Löslichkeit der Glycoside aufbauen konnten. Dabei durfte man infolge des Krystallisomorphismus die feste Phase der Substanzen nicht benützen (vgl. Kap. 2c); man konnte nur mit Lösungen arbeiten und benützte als Grundlage des Verfahrens das verschiedene Verteilungsverhältnis der drei Glycoside zwischen einem alkoholisch-wässrigen und einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel. Die Aufgabe wurde dadurch kompliziert, dass nicht nur zwei, sondern drei nebeneinander vorhandene, im Grunde genommen sehr gleichartige Stoffe zu trennen waren. Nach zahlreichen Vorversuchen und unter genauer Ermittlung der Verteilungsverhältnisse der Glycoside zwischen methylalkoholhaltigem Wasser und Chloroform gelang uns die Trennung und Isolierung der reinen Digilanide A, B und C in ursprünglicher Form und in guter Ausbeute. Da die Methode zur Trennung der drei Digilanide auch für andere Gebiete präparativer Arbeit, bei ähnlich komplizierten Verhältnissen, besonders in der Pflanzen- und Tierchemie, als Beispiel von Bedeutung sein kann, so möchten wir im folgenden die Ausarbeitung und Durchführung unserer Methode etwas ausführlicher wiedergeben.

Als ersten Versuchsansatz geben wir folgendes Beispiel wieder: 1 g Digilanid-Gesamtpräparat wird in 50 cm³ Methanol aufgelöst, die Lösung mit 250 cm³ Chloroform vermischt und dann im Scheidetrichter während etwa einer halben Minute mit 250 cm³ Wasser durchgeschüttelt. Da der Methylalkohol dabei zum grössten Teil vom Wasser aufgenommen wird, so handelt es sich eigentlich um eine Verteilung der Substanzen zwischen Chloroform, das etwas Methylalkohol enthält, einerseits und Wasser mit einem Methanolgehalt

von etwa 14% andererseits. Nach der Trennung der Schichten haben sich drei Digilanidfraktionen gebildet. Die eine in Chloroform (Chl_1), eine zweite in Wasser (W_1) und eine dritte (Z_1), die aus abgeschiedener Substanz besteht und als zähflüssige Zwischenschicht nach dem Trennen des Chloroforms und des Wassers teils an der Glaswandung haften bleibt, teils sich auf Filtern, durch die man Chloroform und wässrige Schicht passieren lässt, festsetzt und durch eine Mischung von Chloroform-Methanol 1:1 wieder in Lösung gebracht werden kann. Die drei Lösungen werden im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockne verdampft und die *Keller-Kiliani*-Reaktion gibt nun folgendes Bild: Z_1 weist die intensivste rote Zone auf; schwächer ist die Rotfärbung bei W_1 und am schwächsten bei Chl_1 . Jede dieser drei Fraktionen wird unter Beobachtung gleicher Konzentrationsverhältnisse von Chloroform, Wasser und Methanol weiter fraktioniert nach dem folgenden Schema (Tab. II), indem immer nur die Hauptfraktionen Chl , W und Z weiter verwendet werden, während die Nebenfraktionen zunächst beiseite gestellt und vereinigt als Glycosid-gemisch wieder aufgearbeitet wurden.

Ausgehend von 10 g Digilanid gaben die Ausbeuten der Hauptfraktionen nacheinander:

$\text{Chl}_1 = 4,3 \text{ g}$	$\text{Z}_1 = 3,3 \text{ g}$	$\text{W}_1 = 2,4 \text{ g}$
$\text{Chl}_2 = 2,5 \text{ g}$	$\text{Z}_2 = 1,5 \text{ g}$	$\text{W}_2 = 1,8 \text{ g}$
$\text{Chl}_3 = 1,4 \text{ g}$	$\text{Z}_3 = 0,74 \text{ g}$	$\text{W}_3 = 1,4 \text{ g}$
$\text{Chl}_4 = 1,2 \text{ g}$	$\text{Z}_4 = 0,4 \text{ g}$	
$\text{Chl}_5 = 1,0 \text{ g}$		

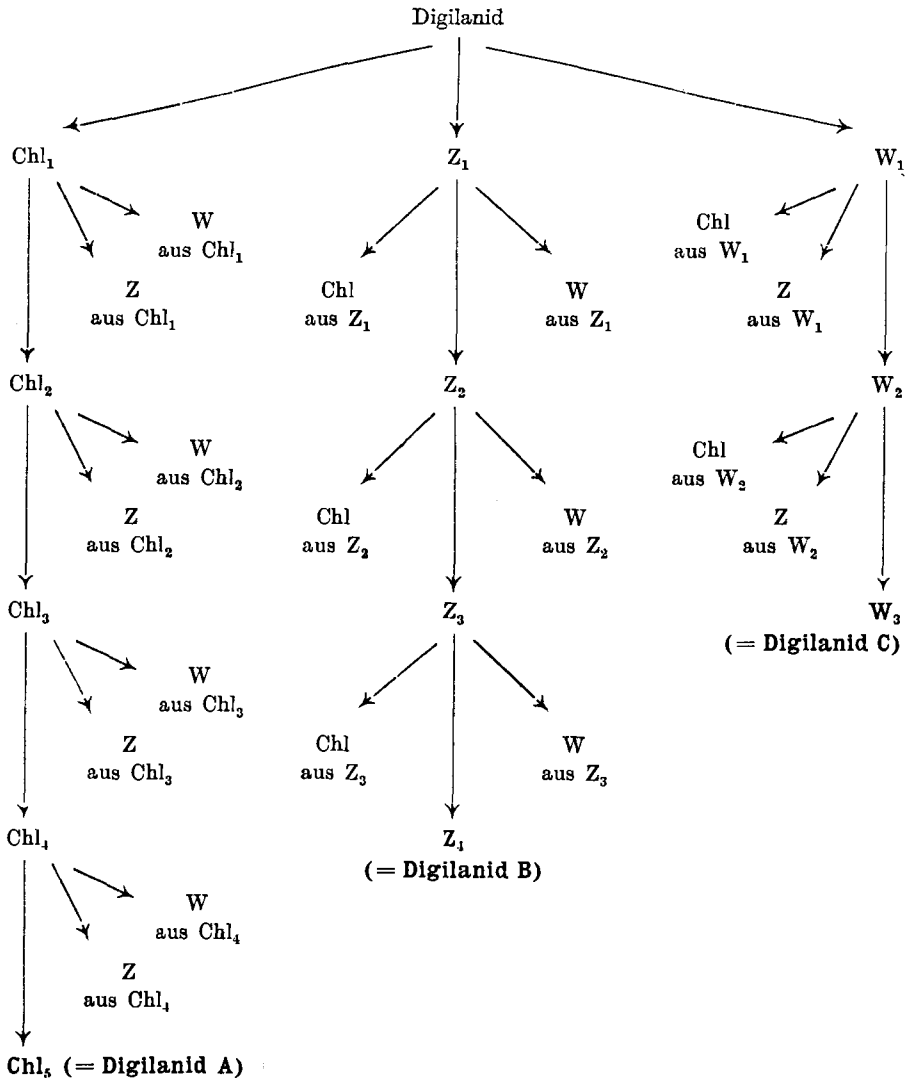
Als Summe der reinen Einzelkomponenten $\text{Chl}_5 = 1,0 \text{ g}$ (Digilanid A), $\text{Z}_4 = 0,4 \text{ g}$ (Digilanid B), $\text{W}_3 = 1,4 \text{ g}$ (Digilanid C) erhielten wir durch diese Fraktionierung nur 28% vom Ausgangsmaterial zurück, und zwar 10% als A, 4% als B und 14% als C. Diese Ausbeuten sagen nichts aus über das Komponentenverhältnis im Ausgangspräparat, da wir ja 18 Nebenfraktionen nicht berücksichtigt haben. Dieselben wurden durch die *Keller-Kiliani*'sche Farbenreaktion qualitativ geprüft, solche mit ähnlicher Zusammensetzung vereinigt und weiter fraktioniert, womit namentlich die Ausbeute an Digilanid A noch beträchtlich erhöht werden konnte.

Vergleicht man die Eigenschaften der Fraktionenreihe Chl_1 bis Chl_5 an Hand der Farbreaktion, so stellt man ein schrittweises Abnehmen der roten Zone fest. Schon bei Chl_4 ist dieselbe praktisch verschwunden und sie fehlt ganz bei Chl_5 . Bei der sauren Hydrolyse der Fraktionen Chl_4 und Chl_5 erhält man das reine Aglycon von Digilanid A, das Digitoxigenin. Die Fraktionen Chl_4 und Chl_5 sind somit als Digilanid A anzusprechen.

In der Fraktionenreihe Z_1 , Z_2 , Z_3 und Z_4 sieht man bei der Farbreaktion eine schrittweise Intensitätszunahme der roten Zone. Schon bei Z_3 ist beinahe das Maximum von Z_4 erreicht. Verseift

man Z_4 mit Säure, so erhält man als Genin im wesentlichen nur noch das Aglycon von Digilanid B, das Gitoxigenin. Die Fraktion Z_4 ist als Digilanid B anzusehen.

Tabelle II.



In der Reihe W_1, W_2, W_3 endlich nimmt die Rotzone rasch ab und fehlt bereits bei W_3 . Diese Fraktion W_3 liefert bei der sauren Hydrolyse als Genin nur noch Aglycon von Digilanid C, das Digoxigenin; W_3 besteht aus Digilanid C.

Bei Anwendung des eben beschriebenen Verteilungsansatzes kam uns das Auftreten einer ungelösten, das Digilamid B angereichert enthaltenden Zwischenschicht neben der Chloroformlösung, die das Digilamid A und der wässrigen Schicht, die das Digilamid C angereichert enthielt, im Anfang der Untersuchung sehr zu statten. Es liess uns die drei Komponenten des Digilamids rasch auffinden und auseinanderhalten. Dem Bestreben, die Verteilungsverhältnisse rechnerisch zu verfolgen, stand jedoch die Ausscheidung eines Teiles der Substanz hindernd im Wege; die einfache Anwendung des Verteilungsgesetzes wurde dadurch verunmöglicht. Wir hatten indessen die einheitlichen Digilamide in Händen und konnten ihre Eigenschaften und, was für ihre systematische Trennung wichtig ist, besonders die Löslichkeits- und Verteilungsverhältnisse zwischen Lösungsmitteln einzeln feststellen. Um alle Glycoside während der Trennungsoperation in Lösung zu halten, gingen wir zu geringeren Digilamidkonzentrationen über, wobei wir aber das Mengenverhältnis Chloroform-Wasser-Methanol unverändert bestehen liessen. Bei Verwendung der halben Konzentration trat die Zwischenschicht bei 24 bis 25° nicht mehr auf.

Die Verteilungszahl (Vz). Unter der Verteilungszahl verstehen wir den in Gewichtsprozenten des angewandten Digilamidpräparates ausgedrückten Anteil, der bei dem Verteilen von 1 g Glycosid zwischen 100 cm³ Methanol, 500 cm³ Chloroform und 500 cm³ Wasser beim Schütteln während einer halben Minute bei 25° in die Chloroformschicht übergeht.

Beispiel: 0,2 g lufttrockenes Digilamid werden in einem Gemisch von 20 cm³ Methanol und 100 cm³ Chloroform in einem kleinen Scheidetrichter aufgelöst und mit 100 cm³ Wasser während ½ Minute gut durchgeschüttelt. Die Schichten trennen sich in der Regel sehr rasch. Die Chloroformschicht lässt man beim Abtrennen durch ein kleines Papierfilter laufen und sich so klären. Die wässrige Schicht passiert hierauf das gleiche Filterchen, wobei kleine Chloroformtröpfchen zurückgehalten werden. Dann wäscht man das Filterchen mit einigen cm³ Methanol in die Chloroformlösung hinein und verdampft beide Lösungen im Vakuum bei niedriger Temperatur zur Trockne. Die Rückstände werden hierauf mit möglichst kleinen Mengen eines Gemisches von Chloroform-Methanol 1:1 quantitativ je in ein kleines, genau tariertes, starkwandiges Stehkölbchen mit eingeschliffenem Helm gespült und darin sehr vorsichtig, ohne Kapillare und unter Vermeiden des Spritzens an den Stopfen und in das Abdampfrohr, im Vakuum zur Trockne verdampft. Um noch anhaftendes Wasser oder Chloroform vollständig zu vertreiben, löst man noch zweimal in wenig Methanol und verdampft zur Trockne. Dann lässt man die Kölbchen noch während 15 Minuten bei einer Wasserbadtemperatur von 55° am Vakuum angeschlossen, kühlt sie ab und wägt sie nach 10 Minuten. Um einen störenden Unterschied im Trockenheitsgrad auszuschliessen, verwendet man für die Berechnung der Verteilungszahl nicht die anfangs abgewogene Substanzmenge, sondern die Summe der beiden getrockneten Rückstände in den Wägekölbchen. Der Rückstand aus der Chloroformlösung wird mit „Chl“, derjenige aus der wässrigen Lösung mit „W“ bezeichnet, und die Verteilungszahl berechnet sich dann nach der Gleichung

$$V_z = \frac{100 \text{ Chl}}{\text{Chl} + \text{W}}$$

Geht man von reinen Komponenten, den Digilaniden A, B oder C aus, so erhält man auf Grund dieses Versuchs:

Vz für A = 97,5 (97 bis 98)

Vz für B = 65 (63 bis 67)

Vz für C = 16 (15,5 bis 16,5)

Vz betrug für ein natürliches Digilanidgesamtpräparat = 60.

Ausführung der Trennung im präparativen Maßstabe mit vollständig gelösten Substanzen. Bei einem Gemisch, wie es das natürliche Gesamtglycosid-Präparat darstellt, ändert sich die Verteilungszahl Vz im Laufe der Fraktionierung so lange, bis durch fortschreitende Entmischung Lösungen einheitlicher Komponenten entstanden sind, wie das folgende Beispiel zeigt:

10,0 g Digilanid-Gesamtpräparat lösten wir in 1 Liter Methanol, versetzten die Lösung mit 5 Liter Chloroform und schüttelten sie, hälftig auf 2 Scheidetrichter verteilt, mit je $2\frac{1}{2}$ Liter Wasser. Unter genauer Beachtung der im oben gegebenen Bestimmungsbeispiel mitgeteilten Vorsichtsmassnahmen gewannen wir aus der Chloroformlösung 6,01 g (= Chl_1) Glycosid und aus der wässrigen Lösung 3,99 g (W_1). Die Verteilungszahl dieses Digilanidgesamtpräparates betrug also 60,1. Chl_1 und W_1 wurden nun unter steter Einhaltung der oben gegebenen Konzentrationsverhältnisse von Glycosid und Lösungsmitteln weiter fraktioniert. Man löste also beispielsweise die 6,01 g von Chl_1 in 601 cm^3 Methanol, vermischt mit 3005 cm^3 Chloroform und schüttelte $\frac{1}{2}$ Minute mit 3005 cm^3 Wasser durch u.s.f., oder man löste andererseits die 3,99 g von W_1 in 399 cm^3 Methanol, vermischte mit 1995 cm^3 Chloroform und schüttelte mit 1995 cm^3 Wasser durch. Auf diese Weise erhielt man aus 6,01 g Chl_1 noch 5,95 g von dem Präparat Chl_2 ; die wässrige Schicht wurde beiseite gestellt und vorläufig nicht weiter fraktioniert, wie man denn von jetzt an nur den Chloroformanteil Chl_2 , Chl_3 u.s.f. weiter der Entmischung unterwarf.

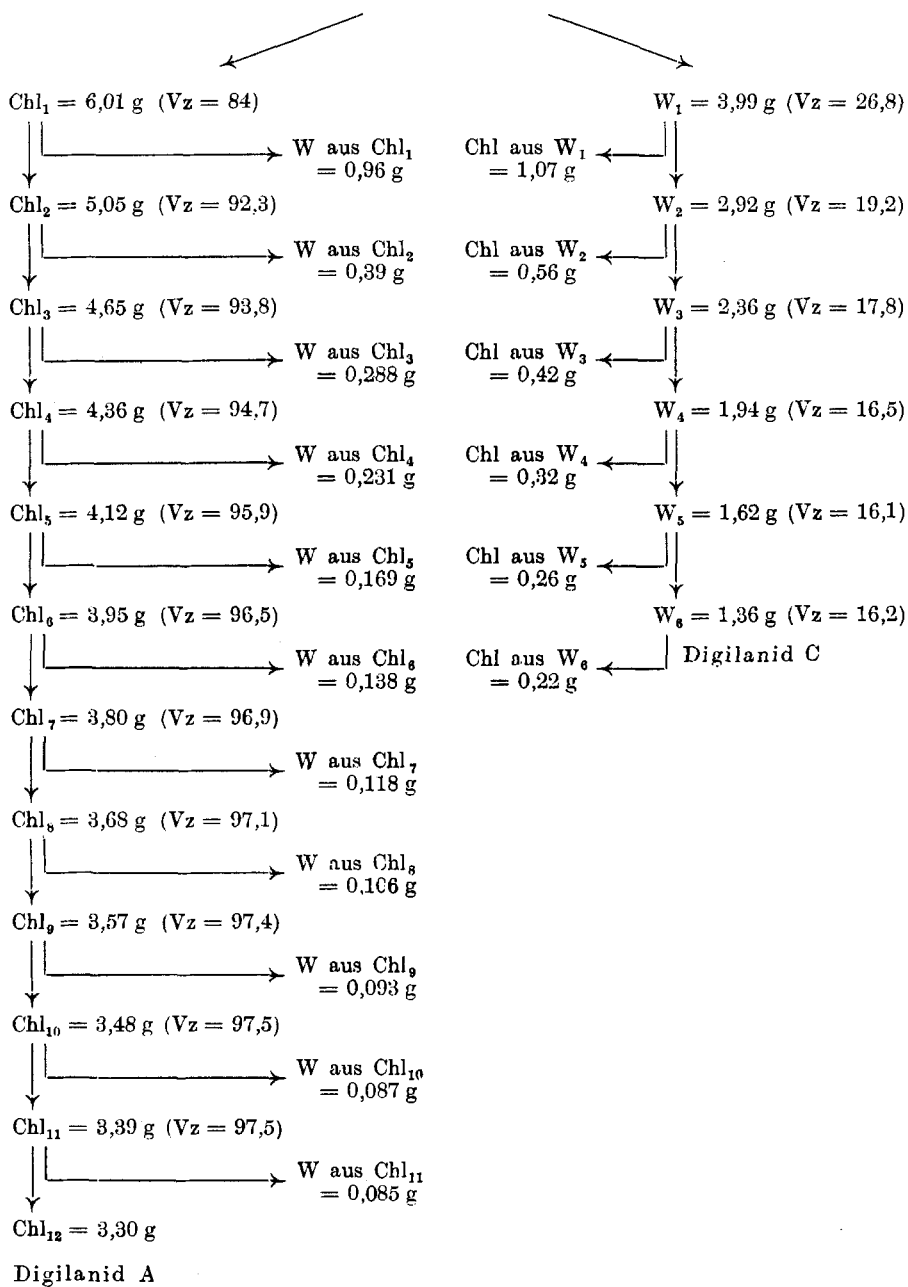
Aus W_1 (3,99 g) erhielt man bei Wiederholung der Entmischung 2,92 g eines Präparates W_2 , wobei man in dieser Entmischungsreihe den Chloroformanteil ausschied und die Wiederholung der Entmischung nur noch am wässrigen Anteil durchführte und zu W_3 , W_4 usw. gelangte.

Der ganze Arbeitsgang ist in Tabelle III dargestellt, die gleichzeitig die erhaltenen Ausbeuten und die gefundenen Verteilungszahlen (Vz) der steigenden Reinheitsstufen der Präparate angibt. Die Verteilungszahlen errechnen sich für jede Stufe durch Division des Chloroformanteils durch die Summe von Chloroform- + Wasseranteil.

Die senkrechte Kolonne der Tabelle von Chl_1 bis Chl_{12} zeigt, wie die Verteilungszahl einem konstanten Endwert zustrebt, den sie bei etwa Chl_9 erreicht. Auch der bei späteren Entmischungen noch in die wässrige Schicht übergehende Anteil von ca. 0,09 g Substanz sinkt nur noch äusserst langsam. Es muss daher in den Chloroformfraktionen von Chl_9 an ein einheitlicher Körper vorliegen, und zwar ist es reines Digilanid A, das bei der *Keller-Kiliani*-schen Farbreaktion in der Schwefelsäure eine reinbraune Zone gibt.

Tabelle III.

Digilanid-Gesamtpräparat
10,0 g ($V_z = 60,1$).



In der senkrechten Kolonne W_1 bis W_6 geht die rote Zone bei der Farbreaktion noch rascher zurück; sie ist schon bei W_4 verschwunden, und dort hat die Verteilungszahl ihren konstanten Wert von etwa 16 bereits erreicht. Die Fraktionen W_5 und W_6 enthalten bereits einheitliche Substanz, und zwar reines Digilanid C. Während Digilanid A und C durch die *Keller-Kiliani*'sche Farbreaktion sich als Glycoside nicht voneinander unterscheiden lassen, so werden sie auf Grund ihrer verschiedenen Verteilungszahlen (V_z bei A = 97,5, bei C = 16) bei unserer Entmischungsmethode als am weitesten auseinander liegende Endfraktionen erhalten.

Die Gesamtheit der Digilanidkomponente B musste in den Zwischenfraktionen, also sämtlichen W-Auszügen aus Chl_1 bis Chl_8 und sämtlichen Chl -Auszügen aus W_1 bis W_4 enthalten sein. Diese Fraktionen wurden zu einem Sammelpräparat R_1 vereinigt, das bei der Farbreaktion eine intensive Rotzone zeigte. Die Löslichkeitsverhältnisse und auch die Verteilungszahl von Digilanid B ($V_z = 65$) liegen zwischen denen von Digilanid A und C ($V_z = 97,5$ bzw. 16). Die Schwierigkeit der sauberen Abtrennung von Digilanid B wird dadurch noch vermehrt, dass es im natürlichen Gemisch mengenmässig den kleinsten Anteil ausmacht. Es konnte ein Trennungsvorgehen Aussicht auf Erfolg haben, bei dem man ein relativ B-reiches Präparat wiederholt aus Chloroform in die wässrige Phase überführte, um es von Digilanid A abzutrennen, worauf man das so vorbehandelte Präparat mehrmals aus wässriger Schicht in Chloroform überführte, um es von Digilanid C zu befreien. Für die Weiterfraktionierung des Sammelpräparates R_1 führten daher folgende Massnahmen zum Ziel (siehe Tab. IV):

Wir lösen R_1 in dem gewöhnlichen Verhältnis von 1 g Substanz auf 100 cm³ Methylalkohol und 500 cm³ Chloroform und schütteln mit 500 cm³ Wasser. Dieselbe wässrige Schicht wird hierauf noch dreimal hintereinander mit derselben Menge Chloroform ausgeschüttelt und wir erhalten in den drei vereinigten Chloroformauszügen ein Präparat R_2 , das Digilanid A fast quantitativ, Digilanid B zum grössten Teil, aber nur etwa 43% von Digilanid C enthält. Der Rest des Digilanids C bleibt im wässrigen Auszug $W_4^{R_1}$. Das in Substanz isolierte Präparat R_2 wird nochmals derselben Entmischung unterworfen wie R_1 und wir erhalten in vier vereinigten Chloroformauszügen das Präparat R_3 , das vorwiegend Digilanid A und B und nur noch etwa 19% des in R_1 ursprünglich vorhandenen Digilanid C enthält. Nun erfolgt die erste Trennung von Digilanid A und B, wozu letzteres man in acht aufeinanderfolgenden methylalkoholisch-wässrigen Auszügen aus der Chloroformlösung eines neuen Ansatzes mit R_3 von Digilanid A trennt, das vorwiegend in $Chl_8^{R_3}$ bleibt. Die acht wässrigen Auszüge, 8 W aus R_3 bilden das

Präparat R_4 , das die Hauptmenge des Digilanids B, alles noch vorhandene Digilanid C (etwa 19% der ursprünglichen Menge) und noch ca. 14% des ursprünglich in R_1 vorhandenen Digilanids A enthält. Mit R_4 werden genau dieselben Entmischungsoperationen durchgeführt, wie mit R_1 und man gelangt zu Präparat R_7 , das schliesslich durch zweimalige Wiederholung einer vierfachen Ausschüttelung des wässerigen Auszugs mit Chloroform in das Präparat R_9 übergeführt wird. R_9 musste nach der Verteilungsrechnung noch je ca. 2% Digilanid A und Digilanid C enthalten. Die folgende Tabelle gibt den Gang der Entmischungsoperationen schematisch wieder.

Die *Keller-Kiliani'sche* Farbreaktion hat uns zur schnellen Kontrolle der Fraktionierung wertvolle Dienste geleistet, weil ja gerade für die B-Komponente die intensiv rote Zone in der Schwefelsäure charakteristisch ist. Verfolgt man die Reihe der Fraktionen R_1 bis R_9 mittels der Farbreaktion, so beobachtet man eine stetige Zunahme der Intensität der Rotzone. Bei den letzten Gliedern der Reihe sind allerdings die Unterschiede zwischen den benachbarten Fraktionen naturgemäss nicht mehr gross; die Konzentration der Komponente B steigt nur noch langsam.

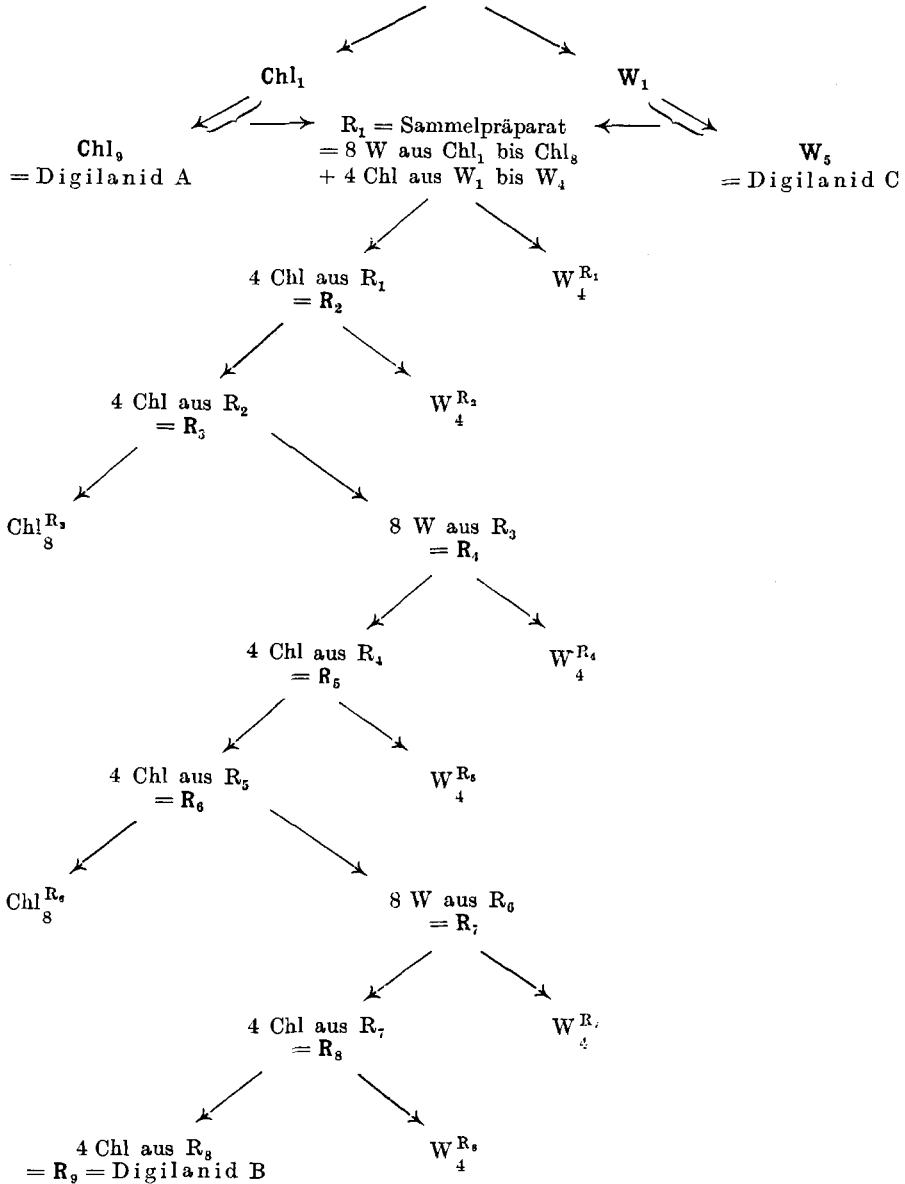
Um den Wirkungswert des in der Tabelle IV dargestellten Trennungsprozesses auch rechnerisch zu erfassen, war es nötig, für die gegenüber früher etwas abgeänderten Ausschüttelungsbedingungen zu bestimmen, wie sich die reinen Komponenten dabei zwischen Chloroform und methylalkoholhaltigem Wasser verteilen. Die erste Entmischung wurde wie früher angesetzt (1 g Glycosid auf 100 cm³ Methanol + 500 cm³ Chloroform + 500 cm³ Wasser). Dann wurde aber beim Überführen der B-Komponente in die wässrige Phase dieselbe Chloroformlösung achtmal mit einer Mischung von Methanol + Wasser (1:5) ausgeschüttelt. Bei der Verwendung reiner Komponenten gibt das Chloroform an die acht methylalkoholisch-wässerigen Auszüge (8 W) ab:

Von Digilanid	A	ca. 14%
"	"	B ca. 87%
"	"	C ca. 100%.

Andererseits wurde die bei einem ersten Ansatz der Entmischung erhaltene holzgeistig-wässrige Schicht ohne Isolierung der Substanz viermal mit gleichem Volumen Chloroform ausgeschüttelt, um die Entmischungsverhältnisse nachzubilden, wie sie dem in der Tabelle dargestellten Trennungsprozess bei der Überführung der B-Komponente in Chloroform zugrunde liegen. Bei der Anwendung reiner Komponenten gibt die holzgeistig-wässrige Schicht an die vier Chloroformauszüge (4 Chl) ab:

Von Digilanid	A	ca. 100%
"	"	B ca. 92%
"	"	C ca. 43%

Tabelle IV.
Digilanid-Gesamtpräparat



Bei der Durchführung eines rechnerischen Trennungsbeispiels mit 10 g Digilanid als Ausgangsmaterial, das sich aus 46% A, 17% B und 37% C zusammensetzt, kann man unter Verwertung der mit den reinen Komponenten bestimmten Verteilungszahlen berechnen,

wie sich die Werte R_1 — R_9 zusammensetzen müssen und welche Ausbeuten sie liefern. Das Präparat R_1 wird auf Grund des in der Tabelle dargestellten Schemas, anders als die Werte R_2 — R_9 , aus zweierlei Ausschüttelungen gebildet, nämlich aus acht methylalkoholisch-wässerigen Auszügen, die aus Chl_1 gewonnen werden, und aus vier Chloroform-Auszügen, die aus der holzgeistig-wässerigen Schicht W_1 gewonnen werden. Natürlich sind zunächst Ausbeute- und Komponentenverhältnis von Chl_1 und von W_1 zu berechnen, bevor man Ausbeute und Zusammensetzung der Summe von 8 W aus Chl_1 — Chl_8 und von 4 Chl aus W_1 — $W_4 = R_1$ auf Grund der mit den reinen Komponenten gefundenen Verteilungsverhältnissen feststellen kann. Für die Berechnung von R_2 — R_9 werden nun die mit den reinen Digilanidkomponenten bestimmten Verteilungsverhältnisse je nach dem Übergang der Glycoside von Chloroform in Methanol-Wasser oder von Methanol-Wasser in Chloroform abwechselungsweise und sinngemäss angewandt. Die folgende Tabelle zeigt aufs schönste die stetige Steigerung der Reinheit von Digilanid B, das für R_9 sich zu 96,3-proz. errechnet. Die Komponenten A und C zeigen durch den Gang ihrer Prozentigkeit, wie je nach der Entmischungsoperation ihr prozentualer Anteil am Präparat schwankt. A steigt zunächst, um bei der Änderung der Entmischung nach R_4 stark zu fallen, während Digilanid C sogleich stark fällt, um vorübergehend anzusteigen und dann auf einen niedrigen Endwert zurückzugehen.

$R_1 = 4,18 \text{ g}$	$R_2 = 2,957 \text{ g}$	$R_3 = 2,372 \text{ g}$
A = 0,742 g = 17,8%	A = 0,742 g = 25,1%	A = 0,742 g = 31,4%
B = 1,507 g = 36,0%	B = 1,385 g = 46,8%	B = 1,272 g = 53,5%
C = 1,931 g = 46,2%	C = 0,830 g = 28,1%	C = 0,358 g = 15,1%
$R_4 = 1,570 \text{ g}$	$R_5 = 1,278 \text{ g}$	$R_6 = 1,108 \text{ g}$
A = 0,104 g = 6,6%	A = 0,104 g = 8,1%	A = 0,104 g = 9,4%
B = 1,108 g = 70,6%	B = 1,020 g = 79,8%	B = 0,938 g = 84,6%
C = 0,358 g = 22,8%	C = 0,154 g = 12,1%	C = 0,06 g = 6,0%
$R_7 = 0,899 \text{ g}$	$R_8 = 0,797 \text{ g}$	$R_9 = 0,720 \text{ g}$
A = 0,015 g = 1,7%	A = 0,015 g = 1,9%	A = 0,015 g = 2,1%
B = 0,818 g = 91,0%	B = 0,754 g = 94,6%	B = 0,693 g = 96,3%
C = 0,066 g = 7,3%	C = 0,028 g = 3,5%	C = 0,012 g = 1,6%

Dieser Berechnung der Ausbeuten stellen wir tatsächliche, in einem Versuch mit 10 g Digilanid erhaltene Werte für R_1 — R_9 gegenüber.

$R_1 = 4,25 \text{ g}$	$R_2 = 3,08 \text{ g}$	$R_3 = 2,40 \text{ g}$
$R_4 = 1,52 \text{ g}$	$R_5 = 1,28 \text{ g}$	$R_6 = 1,12 \text{ g}$
$R_7 = 0,91 \text{ g}$	$R_8 = 0,80 \text{ g}$	$R_9 = 0,71 \text{ g} = \text{Digilanid B.}$

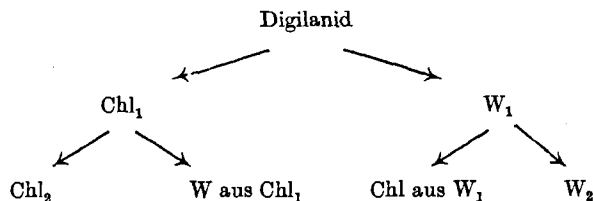
Die gefundenen Werte stehen in ordentlicher Übereinstimmung mit den errechneten.

Im Endpräparat R_9 liegt nahezu reines Digilanid B vor. Für die Analyse ist die Substanz noch mit Chloroform oder Essigester gewaschen und schliesslich mehrfach aus Methanol umkrystallisiert worden. Die zahlreichen Verteilungs- und Eindampfoperationen bringen natürlich eine, wenn auch geringfügige Zersetzung und Verunreinigung der Substanz mit sich. In dem langen Zerlegungsprozess des Digilanids in seine drei Komponenten wurden aus 10 g natürlichem Gemisch von Digilanid A (Chl_9) = 3,57 g, von Digilanid B (R_9) = 0,71 g und von Digilanid C (W_5) = 1,62 g erhalten. 59% des Ausgangsmaterials wurden in Form der reinen Komponenten gewonnen. Durch Verarbeitung der Nebenfraktionen lassen sich die Ausbeuten von Digilanid A und namentlich von C noch erhöhen.

Die Bestimmung des Komponentenverhältnisses. Die Möglichkeit einer einfachen Bestimmung des Verhältnisses von zwei oder mehr Digilaniden in einem Mischpräparat hat nicht nur rein wissenschaftliches Interesse zur Reindarstellung der einzelnen Komponenten; sie besitzt hohen praktischen Wert zur Kontrolle der Präparate, die in der Medizin Verwendung finden.

Um eine möglichst volle Digitaliswirkung zu erzielen, hat die *Chemische Fabrik vorm. Sandoz* das Digilanidgesamtpräparat, wie es eine gute natürliche Droge der *Digitalis lanata* liefert, in die Herztherapie eingeführt. Da die drei Komponenten A, B und C sowohl was die Intensität, wie die Dauer, wie die Kumulationsfähigkeit der Wirkung am Herzen anbetrifft, verschieden sind, so ist es unumgänglich notwendig, dass das Komponentenverhältnis der für therapeutische Zwecke bestimmten Präparate konstant gehalten wird und dass man nach der analytischen Feststellung des Komponentenverhältnisses regulierend eingreifen kann, wenn Schwankungen innerhalb verschiedener Herstellungen von Digilanid eintreten sollten. Von den verschiedenen Methoden, die zum Ziele führten, erscheint die folgende am einfachsten:

Etwa 0,5 g Digilanid werden genau nach der gegebenen Vorschrift fraktioniert:



Die hierbei erhaltenen Ausbeuten der Fraktionen Chl_1 , Chl_2 , W_1 und W_2 , ausgedrückt in Prozenten bezogen auf die Menge des angewandten Digilanids, ermöglichen die Berechnung des Gehaltes an den einzelnen Komponenten auf Grund folgender einfacher algebraischer Berechnungen:

Bezeichnen wir

$$\begin{aligned} x &= \text{Gehalt an Digilanid A in } \%, \\ y &= \text{„ „ „ B „ } \%, \\ z &= \text{„ „ „ C „ } \%, \\ \text{Chl}_1 &= \text{Ausbeute an Fraktion Chl}_1 \text{ in } \%, \\ \text{Chl}_2 &= \text{„ „ „ Chl}_2 \text{ „ } \%, \\ W_1 &= \text{„ „ „ W}_1 \text{ „ } \%, \\ W_2 &= \text{„ „ „ W}_2 \text{ „ } \%, \end{aligned}$$

so lassen sich unter Benützung der Verteilungszahlen von 97,5 für A, 65 für B und 16 für C 2 Gruppen von je 3 Gleichungen mit 3 Unbekannten aufstellen, wovon die 1. Gruppe unter Benützung von Chl_1 und Chl_2 sich speziell für die Bestimmung von Digilanid A, die 2. Gruppe unter Benützung von W_1 und W_2 sich speziell für die Bestimmung von Digilanid C eignet, weil die Chloroformauszüge für Digilanid A, die wässerigen Auszüge für C genauere Werte liefern. Die B-Komponente ergibt sich prozentual aus $100 - A - C$.

1. Bestimmung von Digilanid A. Es gelten folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} \text{I)} \quad & x + y + z = 100 \\ \text{II)} \quad & \frac{97,5}{100} x + \frac{65}{100} y + \frac{16}{100} z = \text{Chl}_1 \\ \text{III)} \quad & \left(\frac{97,5}{100}\right)^2 \cdot x + \left(\frac{65}{100}\right)^2 \cdot y + \left(\frac{16}{100}\right)^2 \cdot z = \text{Chl}_2. \end{aligned}$$

Daraus errechnet sich:

$$\begin{aligned} x &= 39,29 - 3,065 \text{ Chl}_1 + 3,785 \text{ Chl}_2, \quad \text{abgerundet:} \\ x &= 39,3 - 3,07 \text{ Chl}_1 + 3,79 \text{ Chl}_2 = \text{Digilanid A in } \%. \end{aligned}$$

2. Bestimmung von Digilanid C. Es gelten folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} \text{I)} \quad & x + y + z = 100 \\ \text{II)} \quad & \frac{2,5}{100} x + \frac{35}{100} y + \frac{84}{100} z = W_1 \\ \text{III)} \quad & \left(\frac{2,5}{100}\right)^2 \cdot x + \left(\frac{35}{100}\right)^2 \cdot y + \left(\frac{84}{100}\right)^2 \cdot z = W_2 \\ z &= 2,19 - 94 W_1 + 2,5 W_2, \quad \text{abgerundet:} \\ z &= 2,2 - 0,94 W_1 + 2,5 W_2 = \text{Digilanid C in } \%. \end{aligned}$$

Hat man auf diese Weise die Werte für x und z ermittelt, so ist damit auch y bestimmt durch die Gleichung

$$y = 100 - x - z = \text{Digilanid B in } \%.$$

Dass sich diese Gleichungen praktisch anwenden lassen, hat zur Voraussetzung, dass die Komponenten gegenseitig ihre Verteilungszahlen nicht beeinflussen. Bei den in Frage kommenden geringen Konzentrationen zeigten die Komponenten in Mischung Verteilungsverhältnisse, wie wenn jedes Digilanid allein vorhanden wäre, was durch folgenden Versuch mit einer künstlich hergestellten, bekannten Mischung von Digilanid A und C bestätigt wurde.

0,101 g Digilanid A wurden mit 0,102 g Digilanid C vereinigt und die Mischung der Verteilung zwischen 100 cm³ Chloroform, 20 cm³ Methanol und 100 cm³ Wasser bei 24–25° unterworfen. Die Ausbeuten betragen für $\text{Chl}_1 = 0,115$ g, für $W_1 = 0,089$ g. Auf Grund der Verteilungszahlen berechnen sich die Ausbeuten wie folgt:

Für Chl_1 zu 0,115 g (0,099 g Digilanid A und 0,016 g Digilanid C)

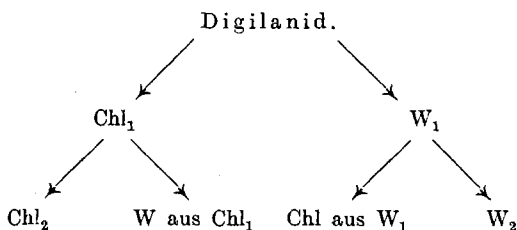
Für W_1 zu 0,088 g (0,002 g Digilanid A und 0,086 g Digilanid C)

Gefunden: $\text{Chl}_1 = 0,115$ g

$W_1 = 0,089$ g

Eine gegenseitige Beeinflussung im Verteilungsverhältnis ist somit nicht vorhanden und die Gleichungen konnten unbedenklich zur Bestimmung des Komponentenverhältnisses in Digilanidpräparaten benutzt werden, wie folgendes doppelt ausgeführtes Beispiel zeigt:

I. 0,507 Digilanid (Fabrikationspräparat D. K. 40) und II. 0,486 g lieferten bei der Verteilung nach dem Schema:



folgende Ausbeuten:

Chl ₁ I. = 0,308 g = 60,7%	W ₁ I. = 0,199 g = 39,3%
II. = 0,289 g = 59,5%	II. = 0,197 g = 40,5%
Chl ₂ I. = 0,259 g = 51,0%	W ₂ I. = 0,145 g = 28,6%
II. = 0,246 g = 50,5%	II. = 0,140 g = 30,1%

Aus diesen Werten errechnet sich der Gehalt an Digilanid A nach der Gleichung für Digilanid A: $x = 39,3 - 3,07 \text{ Chl}_1 + 3,79 \text{ Chl}_2$ zu 46,4% und 48,0%, der Gehalt an Digilanid C: $z = 2,2 - 0,94 \text{ W}_1 + 2,5 \text{ W}_2$ zu 36,7% und 36%. Digilanid B berechnet sich nach der Gleichung: $y = 100 - x - z$ zu 16,9% und 16,0%.

Zur Kontrolle dieser Bestimmungsmethode wurde durch Zusammenmischen von 0,2301 g Digilanid A, 0,0852 g Digilanid B und 0,1852 g Digilanid C ein Digilanidpräparat hergestellt, das 46% Digilanid A, 17% Digilanid B und 37% Digilanid C enthielt, das also dem vorher auf seinen Gehalt an Einzelkomponenten hin untersuchten natürlichen Digilanidgemisch in seiner Zusammensetzung ähnlich war, und untersucht. Die Fraktionierung nach dem bekannten Schema lieferte folgende Ausbeuten:

Angewandte Substanz (A + B + C) = 0,482 g	
Chl ₁ = 0,293 g = 60,8%	W ₁ = 0,189 g = 39,2%
Chl ₂ = 0,243 g = 50,3%	W ₂ = 0,137 g = 28,4%

Unter Anwendung der bekannten Gleichungen erhält man:

Gehalt an Digilanid A = 43,3%	Abweichung - 2,7%
„ „ „ C = 36,4%	„ - 0,6%
„ „ „ B = 20,3%	„ + 3,3%

Wahrscheinlich haben Temperaturschwankungen, auf die vielleicht noch mehr zu achten wäre, die Verteilungsverhältnisse unliebsam beeinflusst, wodurch ein Minus bei A zugunsten von B aus-
schlug. Die in dem Beispiel erreichte Genauigkeit kann u. E. noch übertroffen werden; sie reicht aber bereits aus, um Unterschiede im Komponentenverhältnis festzustellen, die weder pharmakologisch noch klinisch in Erscheinung treten würden.

5. Beschreibung und analytische Untersuchung der reinen Digilanide A, B und C.

Das Digilanid A.

Die Digilanidfraktion Chl_8 (S. 1080) hat nach Berechnung aus den Verteilungszahlen eine Zusammensetzung von 98,6% Digilanid A und 1,4% Digilanid B. Der Gehalt an Digilanid C ist schon bei Fraktion Chl_4 praktisch auf 0 zurückgegangen. Der kleine Gehalt von Digilanid B in Chl_8 würde bei der präparativen und analytischen Untersuchung nicht mehr stören. Die Farbreaktion zeigt nur noch eine ganz geringe Andeutung einer rötlichen Nuance an. Sehr deutlich kann die geringe Beimischung von B festgestellt werden durch eine Verteilung des Präparates zwischen Chloroform und holzgeisthaltigem Wasser und Ausführung der Farbreaktion mit dem Trockenrückstand des holzgeisthaltigen wässerigen Auszuges, der gewichtsmässig allerdings nur ca. 2,5% ausmacht, aber nach Berechnung einen Gehalt von 17% Digilanid B aufweist, also gleichviel wie das Gesamtdigilanid-Präparat und dementsprechend die gleiche Farbreaktion wie dieses liefert. Der Nachweis von Digilanid B in einem A-Präparat kann auf diese Weise äusserst empfindlich gestaltet werden.

Wird Chl_8 weiter fraktioniert bis zu einer Fraktion Chl_{20} , so besteht diese nach Berechnung aus 99,999% Digilanid A und 0,001% Digilanid B. Mit Chl_{20} fällt die Farbreaktion eines holzgeistig-wässerigen Auszuges nun auch in bezug auf Digilanid B negativ aus.

Für unsere analytische Untersuchung des Digilanids A gingen wir von der Fraktion Chl_{10} aus, die nach Berechnung einem 99,4-proz. Digilanid A entsprach. Ein solches Digilanid wurde nach Abschluss der Fraktionierung noch einer Reinigung unterzogen. 4,3 g Digilanid A, das wir als Chl_{10} (vgl. S. 1080) aus 12 g Digilanid erhalten hatten, zerrieben wir mit 45 cm³ Essigester, der sich dabei gelb färbte und filtrierte nach mehrstündigem Stehen ab. Der weisse Rückstand, noch ca. 4 g, wurde nach dem Waschen mit Äther getrocknet und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Das Digilanid A krystallisierte auf genau die gleiche Weise und in denselben Krystallformen wie das Gesamtdigilanid, d. h. in langen, flachen, prachtvoll glänzenden Prismen (vgl. Figur 2 auf der Tafel). Das Präparat löst sich bei Zimmertemperatur in 16000 Teilen Wasser, 20 Teilen Methanol, 40 Teilen Alkohol und 225 Teilen Chloroform. Es schmilzt unter Zersetzung bei 245—248°.

Polarisation: 0,4680 g; 0,478 g Substanz gelöst zu je 25 cm³ 95-proz. Alkohol drehten bei 20° im 2 dm-Rohr die Ebene des polarisierten Lichtes um 1,165; 1,21° nach rechts.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 31,1^{\circ}; 31,6^{\circ}.$$

0,9497 g Subst. gelöst zu 25 cm³ Dioxan ($c = 3,7988$) drehten bei 20° im 2 dm-Rohr die Polarisationsebene um 1,76° nach rechts.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 23,2^{\circ}.$$

Elementaranalyse: Beim Trocknen im Exsikkator schon bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Vakuum verwitern die Krystalle rasch unter Abgabe eines Teiles des Krystalllösungsmittels. Die scharf getrocknete Substanz zieht an der Luft rasch Feuchtigkeit an und muss daher bei der Elementaranalyse¹⁾ unter peinlichem Ausschluss von Luftfeuchtigkeit gewogen und ins Verbrennungsrohr eingeführt werden.

Entsprechend dieser Eigenschaft der Substanz wird 1 Mol. H_2O äusserst hartnäckig festgehalten, so dass unsere ersten Analysen mit dem Präparat I, das nur im Exsikkator über Phosphorpentoxyd im gewöhnlichen Vakuum und bei gewöhnlicher Temperatur während längerer Zeit zur Gewichtskonstanz getrocknet war, für die um 1 Mol. H_2O reichere Formel stimmten²⁾. Präparat II war schärfer getrocknet und lieferte Werte, die zwischen den Werten für die Formel mit und ohne 1 Mol. H_2O liegen und erst das von Dr. Roth, Heidelberg, 6 Stunden bei 100° im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknete Präparat III lieferte unter peinlichem Ausschluss der Luftfeuchtigkeit Analysen, die nahe an die wasserfreie Formel herankommen.

I.	3,958 mg; 4,905 mg Subst.	gaben	8,617 mg; 10,745 mg	CO_2
			und 2,860 mg; 3,495 mg	H_2O
II.	3,440 mg; 4,455 mg Subst.	gaben	7,575 mg; 9,760 mg	CO_2
			und 2,475 mg; 3,185 mg	H_2O
III.	4,06 mg; 3,983 mg; 3,384 mg Subst.	gaben	8,99 mg; 8,79 mg; 7,48 mg	CO_2
			und 2,89 mg; 2,775 mg; 2,41 mg	H_2O
$\text{C}_{49}\text{H}_{76}\text{O}_{19} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ²⁾	Ber.	C 59,60	H 7,97%	
$\text{C}_{49}\text{H}_{76}\text{O}_{19}$	Ber.	C 60,71	„ 7,91%	
	Gef. I	„ 59,39; 59,76	„ 8,09; 7,97%	
	„ II	„ 60,07; 59,77	„ 8,05; 8,00%	
	„ III	„ 60,39; 60,22; 60,36	„ 7,97; 7,80; 7,97%	

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode schien wegen der hygroskopischen Eigenschaften der Substanz wenig zuverlässig. Dagegen versuchten wir die Molekulargrösse durch Lactontitration festzustellen, nachdem durch die Untersuchungen von A. Windaus³⁾ gezeigt worden war, dass bei den Glycosiden Digitoxin und Gitoxin nicht nur deren Aglycone, sondern auch die Glycoside selbst durch Lactontitration richtige Werte für das Molekulargewicht ergaben.

Bei der Lactontitration der Digilanide und im vorliegenden Fall des Digilans A erhielten wir Werte, die für das halbe Molekulargewicht des berechneten stimmten, bzw. es mussten 2 saure Gruppen reagiert haben. Das war in der Tat der Fall. Ausser der Lactongruppe wurde mit Lauge noch eine aus der Molekel abgespaltene Acylgruppe (Acetyl) titriert. Das gefundene Molekulargewicht war daher zu verdoppeln.

I.	0,4638 g getrocknete Subst.	verbrauchten	9,44 cm ³ 0,1-n. Lauge
II.	0,3289 g getrocknete Subst.	verbrauchten	6,57 cm ³ 0,1-n. Lauge
$\text{C}_{49}\text{H}_{76}\text{O}_{19}$	Ber.	Mol.-Gew.	M = 969
	Gef. I.	$\frac{M}{2}$	= 492 M = 984
	„ II.	$\frac{M}{2}$	= 501 M = 1002

¹⁾ Die in unserem Laboratorium ausgeführten Mikroanalysen verdanken wir Herrn Dr. E. Wiedemann.

²⁾ Wir haben in unseren vorläufigen Mitteilungen (loc. cit.) die Formel von Digilansid A stets mit 1 H_2O geschrieben, was nach den neuesten Analysen mit schärfer getrockneten Substanzen hinfällig geworden ist.

³⁾ B. 58, 1515 und 2503 (1925).

Präparativer Nachweis der Acetylgruppe in Digilanid A. 8,8 g Digilanid A lösten wir in 250 cm³ Methylalkohol, fügten 0,330 g Ca(OH)₂, die für die Neutralisation einer Essigsäuregruppe berechnete Menge, in 250 cm³ Wasser hinzu und liessen das Gemisch nach Zugabe von einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung als Indikator verschlossen über Nacht stehen. Die Lösung war am Morgen neutral und zeigte eine Ausscheidung, die durch Zusatz von 800 cm³ Wasser noch vermehrt wurde. Die abgenutschte und getrocknete amorphe Ausscheidung betrug 6,72 g von rohem Desacetyldigilanid A, auf das wir in einer späteren Arbeit zurückkommen werden. Der im Vakuum zur Trockne verdampfte gelöste Anteil wurde mit 100 cm³ Wasser digeriert, worauf man die feste Substanz abfiltrierte, die nach dem Trocknen noch 1,0 g wog. Das wieder zur Trockne verdampfte Filtrat lieferte einen Rückstand, der mit 25 cm³ Wasser eine nur noch etwas trübe Lösung gab, die in ein Destillierkölbchen hinein filtriert wurde und aus der man nach Zusatz von 3 cm³ konz. Phosphorsäure die flüchtige Säure überdestillierte. Das Destillat neutralisierten wir mit einer Ca(OH)₂-Lösung, gleicher Konzentration wie oben, und verbrauchten davon ca. 200 cm³, was ungefähr 80% der Theorie entspricht. Offenbar war ein kleiner Teil des Kalkwassers nicht zur Abspaltung der Acetylgruppe, sondern zur Aufspaltung des Lactonringes verbraucht worden. Die erhaltene neutrale Lösung dampften wir im Vakuum wieder zur Trockne, lösten den Rückstand in 25 cm³ Wasser und versetzten mit 10 cm³ einer 10-proz. Silbernitratlösung, worauf dicke Ausscheidung erfolgte. Wir fügten noch 35 cm³ Methylalkohol hinzu, um den Niederschlag zu vermehren, filtrierten und krystallisierten das Silberacetat, das nach dem Trocknen 0,7 g wog, noch zweimal aus Wasser-Methylalkohol um:

Analyse des Silberacetats:

6,370 mg Subst. gaben 3,405 mg CO₂, 1,280 mg H₂O und 4,108 mg Ag

C ₂ H ₃ O ₂ Ag	Ber. C 14,38	H 1,80	Ag 64,64%
	Gef. „ 14,58	„ 2,25	„ 64,49%

Bei der Mikroacetylbestimmung (Dr. H. Roth, Heidelberg) verbrauchten 17,23 mg Subst. 2,12 cm³ 0,01-n. NaOH.

C₄₇H₇₃O₁₈—COCH₃ Ber. CH₃CO 4,44 Gef. 5,26%

Die saure Hydrolyse von Digilanid A. 0,4618 g hochvakuumtrockenes Digilanid A lösten sich in einer Mischung von 132 cm³ 95-proz. Alkohol und 120 cm³ 2-n. wässriger H₂SO₄ bei 40° innerhalb weniger Minuten auf. Darin ist Digilanid A von den beiden andern Komponenten B und C, namentlich von Digilanid C, verschieden, das sich infolge seiner schwereren Verseifbarkeit erst nach ca. 2 Stunden in demselben sauren Lösungsmittelgemisch völlig auflöst. Nach 4 Stunden verdünnten wir die Lösung mit 240 cm³ Wasser von 40° und liessen den Ansatz noch 2 Stunden bei 40° stehen, worauf wir auf Zimmertemperatur abkühlen liessen. Jetzt begann die Ausscheidung des Aglycons in schönen langen schmalen Plättchen, die einheitlich schienen und sich langsam vermehrten. Nach 2 Tagen filtrierten wir diese erste Fraktion (I), welche 70% des gesamten Aglycongehaltes ausmachte, ab, befreiten die Krystalle durch Nachwaschen mit Wasser von anhaftender Säure und trockneten den Rückstand im Hochvakuum. Das Filtrat engten wir im Vakuum zum Verjagen des Alkohols auf ca. 300 cm³ ein und verdünnten es dann wieder mit Wasser auf 650 cm³. Nach 5 Tagen filtrierten wir von einer ebenfalls krystallinischen zweiten Aglyconfraktion (II) ab und schüttelten das Filtrat dreimal mit je 300 cm³

Chloroform aus. Die vereinigten Chloroformauszüge schüttelten wir dreimal mit wenig Wasser aus und dampften sie zusammen mit etwas Chloroform, das zum Spülen der Filter gedient hatte, im Vakuum zur Trockne ein (III).

Aglycon-Fraktion I = 1,212 g

„ II = 0,372 g

„ III = 0,183 g

Total 1,767 g = 38,2% der angewandten Substanz.

Digitoxigeningehalt ($C_{23}H_{34}O_4$) in Digilanid A ($C_{49}H_{76}O_{19}$)

Ber. 37,9% Gef. 38,2%

Die vom Aglycon befreite saure wässrige Zuckerlösung wurde wie bei der Hydrolyse des Gesamt-Digilanids (vgl. S. 1069 ff.) weiterbehandelt und lieferte auch dieselben krystallisierten Zucker Digitoxose und Digilanidobiose, in entsprechender Ausbeute. An alkohol-löslichem Zucker (Digitoxose) erhielten wir 1,38 g (28,9%), davon 1,1 g (80%) schön krystallisiert. An alkoholschwerlöslichem Zucker (Digilanidobiose) erhielten wir roh 1,7 g (etwas Ba-salzhaltig) und daraus 1,24 g in schön krystallisierter Form.

Das Aglycon des Digilanids A, das Digitoxigenin. Die Hauptfraktion des Aglycons (I) zeigte nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol und aus Methanol unter Zusatz von etwas Wasser einen Smp. von 230—240°. Durch nochmaliges Umkrystallisieren erhöhte sich der Smp. auf 250° (korr.) und blieb dann bei weiterem Umkrystallisieren unverändert. Denselben Schmelzpunkt zeigte ein aus reinem Digitoxin durch Hydrolyse dargestelltes, ebenfalls dreimal umkrystallisiertes Präparat von Digitoxigenin. Mischproben wiesen keine Depression auf. In allen physikalischen Eigenschaften stimmten die beiden Präparate überein, speziell auch in ihrem Verhalten bei der Farbreaktion, wobei nach dem Durchschütteln der Schichten dieselbe grasgrüne Farbe und in gleicher Intensität hervorgerufen wurde.

Polarisation: 0,3452 g Subst. gelöst zu 25 cm³ Methanol bei 20° ($c = 1,3808$) drehten die Polarisationsebene im 1 dm-Rohr um 0,25° nach rechts.

$$[\alpha]_D^{20} = +18,1^\circ.$$

A. Windaus und Stein¹⁾ fanden für Digitoxigenin in Methylalkohol $[\alpha]_D^{17} = +19,1^\circ$; V. Hasenfratz²⁾ in Methanol $[\alpha]_D^{23} = +18,5^\circ$.

Elementaranalyse mit Präparaten zweier verschiedener Digilanidhydrolysen.

I. 4,830 mg; 4,790 mg Subst. gaben 13,085 mg; 12,930 mg CO₂ und 3,840 mg; 3,740 mg H₂O.

II. 4,365 mg Subst. gaben 11,790 mg CO₂ und 3,610 mg H₂O

$C_{23}H_{34}O_4$	Ber.	C 73,73	H 9,16%
	Gef. I. „	73,88; 73,90	„ 8,90; 8,72%
	II. „	73,67	„ 9,25%

¹⁾ B. 61, 2436 (1928).

²⁾ C. r. 192, 366 (1931).

Digilanid B.

Im Kapitel 4b wurde gezeigt, wie durch zahlreiche Entmischungen zwischen Chloroform und methylalkoholhaltigem Wasser schliesslich ein Präparat R₉ mit über 95% Digilanid B, das nur noch je 1—2% von Digilanid A und C enthält, gewonnen werden kann. Die beigemischten, ja sehr ähnlichen, Glycoside konnten die analytische Untersuchung von Digilanid B nicht mehr stören, und so haben denn solche B-Präparate, nachdem sie noch mit Essigester gewaschen und wiederholt aus Methanol und Alkohol umkrystallisiert waren, unserer analytischen Untersuchung gedient.

Digilanid B krystallisiert wie das Gesamtpräparat und A und C in prachtvoll glänzenden, langen, flachen, geraden Prismen (Figur 3 auf der Tafel), die wie die isomorphen Komponenten an der Luft leicht verwittern, aber 1 Mol. H₂O äusserst fest zurückhalten und nur im Hochvakuum bei höherer Temperatur langsam abgeben. Digilanid B löst sich bei Zimmertemperatur in 20 Teilen Methanol, 40 Teilen Alkohol und 5—600 Teilen Chloroform; es schmilzt unter Zersetzung bei 245—248° (korr.).

Polarisation: 0,4668 g zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz, gelöst zu 25 cm³ 95-gew. proz. Alkohol, drehten bei 20° im 2 dm-Rohr die Ebene des polarisierten Lichts um 1,37° nach rechts.

$$[\alpha]_D^{20} = + 36,7^{\circ}.$$

0,2460 g Substanz, gelöst zu 14,1 cm³ Dioxan, drehten bei 20° im 2 dm-Rohr die Ebene des polarisierten Lichts um 1,11° nach rechts.

$$[\alpha]_D^{20} = + 31,8^{\circ}.$$

Elementaranalyse.

Trocknen im Hochvakuum bei 78° bis zur Gewichtskonstanz genügte nicht, um das eine festgebundene Mol. H₂O vollständig wegzutreiben, erst Trocknen im Hochvakuum bei höheren Temperaturen z. B. ansteigend bis 150° und Verbrennen der Substanz unter Ausschluss von Feuchtigkeit lieferten Analysenwerte, die für die wasserfreie Formel stimmten. Schon ganz kurzes Aussetzen an der Luft genügt, dass die Substanz 1 Mol. H₂O anzieht.

5,135 mg; 4,320 mg Subst. gaben 11,185 mg; 9,475 mg CO₂ und 3,580 mg; 3,010 mg H₂O

C ₄₉ H ₇₆ O ₂₀	Ber. C 59,72	H 7,78%
	Gef. „ 59,42; 59,84	„ 7,80; 7,80%

Bei der Lactontitration verbrauchten 0,2826 g trockene Subst. 5,85 cm³ 0,1-n. Lauge.

Mol.-Gew. für C₄₉H₇₆O₂₀ Ber. M 984,6 Gef. $\frac{M}{2}$ 484; M 968

Der Nachweis der Acetylgruppe im Digilanid B nach gelinder alkalischer Hydrolyse erfolgte ganz analog wie beim Digilanid A. Aus 2,2 g Digilanid B erhielten wir 0,20 g Silbersalz. Elementaranalyse des Silberacetates, nach 2maligem Umkrystallisieren:

6,865 mg Subst. gaben 3,680 mg CO₂, 1,130 mg H₂O und 4,425 mg Ag

C ₂ H ₃ O ₂ Ag	Ber. C 14,38	H 1,81	Ag 64,64%
	Gef. „ 14,62	„ 1,84	„ 64,46%

Saure Hydrolyse von Digilanid B. 1,2832 g trockenes Digilanid B wurden in 44 cm³ 95-proz. Alkohol gelöst und nach Zusatz von 40 cm³ wässriger 2-n. Schwefelsäure zunächst 4 Stunden und nach dem Verdünnen mit 80 cm³ Wasser noch 2 Stunden lang bei 40° gehalten. Die Krystallisation des Aglycons hatte bereits eingesetzt und wurde durch Stehenlassen über Nacht vervollständigt. Die einheitlich aussehenden Krystalle (I) filtrierten wir ab. Beim Verjagen des Alkohols aus der Mutterlauge durch Einengen derselben im Vakuum auf ca. 80 cm³ schied sich eine weitere Aglyconfraktion (II) krystallinisch aus, die ebenfalls abfiltriert wurde. Das saure wässrige, auf 120 cm³ gebrachte Filtrat erwärmten wir zur Vervollständigung der Hydrolyse nochmals während 4 Stunden auf 40° und schüttelten es dann mit 120 cm³ Chloroform aus. Aus der zweimal mit je 60 cm³ Wasser gewaschenen Chloroformlösung gewannen wir die III. Aglyconfraktion. Durch nochmaliges Erwärmen der sauren wässrigen Lösung auf 40° während 4 Stunden und Ausschütteln mit Chloroform konnte nochmals eine ganz kleine Menge Aglycon als letzte Fraktion IV erhalten werden.

Die Ausbeute an hochvakuumtrockenem Aglycon betrug:

Fraktion I:	0,2928	} kryst. ausgeschieden
„ II:	0,0256	
„ III:	0,1560	} mit Chl. ausgeschüttelt
„ IV:	0,0216	
Total	0,4960 g	Aglycon.

Gitoxigeningehalt (C₂₂H₃₄O₈) in Digilanid B (C₄₉H₇₆O₂₀)

Ber. 39,64 Gef. 38,7%

Die vom Aglycon befreite saure wässrige Zuckerlösung brachten wir durch Wasserzusatz auf 400 cm³ (ca. 1-proz. H₂SO₄) und liessen sie nach Übersichtung mit Toluol 4 Monate lang stehen. Dann arbeiteten wir sie genau so auf wie bei der bereits beschriebenen Hydrolyse des Digilanid-Gesamtpräparates und des Digilanids A.

Ausbeute an

alkoholleichtlöslichem Zucker (Digitoxose): 0,38 g, davon 0,3 g kryst.,

alkoholunlöslichem Zucker (Digilanidobiose): 0,475 g (Ba-salzhaltig), davon 0,33 g kryst.

C₄₉H₇₆O₂₀ Ber. Gehalt an Digitoxose (2 Mol.) = 30,08%

„ „ an Digilanidobiose = 31,50%

Gef. Digitoxose = 29,6% (23,6% kryst.)

Digilanidobiose = 37,0% (roh, Ba-salzhaltig)
(25,7% kryst.)

Das Aglycon des Digilanids B, Gitoxigenin. Die bei der vorstehend beschriebenen Hydrolyse von Digilanid B erhaltenen, gesammelten Aglyconfraktionen erwiesen sich zum Unterschied vom Aglycon des Digilanids A schwer löslich in Alkohol. Sie wurden mit der 10-fachen Menge absol. Alkohol verrieben. Den hierbei ungelösten Anteil (80%) filtrierten wir ab und krystallisierten die so gereinigte Substanz aus absol. Alkohol um. Die Löslichkeit in siedend heissem absol. Alkohol betrug 1:20. Der krystallisierte Anteil zeigte

eine Löslichkeit von 1:30 in heissem absol. Alkohol. Bei nochmaligem Umkrystallisieren zeigte das Präparat einen Smp. von 227° (korr.), der durch nochmaliges Umkrystallisieren auf 232° (korr.) stieg und sich durch weitere Reinigungsoperationen nicht mehr erhöhen liess. Er stimmte genau überein mit dem Schmelzpunkt eines aus Gitoxin erhaltenen Gitoxigeninpräparates grösster Reinheit; Mischproben gaben keine Depression. Krystallform und Löslichkeiten, sowie Intensität und Nuance der Rotfärbung bei der Farbreaktion beider Präparate waren identisch.

Polarisation des aus Gitoxin hergestellten Vergleichspräparates:
0,3035 g trockene Substanz in 25 cm³ Methanol ($c = 1,214$) drehten im 1 dm-Rohr bei 20° die Ebene des polarisierten Lichts um $0,42^{\circ}$ nach rechts.

$$[\alpha]_D^{20} = + 34,6^{\circ} (\pm 2^{\circ}).$$

*Cloetta*¹⁾ fand für Bigitaligenin (= Gitoxigenin):

$$[\alpha]_D^{20} = + 32,62^{\circ}.$$

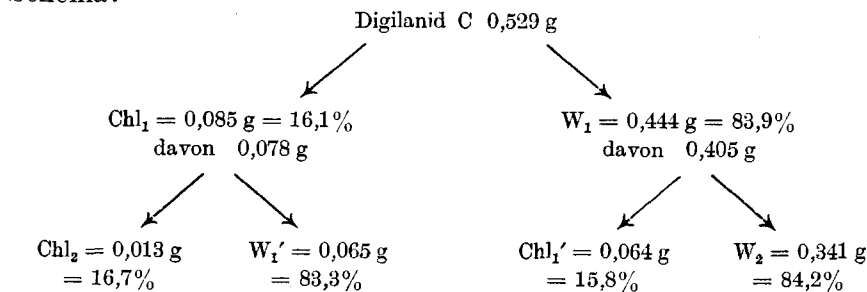
Polarisation des Aglycons aus Digilanid B:
0,2424 g trockene Subst. in 25 cm³ Methanol ($c = 0,9696$) drehten im 1 dm-Rohr bei 20° die Polarisationssebene um $0,35^{\circ}$ nach rechts.

$$[\alpha]_D^{20} = + 36,1^{\circ} (\pm 2^{\circ}).$$

Das Aglycon des Digilanid B ist ohne Zweifel mit Gitoxigenin (Bigitaligenin) identisch.

Digilanid C.

Aus 12 g Digilanid-Gesamtpräparat erhielten wir durch Verteilung nach Schema S. 1080 als Fraktion W₄ 2,17 g Digilanid C, das wir zur Entfernung der letzten Reste an Digilanid B noch zweimal mit Chloroform ausschüttelten, also in W₆ überführten. Durch einmaliges Umkrystallisieren konnte die Substanz völlig rein erhalten werden. Wir stellten damit folgende Einheitlichkeitsprüfung an, indem wir die Substanz unserem bewährten Entmischungsverfahren (1 g Substanz auf 100 cm³ Methanol, 500 cm³ Chloroform + 500 cm³ Wasser) bei 25° unterwarfen und mit den beiden isolierten Fraktionen die Entmischung je noch einmal wiederholten nach folgendem Schema:



¹⁾ loc. cit.

Das Verteilungsverhältnis ist bei allen drei Entmischungen das gleiche geblieben:

$$\text{Chl}_1 : W_1 = 16,1 : 83,9$$

$$\text{Chl}_2 : W_1' = 16,7 : 83,3$$

$$\text{Chl}_1' : W_2 = 15,8 : 84,2$$

und die Verteilungszahl schwankt nur zwischen 16,7 und 15,8. Die Einheitlichkeit des Präparates erscheint damit bewiesen.

Abhängigkeit der Verteilungszahl von der Temperatur. Da die Löslichkeit einer Substanz vielfach von der Temperatur abhängig ist, so war es naheliegend, auch die Temperaturabhängigkeit der Verteilungszahl zu prüfen; sie betrug für Digilamid C

bei 17°	10 bis 11
„ 21°	13 „ 14
„ 25°	ca. 16
„ 29°	19 bis 20
„ 33°	22 „ 23,

was nur davon herrühren kann, dass die Löslichkeit des Digilamid C in Chloroform rascher ansteigt als in methylalkoholhaltigem Wasser. Bei den Glycosiden A und B wurde eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Verteilungszahl nicht festgestellt. Die Diskrepanzen müssen dort innerhalb der Versuchsfehlergrenze liegen.

Die Krystalle von Digilamid C sind von denen von A und B nicht zu unterscheiden (vgl. Fig. 4 auf der Tafel); sie zeigen genau dieselbe Form und die Fähigkeit, Lösungsmittel zu binden, von dem sie 1 Mol. H_2O äusserst hartnäckig festhalten. Digilamid C ist von den Digilamiden im Wasser am schwersten löslich; es löst sich darin erst in 17 000—20 000 Teilen, dagegen schon in 20 Teilen Methanol, 45 Teilen Alkohol, aber erst in 1500—2000 Teilen Chloroform, was wohl die niedrige Verteilungszahl von ca. 16 begründet. Das Präparat schmilzt unter Zersetzung bei 245—248°, zeigt also hierin gegenüber Digilamid A und B keinen Unterschied.

Polarisation: 1. in Alkohol von 95% (gew.)

I. 0,462 g in 25 cm³ ($c = 1,8505$) drehten bei 20° im 1 dm-Rohr um 0,62° nach rechts.

II. 0,4659 g Subst. in 25 cm³ ($c = 1,8636$) drehten bei 20° im 2 dm-Rohr um 1,26° nach rechts.

$$[\alpha]_D^{20} = \begin{array}{l} \text{I.} \quad + 33,4^\circ \\ \text{II.} \quad + 33,7^\circ. \end{array}$$

2. in Dioxan: 0,9346 g trockene Subst. gelöst zu 25 cm³ ($c = 3,7384$) drehten bei 20° im 2 dm-Rohr um 1,69° nach rechts.

$$[\alpha]_D^{20} = + 22,6^\circ.$$

Elementaranalyse: Auch Digilamid C bereitete beim Trocknen zur Analyse Schwierigkeiten; selbst Trocknen im Hochvakuum zur Gewichtskonstanz bei 78°, ja

selbst 120° genügte nicht, um das festhaftende Wasser in kürzerer Zeit ganz wegzubringen. Man erhält dann leicht Werte, wie bei den Analysen I und II, die besser für eine Formel mit $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ stimmen. Erst Trocknen bei höheren Temperaturen, z. B. 2×2 Stunden bei 100–140° und 2 Monate langes Aufbewahren im Exsikkator über P_2O_5 bei gewöhnlicher Temperatur (IV und V) lieferte Präparate, die bei der Analyse unter peinlichem Ausschluss von Feuchtigkeit Zahlen gaben, die mit der wasserfreien Formel übereinstimmen.

I. Präparat bei 78° im Hochvakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4,420 mg Subst. gaben 9,528 mg CO_2 und 3,150 mg H_2O .

II. Präparat bei 120° im Hochvakuum getrocknet.

3,325; 4,680; 2,895 mg Subst. gaben 7,210; 10,128; 6,275 mg CO_2 und 2,315; 3,375; 1,940 mg H_2O

$\text{C}_{49}\text{H}_{76}\text{O}_{20} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	Ber.	C 59,18	H 7,81%
	Gef. I.	„ 58,81	„ 7,98%
	„ II.	„ 59,16; 59,03; 59,13	„ 7,79; 8,07; 7,50%

III. Analysen von Dr. H. Roth, Heidelberg. Präparat 6 Stunden bei 100° und im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet.

4,094; 3,390; 4,375 mg Subst. gaben 8,91; 7,38; 9,52 mg CO_2 und 2,81; 2,315; 3,01 mg H_2O .

IV. Präparat 2×2 Stunden bei 140° im Hochvakuum getrocknet, 2 Monate über P_2O_5 aufbewahrt.

4,580 mg Subst. gaben 10,060 mg CO_2 und 3,230 mg H_2O .

V. Präparat 2×2 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet, 2 Monate über P_2O_5 aufbewahrt.

4,400 mg Subst. gaben 9,680 mg CO_2 und 3,065 mg H_2O .

$\text{C}_{49}\text{H}_{76}\text{O}_{20}$	Ber.	C 59,72	H 7,78%
	Gef. III.	„ 59,36; 59,37; 59,34	„ 7,68; 7,64; 7,70%
	„ IV.	„ 59,92	„ 7,89%
	„ V.	„ 60,02	„ 7,80%

Lactontitration mit zwei Präparaten verschiedener Herstellung.

I. 0,458 g getrocknete Subst. verbrauchten 8,99 cm^3 0,1-n. Lauge.

II. 0,514 g getrocknete Subst. verbrauchten 10,05 cm^3 0,1-n. Lauge.

$\text{C}_{49}\text{H}_{76}\text{O}_{20}$	Ber.	M	985
	Gef. $\frac{M}{2}$	I. 510	„ I. 1020
	„ „	II. 512	„ II. 1024

Zum Nachweis der Acetylgruppe in Digilanid C nach der alkalischen Hydrolyse verfährt man genau wie beim Digilanid A. Die Acetylgruppe wird mit Kalkwasser abgespalten, das acetylfreie Glycosid durch Einengen der Lösung und Filtration entfernt und aus dem Filtrat die Essigsäure nach Zusatz von Phosphorsäure überdestilliert. Das hierauf wieder gebildete Calciumacetat wird mit Silbernitrat umgesetzt. Aus 10 g Digilanid C erhielten wir 0,8 g Silberacetat, das zweimal aus Wasser-Methylalkohol umkrystallisiert wurde.

0,1877 g Subst. gaben 0,1210 g Ag
 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag}$ Ber. Ag 64,64 Gef. Ag 64,48%

Bei der Mikroacetylbestimmung (Dr. H. Roth, Heidelberg) verbrauchten 13,39 mg Subst. 1,50 cm³ 0,01-n. NaOH.

$C_{47}H_{73}O_{19} \cdot COCH_3$ Ber. $COCH_3$ 4,37 Gef. $COCH_3$ 4,82%

Saure Hydrolyse von Digilanid C. 4,5535 g trockenes Digilanid C wird fein pulverisiert und mit einem Gemisch von 138 cm³ 95-proz. Alkohol und 125 cm³ wässriger 2-n. H_2SO_4 im Wasserbad bei 40° gehalten. Es dauerte 2 Stunden, bis alle Substanz in Lösung gegangen war. Digilanid C ist viel schwerer verseifbar als Digilanid A, das unter gleichen Bedingungen schon nach wenigen Minuten in Lösung geht. Nach im ganzen 4 Stunden verdünnten wir die Lösung mit 250 cm³ Wasser, hielten sie noch 3 Stunden lang auf 40° und liessen hierauf das Reaktionsgemisch 1 Woche bei Zimmertemperatur verschlossen stehen. Schon am ersten Tage setzt die ganz einheitlich aussehende Krystallisation des Aglycons ein, die nun abfiltriert wurde (I). Wir verdünnten das Filtrat mit Wasser auf 1000 cm³ und verjagten den Alkohol durch Einengen im Vakuum auf 650 cm³, liessen noch 2 Tage lang stehen und filtrierten die ebenfalls krystallisierte Aglyconfraktion II ab. Durch fünfmaliges Ausschütteln mit je 300 cm³ Chloroform, zweimaliges Waschen der vereinigten Chloroformauszüge mit je 150 cm³ Wasser, und Eindampfen der Chloroformlösung im Vakuum gewannen wir die Restfraktion III. Die Gesamtausbeute an hochvakuumtrockenem Aglycon betrug:

I. Fraktion	1,3483 g	} kryst. ausgeschieden.
II. „	0,2360 g	
III. „	0,1111 g	mit Chloroform ausgeschüttelt.
Total		0,6954 g (I).

Eine zweite Aglyconbestimmung ergab aus 0,3538 g hoch getrocknetem Digilanid C

0,103 g + 0,018 g + 0,012 g trockenes Aglycon. Total 0,133 g Aglycon (II).

Auf Grund der Spaltungsgleichung berechneten wir den Gehalt an Aglycon, wobei das angewandte, nicht bis zum äussersten getrocknete Digilanid C mit $\frac{1}{2} H_2O$ angenommen wurde.

$C_{49}H_{76}O_{20} \cdot \frac{1}{2} H_2O$ Aglycon $C_{23}H_{34}O_5$ Ber. 38,93%
Gef. I. 37,2; II. 37,6%

Die vom Aglycon befreite saure wässrige Lösung der ersten Bestimmung wurde durch Wasserzusatz auf 1250 cm³ (ca. 1-proz. H_2SO_4) gebracht, mit Toluol überschichtet und 6 Monate lang bei Zimmertemperatur im Dunkeln stehen gelassen und nun die Trennung des Zuckers wie beschrieben durchgeführt.

Ausbeute an

alkoholleichtlöslichem Zucker (Digitoxose): 1,35 g, davon kryst. 1,15 g (85%);

alkoholunlöslichem Zucker (Digilanidobiose): 1,7 g (Ba-salzhaltig, kryst. 1,21 g).

$C_{49}H_{76}O_{20}$ Gehalt an Digitoxose (2 Mol.) Ber. 30,08%
Gef. 29,6% (kryst. 25,2%)

Gehalt an Digilanidobiose Ber. 31,5%
Gef. 26,5% schön kryst. (37,3% roh, Ba-salzhaltig).

Das Aglycon aus Digilanid C, Digoxigenin. Die vereinigten Aglyconfraktionen aus Digilanid C lösten sich leicht in Alkohol und Methanol, erwiesen sich aber auffallend schwer löslich in Chloroform, zum Unterschied von Gitoxigenin und besonders Digitoxigenin, das in Chloroform spielend löslich ist. Das rohe Aglycon aus Digilanid C konnte mit Chloroform verrieben und gewaschen werden und wurde dann einmal aus Methanol-Wasser, einmal aus verd. Alkohol und einmal aus Essigester umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt betrug 220° (korr.); *Smith*¹⁾ gibt für Digoxigenin 222° an. Die Farbreaktion war identisch mit der des Digoxigenins. Aus methylalkoholisch-wässriger Lösung gelang es, bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels, von dem Präparat bis zu 9 mm lange, dicke Krystallprismen, von denen in Figur 6 auf der Tafel eines abgebildet ist, zu züchten.

Die Identität des Aglycons aus Digilanid C mit dem Digoxigenin wird ferner bestätigt durch die Polarisation und die Elementaranalyse.

Polarisation: I. Die zuvor getrocknete, in Methanol gelöste Subst., 0,286 g zu 15 cm^3 ($c = 1,902$) drehte bei 20° im 1 dm-Rohr polarisiertes Licht der D-Linie um $+0,44^{\circ}$, polarisiertes Licht von $\lambda = 5461\text{ um}$ $+0,53^{\circ}$.

II. 0,4528 g trockene Subst. zu 25 cm^3 Methanol ($c = 1,7032$) drehten bei 20° im 2 dm-Rohr polarisiertes Licht der D-Linie um $+0,78^{\circ}$, Licht von $\lambda = 5461\text{ um}$ $+0,94^{\circ}$.

$$\begin{array}{ll} [\alpha]_{\text{D}}^{20} = \text{I.} + 23,2^{\circ} & [\alpha]_{5461}^{20} = \text{I.} + 27,9^{\circ} \text{ (} c = 1,902 \text{)} \\ & \text{II.} + 27,6^{\circ} \text{ (} c = 1,703 \text{)} \end{array}$$

Smith fand für Digoxigenin $[\alpha]_{5461}^{20} = +27,0^{\circ}$ ($c = 1,77$ in Methanol).

Mannich fand für Lanadigigenin $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +23,6^{\circ}$ ($c = 2,5$ in Alkohol).

Elementaranalyse: Substanz bei $80-100^{\circ}$ im Hochvakuum getrocknet.

I. 4,50 mg Subst. gaben 10,760 mg CO_2 und 3,090 mg H_2O

II. 4,010 mg Subst. gaben 10,380 mg CO_2 und 3,140 mg H_2O

$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_5$ Ber. C 70,72 H 8,79%

(Digoxigenin) Gef. „ I. 70,71; II. 70,60 „ I. 8,53; II. 8,76%

Basel, Wissenschaftliches Laboratorium der Chem. Fabrik
vorm. *Sandoz*.

¹⁾ Soc. 1930, 508 und 2478.

Recherches récentes sur les borates et sur le bore ¹⁾

par L. Hackspill.

(30. VIII. 33.)

Mesdames, Mesdemoiselles, Messieurs,

A la joie que j'éprouve à me retrouver parmi mes amis de la Société suisse de Chimie s'ajoute aujourd'hui celle de rencontrer ici mes collègues de Mulhouse, Nancy et Strasbourg, aimablement conviés à cette réunion.

Je vous demande la permission de vous entretenir d'un élément que j'ai eu l'occasion d'étudier au cours de ces dernières années. Cet élément est le bore. Rassurez-vous, il ne s'agit pas d'une monographie détaillée; elle ferait double emploi avec l'article que *Chrétien* vient de consacrer à l'élément n° 5 dans le tome IV du traité de Chimie minérale de *Paul Pascal*. Je n'ai pas davantage la prétention de vous offrir une bibliographie complète de la question, vous la trouverez dans le récent fascicule du *Gmelin*.

Mon ambition se bornera à attirer votre attention sur quelques points particuliers de la chimie du bore, à vous exposer ce que nous avons fait dans mon laboratoire, à vous signaler les points qui restent à éclaircir.

En 1903, faisant mes débuts dans la recherche scientifique, j'ai eu la bonne fortune de travailler sous la direction de *Henri Moissan* et de *Paul Lebeau*. *Moissan* avait déjà publié ses principaux travaux sur le bore, son programme d'études, que la mort devait bientôt interrompre, comportait les borures d'hydrogène et le bore cristallisé. Tous mes camarades se passionnaient pour ces questions, en particulier celui auquel était particulièrement confié mon apprentissage: *A. Binet du Jassonneix*, qui venait de commencer son beau travail sur les borures métalliques. Dans cette ambiance s'était trouvé, quelques années auparavant, un jeune étudiant allemand nommé *Stock*, aujourd'hui célèbre, et c'est là qu'il a puisé l'idée première de sa magistrale étude sur les borures d'hydrogène. Orienté moi-même vers un domaine différent, celui des métaux alcalins, je ne me doutais pas, au début de ce siècle, que vingt-cinq ans plus tard la résolution d'un problème industriel m'amènerait à m'intéresser aux borates, et par contre coup au bore lui-même. Si mon laboratoire a pu apporter sa modeste contribution à ce chapitre de la chimie

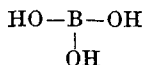
¹⁾ Conférence présentée à la réunion des Sections Mulhouse, Nancy et Strasbourg de la Société chimique de France avec la Société bâloise de chimie, tenue à Bâle le 17 juin 1933; publié avec l'autorisation du Comité de rédaction.

minérale, c'est grâce au mérite de collaborateurs distingués parmi lesquels je dois citer tout d'abord *A. P. Rollet* qui m'a secondé et même suppléé avec le plus grand dévouement, et aussi *Dominique Claude, Andrès, Kieffer, Stieber, Graff, Winterer, Peng-Chung-Ming*. J'ai également eu la chance de profiter de la compétence spécialisée d'*Eugène Dupuy* pour la dilatation thermique du bore, et de *Hocart* pour son spectre *Debye-Scherrer*.

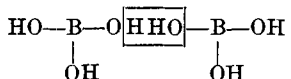
Le bore devrait être considéré comme un produit rare si l'on ne tenait compte que de sa proportion dans l'écorce terrestre: 1 cent-millième, alors que le silicium représente 27,2 pour 100, d'après *Le Chatelier*. Mais comme les gisements sont bien localisés et faciles à exploiter, l'acide borique n'est pas un produit coûteux. Pour donner un ordre de grandeur nous dirons que son prix est en général assez voisin de celui du carbonate de potassium, ce qui explique la possibilité de son emploi en verrerie (Pyrex et Sibor). Depuis les travaux du Prince *Ginori Conti* et de ses collaborateurs, l'acide borique se trouve être, en Toscane, un sous-produit de la vapeur d'eau naturellement surchauffée, qui, traversant des turbines, fournit l'énergie électrique à toute la région.

Formules des borates.

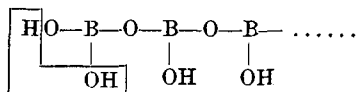
Beaucoup de borates naturels sont cristallisés et constituent des espèces chimiques bien définies, malgré la diversité de leurs formules brutes. En voici quelques exemples: Le borax $B_4O_7Na_2$, 10 H_2O ; la larderellite $B_5O_8NH_4$, 2,5 H_2O ; la colémanite $B_6O_{11}Ca_3$, 5 H_2O ; la boronatocalcite B_5O_8NaCa , 8 H_2O ; la pinnoïte B_2O_4Mg , 3 H_2O ; l'ascharite $BO_3H Mg$; la heintzite $B_{11}O_{19}Mg_2K$, 7 H_2O , pour ne citer que ceux-là. D'autres borates préparés au laboratoire ont encore des formules différentes. On a, depuis longtemps, cherché à ramener ces divers sels à un certain nombre d'acides boriques, souvent hypothétiques. Il me paraît beaucoup plus rationnel de partir de l'acide borique ordinaire:



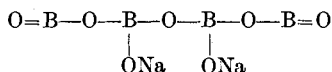
et d'admettre que plusieurs molécules peuvent s'unir avec élimination d'eau, comme cela se produit, par exemple pour les acides phosphoreux et phosphoriques:



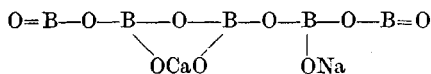
et en outre qu'il peut y avoir anhydrification des extrémités de la chaîne:



Abstraction faite de l'eau de cristallisation, dont l'élimination est facile, on pourra donc écrire la formule du borax:

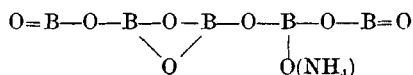


celle de la boronatrocalcite:



*Andrès*¹⁾ a du reste préparé le sel de sodium correspondant, et le sel acide $\text{B}_5\text{O}_9\text{Na}_2\text{H}$ a été isolé par *Auger*²⁾.

La colémanite en B_6 et la boracite en B_8 s'écriront d'une manière analogue. Pour la larderellite $\text{B}_5\text{O}_8(\text{NH}_4)$ nous sommes obligés d'admettre une élimination d'eau entre deux (OH) de l'intérieur de la molécule:



Je n'abuserai pas de votre patience en établissant de même la formule de la heintzite en B_{11} .

De cette manière les borates naturels et quelques autres que l'on peut obtenir à l'état de pureté au laboratoire, dérivent tout simplement de l'acide orthoborique $\text{B}(\text{OH})_3$ dont l'ascharite est un sel acide, et qui, en perdant H_2O , donne l'acide métaborique BO_2H , père de la pinnoïte $(\text{BO}_2)_2\text{Mg}$. L'existence de l'acide $\text{B}_4\text{O}_7\text{H}_2$ a été signalée par *Nasini* et *Agéno*³⁾, plus récemment *Gilbert* et *Lévi*⁴⁾ ont obtenu toute une série de sous-hydrates d'anhydride borique de formule générale $n \text{B}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$, dans laquelle n est un nombre entier plus petit que 9. Malheureusement on ne connaît pas tous les sels correspondants à ces 8 polyacides, et l'on en connaît (le sel d'*Auger* par exemple) dont la formule correspond à un n fractionnaire. Il n'est du reste pas indispensable de savoir préparer tous les polyacides correspondant aux borates naturels et artificiels, et il n'est pas certain qu'ils existent, il serait plus intéressant de pouvoir mesurer la grandeur moléculaire des borates eux-mêmes.

Dans tous les cas faire intervenir le principe de coordination, ou un atome de bore pentavalent, sont des complications inutiles pour écrire les formules que nous venons de voir. Je n'en dirai pas autant des produits instables dérivés des sous-oxydes et étudiés par *Travers* et *Ray*. Quant au perborate BO_3Na , 4 H_2O , employé

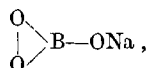
¹⁾ *Andrès*, Thèse. Strasbourg 1931.

²⁾ *Auger*, C. r. **180**, 1602 (1925).

³⁾ *Nasini* et *Agéno*, G. **41**, I. 131 (1911); Z. physik. Ch. **69**, 485 (1909).

⁴⁾ *Gilbert* et *Lévi*, Soc. **1929**, 527.

dans certaines lessives comme le Persil, sa formule développée de la manière suivante,



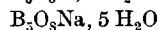
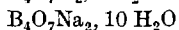
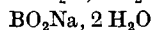
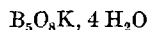
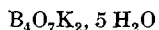
exprime parfaitement ses principales propriétés.

Nomenclature. Pas plus que pour l'écriture de leurs formules les chimistes ne sont d'accord sur les appellations des borates métalliques. Un procédé indépendant de toute hypothèse, consiste à prendre comme base le rapport $\frac{\text{B}_2\text{O}_3}{\text{M}_2\text{O}}$ et suivant qu'il est égal à 1, 2, 3, ... à désigner les sels correspondants sous le nom de: Mono, di, tri ... borate suivi du nom du métal M. Cependant comme tout le monde ne se conforme pas à ce principe et que le borax $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2$, 10 H_2O , pour lequel le rapport acide sur base est égal à 2, est parfois désigné sous le nom de tétraborate, le plus prudent, pour éviter toute erreur, est de faire suivre le nom du sel de sa formule.

Préparation des borates. La fusibilité de l'anhydride borique et des borates facilite l'analyse thermique du système $\text{B}_2\text{O}_3\text{—M}_2\text{O}$. Cette méthode utilisée pour la première fois par *Guertler*¹⁾ pour les borates de baryum a donné des résultats intéressants dans beaucoup de cas. Mais il arrive souvent aussi qu'à partir d'une certaine teneur en anhydride l'on n'obtienne plus de point de fusion défini, c'est à dire que l'on se trouve en présence d'un verre. C'est ce qui a lieu pour le système anhydride borique-oxyde de lithium étudié par *Ribaud*²⁾ dans le laboratoire *Le Chatelier*. On obtient deux maxima très nets correspondant à BO_2Li et à $\text{B}_4\text{O}_7\text{Li}_2$, puis à partir du rapport $\frac{\text{B}_2\text{O}_3}{\text{Li}_2\text{O}} = 3,5$ les courbes de refroidissement ne présentent plus aucun palier.

La voie humide, également tentante en raison de la faible solubilité d'un grand nombre de borates, a parfois aussi causé des déboires. On tombe fréquemment sur des composés amorphes, mal définis, facilement hydrolysables.

Borates alcalins. Cependant l'étude des systèmes: hydroxyde alcalin-acide borique-eau, est relativement facile. *Dukelski*³⁾ a mis en évidence l'existence de



*Rollet et Andrès*⁴⁾ ont construit les isothermes à 18° des deux systèmes $\text{Rb}_2\text{O—B}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ et $\text{Cs}_2\text{O—B}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$, en opérant par la méthode des restes imaginée par *Jaenecke*. Les résultats ainsi

¹⁾ *Guertler*, Z. anorg. Ch. **40**, 228 (1904).

²⁾ Diplôme Etudes Sup. Paris 1909.

³⁾ *Dukelski*, Z. anorg. Ch. **50**, 38 (1906).

⁴⁾ *Rollet et Andrès*, C. r. **191**, 367 et 375 (1930).

obtenus sont résumés sur les deux courbes de la figure 1. Les composés définis sont les mêmes au degré d'hydratation près, pour tous les alcalins :

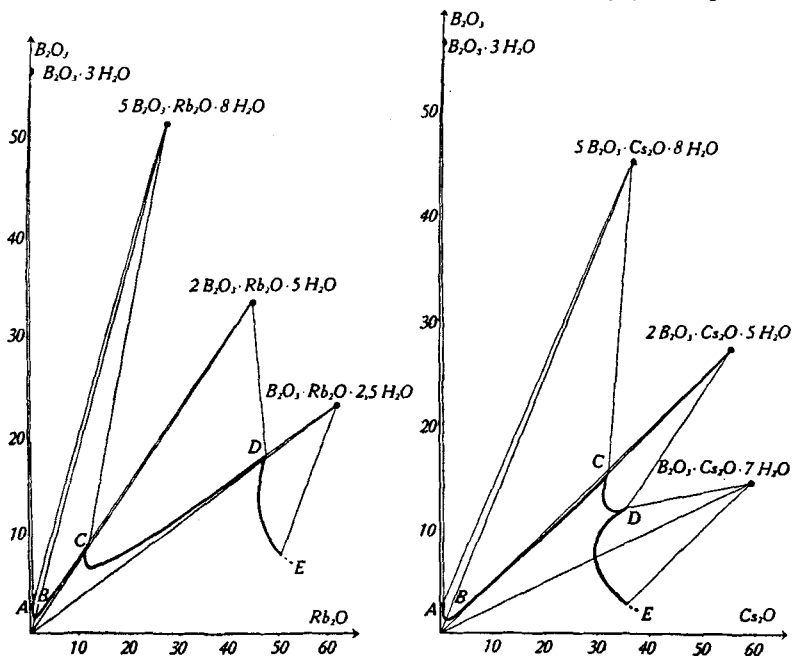
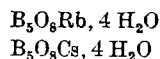
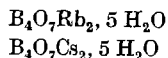
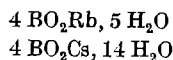


Fig. 1.

Courbes isothermes, à 18° , des borates de Rb et de Cs.

Les diagrammes des deux systèmes ont de grandes analogies. Le long de la branche AB se dépose de l'acide borique, de B en C le pentaborate, de C en D le diborate, de D en E le monoborate. Tous ces sels de rubidium et de césium ont des solubilités congruantes, à l'exception du diborate de césium $\text{B}_4\text{O}_7\text{Cs}_2, 5 \text{H}_2\text{O}$ dont la solubilité, au moins à 18° , est non congruante. Cette circonstance jointe au fait que le domaine de ce sel est beaucoup moins étendu que celui des autres diborates alcalins, explique pourquoi son existence n'avait même pas été entrevue avant la construction méthodique de l'isotherme.

Hydrates de borates alcalins. Vous êtes sans doute surpris, comme nous le fûmes nous-mêmes, par les différences d'hydratation de sels aussi semblables. Winterer a vérifié les données fournies par la méthode des restes, en enregistrant, par une méthode que j'utilise depuis plusieurs années¹⁾, la courbe de déshydratation en

¹⁾ Hackspill et Stempfel, C. r. du 8^e congrès Chim. Indust. 151 (1928).

fonction de la température. L'eau se volatilisant dans le vide très rapidement, il est indispensable de partir d'une température très basse: -80° . On constate ainsi (fig. 2) que le diborate de rubidium, par exemple, commence à perdre de l'humidité à 0° , et que

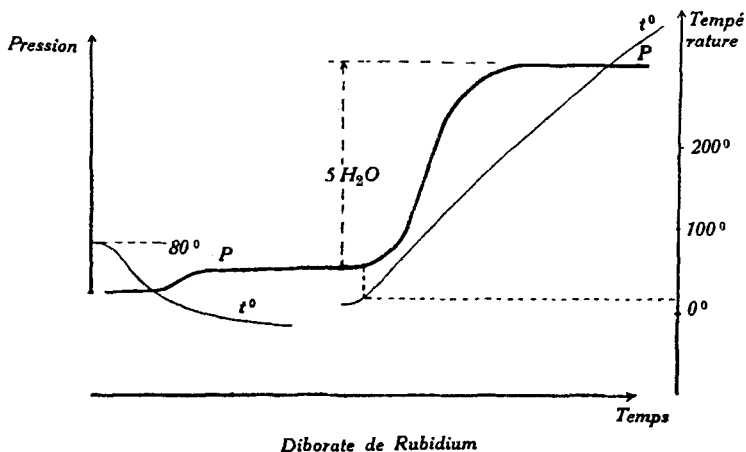


Fig. 2.

Déshydratation du diborate de Rb.

vers $+35^{\circ}$, cinq molécules d'eau de cristallisation sont éliminées brusquement. La même méthode a donné pour le pentaborate de rubidium un départ brusque de 4 H₂O, en désaccord avec les déterminations de *Rosenheim* et *Leyser*¹⁾ qui ont indiqué une formule à 5 H₂O. On pouvait se demander si les sels déshydratés sont encore des espèces chimiques définies. *Rollet* l'a vérifié pour les pentaborates dont la courbe de fusion donne un unique et très net palier. D'autre part, en s'éloignant de la température ordinaire, on peut avoir des hydrates différents définis et stables. C'est ainsi que *Rollet* et *Andrès*, en poursuivant l'étude du système binaire: H₂O—B₅O₈K au dessus de 100° jusqu'aux environs du point critique de l'eau, ont découvert un pentaborate à une molécule d'eau.

On connaît depuis longtemps trois hydrates du diborate de sodium à 2, à 5 et à 10 H₂O, ce dernier étant contenu dans la vase du lac Borax auquel il a emprunté son nom. Ces trois sels se déshydratent facilement et brusquement, surtout dans le vide. Le borax décahydraté commence à perdre de l'eau à la température ordinaire, mais très lentement, à 60° huit molécules d'eau sont éliminées brusquement. La déshydratation du sel pentahydraté commence vers 120° , elle est pour ainsi dire instantanée et conduit également au sel à 2 H₂O, qui lui ne perd que lentement son eau lorsque la température continue à s'élever. Ce n'est qu'à 350° que

¹⁾ *Rosenheim* et *Leyser*. Z. anorg. Ch. **119**, 1 (1921).

le sel est anhydre. Les courbes A, B, C de la fig. 3 reproduisent celles enregistrées par Kieffer¹⁾. Outre ces trois hydrates que l'on sait reproduire à volonté, il en existe un autre, produit naturel fort bien cristallisé: $B_4O_7Na_2, 4 H_2O$, qui n'apparaît pas dans l'étude méthodique du système $B_2O_3-H_2O-Na_2O$. On l'a découvert au Kern-County, en Californie; d'où lui est venu son nom de kernite.

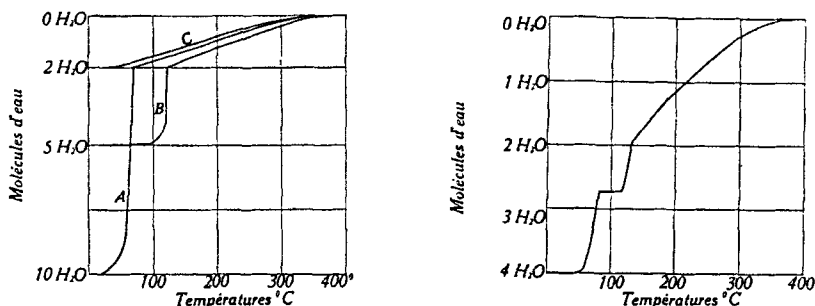
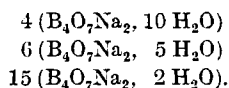


Fig. 3.

Déshydratation du borate de sodium et de la kernite.

Lorsqu'on chauffe cette kernite dans le vide elle perd toute son eau, mais d'une manière qui semble toute différente des autres hydrates (partie droite de la fig. 3). Cependant en regardant de plus près, on constate un premier départ brusque à 60° , température de décomposition du borax, puis après un palier, un second départ se produit à 116° qui est précisément la température de décomposition du sel à $5 H_2O$. La déshydratation se termine lentement et n'est complète qu'à 350° . Un calcul simple montre que l'on obtiendrait la même courbe en chauffant un mélange de composition suivante:

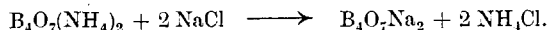


Peut-on admettre la coexistence de trois hydrates différents dans un même cristal, ou faut-il supposer la formation de ces hydrates pendant le chauffage de la kernite? Seule l'étude d'autres phénomènes du même genre permettrait de choisir entre ces hypothèses.

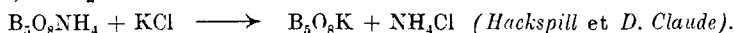
Précipitation de borates peu solubles. Les borates alcalins étant tous solubles, au moins à chaud, tandis que ceux des autres métaux ne le sont, en général, pas, on peut prévoir la préparation de ces derniers par double décomposition. Malheureusement les produits ainsi obtenus sont souvent amorphes et mal définis. Par contre on peut profiter de la faible solubilité à la température ordinaire

¹⁾ Hackspill et Kieffer, C. r. du 10^e Congrès Chim. Ind. 520 (1930).

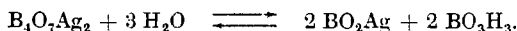
de certains borates alcalins, pour les obtenir par double décomposition entre un chlorure, par exemple et le borate d'ammonium correspondant. C'est ainsi que *Dresel* et *Lenhoff* ont préparé en 1893 le diborate de sodium décahydraté en mélangeant une solution de chlorure de sodium à de l'ammoniaque et à de l'acide borique:



Le diborate de sodium étant très soluble dans l'eau ne peut s'obtenir ainsi, mais si l'on augmente la dose d'acide borique pour atteindre le pentaborate $\text{B}_5\text{O}_8(\text{NH}_4)$ encore très soluble, on obtient un précipité admirablement cristallisé de pentaborate de potassium $\text{B}_5\text{O}_8\text{K}$, 4 H_2O :



Les sels d'argent, comme on pouvait le prévoir, se comportent d'une toute autre manière. *Rose* a montré que le métaborate BO_2Ag insoluble, précipite lorsque l'on mélange des solutions de borate de sodium et de nitrate d'argent. Mais si l'on cherche à préparer d'une manière analogue le sel d'argent correspondant au borax, le précipité n'a pas de composition définie par suite d'une hydrolyse partielle:



Il faut pour éviter cet inconvénient ajouter au borax un très grand excès d'acide borique qui tend à déplacer l'équilibre dans le sens de la flèche inférieure. C'est de cette façon que *Rollet*¹⁾ a préparé un diborate d'argent cristallisé avec 2 H_2O .

Déplacement des acides forts par l'acide borique. On sait depuis longtemps que l'acide borique, en présence de vapeur d'eau, déplace l'acide chlorhydrique au-dessus de 100°. Il est en général signalé dans les traités de chimie que cette réaction est incomplète par suite de la formation d'une couche imperméable de diborate. En réalité il s'agit là d'une mauvaise interprétation des faits expérimentaux. Avec les chlorures alcalins, sodium excepté, ce ne sont pas les diborates qui prennent naissance, mais bien les pentaborates: $\text{B}_5\text{O}_8\text{M}$ (ou si l'on préfère 5 B_2O_3 , M_2O). Si la proportion d'acide borique est insuffisante, si faible soit-elle, on a quand-même formation de pentaborate avec mise en liberté de 1 HCl pour 5 BO_3H_3 . Avec un excès de ce dernier, tout l'acide chlorhydrique est chassé²⁾. La réaction est analogue avec les chlorures alcalino-terreux, mais dans ce cas le sel stable étant le tétraborate $\text{B}_8\text{O}_{13}\text{Ca}$ (c'est à dire 4 B_2O_3 , MO), ce sel est le terme final de la réaction.

Les nitrates alcalins et alcalino-terreux sont, eux aussi, facilement transformés en penta- et tétra-borates, par l'acide borique et la vapeur d'eau. La réaction commence aux environs de 110°.

¹⁾ A. P. Rollet, C. r. **191**, 488 (1930).

²⁾ Hackspill, Rollet et Andrès, C. r. **192**, 48 (1931).

Dans ces conditions l'acide ortho ne saurait exister, même en présence de vapeur d'eau. C'est donc l'acide métaborique qui réagit. Comme il possède la propriété d'être entraîné par la vapeur d'eau, on en retrouve toujours dans l'acide chlorhydrique condensé. En opérant à une température plus élevée il y a même (surtout au-dessus de 400°) entraînement lent d'une partie de l'acide borique combiné. *Andrès* a constaté que du pentaborate de potassium chauffé vers 600° dans un courant de vapeur d'eau surchauffée, perd d'abord relativement vite, puis de plus en plus lentement son acide pour atteindre presque exactement la composition du diborate, au bout de 140 heures (Rapport $\frac{B_2O_3}{K_2O} = 2,15$ au lieu de 2).

La vitesse de décomposition des polyborates est d'un tout autre ordre de grandeur que celle de la réaction qui leur donne naissance. On s'en rendra compte par l'examen des courbes de la fig. 4. On verra également sur la dernière courbe à droite, relative au chlorure de sodium, l'anomalie à laquelle j'ai fait allusion tout à l'heure.

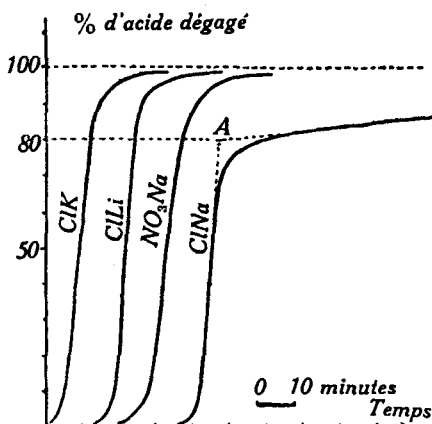


Fig. 4.
Déplacement de HCl par B₂O₃.

Dans ce cas en effet la réaction semble être incomplète, il reste du chlore que l'on ne peut chasser, incomplètement, qu'avec une extrême lenteur. Les proportions obtenues sont telles que l'on peut admettre l'existence d'un chloroborate $(5 B_2O_3, Na_2O)_2ClNa$. Ce n'est du reste pas la première fois que l'on signale la tendance de certains borates à se combiner aux chlorures. La boracite, produit naturel, a pour formule $2 B_3O_{15}Mg_3, Cl_2Mg$ et *H. Le Chatelier* a isolé plusieurs chloroborates de calcium¹⁾. Dernièrement *Rollet* et *Peng-Chung-Ming*²⁾ ont confirmé par une méthode physico-chimique l'existence

¹⁾ *H. Le Chatelier*, C. r. **99**, 276 (1884).

²⁾ *Rollet* et *Peng-Chung-Ming*, C. r. **196**, 1669 (1933).

d'un chloroborate de plomb B_2O_4Pb , Cl_2Pb , $2 H_2O$ signalé par *Hera-path* dès 1849, et celle d'un bromo- et d'un iodoborate.

Je comparais tout à l'heure la formation des polyborates à celle des polyphosphates, on pourrait de même, dans une certaine mesure, comparer les halogénoborates aux apatites.

Valence du bore. D'après la théorie électronique l'atome de bore est constitué par un noyau central portant cinq charges positives autour duquel gravitent deux couches d'électrons: une couche K complète avec 2 électrons, une couche extérieure L comprenant 3 électrons, alors qu'elle ne serait complète qu'avec 8. Cela fait admettre une valence positive égale à 3 et une négative à 5. Nous avons vu que la formule de tous les borates s'accorde avec la trivalence. La plupart des composés binaires, borures métalliques mis à part, ne nécessitent pas d'autre conception. Mais si l'on considère les formules des borures d'hydrogène B_2H_6 et B_4H_{10} découverts par *Stock*, on s'aperçoit qu'elles correspondent à celles de l'éthane et du butane et font supposer la tétravalence du bore.

Système Cl— Cl_3B . Ne pourrait-on obtenir un halogénure mettant en évidence, soit la pentavalence hypothétique, soit la tétravalence expérimentale? C'est ce dont *Graff* a voulu se rendre compte en faisant l'analyse thermique du système chlore-trichlorure de bore. Je n'insisterai pas sur les difficultés de réalisation que l'on conçoit facilement. Les détails de l'appareil utilisé seront décrits ultérieurement dans un autre périodique. *Graff* s'est du reste inspiré des dispositifs réalisés à Genève par *Guye*, *Baume*, *Briner* et leurs collaborateurs de 1911 à 1913 (*J. chim. phys.*). Quant aux résultats ils sont indiqués dans les tableaux ci-dessous et résumés par la courbe fig. 5. Le chlore pur fond à -103^0 , le chlorure de bore

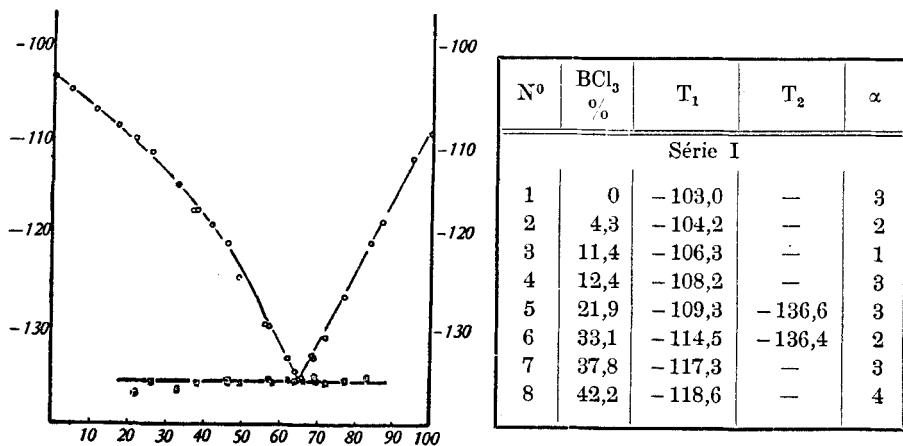


Fig. 5.

Analyse thermique du système Cl_3B-Cl_2 .

N°	BCl ₃ %	T ₁	T ₂	α
Série II				
1	100	-108,8	—	5
2	95,4	-111,6	—	3
3	86,9	-118,3	—	2
4	83,8	-120,5	-135,0	2
5	76,9	-126,5	-135,5	4
6	71,9	-130,8	-135,6	3
7	68,8	-133,0	-135,1	2
8	66,0	-135,1	-135,3	2
9	63,7	-134,4	-135,7	2
10	62,2	-133,5	-135,3	2
11	57,7	-129,7	-135,6	2
12	56,4	-129,5	-135,3	2

N°	BCl ₃ %	T ₁	T ₂	α
Série III				
1	69,3	-132,6	-135,1	2
2	49,8	-124,3	-135,6	2
3	46,0	-121,4	-135,3	2
4	38,0	-112,0	-135,6	2
5	25,8	-111,0	-135,6	3

T₁ = température du début de solidification.

T₂ = température de l'eutectique

α = nombre de mesures de l'essai en question.

à -108,7°; tous les mélanges des deux corps, qui sont miscibles en toutes proportions, fondent plus bas que les corps purs et donnent un eutectique contenant 65,6 pour 100 de trichlorure et fondant à -135,4°. Aucune combinaison n'apparaît sur le diagramme. J'avoue avoir été déçu par ces résultats, j'espérais qu'une valence différente de trois se manifesterait à basse température. Cela montre une fois de plus, qu'il est imprudent de faire des prévisions en chimie minérale.

Système Cl₃B—ClH. Une autre preuve m'en a été donnée tout dernièrement par l'étude, également due à *Graff*, du système Cl₃B—ClH. L'analyse thermique, encore plus délicate à réaliser que la précédente, a fourni des résultats tout à fait comparables (fig. 6): Courbe en V entre les points de fusion -108,7 et -111,4° avec eutectique à -136° et point de transformation déjà connu de

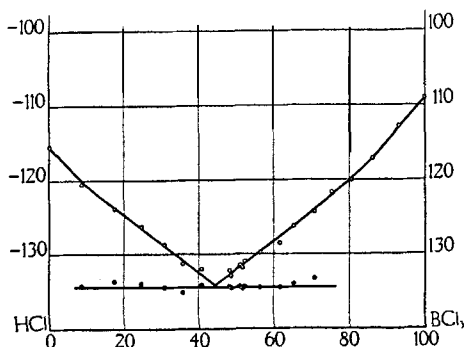


Fig. 6.

Analyse thermique du système ClH—Cl₃B.

ClH à $-174,64^{\circ}$ ¹⁾). Pas trace de combinaison, et cependant par analogie avec l'acide fluorborique F_4BH , qui se forme avec la plus grande facilité, il était permis de considérer comme probable l'existence d'un acide chloroborique.

Combinaisons du chlorure de bore avec l'hydrogène arsénié. S'il ne se combine pas à l'acide chlorhydrique, le trichlorure s'unit du moins à l'ammoniac et à l'hydrogène phosphoré, comme du reste la plupart des chlorures de métalloïdes. On connaît depuis longtemps Cl_3B , $3 NH_3$, $2 Cl_3B$, $9 NH_3$, Cl_3B , PH_3 .

Stieber a dernièrement isolé un composé Cl_3B , AsH_3 ²⁾). Le chlorure de bore fond à -107° et bout à $+13^{\circ}$. Le point de fusion de l'hydrogène arsénié est à $-113,5^{\circ}$, son point d'ébullition à $-54,8^{\circ}$. Si l'on fait barboter à la température ordinaire un courant de gaz hydrogène arsénié dans du chlorure de bore, aucune action chimique ne se manifeste. Par contre en mélangeant les deux produits à l'état liquide refroidis aux environs de -80° , sous une atmosphère inerte, on constate la formation d'un solide blanc cristallisé Cl_3B , AsH_3 qui peut être obtenu également en faisant agir sur le chlorure de bore liquide l'hydrogène arsénié gazeux. Le composé, obtenu d'une façon ou de l'autre, n'est guère stable, il se dissocie déjà à -40° avant même d'avoir fondu.

On connaît un certain nombre de combinaisons de Cl_3B avec des chlorures métalliques. Par contre, les chlorures doubles formés avec d'autres chlorures de métalloïdes ne paraissent pas avoir été étudiés.

Stieber, sans faire l'étude thermique complète du système Cl_3B-Cl_3P , a constaté que si l'on mélange à la température ordinaire, ou plus bas, du chlorure de bore et du trichlorure de phosphore (p. de f. $-111,8^{\circ}$) il se forme, pour certaines proportions, un solide blanc cristallisé; si l'un des liquides se trouve en excès, on peut l'éliminer par évaporation à froid dans le vide. Il reste alors de longues aiguilles blanches parfaitement cristallisées et répondant à la formule Cl_3B , Cl_3P . L'une des raisons pour lesquelles le chlorure de bore semble avoir été moins étudié que les autres halogénures de métalloïdes est sans doute la difficulté de sa préparation. Aussi *Stieber* a-t-il fait œuvre utile en décrivant les divers procédés qu'il a employés et la façon dont il a pu les améliorer. Ces renseignements paraîtront prochainement dans sa thèse.

Préparation du bore. Le bore peut être extrait de l'anhydride borique ou du chlorure. Dès 1808 *Davy* avait obtenu du bore, très impur il est vrai, par électrolyse du borax fondu. La *Société d'Electrochimie et d'Electrometallurgie d'Ugine* cherche actuellement à

¹⁾ *Ginaque et Wiebe*, Am. Soc. **50**, 101 (1928).

²⁾ *Stieber*, C. r. **195**, 610 (1932).

mettre au point industriellement les brevets *Andrieux*¹⁾, modernisation du procédé *Davy* par l'application des progrès de l'électrolyse ignée. Avec des bains convenablement choisis et des cathodes en métal fondu on parvient dès à présent à préparer divers alliages fort intéressants.

Dans les laboratoires lorsque l'on désire préparer du bore, on utilise le plus souvent le procédé *Moissan*; réduction de l'anhydride par le magnésium. C'est simple et rapide si l'on se contente d'un produit très impur, titrant 70 à 80 pour cent. L'opération est au contraire extrêmement longue et d'un rendement très médiocre, si, appliquant scrupuleusement les traitements indiqués par mon maître, on désire obtenir du bore à 97 ou 98 pour cent. Si je me permets d'insister un peu sur une méthode vieille de 38 ans²⁾, c'est qu'elle a été très décriée par des chimistes dont le manque de patience explique seul l'insuccès, et qu'en définitive, pour le bore amorphe, je ne connais pas de procédé plus simple.

Binet du Jassonneix a montré³⁾ que la purification du bore brut de *Moissan* était autant mécanique que chimique:

« On peut, dit-il, hâter la purification du produit brut obtenu, en séparant dès le début, par des lévigation, la partie la plus légère. On élimine ainsi rapidement une quantité appréciable de borure de carbone et de borure de magnésium plus denses. »

Après traitement prolongé de la partie légère par les acides chlorhydrique, fluorhydrique, sulfurique, séchage dans le vide, on obtient un produit dont la composition est voisine de la suivante:

Bore total	97,1
Magnésium	1,32
Fer	0,64
Silicium	0,31
Insoluble dans les acides	0,24
	<hr/> 99,61

C'est une poudre marron amorphe d'une densité un peu inférieure à 2,5. La principale impureté, le magnésium, s'y trouve à l'état de borate et de borure attaquable seulement par l'acide nitrique. Pour l'éliminer il faut procéder à une fusion avec un excès considérable d'anhydride borique, suivie de nouvelles lévigation.

Malgré les inconvénients que nous venons de signaler, le magnésium est cependant très supérieur à l'aluminium, employé pour la première fois par *Sainte-Claire Deville* et *Wöhler*⁴⁾; ce dernier donne en effet des composés cristallisés tels que $B_{12}Al$ et $B_{48}C_2Al_3$ presque impossibles à séparer du bore, et que l'on a pris pendant un certain

¹⁾ *Andrieux*, Ann. chim. [10] **12**, 424 (1929).

²⁾ *H. Moissan*, Ann. Chim. Physique [7] **6**, 296 (1895).

³⁾ *A. Binet du Jassonneix*, Ann. Chim. Physique [8] **17**, 145 (1909).

⁴⁾ *Sainte Claire Deville* et *Wöhler*, Ann. Chim. Physique [3] **52**, 53 (1857); A. **105**, 67 (1857).

temps, que certains prennent même encore aujourd'hui pour du bore cristallisé.

Le bore a été fondu pour la première fois en 1909 par *Weintraub*, ingénieur de la puissante société américaine *General Electric Co*¹⁾. L'opération se faisait dans le vide à l'aide d'un arc jaillissant entre un jet de mercure et du bore de *Moissan* comprimé en pastilles. La température de fusion 2400 ou 2500° est suffisante pour volatiliser toutes les impuretés. Le produit ainsi préparé était noir à cassure concoïdale, presque aussi dur que le diamant et de densité 2,33.

Weintraub a également obtenu du bore sous la forme d'une fine poussière amorphe, en faisant jaillir entre électrodes de cuivre un arc dans une atmosphère d'hydrogène chargé de chlorure de bore.

*Warth*²⁾ a utilisé la même réaction chimique, mais en provoquant le dépôt du métallobore sur un fil de tungstène maintenu électriquement au rouge vif. Le fil très fin à l'origine se nourrit et grossit lentement; on ne peut cependant continuer indéfiniment l'expérience, et dans les meilleures conditions l'axe central, que l'on ne peut séparer du produit pur de la périphérie, représente au moins 2 ou 3 pour 100 du poids total.

*Podszus*³⁾, en remplaçant le tungstène par le fer, prétend volatiliser ensuite complètement ce métal et obtenir un fil de bore pur mais rendu quelque peu poreux par cette opération.

Voilà esquissée à grands traits l'histoire de la préparation du bore. Pour être complet il conviendrait de citer les travaux de beaucoup d'autres savants: *Kroll*, *Warth*, *Kühne*, *Rey*, etc., qui tous ont fait œuvre utile en augmentant le domaine de nos connaissances.

Malgré ces efforts combinés, lorsque l'on demande du bore à l'une des principales maisons européennes de produits chimiques, elle vous donne le choix entre la poudre brune de *Moissan* insuffisamment purifiée et un produit cristallisé en paillettes noires ne titrant guère plus de 80 pour 100 de bore total et qui n'est autre que le soi-disant bore graphitoïde de *Deville* et *Wöhler* dont plusieurs auteurs ont, depuis 1876, démontré la nature complexe⁴⁾. Quant au bore fondu pur, impossible de s'en procurer, même un gramme. Je sais bien que, malgré les recherches de la *General Electric Co* le produit *Weintraub* n'a jusqu'ici trouvé aucune application sérieuse. Les rubis synthétiques fournissent des chapes aussi dures et moins

¹⁾ *Weintraub*, J. ind. eng. Chem. **5**, 112 (1913); Tr. Am. Electrochem. Soc. **16**, 165 (1909).

²⁾ *Warth*, Bull. Maryland Acad. Sci. **3**, 8 (1923).

³⁾ *E. Podszus*, Z. anorg. Ch. **211**, 41 (1933).

⁴⁾ *Hamp*, A. **183**, 75 (1876).

coûteuses; quant à la désoxydation des métaux et spécialement du cuivre, au moment de leur coulée, plusieurs alliages donnent des résultats du même ordre. Le bore pur n'est donc pas un produit industriel. Il est cependant regrettable qu'une maison sérieuse, même de renommée mondiale, vous vende en 1933, comme élément cristallisé, un borocarbure voisin de la formule $3 B_{12}Al, 2 B_6C$. Une telle déconvenue nous a fait d'autant plus apprécier l'obligeance de la maison *Philipps* qui a bien voulu mettre gracieusement à ma disposition une petite quantité de bore déposé sur un filament de tungstène de $15/100$ de millimètre.

Par conséquent, à moins de conditions exceptionnelles, pour se procurer du bore pur, il faut le préparer soi-même, et cela n'est pas facile.

Le procédé que j'ai mis au point avec *Stieber* et *Hocart* est inspiré de celui de *Weintraub* en ce sens que nous avons utilisé la réduction du chlorure Cl_3B par l'hydrogène. Il tient également de celui de *Warth* par l'emploi d'électrodes en tungstène ou en molybdène, mais il en diffère considérablement par ce que nous avons obtenu le dépôt métalloïdique aux extrémités de nos électrodes, les fils s'allongeant ainsi par couches successives, comme le représente la fig. 7, l'origine seule restant en contact avec le métal. Ce résultat a pu être atteint en faisant jaillir entre les électrodes en question une étincelle oscillante très condensée et de haute fréquence. Les

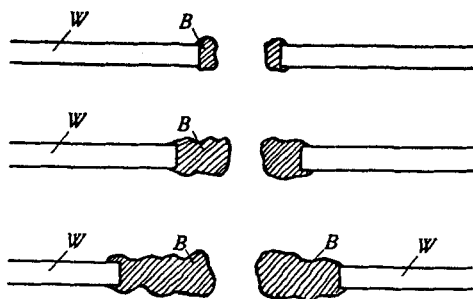


Fig. 7.

Dépôt de bore sur les électrodes en tungstène.

électrodes de 2 mm. de diamètre étaient au début de l'expérience distantes de 6 mm. environ, elles ne tardaient pas à se recouvrir d'un dépôt incandescent qui augmentant rapidement en diamètre et en épaisseur, nécessitait un réglage fréquent de la distance d'éclatement. Avec une puissance de 300 watts on peut obtenir environ $\frac{1}{2}$ gr. de métalloïde en trois heures, sous la forme de petites baguettes noueuses de deux à trois centimètres de longueur et d'un diamètre maximum de 4 mm. environ. Le corps ainsi obtenu est noir, suscep-

tible d'un beau poli, il présente alors l'aspect métallique, son éclat rappelant celui du chrome. Mais le polissage n'est pas facile à réaliser, car sa dureté de 9 (échelle de *Mohr*) est voisine de celle du diamant. C'est du reste un tailleur de diamants, *M. v. Amerongen*, qui a eu l'amabilité de faire exécuter gracieusement ce travail dans son usine de Versailles.

La surface examinée au microscope métallographique montre la parfaite homogénéité de la matière, après attaque à l'acide nitrique on constate l'apparition de couches concentriques ondulées, rappelant la structure des dépôts métalliques obtenus par pulvérisation (procédé *Schoop*¹⁾) (fig. 8). La densité à 20°, 2,33, étant sensiblement la même que celle du produit de *Weintraub*, on peut admettre que l'on se trouve en présence du bore fondu.



Fig. 8.
Métallographie du bore fondu.

L'analyse a été faite après attaque à l'acide nitrique fumant vers 120° en tube scellé. Trois échantillons ont donné: 98,6, 99,5 et 98,8 pour cent de bore. Les impuretés n'étant pas dosables et l'erreur possible sur le bore pouvant atteindre près de 1 pour 100 en moins, il semble que nous soyons assez près de la pureté parfaite. L'examen du spectre ultraviolet faite par *Lasèque* n'a montré nettement que les raies principales du silicium, ce qui pourrait indiquer une teneur de l'ordre du millième, quant au tungstène ou au molybdène c'est à peine si l'on peut caractériser leur présence. Ces éléments de poids atomiques élevés: 184 et 96 devaient mieux être mis en évidence par le spectre *Debye-Scherrer* que *Hocart* a obtenu par la méthode des poudres, alors que le silicium de poids atomiques 28 ne donne

¹⁾ *Hans Arnold*, Z. anorg. Chem. **99**, 67 (1917).

rien. Résultat beaucoup plus intéressant, on peut observer pour tous les échantillons, une vingtaine de raies principales ne pouvant être attribuées qu'au bore. Deux provenaient du collimateur du spectrographe et deux ou trois du métal des électrodes. Le bore obtenu sur filament a fourni le même spectre, tandis que le boré pulvérulent amorphe obtenu par l'arc au cuivre ne donnait aucune raie. Nous avons enfin examiné le soi-disant bore cristallisé du commerce. Cette fois un spectre abondant en raies a été obtenu, mais il est tout différent des précédents.

On en jugera par les photographies de la fig. 9 et peut-être mieux encore par les dessins faits d'après les clichés originaux. Il est même impossible d'identifier dans le produit impur toutes les raies du bore. Le bore cristallisé du commerce ne renferme donc pour ainsi dire pas de bore libre.

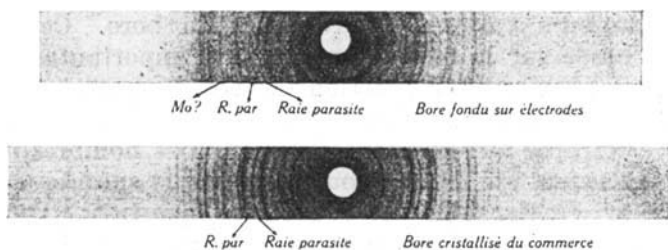
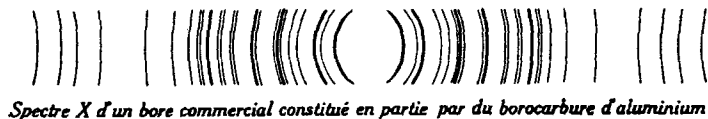


Fig. 9.

Spectres Debye-Scherrer du bore pur et du bore commercial.



Spectre X d'un bore commercial constitué en partie par du borocarbure d'aluminium



Spectre X du Bore cristallisé, à 99%

Fig. 10.

Dessin des spectres précédents.

Quant à la forme des cristaux, ils est difficile de se prononcer d'une façon certaine, tout ce que l'on peut dire, c'est que les mesures faites sur les raies semblent indiquer un réseau hexagonal.

Couleur du bore. Le bore fondu est noir lorsqu'il est pulvérisé, le bore en fine poussière obtenu par *Weintraub* dans l'arc au cuivre est également noir. Cependant le produit de *Moissan* est brun,

mais il passe au noir lorsqu'on le chauffe à l'abri de l'air et ce changement est permanent. S'il s'agissait vraiment de deux variétés allotropiques, pourquoi la noire, qui est stable à chaud, ne s'est-elle pas formée au moment de la préparation de *Moissan* qui a lieu au rouge? Jusqu'à preuve du contraire je préfère admettre l'existence d'un sous-oxyde formé superficiellement et de couleur marron. Par élévation de la température on aurait par exemple:



B_2O_3 est transparent, il laisse donc paraître la couleur noire du bore. Comme d'autre part la couche de sous-oxyde est extrêmement fine, la proportion d'oxygène ne modifie guère la composition de la masse. Mais, me direz-vous, par oxydation ménagée du produit *Weintraub* pulvérulent, on doit aussi obtenir le sous-oxyde brun. Peut-être, mais cela n'a pas été fait.

Constantes physiques. J'ai moi-même cru longtemps à l'existence de plusieurs variétés allotropiques du bore. Cette opinion n'était pas basée sur la couleur, mais sur d'importantes variations de constantes physiques en fonction de la température. C'est ainsi que plusieurs savants ont signalé une diminution brusque de la résistance électrique aux environs de 500° . Des nombres très différents ont également été donnés pour les chaleurs spécifiques. *Stieber* s'occupe pour l'instant de cette dernière question. Quant à la résistance, il est très difficile, pour diverses raisons: dimensions des échantillons, connexions, de faire des mesures absolues et l'on peut même commettre de graves erreurs dans l'évaluation des variations. *Podszus*¹⁾, sans oser donner de valeur précise pour la résistivité spécifique, a démenti d'une façon formelle l'existence d'une variation brusque. D'après ses mesures un filament de bore pur obtenu suivant son procédé diminue régulièrement de résistance suivant une fonction presque linéaire entre la température ordinaire et 1000° .

Dilatation thermique. Nous avons pensé, *Eugène Dupuy* et moi, que l'étude de la dilatation thermique du bore fondu était susceptible de fournir des indications plus certaines sur un changement d'état possible, voire même probable. Nous n'avons trouvé sur ce sujet que l'extrait d'un travail de *Warth*²⁾ paru dans un périodique peu répandu en Europe. D'après cet auteur, le coefficient de dilatation cubique au voisinage de la température ordinaire serait voisin de 2,0? C'est le nombre indiqué par les « Chemical Abstracts » et par le traité de *Gmelin*. Il s'agit sans doute de 2×10^{-5} .

Nos mesures ont porté sur deux échantillons, bien homogènes, de 22,7 et 14,9 mm. de longueur. L'appareil était celui de *Chevenard* qui, comme vous le savez, permet l'enregistrement photogra-

¹⁾ *E. Podszus*, Z. anorg. Chem. **211**, 41 (1933).

²⁾ *Warth*, Bl. Maryland Acad. Sci. **3**, 8 (1923); Chem. Abstracts **43**, 3116 (1933).

phique direct, en fonction de la température, des différences d'allongement entre l'échantillon à étudier et une tige de métal ou d'alliage dont la dilatation est bien connue. En l'espèce cet alliage était du « baros ».

La nécessité d'opérer dans un gaz inerte nous a forcés à modifier quelque peu le dispositif habituel de *Chevenard*¹⁾. Deux expériences ont été faites sur chaque échantillon entre 20 et 750° et quatre courbes (échauffement et refroidissement) ont été enregistrées. Celles provenant d'un même échantillon sont superposables, les autres montrent une analogie parfaite. L'une d'elles est reproduite sur la fig. 11. Elle est rectiligne aussi bien à l'échauffement qu'au

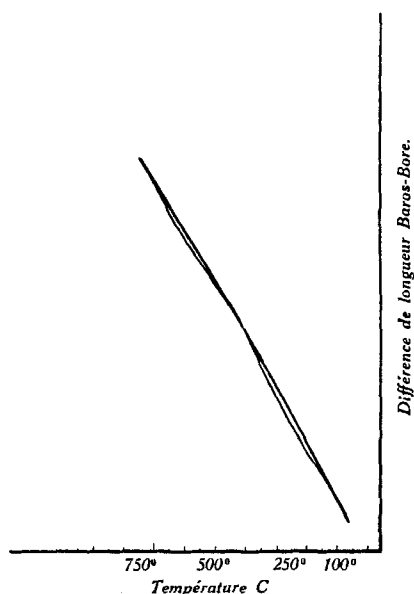


Fig. 11.

Courbe de dilatation du bore (Echauffement et refroidissement).

refroidissement qui se confondent presque. On a pu déduire de cette courbe, le coefficient de dilatation linéaire moyen entre 20° et 750°. Il est égal à $8,3 \times 10^{-6}$, avec une approximation de ± 3 pour 100. Le bore est donc sensiblement moins dilatable que le fer α : $11,5 \times 10^{-6}$, et à peu près autant que le chrome.

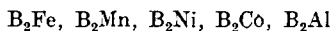
Conclusion. Cédant aux vieilles habitudes, j'ai été tenté de conclure en essayant de rapprocher le bore de tel ou tel autre élément possédant avec lui certaines propriétés communes. J'y renonce, et je suppose que vous ne le regretterez pas, parce que cette recherche de classification n'a plus aucun sens aujourd'hui. Ne savons nous pas

¹⁾ E. Dupuy et Hackspill, C. r. 197, 229 (1933).

que le bore porte le N° 5 du système périodique et qu'il se trouve en tête de la quatrième colonne dont les autres occupants possèdent, comme lui, une couche périphérique à trois électrons? Certains chimistes sont choqués de voir ainsi le bore voisiner avec l'aluminium. Mais n'a-t-il pas comme lui une valence égale à trois? Les chlorures et surtout les azotures des deux éléments n'ont-ils pas de nombreuses analogies? Les borates et les aluminates ne se ressemblent-ils pas? Enfin ne connaît-on pas un phosphate de bore PO_4B dont la formule rappelle PO_4Al ?

Je sais bien que l'aluminium n'a pas d'hydrure et que le bore ne forme pas de sulfate, partant pas d'alun; mais sans chercher bien loin, ne trouverait-on pas des différences plus profondes entre d'autres membres d'une même famille chimique?

Il existe cependant une série de composés du bore pour lesquels tout parallèle devient impossible, ce sont les borures métalliques. Le bore se combine à tous les métaux sauf à l'or, à l'argent et au cuivre¹⁾. *Binet du Jassonneix*, *Andrieux* et quelques autres savants ont isolé un nombre important de composés définis qui, chose curieuse, viennent presque tous se ranger dans deux classes. Ceux en B_2 :



et ceux en B_6 :

B_6Ca , B_6Ba , B_6Sr , B_6Li , B_6K , B_6Na , B_6Th , B_6Y , B_6Ce , B_6Ce , B_6Gd , B_6La , B_6Nd dont on peut rapprocher B_6C .

Il y en a d'autres, c'est exact, mais je trouve extrêmement remarquable que les trois quarts des combinaisons du bore avec les métaux se rangent dans ces deux catégories pour lesquelles la notion habituelle de valence n'est plus admissible.

La *Société d'Electrochimie et d'Electrometallurgie d'Ugine*, suivant la tradition de son regretté fondateur, *Henri Gall*, saura certainement mettre à la disposition de mon collègue *Andrieux* les moyens techniques nécessaires à l'achèvement de recherches si fécondes en résultats scientifiques. Il serait en particulier intéressant de poursuivre l'étude, ébauchée par *Binet du Jassonneix*²⁾ des propriétés magnétiques des alliages de bore.

Paris, Sorbonne.

¹⁾ Un soi-disant borure de cuivre à 12 ou 15% préparé par une usine de Liverpool est obtenu par aluminothermie et renferme au moins autant d'aluminium que de bore.

²⁾ *A. Binet du Jassonneix*, C. r. du 8^e congrès de Chimie Appliquée, New-York, vol. II, 165 (1912).

Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation. VI. Action des diluants de l'ozone, de la lumière et des catalyseurs d'autoxydation

par E. Briner et H. Biedermann.

(30. VIII. 33.)

Nous donnons ci-après les résultats enregistrés dans quelques séries d'essais entrepris en vue de préciser le rôle des facteurs cités dans le titre de cette note. Ces données pourront être utilisées avec profit, pensons-nous, pour la recherche du mécanisme, selon lequel l'ozone exerce l'action catalytique d'oxydation qui a fait l'objet de plusieurs mémoires précédents.

I. OZONATION DE L'ALDÉHYDE BENZOÏQUE EN PRÉSENCE DE DIVERS DILUANTS DE L'OZONE

Comme l'ont montré nos recherches antérieures, l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque est fortement accélérée par la présence de l'ozone dans l'oxygène. En outre les rendements d'oxydation¹⁾ (désignés plus loin par l'abréviation RO) constamment croissants avec la dilution dans l'oxygène indiquent que l'activité catalytique de l'ozone est notablement favorisée par cette dilution. Elle l'est même tellement que de faibles traces d'ozone laissé dans les canalisations produisent un supplément d'oxydation que, sans autre, on attribuerait à l'autoxydation elle-même.

Pour éviter cette cause d'erreur dans la détermination de l'oxydation due à l'autoxydation, il a été reconnu nécessaire, ou bien de procéder à un rinçage soigné des canalisations qui ont contenu de l'ozone, ou bien d'employer, pour l'amenée de l'oxygène, une canalisation spéciale, n'ayant jamais été parcourue par un gaz ozoné. C'est à ce dernier procédé que nous avons eu recours le plus souvent parce qu'il donne une meilleure garantie que la correction de l'autoxydation ne sera pas entachée d'erreur.

Mode opératoire général. — C'est celui-même qui a été décrit dans les mémoires antérieurs. L'appareil comprend deux circuits: l'un est le circuit de dosage de l'ozone, l'autre est le circuit d'utilisation de ce gaz, le rapport entre les débits dans les deux circuits étant déterminé par des essais préalables.

Dans cette série, l'oxygène ozoné sort des effluveurs à la concentration de 5% et au débit de 0,9 litre à 1 atm. Pour réaliser ensuite un débit de 50 litres à la pression atmosphérique, on dilue cet oxygène ozoné par de l'oxygène (essai *a*), par de l'azote (essai *b*), ou par de l'anhydride carbonique (essai *c*). Dans l'essai *d*, la pression dans le circuit d'utilisation a été réduite à 20 mm. en aspirant l'oxygène ozoné au moyen d'une trompe, le robinet joignant le circuit d'utilisation à la canalisation d'amenée de l'oxygène étant tourné de façon à maintenir la pression atmosphérique en deçà du robinet.

¹⁾ Rappelons que l'on désigne par ce terme le rapport du supplément d'oxygène fixé dû à la présence de l'ozone à l'oxygène contenu dans l'ozone consommé; le rendement d'oxydation constitue ainsi une mesure de l'activité catalytique d'oxydation exercée par l'ozone.

Les résultats enregistrés sont consignés dans le tableau suivant:

Essais	Conc. de O ₃ en % en vol.	Pres- sion	Dilu- ant	Conc. absolue en millimol/gr. par litre		Quantités formées d'acide		RO
				O ₃	O ₂	benz.	perbenz.	
<i>a</i>	0,1	730	O ₂	0,045	43	433 mgr.	397 mgr.	765%
<i>b</i>	0,1	730	N ₂	0,045	0,71	202 ..	136 ..	224%
<i>c</i>	0,1	730	CO ₂	0,045	0,71	151 ..	78 ..	209%
<i>d</i>	5,0	20	O ₂	0,06	1,1	103,5 ..	88 ..	175%

Ces résultats conduisent à formuler les remarques suivantes: Le rendement d'oxydation particulièrement élevé dans l'essai *a*, montre, ce qui a déjà été établi précédemment, que l'accroissement de dilution dans l'oxygène est très favorable à l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone.

Le remplacement, comme diluant, de l'oxygène par l'azote (essai *b*) ou par l'anhydride carbonique (essai *c*), diminue beaucoup l'action catalytique, ce à quoi l'on devait s'attendre puisque la concentration de l'oxygène diminue d'autant. Il est à noter cependant que l'anhydride carbonique semble agir plus défavorablement que l'azote. Faut-il expliquer cette particularité par le fait que les molécules d'azote, en raison de leur moindre complexité, sont plus aptes que les molécules de l'anhydride carbonique à transmettre l'activation aux molécules d'oxygène? Des essais ultérieurs comportant la dilution de l'ozone dans l'argon nous renseigneront sur ce point.

L'essai *d*, effectué sous pression très réduite, montre que, malgré que les concentrations absolues de l'ozone et de l'oxygène soient plus fortes que dans les essais précédents, l'activité catalytique de l'ozone est notablement diminuée. Ce résultat porte à conclure que les molécules des gaz diluants jouent un rôle efficace dans la transmission de l'activation.

II. ACTION DE LA LUMIÈRE SUR L'OZONATION DE L'ALDÉHYDE BENZOÏQUE ET DU BISULFITE DE SODIUM.

On sait par les expériences de *Bäckström*¹⁾ que les autoxydations de l'aldéhyde benzoïque et du bisulfite de sodium sont fortement accélérées par les radiations ultra-violettes; autrement dit, ces radiations agissent comme des catalyseurs d'autoxydation. *Bäckström* a conclu de ses mesures que l'autoxydation, en présence ou en l'absence de la lumière, présentait tous les caractères d'une réaction en chaînes selon le mécanisme proposé par *Christiansen* et *Kramers*²⁾.

¹⁾ Am. Soc. **49**, 1460 (1927).

²⁾ Z. physikal. Ch. **104**, 451 (1923).

Il nous a paru intéressant d'examiner dans quelle mesure l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone était influencée par la lumière.

Il y avait lieu de voir tout d'abord si la lumière visible n'exerçait pas déjà un effet sur l'ozonation. Or des essais comparatifs faits, les uns à la lumière ordinaire, les autres dans l'obscurité (les appareils de verre étant noircis) ont conduit à des rendements d'oxydation à peu près identiques. Il en résulte que la lumière ordinaire n'influence pas d'une façon appréciable l'action catalytique d'oxydation due à l'ozone.

Essais à la lumière ultra-violette.

Le tube-laboratoire est une éprouvette en silice transparente; elle contient la solution à étudier dans laquelle circule par barbotage le gaz ozoné à une vitesse et à une teneur en ozone déterminées. Durant l'expérience, l'éprouvette est constamment irriguée par de l'eau froide, afin d'éviter l'échauffement dû à la proximité de la lampe à vapeur de mercure.

En premier lieu, il convenait de reconnaître l'action éventuelle des rayons ultra-violets sur le gaz ozoné traversant l'éprouvette, car on sait que les radiations ultra-violettes voisines du visible détruisent l'ozone, alors que les radiations à fréquence plus élevée sont capables de le former à partir de l'oxygène. Mais ces effets n'apparaissent que si le gaz ozoné ou si l'oxygène est exposé suffisamment longtemps aux radiations. Or, à la vitesse à laquelle nous avons opéré, il n'a pas été constaté de variation de la teneur en ozone, en présence de la lumière ultra-violette, lors du passage du gaz ozoné dans l'éprouvette contenant un volume d'eau égal à celui des solutions étudiées ultérieurement.

D'autre part, il y avait à établir préalablement, cela dans nos conditions opératoires, l'action des rayons ultra-violets sur l'autoxydation; car pour dégager la part qui revient à l'ozone seul dans la réaction, il importe de déduire de l'oxydation totale l'oxydation qui est due à l'autoxydation; or, ainsi que nous l'avons déjà signalé, celle-ci est fortement accélérée par les radiations ultra-violettes (*Bäckström*). A cet effet, dans chaque série, des essais préliminaires ont été faits en dirigeant, dans la solution, de l'oxygène sans ozone, les conditions de débit et d'irradiation étant les mêmes que dans l'ozonation proprement dite.

Essais sur l'aldéhyde benzoïque. Action des radiations ultra-violettes sur l'autoxydation.

Système étudié: Solution de 2 cm³ d'aldéhyde benzoïque dans du pétrole¹⁾; température de l'eau d'irrigation 7°; débit 10 litres d'oxygène.

¹⁾ Le pétrole a été débarrassé soigneusement de corps non saturés susceptibles de retenir l'ozone.

Irradiation	Durée	Quantités formées d'acide	
		benzoïque	perbenzoïque
Lumière ultra-violettes .	1 h.	185 mgr.	181 mgr.
„ visible	1 h.	60 „	51 „
„ ultra-violettes .	½ h.	162 „	132 „

On voit par ces chiffres, et en confirmation des résultats de *Bäckström*, l'accroissement très marqué de la teneur en acide benzoïque et en acide perbenzoïque dû à l'action des radiations ultra-violettes sur l'autoxydation.

Action des radiations ultra-violettes sur l'ozonation.

Système à étudier: 2 cm³ d'aldéhyde benzoïque dans 10 cm³ de pétrole; température de l'eau d'irrigation 7°; débit de l'oxygène ozoné 10 litres.

Irradiation	Durée	Conc. de O ₃ en % en vol.	Quantités formées d'acide		RO
			ben- zoïque	perben- zoïque	
Lumière ordinaire . . .	1 h.	0,8	650 mgr.	170 mgr.	622%
„ ultra-violettes .	½ h.	0,87	326 „	99 „	605%
„ ordinaire . . .	½ h.	0,97	380 „	113 „	590%

Il ressort de la comparaison des rendements d'oxydation RO, lesquels représentent la part due à l'ozone dans l'oxydation de l'aldéhyde, que l'action catalytique de l'ozone n'est pas sensiblement modifiée par des radiations ultra-violettes. On remarquera encore qu'en présence d'ozone l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque donne des proportions d'acide perbenzoïque beaucoup plus faibles qu'en l'absence de ce corps; une explication de ce fait a été proposée dans un mémoire précédent¹⁾.

Essais sur le bisulfite de sodium.

Dans ces essais, les comparaisons n'ont pas été faites sur des durées égales, mais pour des proportions de bisulfite transformées à peu près identiques.

A cet effet, on a opéré comme suit: après l'ampoule-laboratoire, on a placé un absorbeur à boules contenant une quantité déterminée d'une solution de soude caustique 0,5-normale additionnée de phénolphaléine. L'opération a été arrêtée dès qu'on a observé la décoloration de la solution. Ainsi les proportions de sulfite, transformées en sulfate, ont été à peu près égales, puisque une molécule de sulfate formée correspond à un déplacement d'un équivalent d'acide sulfureux, lequel est absorbé dans la solution de soude.

¹⁾ Helv. 16, 215 (1932).

Action des radiations ultra-violettes sur l'autoxydation.

Système étudié: 10 cm³ de solution de bisulfite de sodium 1,2-normale; débit 10 litres d'oxygène; autoxydation correspondant à 12 minutes de marche:

à la lumière ordinaire 10,3 milligrammes Na₂SO₄ formé

„ „ „ ultra-violette 21,3 „ „ „

Là encore, comme l'avait montré *Bäckström*, l'autoxydation est fortement accélérée par les radiations ultra-violettes.

Action de la lumière ultra-violette sur l'ozonation.

Système étudié: 10 cm³ d'une solution de bisulfite de sodium 1,2-normale; débit du gaz ozoné 10 litres par heure; température de l'eau d'irrigation 7°.

Irradiation	Durée	Conc. de O ₃ en % en vol.	Na ₂ SO ₄ formé ²⁾	RO
Lumière ordinaire . . .	13,5 min.	0,62	593 mgr.	204%
„ ultra-violette .	12 „	0,74	597 „	193%
„ „ filtrée au travers d'une so- lution de résorcine ¹⁾ . .	13,5 „	0,59	542 „	194%

Nous reconnaissons ici des résultats identiques à ceux qui ont été enregistrés pour l'aldéhyde benzoïque. Si l'autoxydation est fortement influencée par les radiations ultra-violettes, il n'en est pas de même de l'ozonation, qui, dans les conditions dans lesquelles nous avons opéré, s'est montrée peu sensible aux radiations ultra-violettes.

Ainsi, dans les deux cas étudiés, l'ozone a ajouté purement et simplement son action catalytique à celle exercée par les radiations ultra-violettes.

III. ACTION DES CATALYSEURS D'AUTOXYDATION.

On sait que l'oxydation des systèmes autoxydables peut être accélérée ou retardée par l'addition de certains corps. Ainsi l'autoxydation du sulfite de sodium est accélérée par les sels de cobalt et de cuivre et retardée par la mannite. De nombreux travaux ont été consacrés à cette action³⁾. Que se passe-t-il lorsqu'on opère l'ozonation en présence de telles substances? Pour répondre à cette question, nous avons entrepris quelques essais dont les résultats sont relatés ci-dessous.

¹⁾ Ce filtre arrête les radiations ultra-violettes de longueur d'onde inférieure à 3000 Å.

²⁾ Ce corps a été dosé par voie gravimétrique.

³⁾ Entre autres les recherches de *Titoff*, Z. physikal. Ch. **45**, 645 (1903); de *Reinders* et *Vlies*, R. **44**, 249 (1925); de *Bäckström*, loc. cit.

Système étudié: 10 cm³ d'une solution de bisulfite de sodium 1,2-n.; débit de l'oxygène ozoné 10 litres/heure; température 7°.

Catalyseur	Conc. de l'ozone en % en vol.	Durée	Na ₂ SO ₄ formé ¹⁾	RO
Sans	0,62	13,5 m.	593 mgr.	204%
mannite 0,02-n.	0,64	17 „	592 „	177%
„ 0,5-n.	0,63	24 „	562 „	121%
Acétate de cuivre, traces	0,67	21 „	573 „	132%
Chlorure de cobalt, 40 mgr. dans les 10 cm ³ . .	0,66	21 „	577 „	135%

Comme on le voit, la présence de substances agissant favorablement ou défavorablement comme catalyseurs d'oxydation atténue l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone. Il s'agit là peut-être de l'intervention de complexes, point sur lequel des expériences ultérieures devront nous fixer.

RÉSUMÉ.

La présence de diluants de l'ozone autres que l'oxygène contribue à ralentir l'action catalytique exercée par l'ozone, ce qui était à prévoir puisque la concentration de l'oxygène est diminuée. Toutefois, pour des concentrations données d'ozone et d'oxygène, l'addition d'un gaz étranger à un gaz ozoné accroît l'action catalytique; il en faut conclure que les molécules du gaz ajouté jouent un rôle efficace dans le transfert de l'activation.

Dans les ozonations opérées en présence de radiations ultraviolettes, on a constaté que ces radiations ajoutaient leur effet catalytique à celui de l'ozone.

La présence, dans la solution à ozoner, de substances qui se comportent comme des catalyseurs d'autoxydation entrave l'action catalytique d'oxydation de l'ozone.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de
l'Université de Genève, août 1933.

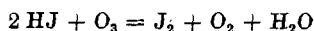
¹⁾ Analysé gravimétriquement.

Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation. VII. Ozonation de l'acide iodhydrique en solution

par E. Briner et H. Biedermann.

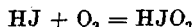
(30. VIII. 33.)

Plusieurs auteurs (leurs noms sont cités ci-après) ont étudié l'action de l'ozone dilué dans l'oxygène sur l'acide iodhydrique en solution aqueuse. Ils ont trouvé que la réaction ne s'accomplissait pas selon l'équation :



mais que le nombre d'atomes d'iode libérés par molécule-gramme d'ozone consommée est supérieur à deux. Ainsi l'action oxydante de l'ozone s'exercerait ici à raison de plus d'un atome d'oxygène par molécule d'ozone disparu.

Plusieurs explications ont été proposées: *F. P. Treadwell* et *Anneler*¹⁾ attribuent l'anomalie à la formation de peroxyde d'hydrogène, qu'ils ont constatée. *Riesenfeld* et *Bencker*²⁾ envisagent une participation directe de l'ozone à la formation de l'acide iodhydrique, selon :



ce qui correspondrait à une utilisation de 3 atomes d'oxygène par molécule d'ozone consommé; toutefois, ses auteurs n'apportent pas de preuve expérimentale péremptoire en faveur de leur hypothèse. D'autre part, *Riesenfeld* et *Bencker*, point sur lequel nous reviendrons, ont constaté que le rendement d'oxydation variait beaucoup avec la concentration de l'acide, mais ils n'ont pas pris en considération l'influence exercée sur ce rendement par des variations dans la concentration de l'ozone.

Les particularités de l'action oxydante de l'ozone sur l'acide iodhydrique s'expliquent-elles par un effet de catalyse d'oxydation dû à l'ozone, comme c'est le cas pour l'aldéhyde benzoïque et le sulfite? En vue d'examiner ce point, nous avons procédé à diverses séries d'expériences, dont il est rendu compte ci-après.

Une preuve décisive en faveur d'une action catalytique d'oxydation serait donnée si l'on pouvait enregistrer un rendement d'oxydation³⁾ dépassant 100%; cette constatation impliquerait en effet une participation de l'oxygène, puisque le rendement d'oxydation 100% correspond à une utilisation complète de l'oxygène con-

¹⁾ Z. anorg. Ch. **48**, 86 (1906).

²⁾ Z. anorg. Ch. **98**, 167 (1917).

³⁾ Tel qu'il a été défini dans les mémoires précédents.

tenu dans l'ozone. Nous verrons plus loin que nos expériences n'ont pas donné cette preuve.

D'autre part, si c'est l'oxygène accompagnant l'ozone qui fournit l'appoint, en remplaçant ce corps par l'azote comme diluant de l'ozone, on devrait noter des diminutions du rendement de l'oxydation, lesquels devraient tendre vers 33 % avec la disparition de l'oxygène, comme cela a été constaté dans nos études antérieures portant sur l'ozonation de l'aldéhyde benzoïque et du sulfite. Or, nos essais effectués avec de l'ozone dilué dans l'azote ou l'acide carbonique ont donné des rendements d'oxydation pas très différents de ceux enregistrés avec l'ozone dilué dans l'oxygène, tout au moins lorsque la concentration de l'ozone n'est pas inférieure à quelques %.

Il subsiste cependant une raison d'admettre une action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone, moins intense cependant que dans le cas de l'aldéhyde benzoïque et du sulfite. Cette raison se trouve dans le fait que, en augmentant la dilution de l'ozone dans l'oxygène, on enregistre, et là en accord avec ce qui a été trouvé pour l'aldéhyde benzoïque et pour le sulfite, des accroissements notables du rendement d'oxydation, lequel ne dépasse cependant pas la valeur 100.

Un dernier point qui a retenu notre attention est relatif à l'état dans lequel l'acide iodhydrique en solution réagit avec l'oxygène. Dans les solutions aqueuses, notamment, sont-ce les molécules non dissociées ou les ions qui participent à la réaction? Pour les solutions d'aldéhyde dans les différents dissolvants utilisés, il n'y a pas de doute que ce soient les molécules C_6H_5COH qui réagissent, puisqu'elles ne sont pas dissociées. Pour les solutions aqueuses de bisulfite et d'acide sulfureux¹⁾, il a été montré que c'étaient surtout les molécules H_2SO_3 qui étaient sensibles à l'oxydation par l'ozone.

En vue d'élucider cette question, il y avait lieu d'opérer sur des solutions aqueuses à différentes concentrations d'acide iodhydrique, les solutions concentrées renfermant des proportions plus fortes de molécules HI non dissociées. Mais il était indiqué d'opérer aussi sur des solutions d'acide dissous dans un dissolvant moins dissociant que l'eau. A ce propos, il convient de rappeler ici que l'action dissociante de la lumière ultra-violette sur l'acide iodhydrique en solution a été trouvée par *Warburg* et *Rump*²⁾ plus marquée en solution benzénique qu'en solution aqueuse; ces auteurs en ont conclu que c'étaient les molécules HI non dissociées qui étaient influencées par la lumière.

¹⁾ *Briner* et *Biedermann*, *Helv.* **16**, 548 (1933).

²⁾ *Z. Physik* **47**, 305 (1922).

Comme dissolvant peu ou pas dissociant, nous avons utilisé l'acide acétique et le chlorure d'éthyle. Mais seuls les résultats des essais dans l'acide acétique ont pu être retenus pour les raisons indiquées plus loin.

Comme toujours il a été nécessaire d'établir d'abord la part qui, dans l'oxydation, revient à l'autoxydation. En solution aqueuse, lorsqu'on passe de solutions diluées à des solutions concentrées, l'autoxydation augmente davantage que la concentration. C'est là un indice en faveur d'une participation des molécules non dissociées à l'oxydation. Cette présomption a été confirmée par l'étude de l'autoxydation des solutions acétiques d'acide iodhydrique; elle a conduit à la constatation d'une autoxydation 30 fois plus marquée que dans les solutions aqueuses de même concentration. Ainsi ce sont les molécules d'acide iodhydrique non dissociées qui sont sensibles à l'oxydation par l'oxygène; il est donc plus probable que ce seront aussi des molécules non dissociées d'acide iodhydrique qui réagiront avec l'ozone. Cette déduction nous a paru d'autant plus à retenir que les ozonations proprement dites n'ont pu nous fournir des résultats suffisamment nets sur ce point, précisément parce que, soit en solution aqueuse, soit surtout en solution acétique, l'intensité de l'autoxydation masque, en plus ou moins grande partie, l'effet dû à l'ozone. Quant aux essais sur les solutions d'acide iodhydrique dans le chlorure d'éthyle, nous n'en mentionnons même pas les résultats, car ils sont entachés de fortes erreurs causées par un entraînement trop marqué d'acide iodhydrique gazeux par les vapeurs de chlorure d'éthyle.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Selon le mode opératoire utilisé dans nos recherches sur l'ozonation, l'ozone provenant des effluveurs est réparti en deux circuits: un circuit de dosage et un circuit d'utilisation, le rapport entre les débits de ces deux circuits étant établi par des mesures préliminaires.

Comme gaz ozoné, nous avons utilisé, soit de l'ozone à 4 ou 5% dans l'oxygène circulant à un débit d'environ 1 litre/heure, soit ce même mélange dilué dans l'oxygène ou dans l'azote ou dans l'anhydride carbonique, de façon à réaliser un débit de 50 litres/heure, soit encore de l'ozone débarrassé de la majeure partie de l'oxygène par liquéfaction et distillation fractionnée, puis vaporisation de l'ozone liquide dans de l'azote.

Le dosage de l'acide iodhydrique oxydé est particulièrement simple puisqu'il suffit de titrer l'iode mis en liberté. Cet iode donne directement la quantité d'oxygène fixé et celle-ci conduit, comme on l'a indiqué, dans les mémoires précédents, directement au rendement d'oxydation désigné par l'abréviation RO. Les auteurs qui se sont occupés de cette question avant nous expriment l'action oxydante de l'ozone en nombre d'atomes d'oxygène utilisés par molécule d'ozone consommée; ils désignent ce nombre du nom de facteur d'oxydation (Oxydationszahl). Nous rappelons à ce sujet que le rendement d'oxydation (RO) par lequel nous évaluons, dans nos recherches, le pouvoir oxydant de l'ozone, est de 33% lorsque l'ozone est utilisé à raison d'un atome par molécule, et de 100% lorsqu'il est utilisé à raison de 3 atomes. Pour passer des facteurs d'oxydation aux rendements d'oxydation exprimés en %, il suffit donc de multiplier les facteurs

d'oxydation par 33. Pour faciliter les comparaisons, nous donnons ces facteurs d'oxydation (FO) à côté des rendements d'oxydation (RO).

Pour l'appareillage général, on se reportera aux mémoires précédents.

Préparation de l'acide iodhydrique. — Nous avons eu recours à la méthode consistant à réduire, par le phosphore, l'iode en solution aqueuse, en maintenant le système à une température de 70° environ. Dès que la concentration de l'acide iodhydrique est suffisante, on décante le phosphore et on distille l'acide. On obtient ainsi un acide de 57% qui a été dilué ensuite pour la préparation des solutions 1-n. et 5-n. Les solutions d'acide iodhydrique dans l'acide acétique et dans le chlorure d'éthyle ont été préparées à partir d'acide iodhydrique gazeux bien desséché par du pentoxyde de phosphore.

Résultats.

Action de la concentration de l'oxygène.

Systèmes étudiés: 40 cm³ solution aqueuse d'acide iodhydrique; température 0°; durée $\frac{3}{4}$ d'heure. On a préalablement mesuré, pour ces conditions opératoires, l'autoxydation qui est donnée plus loin.

Concentration de l'acide iodhydrique	Débit du gaz ozoné	Diluant	Concentration de l'ozone en % en vol.	FO	RO
1-n.	0,91 litre	oxygène	5,4	1,5	50%
1-n.	0,91 „	ozone liquide pur vaporisé dans N ₂	5	1,5	50%
1-n.	51 „	oxygène	0,1	1,8	60%
1-n.	51 „	ozone liquide pur vaporisé dans N ₂	0,1	1,6	53%
1-n.	0,91 „	oxygène	5,4	1,5	50%
1-n.	51 „	„	0,1	1,8	60%
1-n.	51 „	„	0,08	1,8	60%
1-n.	51 „	azote	0,1	1,5	50%
1-n.	51 „	CO ₂	0,09	1,5	50%
5-n.	0,91 „	oxygène	4,3	2,1	70%
5-n.	51 „	„	0,08	2,5	83%
5-n.	51 „	azote	0,1	2,2	73%

On voit qu'aux concentrations plus élevées, le remplacement de la majeure partie de l'oxygène par un gaz inerte ne diminue pas sensiblement le rendement d'oxydation. Ce résultat ne milite pas en faveur d'un effet catalytique d'oxydation dû à l'ozone. En revanche, en faveur d'un tel effet, il faut noter le fait qu'en diluant fortement le gaz ozoné par de l'oxygène, les rendements d'oxydation sont notablement plus élevés que si le diluant est l'azote ou l'anhydride carbonique.

On retrouve ce même effet aux concentrations plus fortes (5-n.) en acide iodhydrique. C'est dans un essai de cette série que l'on

a enregistré le rendement d'oxydation le plus élevé; mais des valeurs de RO supérieures à 100% (FO > 3), qui eussent établi une action catalytique d'oxydation due à l'ozone, n'ont pas été atteintes.

Autoxydation de l'acide iodhydrique.

Cette autoxydation est mesurée par le nombre de cm³ d'iode libéré. Il a été ainsi trouvé:

Dissolvant de HI	Concentration de HI	Iode libéré en cm ³ 0,1.-n.
eau	1.-n.	1,2
„	5.-n.	10,5
Acide acétique	1.-n.	39,6

Ainsi l'autoxydation est 30 fois plus marquée en solution acétique qu'en solution aqueuse de même concentration. On en a conclu que ce sont les molécules non dissociées d'acide iodhydrique qui sont sensibles à l'oxydation.

Ozonation des solutions aqueuses d'acide iodhydrique.

Concentration de l'acide iodhydrique	Débit du gaz ozoné	Diluant	Concentration de l'ozone en % en vol.	FO	RO
0,1.-n.	0,91 litre	oxygène	4,5	1,3	43%
1.-n.	0,91 „	„	5,4	1,5	50%
5.-n.	0,91 „	„	4,3	2,1	70%

L'ozonation est aussi favorisée par l'augmentation de la concentration d'acide iodhydrique, mais, comme il a été dit, l'effet est atténué par l'accroissement très marqué de l'autoxydation.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

On sait que l'action oxydante de l'ozone sur l'acide iodhydrique en solution comporte une utilisation de plus d'un atome d'oxygène par molécule d'ozone consommée. On a recherché ici si cette particularité était due à un effet catalytique d'oxydation exercé par l'ozone sur l'oxygène qu'il accompagne.

En opérant dans des conditions variées, on n'a pas enregistré de rendement d'oxydation supérieur à 100%, ce qui eût, comme c'est le cas dans l'ozonation des aldéhydes, de l'acide sulfureux et des sulfites, prouvé péremptoirement l'intervention d'une catalyse.

Le remplacement de la majeure partie de l'oxygène par de l'azote ou de l'acide carbonique dans un gaz modérément concentré en ozone n'a pas non plus provoqué des abaissements appréciables

du rendement d'oxydation, comme cela a été constaté dans l'ozonation de l'aldéhyde benzoïque et des sulfites.

Cependant un argument en faveur d'une action catalytique d'oxydation réside dans la constatation qu'une forte dilution du gaz ozoné par l'oxygène entraîne un accroissement marqué du rendement d'oxydation, ce qui ne se produit pas si l'on dilue par de l'azote. L'examen de l'ozonation de l'acide iodhydrique en solution aqueuse à différentes concentrations et en solution acétique a montré que ce sont les molécules non dissociées de l'acide iodhydrique qui subissent l'oxydation.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de
l'Université de Genève. Août 1933.

Über Benzylverbindungen der α -Oxysäuren und ihre Verwendung zu Synthesen. I. Derivate der Glykolsäure,

von Hermann O. L. Fischer und Bruno Gohlke.

(31. VIII. 33.)

Bekanntlich lassen sich Phenolcarbonsäuren zur Synthese von Depsiden, Flechtenstoffen und Gerbstoffen¹⁾ in der Weise verwenden, dass man sie in ihre Säurechloride verwandelt, nachdem die Phenolgruppen durch einen Carbomethoxy- oder Acetyl-Rest geschützt sind. Diese geschützten Säurechloride werden zur Bereitung der verschiedenartigsten Ester, Depside usw. verwendet und dann die schützenden Acylgruppen durch Einwirkung von milden Alkalien wieder entfernt.

Emil und *Hermann Fischer* versuchten, in analoger Weise esterartige Verbindungen der α -Oxysäuren, vornehmlich der Glykolsäure, Milchsäure und Mandelsäure mit Hilfe der carbomethoxylierten α -Oxysäurechloride darzustellen. Beim Versuch, die Kupplungsprodukte von den schützenden Carbomethoxy-Gruppen zu befreien²⁾, zeigte sich jedoch, dass der Unterschied in der Verseifbarkeit der Schutzgruppe und der „Depsidbindung“ nicht gross genug war und dass selbst durch verdünntes Ammoniak im allgemeinen die eingeführten Oxysäurereste ebenfalls wieder abgespalten wurden.

Einen Fortschritt in dieser Richtung erzielte unter der Leitung des einen von uns *Heinz Cahn*³⁾, dem es gelang, die Azide von

¹⁾ *Emil Fischer*, Untersuchungen über Depside und Gerbstoffe (Berlin 1919).

²⁾ B. **46**, 2659 (1913); B. **47**, 768 (1914).

³⁾ Diss. *Cahn*, Berlin 1919.

du rendement d'oxydation, comme cela a été constaté dans l'ozonation de l'aldéhyde benzoïque et des sulfites.

Cependant un argument en faveur d'une action catalytique d'oxydation réside dans la constatation qu'une forte dilution du gaz ozoné par l'oxygène entraîne un accroissement marqué du rendement d'oxydation, ce qui ne se produit pas si l'on dilue par de l'azote. L'examen de l'ozonation de l'acide iodhydrique en solution aqueuse à différentes concentrations et en solution acétique a montré que ce sont les molécules non dissociées de l'acide iodhydrique qui subissent l'oxydation.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de
l'Université de Genève. Août 1933.

Über Benzylverbindungen der α -Oxysäuren und ihre Verwendung zu Synthesen. I. Derivate der Glykolsäure,

von Hermann O. L. Fischer und Bruno Gohlke.

(31. VIII. 33.)

Bekanntlich lassen sich Phenolcarbonsäuren zur Synthese von Depsiden, Flechtenstoffen und Gerbstoffen¹⁾ in der Weise verwenden, dass man sie in ihre Säurechloride verwandelt, nachdem die Phenolgruppen durch einen Carbomethoxy- oder Acetyl-Rest geschützt sind. Diese geschützten Säurechloride werden zur Bereitung der verschiedenartigsten Ester, Depside usw. verwendet und dann die schützenden Acylgruppen durch Einwirkung von milden Alkalien wieder entfernt.

Emil und *Hermann Fischer* versuchten, in analoger Weise esterartige Verbindungen der α -Oxysäuren, vornehmlich der Glykolsäure, Milchsäure und Mandelsäure mit Hilfe der carbomethoxylierten α -Oxysäurechloride darzustellen. Beim Versuch, die Kupplungsprodukte von den schützenden Carbomethoxy-Gruppen zu befreien²⁾, zeigte sich jedoch, dass der Unterschied in der Verseifbarkeit der Schutzgruppe und der „Depsidbindung“ nicht gross genug war und dass selbst durch verdünntes Ammoniak im allgemeinen die eingeführten Oxysäurereste ebenfalls wieder abgespalten wurden.

Einen Fortschritt in dieser Richtung erzielte unter der Leitung des einen von uns *Heinz Cahn*³⁾, dem es gelang, die Azide von

¹⁾ *Emil Fischer*, Untersuchungen über Depside und Gerbstoffe (Berlin 1919).

²⁾ B. **46**, 2659 (1913); B. **47**, 768 (1914).

³⁾ Diss. *Cahn*, Berlin 1919.

Phenolcarbonsäuren, wie auch von α -Oxysäuren in wässrig-alkalischer Lösung mit Phenolen bzw. Phenolcarbonsäuren zu kombinieren. Naturgemäss war hier keine partielle Verseifung von Schutzgruppen nötig. Die *Cahn*'sche Arbeit stellte somit einen wohl gelungenen Versuch zur Darstellung von echten Depsiden wie auch von „Depsiden“ dar, deren eine Komponente eine α -Oxysäure ist, die mit ihrem Carboxyl in die Phenolgruppe einer Phenolcarbonsäure eingreift. Es gelang *Cahn* aber nicht, mit Hilfe der Azide α -Oxysäurereste in alkoholische OH-Gruppen einzuführen, also z. B. Ester der Glykolsäure oder Milchsäure mit sich selbst oder mit Glycerin oder Zuckern zu bereiten.

Wir haben dieses Ziel erreicht, indem wir die Säurechloride von O-benzylierten Oxysäuren verwendeten und nach erfolgter Kupplung die Benzylgruppe durch Hydrierung mit Palladium und Wasserstoff entfernten¹⁾. Diese katalytische Entfernung der Benzylgruppe ist neuerdings häufig angewendet worden und hat vor einiger Zeit auch die Synthese der äusserst säure- und alkali-empfindlichen 3-Glycerinaldehyd-phosphorsäure ermöglicht²⁾.

In folgender Weise wurde zunächst das Chlorid der Benzylglykolsäure³⁾ dargestellt: Käufliche Chloressigsäure wurde mit einem grossen Überschuss von Natriumbenzylat in Benzylalkohol benzyliert, die benzylierte Säure in Freiheit gesetzt und mit Phosphor-pentachlorid in der üblichen Weise in das Säurechlorid verwandelt. Das O-Benzylglykolsäurechlorid ist ein im Hochvakuum destillierbares Öl vom Siedepunkt 81° unter 0,2 mm Druck, das in Gegenwart von tertiären Basen mit freier Glykolsäure, Acetonglycerin, Glycerin, Diacetonfructose, Monacetonglucose und Glucose kombiniert wurde. In allen Fällen ging die Kupplung und nachträgliche Entfernung des Benzylrestes mit Palladium und Wasserstoff ausserordentlich glatt, jedoch gelang es nicht immer, die benzylfreien Körper in krystallisierter Form zu erhalten. In diesen Fällen haben wir uns mit der alkalimetrischen Bestimmung der eingeführten Glykolsäurereste begnügt oder wir haben die polyhydroxyhaltigen Kombinationsprodukte völlig acetyliert oder benzoyliert, um auf diese Weise definierte Derivate derselben zu erhalten.

Von krystallisierten benzylfreien Kupplungsprodukten haben wir bisher O-Glykolyl-glykolsäure⁴⁾ und Monoglykolyl-diaceton-

¹⁾ Auf einem ganz ähnlichen Prinzip beruht die von *Max Bergmann* neuerdings zur Synthese von Polypeptiden benützte „Carbo-benzoxymethode“.

²⁾ *Hermann O. L. Fischer* und *Erich Baer*, B. 65, 337, 1040 (1932), s. d. auch die Literaturzusammenstellung.

³⁾ Eine Parallelarbeit über die Derivate der Benzylmilchsäure wird mit Herrn *Leonhard Feldmann* ausgeführt und erscheint später; die dabei erhaltenen Verbindungen von Milchsäure mit Glycerin und Zuckern haben vielleicht ein besonderes physiologisches Interesse.

⁴⁾ Vgl. *L. Wolf* und *A. Lüttringhaus*, A. 312, 146 (1900).

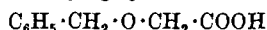
fructose bereitet, während Monoglykolyglycerin, Triglykolyglycerin, Triglykoly-monacetonglucose, Tri-glykolyglucose und Pentaglykolyglucose bisher nur im öligen bzw. amorphen Zustande zu erhalten waren.

Die Möglichkeit, solche Ester der Glykolsäure und anderer Säuren synthetisch darzustellen, erscheint uns biologisch bedeutungsvoll, da nach der Ansicht von *Emil Fischer* die Veresterung der im Pflanzenreiche so sehr verbreiteten α -Oxysäuren z. B. mit Zuckern eine wichtige Rolle beim Nachreifen der Früchte und anderen biologischen Prozessen spielen könnte¹⁾.

Für die freundliche Überlassung eines Quantums β -Diacetonfructose und Monacetonglucose²⁾ sagen wir Herrn Dr. *Heinz Ohle*, Berlin, unseren herzlichen Dank; ferner haben wir Herrn Dr. *Leonhard Feldmann* für seine tatkräftige Unterstützung bei der experimentellen Ausarbeitung bestens zu danken.

Experimenteller Teil.

Benzylglykolsäure.

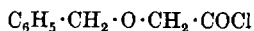


Zu einer noch warmen Lösung von 20 g (2 Atome) metallischem Natrium in 400 cm³ Benzylalkohol werden allmählich unter Umschütteln 40 g Chloressigsäure in ca. 30 cm³ Benzylalkohol hinzugegeben und das Gemisch 4 Stunden lang auf 150° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung im Wasserstrahlvakuum aus einem Bade von 115° möglichst weit eingeeengt, in möglichst wenig Wasser aufgenommen und mehrfach zur Entfernung des noch vorhandenen Benzylalkohols ausgeäthert. Dann wird mit konz. Salzsäure angesäuert, die freie Benzylglykolsäure in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wird der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Unter 0,2 mm Druck gingen aus einem Bade von 147° bei 136° 53 g oder 75% d. Th. an reiner Benzylglykolsäure über.

5,119 mg Subst. gaben 12,150 mg CO₂ und 2,850 mg H₂O

C ₉ H ₁₀ O ₃ (166,08)	Ber. C 65,03	H 6,07%
	Gef. „ 64,76	„ 6,23%

Benzylglykolsäurechlorid.



15 g Benzylglykolsäure, gelöst in der fünffachen Menge trockenen Chloroforms, werden allmählich mit 20,7 g (1,1 Mol) Phosphor-pentachlorid versetzt. Nach dem Aufhören der starken Salzsäureentwicklung werden im Wasserstrahlvakuum Chloroform und Phosphoroxychlorid aus einem Bade von ca. 60° verjagt und schliesslich das Rohprodukt zweimal im Hochvakuum fraktioniert. Unter einem

¹⁾ *E. Fischer*, Depside und Gerbstoffe, S. 36.

²⁾ *H. Ohle* und *R. Wolter*, B. **63**, 843 (1930).

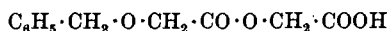
Druck von 0,2 mm ging die Hauptmenge bei 81° über (Badtemperatur 91°). Ausbeute 13 g oder 78% d. Th. Es empfiehlt sich, die Destillation schnell und in kleinen Mengen auszuführen, da bei längerem Erhitzen leicht Zersetzung (Benzylchloridabspaltung?) eintritt, worauf wohl auch die schlechten C, H-Werte der Analyse zurückzuführen sind.

4,059 mg Subst. gaben 8,590 mg CO ₂ und 1,740 mg H ₂ O				
3,436 mg Subst. gaben 0,662 mg Cl				
C ₉ H ₉ O ₂ Cl (184,53)	Ber. C 58,53	H 4,92	Cl 19,22%	
	Gef. „ 57,72	„ 4,80	„ 19,27%	

Anilid durch Umsatz des vorbeschriebenen Chlorids mit einem Überschuss von Anilin in trockenem Chloroform. Ausbeute: 85% d. Th. Smp. 49°.

4,810 mg Subst. gaben 13,150 mg CO ₂ und 2,740 mg H ₂ O				
3,209 mg Subst. gaben 0,166 cm ³ N ₂ (27°, 747 mm)				
C ₁₅ H ₁₅ O ₂ N (241,13)	Ber. C 74,65	H 6,27	N 5,8%	
	Gef. „ 74,56	„ 6,38	„ 5,8%	

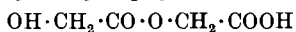
(Benzylglykoly)-glykolsäure.



2 g Glykolsäure in 20 cm³ trockenem Chloroform werden unter Schütteln in Kältemischung mit 1,1 Mol Dimethylanilin und 1 Mol Benzylglykolsäurechlorid versetzt. Man lässt bis zum anderen Tage bei Zimmertemperatur stehen, wäscht die jetzt dunkelgrüne Lösung mit Eiswasser, eiskalter verdünnter Salzsäure und wieder mit Eiswasser und trocknet schliesslich mit Natriumsulfat. Dann wird im Wasserstrahlvakuum vom Chloroform befreit, in 15 cm³ Aceton aufgenommen und nach vorsichtigem Durchschütteln mit 15 cm³ Kaliumbicarbonatlösung zweimal ausgeäthert. Durch Ansäuern mit konz. Salzsäure setzt man darauf die (Benzylglykoly)-glykolsäure in Freiheit, nimmt sie in Äther auf und trocknet mit Natriumsulfat. Schliesslich vertreibt man den Äther und fraktioniert im Hochvakuum. Unter 0,05 mm Druck ergab sich bei 120° zuerst ein kleiner Vorlauf (Badtemperatur 135—140°), während die Substanz bei 151° überging (170° Badtemperatur). Sie erstarrte nach einigem Stehen in der Vorlage und wurde zur Analyse aus einer Lösung in Essigester durch Zugeben von Petroläther umkrystallisiert. Die Ausbeute an so gereinigter Substanz betrug 2,15 g oder 36% d. Th. Als Schmelzpunkt ergab sich 59°, nach vorherigem Sintern bei 55° und 56°. Die Substanz ist leicht löslich in Essigester, Eisessig, Äther, Aceton, Methyl- und Äthylalkohol, während sie sich in Wasser und Ligroin sehr schwer löst.

4,901 mg Subst. gaben 10,580 mg CO ₂ und 2,360 mg H ₂ O				
C ₁₁ H ₁₃ O ₅ (224,10)	Ber. C 58,90	H 5,40%		
	Gef. „ 58,90	„ 5,39%		

Glykolyl-glykolsäure.



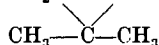
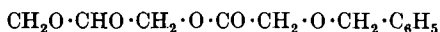
1 g Palladiumkatalysator¹⁾ wurde mit 10 cm³ Eisessig²⁾ in eine Schüttelente gebracht und mit Wasserstoff abgesättigt. Dann gab man eine Lösung von 1,68 g (Benzylglykolyl)-glykolsäure in 30 cm³ Eisessig hinzu. Die Substanz absorbierte innerhalb 14 Minuten 182,2 cm³ Wasserstoff, während sich für zwei Atome Wasserstoff 183,3 cm³ berechnen. (Luftdruck 761 mm, Temperatur 18°.)

Der Inhalt der Hydrierente wurde vom Katalysator abfiltriert und erstarrte im Kolben, nachdem er im Vakuum vom Eisessig befreit worden war. Derbe Prismen, die mit Äther verrieben und abgesaugt wurden. Ausbeute 0,8 g oder 80% d. Th. Die Substanz wurde zweimal aus Essigester umkrystallisiert und ergab dann als Smp. 97—99°³⁾. Sie ist leicht löslich in Wasser, Eisessig, Aceton, Methyl- und Äthylalkohol, in warmem Essigester und Chloroform, nur wenig in Äther und so gut wie gar nicht in Ligroin.

4,751 mg Subst. gaben 6,240 mg CO₂ und 1,980 mg H₂O

C ₄ H ₈ O ₅ (134,05)	Ber. C 35,81	H 4,51%
	Gef. „ 35,83	„ 4,66%

(Benzylglykolyl)-acetonglycerin.



Unter Wasserausschluss wurden 9 g Benzylglykolsäurechlorid (1,1 Mol) in 5 cm³ trockenem Chloroform unter Schütteln in Kältemischung allmählich mit einer Lösung von 5,5 g Pyridin (1,7 Mol) in 5 cm³ Chloroform und 5,5 g Acetonglycerin versetzt und die schliesslich entstandene klare gelbe Lösung im Dunkeln zwei Tage lang bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Dann wurde in Wasser-Äther aufgenommen, mit Eiswasser, eiskalter, verdünnter Schwefelsäure, mit Natriumbicarbonatlösung und schliesslich wieder mit Wasser gewaschen und darauf die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Am anderen Tage wurde der Äther im Wasserstrahlvakuum verjagt und die erhaltene Rohsubstanz im Hochvakuum fraktioniert. Unter 0,04 mm Druck ging sie aus einem Bade von 170° bei 152—153° über. Die Hochvakuumdestillation wurde wiederholt. Ausbeute: 8,8 g oder 75,5% d. Th.

5,057 mg Subst. gaben 11,945 mg CO₂ und 3,300 mg H₂O

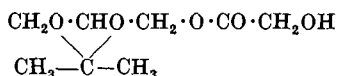
C ₁₅ H ₂₀ O ₅ (280,16)	Ber. C 64,25	H 7,20%
	Gef. „ 64,42	„ 7,30%

¹⁾ Nach Wieland-Tauss und v. Putnoky, B. 52, 1573 (1919).

²⁾ Gereinigt durch Kochen mit Chromsäure, L. Gattermann, Praxis des organ. Chemikers, 22. Aufl., S. 366.

³⁾ Wolf und Lütringhaus geben an Smp.: 99—100°.

Glykolyl-acetonglycerin.



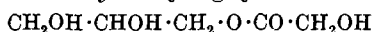
1 g Palladiumkatalysator¹⁾ wurde mit 10 cm³ Eisessig²⁾ in eine Schüttelente gebracht und mit Wasserstoff abgesättigt. Dann gab man eine Lösung von 7 g (Benzylglykolyl)-acetonglycerin in 30 cm³ Eisessig hinzu. Die Substanz absorbierte innerhalb 2 Stunden 642,7 cm³ Wasserstoff, während sich für zwei Atome Wasserstoff 610,2 cm³ berechnen (765,5 mm, 19°).

Nach beendeter Hydrierung wurde vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat im Vakuum der Wasserstrahlpumpe vom Eisessig befreit (Badtemperatur 45°). Schliesslich wurde zweimal in Aceton aufgenommen und dieses jeweils im Vakuum wie vorher verjagt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde durch Destillation im Hochvakuum gereinigt. Unter 0,05 mm Druck ging die Substanz aus einem Bade von 115° bei 91° über. Ausbeute: 3,7 g oder 78% d. Th.

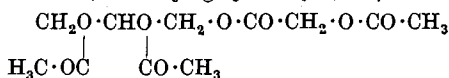
5,020 mg Subst. gaben 9,330 mg CO₂ und 3,370 mg H₂O

C ₈ H ₁₄ O ₃ (190,11)	Ber. C 50,48	H 7,42%
	Gef. „ 50,69	„ 7,51%

α-Glykolyl-glycerin.



4 g Glykolyl-acetonglycerin wurden mit 20 cm³ 12,5-proz. Essigsäure eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt und dann die Essigsäure und das frei gewordene Aceton im Wasserstrahlvakuum bei 35° Badtemperatur verjagt. Zur Reinigung wurde in etwas Wasser aufgenommen, kräftig durchgeschüttelt und das Wasser an der Hochvakuumpumpe bei 20° Badtemperatur wieder wegdestilliert. Das Durchschütteln mit Wasser und Verjagen desselben an der Hochvakuumpumpe wurde wiederholt, bis die Substanz nicht mehr sauer reagierte. Da das erhaltene Produkt nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte und auch nicht destillierbar war, wurde es in das 1-(Acetylglykolyl)-2,3-diacetyl-glycerin



übergeführt.

2 g α-Glykolyl-glycerin wurden unter Wasserausschluss und Schütteln in Kältemischung mit einem vorgekühlten Gemisch von 15 cm³ Essigsäure-anhydrid und 15 cm³ Pyridin vorsichtig zusammengegeben. Am nächsten Tage verjagte man im Vakuum der Wasserstrahlpumpe nicht verbrauchtes Essigsäure-anhydrid und

¹⁾ loc. cit.

²⁾ loc. cit.

Pyridin (Badtemperatur: 40°), nahm in 30 cm³ Chloroform auf, wusch mit Eiswasser, eiskalter, verdünnter Schwefelsäure, Natriumbicarbonat und wieder mit Eiswasser und trocknete schliesslich die Chloroformlösung mit Natriumsulfat. Dann wurde das Chloroform vertrieben und das Rohprodukt zweimal im Hochvakuum fraktioniert. Unter 0,05 mm Druck ergab sich bei 92° (Badtemperatur 110°) zuerst ein kleiner Vorlauf und die Hauptmenge folgte bei 118° (Badtemperatur 130°).

4,689 mg Subst. gaben 8,170 mg CO₂ und 2,480 mg H₂O

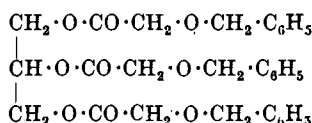
C ₁₁ H ₁₆ O ₈ (276,13)	Ber. C 47,80	H 5,84%
	Gef. „ 47,52	„ 5,92%

Acetylbestimmung nach *Freudenberg*:

0,3108 g Subst. verbrauchten 33,25 cm³ 0,1-n. NaOH

C ₅ H ₇ O ₃ (CO·CH ₃) ₃	Ber. CH ₃ ·CO 46,74	Gef. CH ₃ ·CO 46,03%
---	--------------------------------	---------------------------------

Tri-(benzylglykoly)-glycerin.



Unter Wasserausschluss und Schütteln in Kältemischung wurden 26,5 g Benzylglykolsäurechlorid (3,3 Mol) in 10 cm³ Chloroform allmählich mit einer Lösung von 17,5 g (5 Mol) Pyridin in 25 cm³ Chloroform und 4 g Glycerin versetzt und die schliesslich entstandene klare gelbe Lösung im Dunkeln zwei Tage lang bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Dann wurde in Wasser-Äther aufgenommen mit Eiswasser, eiskalter verdünnter Schwefelsäure, mit Natriumbicarbonatlösung und schliesslich wieder mit Eiswasser gewaschen und darauf die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Wasserstrahlvakuum verjagt. Das so erhaltene Produkt reinigte man durch dreimaliges Umfällen, indem man in wenig Essigester löste, filtrierte und durch Einlaufenlassen in einen Überschuss von Petroläther wieder ausfällte. Die hellbraune, syrupöse Substanz wurde mehrere Tage lang im Exsikkator an der Hochvakuumpumpe getrocknet und dann ihr Acylgehalt ermittelt durch Verseifung mit Alkali und Bestimmung des dabei gebundenen Alkalis durch Titration. Die Ausbeute betrug 17,4 g oder 75% d. Th.

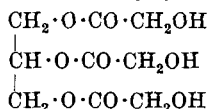
Titrationen: Die Substanz wurde in 15 cm³ einer methylalkoholischen Kalilauge gelöst, die etwas mehr als die zur Verseifung nötige Menge Alkali enthält.

I. 0,348 g Subst. verbrauchten die 19,25 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ entsprechende Menge Kalilauge.

II. 0,4440 g Subst. verbrauchten die 24,78 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ entsprechende Menge Kalilauge.

C ₃ H ₅ O ₃ (C ₆ H ₅ O ₂) ₃	Ber. C ₉ H ₉ O ₂ 83,40	Gef. C ₉ H ₉ O ₂ 82,45; 83,40%
---	---	---

Triglykolyl-glycerin.



1 g Palladiumkatalysator wurde mit 10 cm³ Eisessig in eine Schüttelente gebracht und mit Wasserstoff abgesättigt. Dann gab man eine Lösung von 2,15 g Tri-(benzylglykolyl)-glycerin in 30 cm³ Eisessig hinzu und schüttelte wieder zur Wasserstoffaufnahme. Die Substanz absorbierte innerhalb 6½ Stunden¹⁾ 296,8 cm³ Wasserstoff, während sich für 6 Atome Wasserstoff 294,8 cm³ berechnen (763,0 mm, 19°).

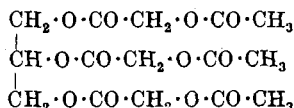
Nach beendeter Hydrierung wurde vom Katalysator abfiltriert und im Wasserstrahlvakuum vom Eisessig befreit. (Badtemperatur 45°). Dann wurde zweimal in Aceton aufgenommen und dieses jeweils im Vakuum wie vorher verjagt. Die so erhaltene, schwach gelbliche, syrupöse Substanz wurde aus einer Lösung von Methylalkohol durch Einfiltrieren in einen Überschuss von Äther gereinigt und schliesslich der Syrup im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug ca. 95% d. Th.

Titration: Die Substanz wurde in wenig Methylalkohol gelöst, mit einem Überschuss von NaOH versetzt und blieb dann bis zum anderen Tage stehen:

0,3600 g Subst. verbrauchten die 39,57 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ entsprechende Menge Natronlauge.

C₃H₅O₃ (C₂H₃O₂)₃ Ber. C₂H₃O₂ 66,54 Gef. C₂H₃O₂ 64,88%

Tri-(acetylglykolyl)-glycerin.



Unter Wasserausschluss und Kühlung mit Kältemischung wurden 0,95 g Triglykolyl-glycerin mit einem Gemisch von 5 cm³ Pyridin und 5 cm³ Essigsäure-anhydrid vorsichtig zusammengegeben und geschüttelt, bis Lösung eingetreten war. Am nächsten Tage verjagte man im Wasserstrahlvakuum nicht verbrauchtes Essigsäure-anhydrid und Pyridin und fraktionierte das erhaltene Rohprodukt zweimal im Hochvakuum. Unter 0,05 mm Druck lag der Siedepunkt der Substanz bei 177—180° (Badtemperatur 210°).

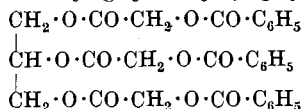
Zur Analyse wurde die Substanz in Chloroform gelöst und möglichst schnell nacheinander mit wenig Eiswasser, eiskalter, verdünnter Schwefelsäure, Natriumbicarbonat und wieder mit Eiswasser gewaschen und darauf die Chloroformlösung mit Natriumsulfat getrocknet. Schliesslich wurde das Chloroform im Wasserstrahl-

¹⁾ Die langsame Wasserstoffaufnahme erklärt sich vielleicht durch eine Spurstickstoffhaltiger Verunreinigung der Benzylverbindung.

vakuum verjagt und die Substanz noch einmal im Hochvakuum fraktioniert.

4,465 mg Subst. gaben 7,560 mg CO₂ und 2,120 mg H₂O
 C₁₅H₂₀O₁₂ (392,16) Ber. C 45,90 H 5,14%
 Gef. „ 46,18 „ 5,31%

Tri-(benzoylglykoly)-glycerin.



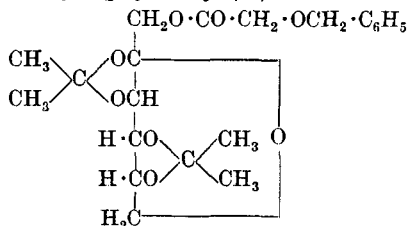
Eine Lösung von 0,3 g Triglykoly-glycerin in 0,5 cm³ trockenem Pyridin versetzte man unter Eiskühlung mit 0,55 cm³ Benzoylchlorid in 1,1 cm³ trockenem Pyridin und liess eine Stunde lang stehen. Dann goss man in die fünffache Menge Wasser, liess zur Zerstörung des unverbrauchten Benzoylchlorids eine halbe Stunde stehen und extrahierte mit Chloroform. Die Chloroformlösung wurde mit Wasser, verdünnter Schwefelsäure, mit Bicarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Chloroforms im Wasserstrahlvakuum (Badtemperatur 35°) wurden Krystallisationsversuche unternommen, bei denen sich aus Alkohol Krystalle ergaben. Beim Animpfen krystallisierte der ganze Syrup. Die Ausbeute betrug 0,35 g oder 54% d. Th. Zum Umkrystallisieren der schwach gelblich gefärbten Substanz eignet sich am besten Methylalkohol. Es ergaben sich feine, zu kugligen Aggregaten vereinigte Nadelchen vom Smp. 83—85° (nach Sintern bei etwa 78°). Die Substanz ist kalt löslich in Eisessig und Chloroform, schwerer in Äther, heiss löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol und nur wenig löslich in siedendem Wasser und Ligroin.

4,419 mg Subst. gaben 10,125 mg CO₂ und 1,890 mg H₂O
 C₃₀H₂₆O₁₂ (578,21) Ber. C 62,26 H 4,53%
 Gef. „ 62,49 „ 4,79%

Titration: Die Substanz wurde in 10 cm³ Alkohol heiss gelöst, dazu 10 cm³ 0,1-n. NaOH gegeben und das Ganze über Nacht aufbewahrt.

0,0649 g Subst. verbrauchten 6,67 cm³ 0,1-n. NaOH
 C₃H₅O₃(C₉H₇O₃)₃ Ber. Gesamt-acyl 84,60 Gef. Gesamt-acyl 83,77%

Mono-(benzyl-glykoly)-β-diacetonfructose.



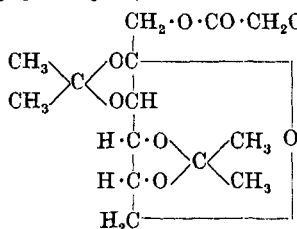
Unter Feuchtigkeitsausschluss und Schütteln in Kältemischung wurden 1,33 g (1,1 Mol) Benzylglykolsäurechlorid in 8 cm³ Chloro-

form zu 1,7 g β -Diacetonfructose¹⁾ gegeben und dann eine Lösung von 0,6 g (1,1 Mol) Pyridin in 5 cm³ Chloroform allmählich hinzuge tropft. Die farblose, klare Lösung wurde 2 Tage lang im dunklen Brutraum (38°) aufbewahrt, dann mit Chloroform verdünnt, mit Eiswasser, eiskalter, verdünnter Schwefelsäure und wieder mit Eiswasser gewaschen und schliesslich mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Vertreiben des Chloroforms im Wasserstrahlvakuum ergab sich ein krystalliner Rückstand, der sich am besten aus wenig Alkohol umkrystallisieren liess. Lange, feine Nadeln vom Smp. 84°. Die Ausbeute betrug nach dem Umkrystallisieren 1,8 g oder 67,5% d. Th. Die Substanz ist leicht löslich in Eisessig, Essigester, Aceton, Chloroform, Äther, Methylalkohol, schwerer in kaltem Äthylalkohol und praktisch unlöslich in Wasser und Ligroin.

5,025 mg Subst. gaben 11,350 mg CO₂ und 3,100 mg H₂O

C ₂₁ H ₂₈ O ₈ (408,23)	Ber. C 61,73	H 6,91%
	Gef. „ 61,60	„ 6,89%

Mono-glykolyl- β -diacetonfructose.



0,3 g Palladiumkatalysator wurden mit 10 cm³ Eisessig in eine Schüttelente gebracht und mit Wasserstoff abgesättigt. Dann gab man eine Lösung von 1 g Mono-(benzyl-glykolyl)- β -diacetonfructose in 20 cm³ Eisessig hinzu und schüttelte wieder zur Wasserstoffaufnahme. Innerhalb 25 Minuten wurden 65,9 cm³ Wasserstoff absorbiert, während sich für zwei Atome Wasserstoff 60,6 cm³ berechnen (759,5 mm, 19,5°).

Nach beendeter Hydrierung wurde vom Katalysator abfiltriert und der Eisessig im Wasserstrahlvakuum vertrieben. Der Rückstand krystallisierte beim Zugeben von etwas Methylalkohol und wurde aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Teils sechseckige, meist aber unregelmässige Plättchen vom Smp. 128°. Die Ausbeute betrug 0,6 g oder 77% d. Th. Die Substanz ist leicht löslich in Eisessig, Essigester, Aceton, Chloroform, Methylalkohol und warmem Äthylalkohol, schwerer in Wasser und so gut wie gar nicht in Äther und Ligroin.

4,846 mg Subst. gaben 9,390 mg CO₂ und 2,950 mg H₂O

C ₁₄ H ₂₂ O ₈ (318,18)	Ber. C 52,80	H 6,97%
	Gef. „ 52,85	„ 6,81%

¹⁾ B. 63, 843 (1930).

Titration: Die Substanz wurde in 8 cm³ Methylalkohol gelöst, dazu 5 cm³ 0,1-n. NaOH gegeben und das Ganze 2 Stunden lang aufbewahrt.

0,1062 g Subst. verbrauchten 3,39 cm³ 0,1-n. NaOH

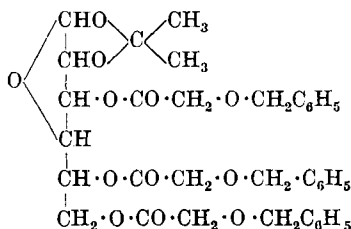
C₁₂H₁₉O₈(C₂H₃O₂) Ber. C₂H₃O₂ 18,55%
Gef. „ 18,84%

Drehung in Chloroform (von verschiedenen Präparaten):

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{-1,63 \cdot 2}{0,1163} = -28,03^\circ$$

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{-1,47 \cdot 2}{0,0959} = -30,65^\circ$$

Tri-(benzyl-glykoly)-monacetonglucose.



Unter Feuchtigkeitsausschluss und Schütteln in Kältemischung wurden 14 g (3,3 Mol) Benzyl-glykolsäurechlorid in 20 cm³ trockenem Chloroform zu 5 g Monaceton-glucose¹⁾ gegeben und dann eine Lösung von 7,2 g (4 Mol) Pyridin in 20 cm³ Chloroform allmählich hinzugeotropft. Die schwach gelb gefärbte, klare Lösung wurde zwei Tage lang im dunklen Brutraum (38°) aufbewahrt, darauf mit Chloroform verdünnt, mit Eiswasser, eiskalter verdünnter Schwefelsäure und wieder mit Eiswasser gewaschen und schliesslich mit Natriumsulfat getrocknet. Am anderen Tage wurde das Chloroform im Wasserstrahlvakuum vertrieben und die schon im Kolben erstarrende Substanz zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Es waren konzentrisch angeordnete Nadeln vom Smp. 73°. Die Ausbeute betrug 14,5 g oder 96% d. Th. Die Verbindung ist leicht löslich in Eisessig, Essigester, Chloroform, Äther, Aceton, in warmem Methyl- und Äthylalkohol und praktisch unlöslich in Wasser.

4,798 mg Subst. gaben 11,425 mg CO₂ und 2,620 mg H₂O

C₃₆H₄₀O₁₂ (664,32) Ber. C 65,03 H 6,07%
Gef. „ 64,94 „ 6,11%

Abspaltung der Benzylreste durch Hydrierung.

1 g Palladiumkatalysator wurde mit 10 cm³ Eisessig in eine Schüttelente gebracht und mit Wasserstoff abgesättigt. Dann gab man eine Lösung von 2 g Tri-(benzylglykoly)-acetonglucose in 30 cm³ Eisessig hinzu und schüttelte wieder zur Wasserstoffaufnahme. Innerhalb 35 Minuten wurden von der Substanz 229,4 cm³

¹⁾ B. 63, 843 (1930).

Wasserstoff absorbiert, während sich für 6 Atome Wasserstoff 219,2 cm³ berechnen (766,5 mm, 18°).

Nach beendeter Hydrierung wurde vom Katalysator abfiltriert und der Eisessig im Wasserstrahlvakuum vertrieben. Dann wurde in Methylalkohol aufgenommen und auch das Methanol wieder im Wasserstrahlvakuum verdampft. Das Aufnehmen in Methylalkohol und Verdampfen desselben wurde schliesslich noch einmal wiederholt und darauf die Substanz mehrere Tage im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 1,03 g oder 87% d. Th.

Titration: Die Substanz wurde in 10 cm³ Methylalkohol gelöst, dazu 30 cm³ 0,1-n. NaOH gegeben und das Ganze eine Stunde lang aufbewahrt.

0,3206 g Subst. verbrauchten 24,1 cm³ 0,1-n. NaOH.

C₉H₁₃O₆(C₂H₃O₂)₃ Ber. C₂H₃O₂ 44,92 Gef. C₂H₃O₂ 44,37%

Abspaltung des Isopropylidenrestes und anschliessende Abspaltung der Benzylgruppen durch Hydrierung.

2 g Tri-(benzylglykoly)-acetonglucose wurden in 30 cm³ Eisessig gelöst und mit 3 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Dann liess man langsam abkühlen, verjagte im Wasserstrahlvakuum den Eisessig, nahm in Chloroform auf, wusch mit Wasser, bis im Waschwasser keine Säure mehr nachzuweisen war, und trocknete schliesslich die Chloroformlösung mit Natriumsulfat. Nach dem Vertreiben des Chloroforms im Wasserstrahlvakuum, 2maligem Abdampfen mit Methylalkohol und mehrtägigem Trocknen im Hochvakuum erhielt man 1,4 g acetonfreie Verbindung. 74% d. Th.

Zur Abspaltung der Benzylgruppen brachte man 1 g Palladiumkatalysator mit 10 cm³ Eisessig in eine Schüttelente und sättigte mit Wasserstoff ab. Dann gab man eine Lösung von 1,2 g verseifter Substanz in 25 cm³ Eisessig hinzu und schüttelte wieder zur Wasserstoffaufnahme. Innerhalb 25 Minuten wurden 148,4 cm³ Wasserstoff aufgenommen, während sich für 6 Atome Wasserstoff 142,0 cm³ berechnen (765,0 mm, 20,5°).

Nach beendeter Hydrierung wurde vom Katalysator abfiltriert, der Eisessig im Wasserstrahlvakuum vertrieben, zweimal mit Methylalkohol abgedampft und schliesslich mehrere Tage im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 0,62 g Substanz erhalten, das sind 91,0% d. Th.

Titration: Die Substanz wurde in 10 cm³ Methylalkohol gelöst, 30 cm³ 0,1-n. NaOH dazugegeben und das Ganze über Nacht aufbewahrt.

0,3183 g Subst. verbrauchten 26,65 cm³ 0,1-n. NaOH

C₆H₅O₆(C₂H₃O₂)₃ Ber. C₂H₃O₂ 50,00 Gef. C₂H₃O₂ 49,42%

Penta-(benzylglykoly)-glucose.

Unter Feuchtigkeitsausschluss und Schütteln in Kältemischung wurden 8,7 g (6 Mol) Benzylglykolsäurechlorid in 10 cm³ trockenem

Chloroform zu 1,4 g getrockneter und gebeutelter Glucose gegeben und dann eine Lösung von 4,5 g (7,3 Mol) Pyridin in 15 cm³ Chloroform allmählich hinzutropft¹⁾. Die braune, klare Flüssigkeit wurde zwei Tage lang im dunklen Brütraum (38°) aufbewahrt, dann mit Chloroform verdünnt, mit Eiswasser, eiskalter verdünnter Schwefelsäure und wieder mit Eiswasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Am anderen Tage wurde das Chloroform im Wasserstrahlvakuum verjagt und das so erhaltene Rohprodukt zweimal aus einer Lösung in wenig Essigester durch Einlaufenlassen in Petroläther umgefällt. Schliesslich wurde mehrere Tage lang im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 6 g oder 84% d. Th.

Titration. Die Substanz wurde in 10 cm³ Methylalkohol gelöst, 25 cm³ 0,1-n. NaOH dazugegeben und das Ganze über Nacht aufbewahrt.

0,247 g Subst. verbrauchten 13,28 cm³ 0,1-n. NaOH
 $C_6H_7O_6(C_9H_9O_2)_5$ Ber. $C_9H_9O_2$ 80,98 Gef. $C_9H_9O_2$ 80,15%

Hydrierung.

0,6 g Palladiumkatalysator wurden mit 10 cm³ Eisessig in eine Schüttelente gebracht und mit Wasserstoff abgesättigt. Dann gab man eine Lösung von 1,5 g Penta-(benzylglykoly)-glucose in 25 cm³ Eisessig hinzu und schüttelte wieder zur Wasserstoffaufnahme. Innerhalb 30 Minuten wurden von der Substanz 208,7 cm³ Wasserstoff absorbiert, während sich für 10 Atome Wasserstoff 204,0 cm³ berechnen (762,0 mm, 22,5°).

Nach beendeter Hydrierung wurde vom Katalysator abfiltriert, der Eisessig im Wasserstrahlvakuum verjagt und dann zweimal mit Methylalkohol abgedampft. Rückstand amorph. Nach mehrtägigem Trocknen im Hochvakuum betrug die Ausbeute 0,72 g oder 94% d.Th.

Titration: Die Substanz wurde in 10 cm³ Methylalkohol gelöst, 15 cm³ 0,1-n. Natronlauge dazugegeben und das Ganze zwei Stunden lang aufbewahrt.

0,0438 g Subst. verbrauchen 4,65 cm³ 0,1-n. NaOH
 $C_6H_7O_6(C_2H_3O_2)_5$ Ber. $C_2H_3O_2$ 62,77 Gef. $C_2H_3O_2$ 62,66%

Basel, Anstalt für Organische Chemie
 und Berlin, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Bei Verwendung von Chinolin als säurebindendes Mittel erhält man stark gefärbte Produkte, die sich nicht hydrieren lassen.

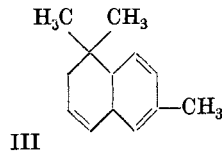
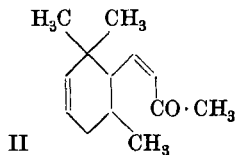
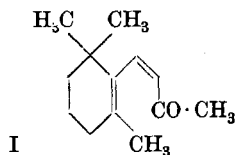
Veilchenriechstoffe III ¹⁾.

Über die Bruttoformel und einige Umsetzungen des Irons

von L. Ruzicka, C. F. Seidel und H. Schinz.

(1. IX. 33.)

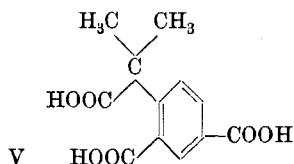
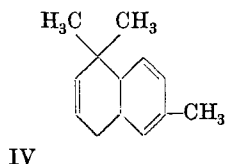
Beim Abbau des Irons und des Tetrahydro-irons sind wir auf Körper gestossen²⁾, die unzweideutig darauf hinweisen, dass dieses Keton nicht, wie allgemein angenommen wird, 13, sondern 14 Kohlenstoffatome aufweist. Wir hatten schon vor längerer Zeit hervorgehoben, dass die von *Tiemann* und *Krüger*³⁾ für das Iron vorgeschlagene Formel II nur sehr ungenügend begründet ist. Um die ganze Sachlage, wie sie sich aus den alten Arbeiten über Iron und unseren neuen Resultaten ergibt, gut verstehen zu können, müssen wir einen kurzen Überblick über die Geschichte dieser Untersuchungen geben. *Tiemann* und *Krüger* haben durch Umsetzung der neutralen Bestandteile des ätherischen Öls der Iris florentina mit Phenylhydrazin, Entfernung der flüchtigen Beimengungen durch Destillation dieses Gemisches mit Wasserdampf und nachheriges Erwärmen des zurückbleibenden rohen Phenylhydrazons mit verdünnter Schwefelsäure ein Keton erhalten, das bei 144° (16 mm) siedete und dessen Analysen auf die Formel C₁₃H₂₀O stimmten. In der Bestrebung, einen Körper dieser Bruttoformel in einfacher Weise synthetisch herzustellen, kondensierten *Tiemann* und *Krüger* Citral mit Aceton. Das dabei entstehende, geruchlich uninteressante aliphatische Pseudojonon lieferte bei der Behandlung mit starker Schwefelsäure ein Gemisch von α- und β-Jonon (Formel I), deren Konstitution auf Grund dieser Synthese wie auch der Oxydation mit Kaliumpermanganat ganz einwandfrei aufgeklärt ist. Die geruchlich nahe verwandten Ketone konnten auch durch eine Abbaureihe in eine enge Beziehung zueinander gebracht werden. Die Jonone geben ebenso wie das Iron beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure unter Wasserabspaltung einen Kohlenwasserstoff, in ersterem Falle das



¹⁾ Als Abhandlung I dieser Serie soll nachträglich die in *Helv.* **2**, 144 (1919) und als Abhandlung II die in *Helv.* **2**, 352 (1919) publizierte bezeichnet werden.

²⁾ Vgl. die Einzelheiten in folgenden Abhandlungen.

³⁾ *B.* **26**, 2675 (1893).



Jonen (III)¹⁾ und im letzteren das Iren (IV). Die Formel des Jonens ergibt sich (mit Ausnahme der Verteilung der Doppelbindungen) auf Grund des Abbaus über einige Zwischenprodukte zur Joniregentricarbonsäure (V), die ihrerseits wieder in das synthetisch zugängliche Imid der Dimethyl-homophtalsäure umgewandelt werden konnte. Da auch das Iren die gleichen Umwandlungsprodukte lieferte, glaubten *Tiemann* und *Krüger* die Formeln II und IV genügend begründet zu haben und unterliessen es, dieselben durch eingehendere Untersuchungen zu prüfen. In der Literatur findet sich in der Folgezeit nur ein einziger Beitrag über die Beziehungen zwischen den Jononen und dem Iron²⁾. Die Tatsache, dass das durch katalytische Reduktion des Irons gewonnene Tetrahydro-iron um etwa 14° höher siedet als das Tetrahydro-jonon, veranlasste *Ruzicka* zur Schlussfolgerung, dass bei Annahme der *Tiemann'schen* Formulierung die Tetrahydroketone cis-trans-Isomere sein müssten. Bei dieser Gelegenheit machten wir nachdrücklich auf die Notwendigkeit der genaueren Untersuchung des Irons durch zuverlässigere Methoden als die Behandlung mit starker Jodwasserstoffsäure aufmerksam. Ebenso wiesen wir darauf hin, dass der von *Merling* und *Welde*³⁾ behaupteten synthetischen Herstellung des Irons solange keine besondere Bedeutung zukommt, bis die noch fehlende experimentelle Beschreibung der letzten Stufen dieses durch Formeln zwar genau angegebenen Synthesenganges nicht nachgetragen wird und insbesondere bis nicht das synthetische Iron selbst durch seine physikalischen Eigenschaften und Derivate genauer charakterisiert ist⁴⁾. Wir haben uns daher mit der Nachprüfung der Angaben von *Merling* und *Welde* beschäftigt und werden darüber in einer folgenden Abhandlung berichten. Hier sei erwähnt, dass einwandfrei bewiesen werden konnte, dass das „synthetische Iron“ von *Merling* und *Welde* α -Jonon war.

Für uns ergab sich dann im obigen Zusammenhang zunächst die Aufgabe, durch Analyse des reinen Irons und seiner krystallisierten Derivate die auf Grund unserer Abbauresultate gefolgerte

¹⁾ In dem Jonen liegt entgegen dieser Formel in der Hauptsache der isomere Kohlenwasserstoff mit einem Benzolring (rechts) vor. Vgl. unsere dementsprechende Formulierung *Helv.* **10**, 915 (1927), sowie *Bogert*, *Science* **76**, 475 (1932).

²⁾ *Ruzicka*, *Helv.* **2**, 352 (1919).

³⁾ *A.* **366**, 199 (1909).

⁴⁾ Dieser Mahnruf war geboten, da in der Literatur nicht nur die Formel von *Tiemann* und *Krüger* allgemein als richtig anerkannt war, sondern auch die Synthese von *Merling* und *Welde* als vollwertig angenommen wurde.

Formel $C_{14}H_{22}O$ zu bestätigen. Herr Dr. *M. Furter* hat zu diesem Zwecke zwei schon bekannte Derivate, das p-Bromphenylhydrazon¹⁾ und das Thiosemicarbazon²⁾, sowie das noch unbekannte Phenylsemicarbazon analysiert. Die Werte schliessen die *Tiemann'sche* Formel $C_{13}H_{20}O$ unzweideutig aus und stimmen ausgezeichnet mit der obigen Formel überein. Auch die Analysen des aus den reinen krystallisierten Derivaten regenerierten Irons, sowie von Präparaten dieses Ketons, das aus der Doppelverbindung mit p-Phenylhydrazinsulfosäure³⁾ abgeschieden war, stimmten ausgezeichnet auf die Formel $C_{14}H_{22}O$.

Über die früher in der Literatur publizierten Analysen des Irons und seiner Derivate und Abbauprodukte wäre folgendes zu sagen. Die von *Tiemann* und *Krüger* angegebenen Analysenwerte für Iron, das Ironoxim und das Trioxy-dehydro-iren stimmen gut auf die Formel mit 13 C-Atomen, die des p-Bromphenylhydrazons steht besser mit der um CH_2 reicheren Formel in Einklang.

Die krystallisierten Derivate des Irons wurden auch noch aus anderen Gründen eingehender untersucht. Der Abbau des Irons mit Ozon machte im Keton, wie es durch fraktionierte Destillation des Irisöls gewonnen wird, die Anwesenheit eines Gemisches Isomerer, die sich vielleicht durch verschiedene Lage einer Doppelbindung voneinander unterscheiden, wahrscheinlich. Es war also darauf zu achten, ob sich auch bei den krystallisierten Ironderivaten ein Anhaltspunkt für das Vorhandensein eines Gemisches ergibt. Weiter war zu prüfen, welches der krystallisierten Derivate sich am besten eignet zur Regenerierung des möglichst unveränderten Ketons.

Nach den meisten vorhandenen Literaturangaben würde man denken, dass das Irisöl einheitliche krystallisierte Ironderivate liefert. Besonders für das am meisten untersuchte p-Bromphenylhydrazon wird übereinstimmend ein einheitlicher Charakter angegeben: *Tiemann* und *Krüger* Smp. 168—170°, *Schimmel & Co.*⁴⁾ 174—175°. Das Iron-thiosemicarbazon schmilzt nach *Chuit* bei 181°. Fürs Oxim geben *Tiemann* und *Krüger* allerdings an, dass neben dem bei 121,5° scharf schmelzenden Präparat noch beträchtliche Mengen nicht krystallisierender Anteile vorhanden sind. Auch das Semicarbazon⁵⁾ wie das Phenylhydrazon wird von diesen Forschern als amorph beschrieben.

Das p-Bromphenylhydrazon machte auch uns von allen untersuchten Derivaten den einheitlichsten Eindruck. Die Hauptmenge schmolz etwa zwischen 170—175° und gut aussehende Präparate aus den Mutterlaugen hatten immer einen oberhalb 160° liegenden Schmelzpunkt. Dagegen konnten wir aus dem in der Hauptsache

¹⁾ *Tiemann* und *Krüger*, B. **28**, 1758 (1895).

²⁾ *Chuit*, Rev. gén. de Chimie **6**, 433 (1903).

³⁾ Die nicht krystallisiert abgeschieden, sondern in gelöster Form verarbeitet wird.

⁴⁾ *Gildemeister*, Die ätherischen Öle, 1928, Bd. I, 592.

⁵⁾ *Gildemeister*, l. c., gibt einen Smp. von 70—80° an.

amorphen Umsetzungsprodukt des Irons mit Semicarbazid krystallisierte Anteile vom Smp. etwa 190° gewinnen, die allerdings nicht analysenrein waren. Ebenso wenig analysenrein waren Iron-semicarbazone, die uns von Herrn Dr. Ph. Chuit zur Verfügung gestellt wurden und die bei 125°¹⁾ bzw. bei 170°²⁾ schmolzen und beim Umkrystallisieren den Schmelzpunkt nicht wesentlich änderten. Die Art der Verunreinigung bei den Semicarbazonen haben wir nicht näher untersucht. Es sei nur hervorgehoben, dass bei allen anderen von uns hergestellten Derivaten die Analysen von verschiedenen schmelzenden Präparaten eines Derivats stets gut auf die Formel C₁₄ für Iron stimmten, so z. B. beim reinen Phenylsemicarbazon vom Smp. 178 bis 179°, sowie einem aus dessen Mutterlauge gewonnenen, bei 155 bis 160° schmelzenden Präparate.

Besonders charakteristisch lagen in dieser Beziehung die Verhältnisse bei den Thiosemicarbazonen. Übereinstimmende und richtige Analysenwerte gaben von uns hergestellte Präparate (aus Irisöl Schimmel & Co. vom Jahre 1928), die bei 120—122° bzw. etwa 110° ziemlich unscharf schmolzen, sowie des bei 181° schmelzenden Originalpräparates von Ph. Chuit (aus Irisöl Schimmel & Co. vom Jahre 1903). Eine Probe des letzteren Öls, die bis 1930 aufbewahrt war, gab jetzt wieder ein Thiosemicarbazon vom Smp. 180°. Man kann also daraus entnehmen, dass die Zusammensetzung des Irisöls jetzt nicht mehr dieselbe ist wie früher, vielleicht infolge verschiedener Gewinnungsmethoden oder verschiedener Provenienz der Iriswurzeln³⁾.

In diesem Zusammenhange war es daher von Interesse, die Spaltung der einzelnen Ironderivate mit verschiedenen sauren Agentien zu untersuchen. Für solche vergleichende Untersuchungen sind allerdings nur die Semicarbazidderivate geeignet, die sich schon durch gelinde Mittel leicht spalten lassen. Sowohl das Semicarbazon vom Smp. 190°, wie auch das Thiosemicarbazon vom Smp. 120° und das Phenylsemicarbazon vom Smp. 178° liefern beim Erhitzen mit Phtalsäure-anhydrid in wässriger Suspension ein Iron, das in allen Fällen wieder das ursprüngliche Phenylsemicarbazon vom Smp. 178° gibt. Man kann also wohl annehmen, dass bei dieser Behandlung das Iron nicht geändert wird. Dagegen liefert durch Erwärmen mit Oxalsäurelösung regeneriertes Iron krystallisierte Derivate von teilweise anderem Schmelzpunkt als die Ausgangspräparate. So entsteht z. B. ausgehend von dem Thiosemicarbazon vom Smp. 120° ein Iron, dessen Thiosemicarbazon ein Gemisch ist

¹⁾ Gewonnen aus einem Iron, das ein Thiosemicarbazon vom Smp. 120° lieferte.

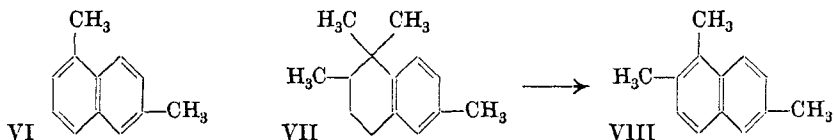
²⁾ Gewonnen aus einem Iron, das durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure isomerisiert war, und ein Thiosemicarbazon vom Smp. 168° lieferte.

³⁾ Vgl. die Angaben bei Gildemeister, Die ätherischen Öle, 1928, Bd. II, 419, wonach man früher bei der Destillation der Iriswurzeln Schwefelsäure zuzusetzen pflegte.

und wovon der grösste Teil bei etwa 165—170° schmolz und dessen Phenylsemicarbazon einen Schmelzpunkt von etwa 150° aufwies, während der Schmelzpunkt des p-Bromphenylhydrazons nicht nennenswert verändert war (Smp. 165—170°).

Da die Gewinnung verschiedener dieser Derivate nur umständlich und mit grossen Verlusten verbunden ist, so konnten die Ketone, die denselben zugrunde liegen, noch nicht in allen Fällen abgebaut und so in der Konstitution verglichen werden. Für die Reindarstellung des Irons kommt nur das Phenylsemicarbazon in Betracht, dessen hochschmelzende (178°) Form in guter Ausbeute aus Irisöl gewonnen werden kann und beim Spalten mit Phtalsäure-anhydrid wieder das unveränderte Keton liefert. In diesem Zusammenhang weisen wir auf eine folgende Abhandlung hin, worin gezeigt wird, dass ursprüngliches Iron und solches aus dem Phenylsemicarbazon vom Smp. 178° beim Ozonisieren gleiche Abbauprodukte liefern.

Die neue Bruttoformel des Irons veranlasste uns u. a. auch zur Untersuchung der Konstitution des Irens, die ja nicht sehr verschieden sein konnte von der von *Tiemann* und *Krüger* angenommenen. Wir hatten schon früher bei der Dehydrierung des Jonens mit Schwefel 1,6-Dimethyl-naphtalin (VI) erhalten¹⁾. Wir unterzogen jetzt das Iron der Dehydrierung mit Selen und konnten dabei leicht reines 1,2,6-Trimethyl-naphtalin (VIII) isolieren, das durch Schmelzpunkt und Mischproben des Pikrats und Styphnats mit dem synthetischen Kohlenwasserstoff identifiziert wurde. Es folgt daraus für das Iron²⁾ die Formel VII, die auch die Entstehung

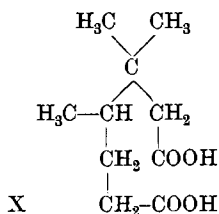
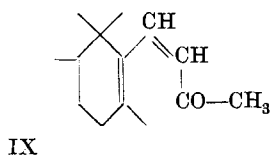


der Joniregen-tricarbonsäure (V) erklärt. In Analogie mit der Bildungsweise des Jonens aus den Jononen könnte man danach für das Iron die Formel IX in Erwägung ziehen, worin die Lage der cyclischen Doppelbindung unbestimmt bliebe. Auf Grund der Ozonisierung des Irons, die u. a. zur Trimethyl-pimelinsäure X führte, und des Abbaus von Tetrahydro-iron³⁾ ergibt sich für dasselbe eine Formel mit einem Siebenring, woraus das Iron durch Pinakolinumlagerung, vielleicht unter Zwischenbildung von IX, entstehen muss.

¹⁾ Helv. **10**, 915 (1927).

²⁾ Es bliebe hier zunächst noch die Lage der Doppelbindungen ungewiss, die sich dann auf Grund des Entstehungsmechanismus aus dem Iron ohne weiteres im Sinne der Formel VII ergibt.

³⁾ Vgl. darüber folgende Abhandlungen.



Experimenteller Teil.

Fraktionierte Destillation des Irisöls und Reinigung des Irons mit p-Phenylhydrazin-sulfosäure.

500 g Irisöl (Marke „10-fach“ der Firma Schimmel & Co., bezogen 1928) wurden einer zweimaligen fraktionierten Destillation unter Anwendung eines Widmer-Aufsatzes unterzogen. Die so erhaltenen Fraktionen (0,4 mm) waren:

- 1) 55–60°, 41 g, 2) 60–90°, 6 g, 3) 90–96°, 41 g, 4) 96–98°, 278 g,
5) 98–105°, 34 g, 6) 105–120°, 35 g

Der Rest blieb als Destillationsrückstand zurück.

Die Fraktion 4 zeigte folgende Konstanten:

$$d_4^{15} = 0,9385, n_D^{15} = 1,502, \alpha_D = +36^\circ$$

Die Fraktionen 2, 3, 5 und 6 wurden zusammengegeben. Die 116 g Öl behandelte man nach den Angaben von R. Schmidt¹⁾ mit 180 g p-Phenylhydrazin-sulfosäure. Das so schliesslich bei der Wasserdampfdestillation mit Phtalsäure-anhydrid erhaltene Produkt wurde bei 20 mm destilliert, wobei man folgende Fraktionen abtrennte:

- 1) 146–152° 10 g, 2) 152–156° 51 g, 3) 156–158° 2 g

Die Daten waren: 1) $d_4^{17} = 0,938$, 2) $d_4^{17} = 0,9395$, $n_D^{17} = 1,502$, $\alpha_D = +46^\circ$

Von einer anderen Darstellung herrührendes Iron, das ausgehend von einer grösseren Menge Irisöl über die Verbindung mit p-Phenylhydrazinsulfosäure gereinigt war, zeigte folgende Daten:

Sdp. 93–95° (0,1 mm), $d_4^{18} = 0,939$, $n_D^{18} = 1,502$, $\alpha_D = +47^\circ$

4,521 mg Subst. gaben 13,50 mg CO₂ und 4,36 mg H₂O

C ₁₄ H ₂₂ O	Ber. C 81,47	H 10,75%
C ₁₃ H ₂₀ O	Ber. „ 81,19	„ 10,49%
	Gef. „ 81,44	„ 10,79%

Derivate des Irons.

p-Brom-phenylhydrazon. Je 3,6 g Iron und p-Brom-phenylhydrazin wurden in 70 cm³ Methylalkohol 1 Stunde unter Lichtausschluss gekocht. Ein Teil des Umsetzungsproduktes ist schon in der Siedehitze abgeschieden. Nach dem Erkalten konnten

¹⁾ Z. angew. Ch. **13**, 189 (1900).

3,4 g des von 163—169° schmelzenden, fast reinen Hydrazons abfiltriert werden. Durch Konzentrieren der Mutterlauge und schliesslich vollständiges Verdampfen und Aufstreichen des etwas schmierigen Rückstandes auf Ton wurden noch 3 g weniger reines Produkt erhalten. Zur Analyse krystallisierte man aus Methylalkohol um, wobei sich der Schmelzpunkt nicht änderte. Es beginnt schon beträchtlich unterhalb der Schmelztemperatur Zersetzung unter Sintern. Bei rascherem Erhitzen kann der Schmelzpunkt bis gegen 175° beobachtet werden.

4,390 mg Subst. gaben 10,25 mg CO₂ und 2,86 mg H₂O

4,366 mg Subst. gaben 10,21 mg CO₂ und 2,78 mg H₂O

3,297 mg Subst. gaben 0,230 cm³ N₂ (20°, 722 mm)

5,470 mg Subst. gaben 2,724 mg AgBr

C ₂₆ H ₂₇ N ₂ Br	Ber. C 63,96	H 7,25	N 7,46	Br 21,31%
C ₁₅ H ₂₅ N ₂ Br	Ber. „ 63,14	„ 6,98	„ 7,75	„ 22,13%
	Gef. „ 63,68; 63,78	„ 7,29; 7,13	„ 7,72	„ 21,20%

Eine kalt gesättigte Lösung des p-Bromphenylhydrazons lässt im 10 cm-Rohr keine Drehung der polarisierten Lichtebene erkennen.

Semicarbazon. 100 g Irisöl vom Sdp. 92—95° (0,1 mm) wurden mit 100 g Semicarbazid-chlorhydrat und 160 g kryst. Natriumacetat in 200 cm³ Methylalkohol 3 Tage stehen gelassen. Das abgeschiedene Produkt war schmierig und wurde daher mit Äther gewaschen. Die erhaltenen 16 g Semicarbazon schmolzen unscharf bei etwa 185—190° und nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol konstant bei 190—195°. Das in feinen Nadeln krystallisierende Produkt war aber noch unrein. Alle Mutterlaugen des krystallisierten Semicarbazons wurden eingedunstet und dann mit Wasserdampf behandelt. Man erhielt so 6 g Öl aus dem Destillat. Das amorphe, in der Kälte harte und pulverisierbare Semicarbazongemisch aus dem Rückstand der ätherischen Lösung (102 g) liess sich nicht in krystallisierte Form überführen.

Phenylsemicarbazon, hergestellt aus Semicarbazon und Anilin. 1 g rohes Ironsemicarbazon wurde mit 2 g Anilin 2 Minuten im Ölbad von 150—180° erhitzt¹⁾, wobei kräftige Ammoniakentwicklung zu beobachten war. Durch Versetzen mit verdünnter Essigsäure, Aufnehmen in Äther und Waschen mit Soda-lösung wurde ein schmieriges Produkt erhalten. Beim Krystallisieren durch Verdunsten einer konz. Äther-Petrolätherlösung erhielt man Krystalle, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol bei 178—179° schmolzen. Weiteres Umlösen änderte den Schmelzpunkt der schönen Nadelchen nicht mehr.

4,091 mg Subst. gaben 11,135 mg CO und 3,14 mg HO

C ₂₁ H ₂₅ ON ₃	Ber. C 74,27	H 8,64%
C ₂₀ H ₂₇ ON ₃	Ber. „ 73,77	„ 8,39%
	Gef. „ 74,23	„ 8,59%

Phenylsemicarbazon, hergestellt mit Phenylsemicarbazid. 100 g Irisöl vom Sdp. 92—95° (0,1 mm) wurden mit 85 g Phenylsemicarbazid in 1 Liter Methanol 1 Stunde gekocht, wobei

¹⁾ Vgl. z. B. *Borsche*, B. 34, 4299 (1901).

schon die Abscheidung des Phenylsemicarbazons beginnt. Das in der Kälte ausgefallene Produkt wurde filtriert und nachgewaschen. Die Mutterlauge verdunstete man zur Trockne, versetzte den Rückstand mit überschüssiger verdünnter Essigsäure und zog mit Äther aus. Dabei kann man nochmals geringe Mengen ungelösten Phenylsemicarbazons abfiltrieren. Nach dem Waschen der ätherischen Lösung mit Sodalösung und Verdampfen erhielt man nur ölige Produkte. Das rohe Phenylsemicarbazon (140 g) wurde in 140 cm³ heissem Chloroform gelöst und mit 600 cm³ absolutem Alkohol versetzt. Der Schmelzpunkt des beim Erkalten abgeschiedenen Produkts lag bei 167—170°. Etwa 7-maliges Umlösen aus den gleichen Lösungsmitteln erhöhte den Schmelzpunkt auf 177—179°, wo er dann konstant blieb, $[\alpha]_D = -18^\circ$ (in etwa 18-proz. Chloroformlösung). Das Produkt war nach der Mischprobe identisch mit dem oben beschriebenen Analysenpräparat. Um einen Anhaltspunkt zu geben über die Zusammensetzung des rohen Phenylsemicarbazons, erwähnen wir hier die Mengen und Schmelzpunkte der drei Anteile, in die das aus einer grösseren Menge Irisöl gewonnene Derivat zerlegt wurde:

1) 177—179° 110 g, 2) 155—160° 205 g, 3) 110—125° (erst bei 135° klar) 30 g.

Analyse des Präparats 2, Smp. 155—160°.

3,477 mg Subst. gaben 9,47 mg CO₂ und 2,75 mg H₂O

C ₂₁ H ₂₉ ON ₃	Ber. C 74,27	H 8,64%
	Gef. „ 74,28	„ 8,85%

Thiosemicarbazone. 50 g Iron (Sdp. 93—95° bei 0,1 mm) wurden mit 33 g Thiosemicarbazid 25 Minuten auf 120° und dann noch 10 Minuten auf 110° erhitzt, wobei Wasserabspaltung unter geringer Schwefelwasserstoffentwicklung eintritt. Das Reaktionsgemisch kochte man mehrmals mit Äther aus und filtrierte die jeweils erkaltete Lösung ab. Der ungelöste Anteil war reines Thiosemicarbazid (= 18 g). Die Umsetzung betrug danach fast 70%. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde das zurückbleibende ölige Produkt einigemal mit Petroläther ausgekocht und die Lösung immer nach vorherigem Erkalten abgesehen. In Petroläther waren 16 g des Irons vorhanden. Der in Petroläther unlösliche Anteil bildet nach dem Trocknen eine glasige amorphe Masse, die in allen Lösungsmitteln ausser Petroläther ziemlich leicht löslich ist und etwa zwischen 50—70° schmilzt. Zur Reinigung wurde das Produkt in 250 cm³ Methanol gelöst, dazu 25 cm³ Wasser gegeben und ganz langsam teilweise verdunsten gelassen. Nach etwa 2 Wochen wurde filtriert, wobei man 39 g festes Produkt gewinnt, das bei etwa 80° sintert, bei 90—100° zu einer trüben Schmelze schmilzt, die bei etwa 110° klar wird. Noch zweimaliges Umkrystallisieren lieferte bei 110—112° trübe (bei 130° klar) schmelzende Nadelchen.

4,407 mg Subst.	gaben	10,445 mg CO ₂	und	3,57 mg H ₂ O
3,507 mg Subst.	gaben	0,462 cm ³ N ₂	(19°, 727 mm)	
C ₁₅ H ₂₃ N ₃ S	Ber.	C 64,45	H 9,02	N 15,03%
C ₁₄ H ₂₃ N ₃ S	Ber.	„ 63,33	„ 8,75	„ 15,83%
	Gef.	„ 64,64	„ 9,07	„ 14,73%

Bei ganz langsamem Krystallisieren kann man grosse derbe Nadeln von amorphen Anteilen mechanisch durch Auslösen abtrennen. Nochmaliges Umkrystallisieren dieser Krystalle lieferte ein bei 120—122° trübe (klar bei 127°) schmelzendes Produkt. Es konnte übrigens nicht festgestellt werden, ob die Trübung der Schmelze von ungelösten Partikelchen oder von einer geringen Gasentwicklung herrührt.

4,352 mg Subst.	gaben	10,28 mg CO ₂	und	3,465 mg H ₂ O
	Gef.	C 64,42	H 8,91%	

Beim Kochen in alkoholischer Lösung reagiert Iron mit Thiosemicarbazid sehr langsam. Kochen in Eisessiglösung lieferte das gleiche Ergebnis wie das Erhitzen der reinen Komponenten.

Von Herrn *Ph. Chuit*, Genf, wurden uns folgende Angaben vom Jahre 1903 zur Verfügung gestellt über die Herstellung des Thiosemicarbazons aus einem damaligen Irisöl der Firma *Schimmel & Co.* (10-fach): 1,2 g Irisöl wurden in 15 cm³ Alkohol und 5 cm³ Wasser mit 0,8 g Thiosemicarbazid gekocht. Das Rohprodukt schmolz bei etwa 155°. Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte 1,4 g eines bei 166° und nochmaliges Umlösen 0,9 g eines bei 180° schmelzenden Thiosemicarbazons. Nach 27-jährigem Stehen war der Schmelzpunkt höchstens um 3—4° gesunken. Wir haben das Präparat jetzt nochmals umkrystallisiert, wonach wieder der Smp. 180° erreicht wurde.

3,649 mg Subst.	gaben	8,605 mg CO ₂	und	2,94 mg H ₂ O
	Gef.	C 64,30	H 9,02%	

Spaltung von Ironderivaten mit Phtalsäure-anhydrid.

Das p-Bromphenylhydrazon wird beim Erhitzen mit 40-proz. Formalinlösung, sowie bei der Destillation mit Wasserdampf in Gegenwart von Phtalsäure-anhydrid nur spurenweise angegriffen. Auch die Thiosemicarbazone sind gegen Phtalsäure-anhydrid unter diesen Bedingungen recht beständig. Aus dem von Herrn *Ph. Chuit* erhaltenen Thiosemicarbazon vom Smp. 180° wurde durch Zersetzung mit Phtalsäure-anhydrid Iron bereitet, dessen Phenylsemicarbazon zum Teil bei 175—177° schmolz. In der Mutterlauge waren tiefer schmelzende Anteile vorhanden.

Semicarbazone. a) 11 g des krystallisierten, bei etwa 190° schmelzenden Semicarbazons wurden mit 30 g Phtalsäure-anhydrid gemischt und dann Wasserdampf durchgeleitet, solange noch Öl übergang. Aus dem Destillat wurden so erhalten 6,7 Iron von schar-

fem Siedepunkt und $[\alpha]_D = +49^\circ$. Das daraus durch Erwärmen in methylalkoholischer Lösung bereitete Phenylsemicarbazon schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol bei $167\text{--}171^\circ$.

b) Die amorphen Anteile des Semicarbazons gaben in gleicher Weise beim Spalten mit Phtalsäure-anhydrid ein Iron mit $[\alpha]_D +48^\circ$, dessen Phenylsemicarbazon nach einmaligem Umkrystallisieren bei $160\text{--}168^\circ$ schmolz.

Phenylsemicarbazone. Die oben mit 1 und 2 bezeichneten Präparate vom Smp. $177\text{--}179^\circ$ bzw. $155\text{--}160^\circ$ wurden in der eben erwähnten Weise mit Phtalsäure-anhydrid behandelt, wobei es sich bei der Verarbeitung grösserer Mengen als zweckmässig erwies, während der Wasserdampfdestillation noch ab und zu frisches Phtalsäure-anhydrid zuzusetzen. Wird so verfahren, so kann durch nachherigen Zusatz von Oxalsäure kein Keton mehr erhalten werden. Die gewonnenen Irone gaben wieder Phenylsemicarbazone vom gleichen Schmelzpunkt wie die Ausgangspräparate 1 und 2. Über die Ausbeuten und die Daten dieser Irone informiert folgende Zusammenstellung:

Präparat	Gew.	Ausbeute an Iron	d_4^{15}	n_D^{15}	α_D
1	101 g	61 g	0,939	1,505	$+22^\circ$
2	205 g	103 g	0,939	1,505	$+59^\circ$

Spaltung von Ironderivaten mit Oxalsäurelösung.

Das p-Bromphenylhydrazon ist auch gegen kochende gesättigte Oxalsäurelösung noch ziemlich beständig, und wird erst beim Erhitzen mit 5-proz. Schwefelsäure glatt gespalten, so dass sich dieses Derivat zur Regenerierung von möglichst unverändertem Iron nicht eignet.

Phenylsemicarbazone. Erhitzt man die Phenylsemicarbazone 1 und 2 mehrere Stunden mit überschüssiger, heiss gesättigter Oxalsäurelösung bis zur Beendigung der Spaltung, so erhält man daraus Irone, deren d und n_D gleich ist wie bei der Behandlung mit Phtalsäure-anhydrid, wogegen α_D bei 1 auf $+63^\circ$ und bei 2 auf $+96^\circ$ anstieg. Die aus beiden Proben bereiteten Phenylsemicarbazone schmolzen unscharf bei $147\text{--}150^\circ$. Das aus der Probe 1 hergestellte Thiosemicarbazon schmolz nach 3-maligem Umkrystallisieren bei $155\text{--}156^\circ$ ziemlich konstant.

Thiosemicarbazone. Die Produkte wurden mit dem 4-fachen Gewicht krystallisierter Oxalsäure und der gleichen Menge Wasser wie Oxalsäure in einem Ölbad auf etwa $110\text{--}120^\circ$ unter Durch-

leiten von Wasserdampf erhitzt, wobei die Konzentration des Reaktionsgemisches annähernd konstant gehalten wurde. Die Zerlegung der krystallisierten, bei etwa 110—120° schmelzenden Präparats ging so ziemlich glatt von statten, wesentlich langsamer dagegen die der amorphen Anteile des Thiosemicarbazons, die bei etwa 50—70° erweichen. Die Destillate wurden durch Aufnehmen in Äther und Waschen mit Sodalösung verarbeitet. Die erhaltenen, scharf siedenden Irone zeigten die Daten:

Smp. des angew. Thiosemicarbaz.	Sdp. des Destillates	d_4^{15}	n_D^{15}	$[\alpha]_D$
110—120°	136—138° (12)	0,938	1,5028	+ 72,5° (in 9,4-proz. alkoholischer Lösung)
50—70°	137—139° (12)	0,942	1,5027	+ 72,5° (in 9,4-proz. alkoholischer Lösung) bzw. + 66,3° (rein)

Diese Irone sind bei längerem Aufbewahren weniger gut haltbar als die aus den Semicarbazonen und Phenylsemicarbazonen regenerierten Präparate, ferner ist auch deren Geruch unrein. Das aus dem Thiosemicarbazon vom Smp. 110—120° regenerierte Iron lieferte folgende krystallisierten Derivate (a—c). a) Die Hauptmenge des daraus wieder bereiteten Thiosemicarbazons schmolz bei 165—170°, während aus der Mutterlauge geringe Mengen des etwa bei 120° schmelzenden Produkts isoliert werden konnten. b) Das p-Bromphenylhydrazon schmolz etwa 5° tiefer als das aus ursprünglichem Iron bereitete und gab mit demselben gemischt eine Depression von 1—2°. Das über das Thiosemicarbazon gewonnene p-Bromphenylhydrazon wurde beim Aufbewahren unter Lichtabschluss bald braun, während sich das über das Phenylsemicarbazon, wie das aus dem Ausgangs-Iron bereitete Präparat, beim Stehen nur langsam zersetzt. c) Das Phenylsemicarbazon schmolz nach 2-maligem Umkrystallisieren bei 153—155°.

Dehydrierung des Irens mit Selen.

Das Iron wurde nach der Vorschrift von *Tiemann* und *Krüger* bereitet. Nach zweimaligem Destillieren über Natrium erhielt man ein Öl mit folgenden Daten:

$$\text{Sdp. } 119\text{—}123^\circ (10 \text{ mm}), d_4^{20} = 0,935, n_D^{20} = 1,521$$

6 g Iron wurden mit 7 g Selen in einem Ölbad von 250—280° 55 Stunden gekocht. Aus dem destillierten Reaktionsprodukt erhielt man ein Pikrat, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 122—123° schmolz.

4,793 mg Subst. gaben 10,01 mg CO₂ und 1,92 mg H₂O

C₁₉H₁₇O₇N₃ Ber. C 57,12 H 4,28%

Gef. „ 56,96 „ 4,48%

Mit dem bei 120—121° schmelzenden Präparat des synthetischen 1,2,6-Trimethyl-naphtalins tritt keine Depression des Schmelzpunkts ein.

Das Styphnat schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 150—151°.

4,679 mg Subst. gaben 9,42 mg CO₂ und 1,80 mg H₂O

C₁₉H₁₇O₈N₃ Ber. C 54,85 H 4,10%

Gef. „ 54,91 „ 4,30%

Mit dem bei 148—149° schmelzenden Styphnat des synthetischen Kohlenwasserstoffs tritt keine Schmelzpunktsdepression ein.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. M. Furter ausgeführt.

Organisch-chemische Laboratorien der Universität Utrecht
und der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

Elektrochemische Versuche mit p-Fluortoluol und p-Fluorbenzoesäure; Di-p-fluorbenzoyl-peroxyd und sein Zerfall

von Fr. Fichter und Jakob Rosenzweig¹⁾.

(2. VII. 33.)

1. Einleitung.

Bekanntlich sind die Carbonsäuren der aromatischen Reihe, soweit sie das Carboxyl direkt am Kern tragen, zur Kolbe'schen Elektrosynthese unfähig; bei der Elektrolyse der wässrigen Lösungen ihrer Salze scheiden sie sich entweder an der Anode unlöslich ab, oder sie unterliegen der Oxydation unter Aufnahme von Sauerstoff, z. B. durch Kernhydroxylierung. Es ist darum die Hypothese aufgestellt worden, die Oxydierbarkeit des Benzolkerns sei für die Untauglichkeit der Benzoesäure zur Elektrosynthese verantwortlich²⁾. Wenn diese Hypothese zu Recht besteht, so muss man den Benzolkern gegen Oxydation zu panzern versuchen. Einen derartigen Schutz erhofften wir von einem in p-Stellung zur Carboxylgruppe eingeführten Fluoratom; nach G. Schiemann³⁾ ist aromatisch gebundenes Fluor gegen Oxydationsmittel unempfindlich, und in der Fettreihe

¹⁾ Auszug aus dem ersten Teil der handschriftlichen Diss. von Jakob Rosenzweig, Basel 1933.

²⁾ Fr. Fichter und E. Krummenacher, Helv. 1, 160 (1918).

³⁾ G. Schiemann, Ch. Z. 54, 270 (1930).

4,793 mg Subst. gaben 10,01 mg CO₂ und 1,92 mg H₂O

C₁₉H₁₇O₇N₃ Ber. C 57,12 H 4,28%

Gef. „ 56,96 „ 4,48%

Mit dem bei 120—121° schmelzenden Präparat des synthetischen 1,2,6-Trimethyl-naphtalins tritt keine Depression des Schmelzpunkts ein.

Das Styphnat schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 150—151°.

4,679 mg Subst. gaben 9,42 mg CO₂ und 1,80 mg H₂O

C₁₉H₁₇O₈N₃ Ber. C 54,85 H 4,10%

Gef. „ 54,91 „ 4,30%

Mit dem bei 148—149° schmelzenden Styphnat des synthetischen Kohlenwasserstoffs tritt keine Schmelzpunktsdepression ein.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. M. Furter ausgeführt.

Organisch-chemische Laboratorien der Universität Utrecht
und der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

Elektrochemische Versuche mit p-Fluortoluol und p-Fluorbenzoesäure; Di-p-fluorbenzoyl-peroxyd und sein Zerfall

von Fr. Fichter und Jakob Rosenzweig¹⁾.

(2. VII. 33.)

1. Einleitung.

Bekanntlich sind die Carbonsäuren der aromatischen Reihe, soweit sie das Carboxyl direkt am Kern tragen, zur Kolbe'schen Elektrosynthese unfähig; bei der Elektrolyse der wässrigen Lösungen ihrer Salze scheiden sie sich entweder an der Anode unlöslich ab, oder sie unterliegen der Oxydation unter Aufnahme von Sauerstoff, z. B. durch Kernhydroxylierung. Es ist darum die Hypothese aufgestellt worden, die Oxydierbarkeit des Benzolkerns sei für die Untauglichkeit der Benzoesäure zur Elektrosynthese verantwortlich²⁾. Wenn diese Hypothese zu Recht besteht, so muss man den Benzolkern gegen Oxydation zu panzern versuchen. Einen derartigen Schutz erhofften wir von einem in p-Stellung zur Carboxylgruppe eingeführten Fluoratom; nach G. Schiemann³⁾ ist aromatisch gebundenes Fluor gegen Oxydationsmittel unempfindlich, und in der Fettreihe

¹⁾ Auszug aus dem ersten Teil der handschriftlichen Diss. von Jakob Rosenzweig, Basel 1933.

²⁾ Fr. Fichter und E. Krummenacher, Helv. 1, 160 (1918).

³⁾ G. Schiemann, Ch. Z. 54, 270 (1930).

hat *F. Swarts*¹⁾ durch die Darstellung des Hexafluoräthans bei der Elektrolyse der Trifluoressigsäure bewiesen, dass die trifluorierte Essigsäure die normale Elektrosynthese erlaubt, während bei der trichlorierten Essigsäure eine Ausweichreaktion eintritt.

Die p-Fluorbenzoesäure stellten wir aus p-Fluortoluol dar, teilweise durch elektrochemische Oxydation, teilweise durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Nachdem es sich bei der Elektrolyse des p-fluorbenzoesauren Natriums gezeigt hatte, dass auch in diesem Fall die *Kolbe*'sche Elektrosynthese versagt, stellten wir das Di-p-fluorbenzoyl-peroxyd her und unterwarfen es der thermischen Zersetzung, wobei das erwartete p,p'-Difluor-diphenyl entstand.

2. Elektrochemische Oxydation von p-Fluortoluol.

p-Fluortoluol, gewonnen nach *G. Balz* und *G. Schiemann*²⁾ durch Destillation von p-Tolyl-diazonium-borfluorid, wurde in Portionen von ca. 11 g in 250 cm³ n. H₂SO₄ in einem voroxydierten, als Anode dienenden, oben verschliessbaren Bleitopf unter lebhaftem Rühren (mit Hilfe der rasch drehenden kolbenförmigen Bleikathode) suspendiert und mit einer anodischen Stromdichte von 0,0073 Amp./cm² oxydiert, wobei der Bleitopf durch fliessendes Wasser gekühlt war, während ein Rückflusskühler das Entweichen flüchtiger Produkte verhinderte.

Während Toluol selbst an der Anode mit allerdings mangelhafter Ausbeute Benzaldehyd liefert, zeigen substituierte Toluole oft ein abweichendes Verhalten. Die drei Tolunitrile (Cyantoluole) liefern direkt die Cyanbenzoesäuren, ohne dass es möglich wäre, die Aldehydstufe festzuhalten³⁾; ebenso verhält sich unter geeigneten Bedingungen das o-Toluolsulfamid, das direkt Saccharin liefert⁴⁾. Aus p-Chlortoluol dagegen entstehen bei anodischer Oxydation p-Chlorbenzaldehyd und p-Chlorbenzoesäure nebeneinander, und zwar umso mehr Säure, je niedriger die Stromdichte gewählt wird⁵⁾.

Es war darum wichtig, festzustellen, welches der beiden möglichen Oxydationsprodukte aus p-Fluortoluol an der Anode erhalten wird. Wir haben bei der Aufarbeitung des Elektrolyts immer wieder versucht, den p-Fluorbenzaldehyd⁶⁾ zu fassen, aber stets ohne Erfolg, auch wenn wir nur Bruchteile der berechneten Strommenge anwandten; das einzige Produkt war p-Fluorbenzoesäure.

Indes ist die Ausbeute an Säure nicht gut; dafür lässt sich am oberen Ende des Kühlers Kohlendioxyd nachweisen, es ist also Abbau eingetreten.

¹⁾ *F. Swarts*, Bull. Sc. acad. roy. Belg. [5] 17, 27 (1931).

²⁾ B. 60, 1186 (1927); Hr. Dr. *Léon Stern* hat eine gute Vorschrift für das Präparat ausgearbeitet.

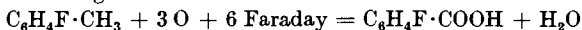
³⁾ *Fr. Fichter* und *G. Grisard*, Helv. 4, 928 (1921).

⁴⁾ *Fr. Fichter* und *H. Loewe*, Helv. 5, 60 (1922).

⁵⁾ *Fr. Fichter* und *M. Adler*, Helv. 9, 284 (1926).

⁶⁾ *G. Schiemann*, Z. physikal. Ch. [A] 156, 397 (1931); *I. J. Rinkes* Chem. Weekblad 16, 206 (1919).

Nach der Gleichung



verbraucht 1 Mol $\text{C}_7\text{H}_7\text{F}$ (110,055 g) 9650 Amp.-Min. und kann 140,04 g $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{F}$ liefern. Tabelle I gibt einen Überblick über die tatsächlich erzielten Ausbeuten.

Tabelle I.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{F}$ ange- wandt g	Coulomb- meter g Cu	Strommenge Amp.-Min.		Ausbeute $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{F}$ g	Stoffaus- beute %	Strom- ausbeute %
		ber.	ange- wandt			
10,992	19,12	963,6	967,6	1,2266	8,77	8,77
11,013	18,99	965,4	961,0	1,3234	9,44	9,44
11,009	9,52	965,1	481,8	0,9441	6,73	13,50
10,985	9,48	963,3	479,7	0,9037	6,46	12,98

3. Elektrolyse des Natriumsalzes der p-Fluorbenzoesäure.

Die zu diesen Versuchen nötige p-Fluorbenzoesäure wurde grösstenteils durch Oxydation von p-Fluortoluol mit Kaliumpermanganat nach *A. F. Holleman*¹⁾ bereit; auf diesem Weg gewonnene Präparate sind blendend weiss im Gegensatz zu den elektrochemisch dargestellten, denen eine leichte Färbung hartnäckig anhaftet. Smp. 184°.

Da nach *J. Salauze*²⁾ die Anwendung methylalkoholischer Lösungen die *Kolbe*'sche Elektrosynthese begünstigt und da wir ausserdem hofften, in Gegenwart von Alkohol die Ausscheidung freier ungelöster Säure an der Anode zu vermeiden, so verwandten wir das in Methylalkohol ziemlich leicht lösliche Natriumsalz der p-Fluorbenzoesäure.

1,62 g p-fluorbenzoesaures Natrium, aufgelöst in 40 g absolutem Methylalkohol, wurden in einem mit seitlichem Ansatz versehenen starken Reagenzglas an einer Platinanode mit hoher Stromdichte (etwa 0,5 Amp./cm²) elektrolysiert, während ein spiralig gewundener Kupferdraht die Kathode bildete und das Gefäss von aussen mit Eis gekühlt wurde. Die Kohlendioxydentwicklung war aber ganz ungenügend und entsprach bei weitem nicht der *Kolbe*'schen Elektrosynthese. Bei jener sollte auf 1 Faraday 1 Mol Kohlendioxyd kommen, in Wirklichkeit aber entstand nur 1—2% der berechneten Menge. Das Kohlendioxyd stammt dabei offenbar nicht von synthetischen Vorgängen, sondern im Gegenteil vom Abbau, wie aus Abschnitt 2 und aus der bräunlichen Verfärbung des Elektrolyten zu schliessen ist.

Es ist demnach bei der p-Fluorbenzoesäure sowenig als bei den anderen aromatischen Säuren (soweit sie das Carboxyl direkt am Kern tragen) möglich, eine *Kolbe*'sche Elektrosynthese zu erzielen.

4. Darstellung und Zerfall des Di-p-fluorbenzoyl-peroxyds.

Das von *Hans Meyer* und *Alfred Hub*³⁾ sowie von *J. H. Slothower*⁴⁾ mit Phosphorpentachlorid dargestellte p-Fluorbenzoylchlorid gewannen wir in fast theoretischer Ausbeute durch gelindes Erwärmen

¹⁾ R. 25, 332 (1906).

³⁾ M. 31, 933 (1910).

²⁾ Bl. [4] 37, 522 (1925).

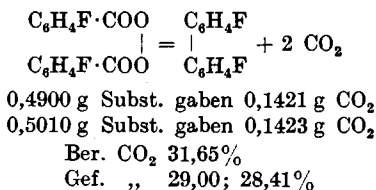
⁴⁾ R. 33, 324 (1913).

von 5 g p-Fluorbenzoesäure mit 30 g Thionylchlorid; es siedet unter 14 mm Druck bei 80°.

Eine Lösung von 5,2 g p-Fluorbenzoylchlorid in 20 g Äther wird mit einem Überschuss an frisch bereitetem, fein gepulvertem Bariumperoxyd-oktohydrat geschüttelt und nach dem Stehen über Nacht die ätherische Lösung abgehoben und im Vakuumexsikkator verdunstet, wobei sich das Peroxyd in weissen Krystallen abscheidet. Es wird durch Umkrystallisieren aus Petroläther gereinigt; flache weisse Nadeln, Smp. 97°, zersetzt sich bei 99—100° langsam, bei 102—104° stürmisch. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, leicht in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Petroläther.

0,1093 g Subst. gaben 0,2438 g CO₂ und 0,0424 g H₂O¹⁾
 0,1388 g Subst. gaben 0,3081 g CO₂ und 0,0436 g H₂O
 0,1011 g Subst. gaben 0,0287 g CaF₂²⁾
 0,1566 g Subst. gaben 0,0426 g CaF₂
 0,1049 g Subst. verbrauchten 7,55 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃ (Titer 0,9934)
 C₁₄H₈O₄F₂ Ber. C 60,42 H 2,89 F 13,67 akt. O 5,75%
 Gef. „ 60,83; 60,53 „ 4,34; 3,51 „ 13,84; 13,27 „ „ 5,72%

Kleine Mengen von Di-p-fluorbenzoyl-peroxyd wurden in einer Stahlbombe durch Eintauchen in ein 250° heisses Ölbad explodiert; man hört nur einen dumpfen Knall, worauf man sofort abkühlt und die entstandenen Gase durch titriertes Barytwasser leitet. Es tritt Zerfall ein im Sinne der Gleichung:



In der Bombe fand sich ein zähflüssiger bräunlicher Rückstand, der nach Zusatz von Natriumcarbonatlösung der Destillation mit Wasserdampf unterworfen wurde, wobei weisse Blättchen von ähnlichem Geruch wie Diphenyl übergingen. Sie wurden durch Sublimation gereinigt und schmolzen dann bei 85°; es lag demnach noch nicht völlig reines p,p'-Difluordiphenyl³⁾ vor.

0,1242 g Subst. gaben 0,0558 CaF₂
 C₁₂H₈F₂ Ber. F 19,99; Gef. F 21,90%.

¹⁾ Nach G. Schiemann und R. Pillarsky, B. 62, 3034 (1929), mit PbCrO₄ + CuO verbrannt.

²⁾ Nach H. Meyer und A. Hub, M. 31, 933 (1910), durch Glühen mit Kalk in einem Nickelrohr.

³⁾ Wallach und Heusler, A. 243, 234 (1888), Smp. 88—89°; Valentiner und Schwarz, D. R. P. 96 153 v. 17. 7. 1896, Smp. 87°; G. Balz und G. Schiemann, B. 60, 1189 (1927), Smp. 94—95°; G. Schiemann und W. Roselius, B. 65, 738 (1932), Smp. 90,5°.

Die alkalische Lösung gab beim Ansäuern p-Fluorbenzoesäure; aus den harzigen Nebenbestandteilen (vermutlich höhere Kondensationsprodukte) liess sich keine bestimmte Verbindung isolieren.

5. Zusammenfassung.

a) p-Fluortoluol gibt bei elektrochemischer Oxydation unmittelbar p-Fluorbenzoesäure; der p-Fluorbenzaldehyd lässt sich nicht fassen. Es tritt gleichzeitig Abbau unter Bildung von Kohlendioxyd ein.

b) Das Natriumsalz der p-Fluorbenzoesäure ist in methyllakoholischer Lösung ebenso unfähig zur Kolbe'schen Elektrosynthese wie die Salze anderer aromatischer Carbonsäuren mit Bindung des Carboxyls unmittelbar am Kern. Das in p-Stellung befindliche Fluor gewährt keinen Schutz gegen Oxydation des Kerns.

c) Di-p-fluorbenzoyl-peroxyd, dargestellt aus dem p-Fluorbenzoylchlorid und Bariumperoxyd, zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von p,p'-Difluor-diphenyl, genau wie Di-benzoyl-peroxyd unter Bildung von Diphenyl zerfällt¹⁾. Daneben entstehen wie bei jener Reaktion höhere Kondensationsprodukte, während ein Teil der Säure zurückgebildet wird²⁾.

Basel, Anorganische Anstalt für Chemie, März 1933.

¹⁾ Fr. Fichter und Albert Fritsch, Helv. **6**, 329 (1923).

²⁾ Wilh. Dietrich, Helv. **8**, 149 (1925); H. Erlenmeyer, Helv. **10**, 620 (1927).

Erratum.

Helv. **12**, 27 (1929), Abhandlung H. H. Escher, Versuche zur quantitativen Bestimmung höherer ungesättigter Fettsäuren, S. 43, Anm. 3, Zeile 2 von unten, lies „Dichloräthan“ statt „Dichlormethan“.

Die alkalische Lösung gab beim Ansäuern p-Fluorbenzoesäure; aus den harzigen Nebenbestandteilen (vermutlich höhere Kondensationsprodukte) liess sich keine bestimmte Verbindung isolieren.

5. Zusammenfassung.

a) p-Fluortoluol gibt bei elektrochemischer Oxydation unmittelbar p-Fluorbenzoesäure; der p-Fluorbenzaldehyd lässt sich nicht fassen. Es tritt gleichzeitig Abbau unter Bildung von Kohlendioxyd ein.

b) Das Natriumsalz der p-Fluorbenzoesäure ist in methyalkoholischer Lösung ebenso unfähig zur Kolbe'schen Elektrosynthese wie die Salze anderer aromatischer Carbonsäuren mit Bindung des Carboxyls unmittelbar am Kern. Das in p-Stellung befindliche Fluor gewährt keinen Schutz gegen Oxydation des Kerns.

c) Di-p-fluorbenzoyl-peroxyd, dargestellt aus dem p-Fluorbenzoylchlorid und Bariumperoxyd, zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von p,p'-Difluor-diphenyl, genau wie Di-benzoyl-peroxyd unter Bildung von Diphenyl zerfällt¹⁾. Daneben entstehen wie bei jener Reaktion höhere Kondensationsprodukte, während ein Teil der Säure zurückgebildet wird²⁾.

Basel, Anorganische Anstalt für Chemie, März 1933.

¹⁾ Fr. Fichter und Albert Fritsch, Helv. **6**, 329 (1923).

²⁾ Wilh. Dietrich, Helv. **8**, 149 (1925); H. Erlenmeyer, Helv. **10**, 620 (1927).

Erratum.

Helv. **12**, 27 (1929), Abhandlung H. H. Escher, Versuche zur quantitativen Bestimmung höherer ungesättigter Fettsäuren, S. 43, Anm. 3, Zeile 2 von unten, lies „Dichloräthan“ statt „Dichlormethan“.

Verband der schweizerischen chemischen Gesellschaften.

Die spanische Regierung hat eine internationale Sommeruniversität ins Leben gerufen, die im Palacio de la Magdalena in Santander vom Juli bis September 1933 ihre ersten Kurse abhielt. Gleichzeitig fand dort vom 8.—19. August eine Zusammenkunft von Vertretern der Chemie statt, zu welcher die spanische Regierung, ausser zwölf spanischen Professoren und Mitgliedern des Organisationskomitees, den Präsidenten und den Sekretär der Internationalen chemischen Union sowie etwa zehn ausländische Gelehrte eingeladen hatte. Die Aufgabe dieses kleinen Kongresses war, ausser der Abhaltung von Kursen und Einzelvorträgen, die Vorbereitung des internationalen Kongresses für reine und angewandte Chemie, der 1934 in Madrid stattfinden soll. Es wurde beschlossen, den internationalen Kongress nicht wie ursprünglich beabsichtigt¹⁾ vom 10.—17. Juni, sondern früher, vom 5.—11. April 1934 (kurz nach Ostern) in Madrid abzuhalten. Ausserdem wurden dem spanischen Organisationskomitee Themata und Redner für fünf bis sechs Vorträge aus Wissenschaft und Technik in den allgemeinen Versammlungen, und einführende, die Diskussion anregende Referate für die Sektions-sitzungen vorgeschlagen. Diese Verhandlungen, an einem der schönsten Punkte der spanischen Nordküste, der wegen seiner angenehmen Temperatur berühmt ist, gestalteten sich dank der ausserordentlichen Gastfreundschaft der spanischen Behörden und Gelehrten, und dank der ungewöhnlich vielseitigen wissenschaftlichen Anregung durch die Vorträge und das Zusammenleben mit so vielen ausgezeichneten Forschern zu einem bedeutenden Erlebnis. Die sorgfältige Vorbereitung lässt das beste Gelingen für den internationalen Kongress von 1934 voraussehen, dem eine zahlreiche Beteiligung aus allen Ländern zu wünschen ist.

Conseil de la Chimie suisse.

Le gouvernement espagnol a créé une université d'été internationale dont les premiers cours furent donnés de juillet à septembre 1933 dans le Palacio de la Magdalena à Santander. A cette occasion eut lieu, à Santander, du 8 au 19 août une réunion des représentants de la chimie, à laquelle le gouvernement espagnol avait convié douze professeurs et membres espagnols du comité d'organisation, le président et le secrétaire de l'Union internationale de chimie et dix savants étrangers. La mission de ce petit congrès consistait, outre les cours et les conférences, à préparer le Congrès international de chimie pure et appliquée qui doit avoir lieu à Madrid en 1934. Il fut décidé d'en tenir les assises à Madrid non pas du 10—17 juin, ainsi qu'on l'avait envisagé tout d'abord¹⁾, mais plus tôt, soit du 5—11 avril 1934 (peu après Pâques). Sujets et orateurs furent proposés au Comité d'organisation espagnol pour cinq ou six conférences sur des questions scientifiques et techniques pour les assemblées plénières, ainsi que des thèmes aptes à introduire et stimuler la discussion dans les séances des sections. Ces tractations ayant lieu dans un des plus beaux sites de la côte nord de l'Espagne réputée pour sa température si agréable, se transformèrent par la si exquise hospitalité des autorités et des savants espagnols, par l'extraordinaire et générale émulation scientifique créée par les conférences et la vie en commun avec tant de pionniers si distingués, en un événement dont le souvenir restera vivant. Le plus grand succès est à prévoir pour le congrès international de 1934 dont la préparation est si soigneusement étudiée et nous lui souhaitons une nombreuse participation de tous les pays.

¹⁾ Helv. 16, 896 (1933).

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).

La nomenclatura chimica. Periodico mensile internazionale. Direttore Dott. *Giuseppe Siboni*, Calolziocorte (Bergamo). Anno II^o, No 10, 11, 12. Abbonamento annuo: Italia L. 12.—, Estero L. 15.—.

Revista farmaceutica fundada en 1858. Director *Luis N. Pizzorno*. Enero, Febrero, Marzo, Abril 1933. Buenos Aires, R. Argentina.

Le camphre et ses dérivés, par *R. Cornubert*. Masson et Cie, Paris, 1933, 424 pages, 80.— frs. franç.

Une étude de chimiothérapie de la tuberculose, par *S. Ansbacher*. Thèse Genève 1933.

La cura jodica nella ovoterapia, Dott. *A. Pull*, Direttore del laboratorio scientifico, Fondazione delle Piane, Milano, 16 p.

Colour Measurement. Lovibond Tintometer. *The Tintometer Ltd.*, Milford, Salisbury, England, 20 p.

Handbuch der Pflanzenanalyse, II. Band, 6. Allgemeines über Lipoide, von *Alfred Winterstein*; 8. Phosphatide, von *E. H. Winterstein* und *A. Winterstein*; IV. Band, 6. Fraktionierung und Reindarstellung von Pflanzenstoffen nach dem Prinzip der chromatographischen Adsorptionsanalyse; 35. Aminosäuren; 36. Amide; 37. Amine; 38. Betaine, Cholin, Muscarin; 40. Purine, Pyrimidine und verwandte Verbindungen; 49. Vitamine, von *A. Winterstein*, *K. Tauboeck*, *F. Somló* und *C. Funk*. Verlag Julius Springer in Wien. 1932—1933.

Rendiconti del Seminario della Facoltà di Scienze della R. Università di Cagliari. Anno II. No 3, 4. 1932. Casa editrice Dott. *A. Milani*, Padova.

Prof. Dr. *C. J. van Nieuwenburg* and Miss *Ir. G. Dulfer*: A short Manual of systematic qualitative Analysis by means of modern drop reactions. Amsterdam, D. B. Centen's Uitg. Maatschappij (N.V.), 1933. 88 p., hfl. 3.75.

Zur Kenntnis des Vitamins C

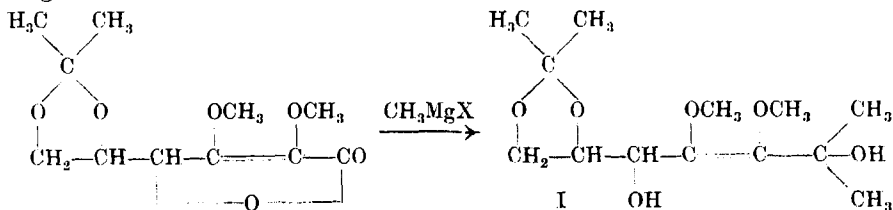
von P. Karrer, K. Schöpp und F. Zehnder.

(1. IX. 33.)

Zwischen der Lactonformel, welche Cox und Hirst¹⁾ sowie v. Euler und Martius²⁾ für die Ascorbinsäure vorgeschlagen haben, und den von verschiedenen Seiten früher diskutierten Formeln mit freien Carboxylgruppen musste sich ein definitiver Entscheid durch den Umsatz mit Alkylmagnesiumsalzen erbringen lassen.

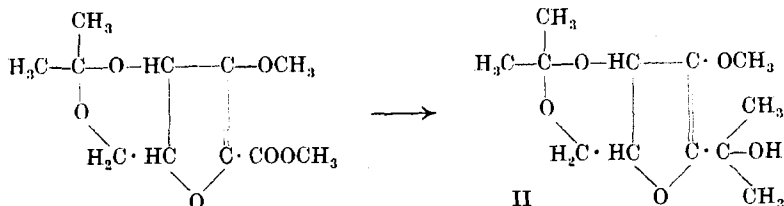
Obwohl die Lactonformel durch die letzten Arbeiten über Ascorbinsäure besser gestützt erscheint, schliessen die bisherigen Beobachtungen u. E. die Carbonsäurestruktur noch nicht ganz aus. Selbst die Synthese der Verbindung gibt in dieser Hinsicht nicht volle Klarheit.

Bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf die Aceton-dimethyl-ascorbinsäure war bei Zugrundelegung der Lactonformel folgender Reaktionsverlauf zu erwarten:



Das Umsetzungsprodukt muss die beiden Methoxylgruppen noch enthalten, sowie zwei durch die Öffnung des Lactonringes entstandene freie Hydroxyle.

Handelt es sich aber bei der Aceton-dimethyl-ascorbinsäure um einen Enoläther-methylester, so wird der Umsatz mit Methylmagnesiumsalz zu einem Produkt führen, welches nur noch eine Methoxylgruppe und eine freie Hydroxylgruppe besitzt. Unter Zugrundelegung der *Michael'schen* Furanformel der Ascorbinsäure würde sich dieser zweite Reaktionstypus in folgender Art veranschaulichen lassen:



¹⁾ *Cox und Hirst*, Chemistry and Industry **52**, 221 (1933); *Hirst, Percival und Smith*, Nature **131**, 617 (1933).

²⁾ v. *Euler* and *Martius*, *Svensk Kemisk Tidskr.* **45**, 73 (1933); *Svensk Vet. Akad. Ark. Kemi* **11** B, Nr. 14 (1933); *A.* **505**, 73 (1933).

Wir haben auf die von uns seinerzeit hergestellte Aceton-dimethyl-ascorbinsäure¹⁾ in ätherischer Lösung Methylmagnesiumjodid im Überschuss zur Einwirkung gebracht und dabei ein öliges Reaktionsprodukt erhalten, welches sich infolge seiner öligen Beschaffenheit schwer ganz reinigen lässt, dessen Analysenresultate aber trotz geringer Abweichungen von der Theorie die oben aufgeworfene Frage eindeutig entscheiden. Es berechnen sich nämlich: für das Umsetzungsprodukt I, $C_{13}H_{24}O_6$, entstanden aus dem Lacton:

C 56,50 H 8,75 OCH_3 22,40 2 OH 12,30%,

für ein Reaktionsprodukt vom Typus II, $C_{12}H_{20}O_5$, entstanden aus dem Methylester einer Carbonsäure:

C 58,98 H 8,26 OCH_3 12,7 1 OH 6,9%.

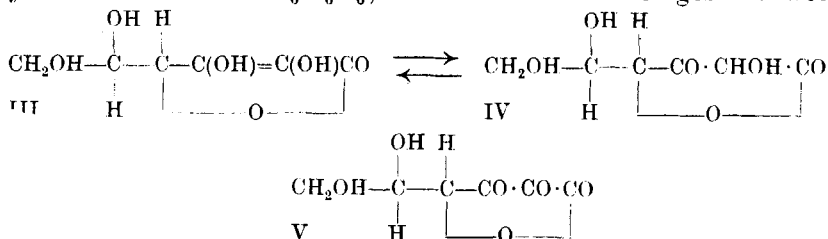
Die Analyse unseres Umsetzungsproduktes führte zu folgenden Werten:

C 57,3 H 8,88 OCH_3 21,16 2 OH 12,8: 13,4%.

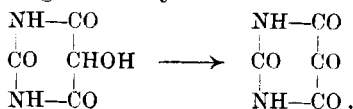
Es ergibt sich daraus, dass bei der Einwirkung von Methylmagnesiumsalz auf Aceton-dimethyl-ascorbinsäure keine Methoxylgruppen abgespalten werden und dass sich ein Lactonring unter Bildung von 2 OH-Gruppen öffnet, wodurch die Lactonformel gesichert erscheint.

Für die Darstellung des Ascorbinsäurederivates I haben wir 0,8 g Aceton-dimethyl-ascorbinsäure in Äther gelöst und diese Lösung zu einer solchen von Methylmagnesiumjodid, die aus 2,1 g CH_3J und 0,36 g Mg bereitet worden war, zugetropft. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmen der Reaktionsflüssigkeit auf dem Wasserbad wurden nochmals 4 Mol ätherische Methylmagnesiumsalz-lösung hinzugegeben, die Flüssigkeit erneut erwärmt, hierauf durch Wasser zersetzt und die ätherische Schicht abgetrennt. Den wässrigen Anteil ätherte man nochmals aus und verdampfte schliesslich aus den vereinigten ätherischen Extrakten das Lösungsmittel. Es hinterblieb ein fast farbloses dickes Öl, welches nach dem Trocknen im Hochvakuum die erwähnte Zusammensetzung besass.

Unter Zugrundelegung der tautomerer Formeln III und IV für Ascorbinsäure kann deren reversibles Oxydationsprodukt, die Dehydro-ascorbinsäure $C_6H_6O_6$, durch Formel V dargestellt werden:

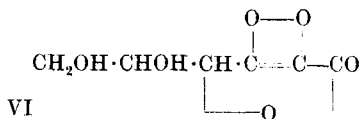


Der Übergang der Ascorbinsäure in Dehydro-ascorbinsäure entspricht dann vollständig der Oxydation der Dialursäure zu Alloxan



¹⁾ P. Karrer, H. Salomon, R. Morf und K. Schöpp, Bioch. Z. **258**, 4 (1933).

eine Analogie, die wir schon in unserer ersten Mitteilung über Ascorbinsäure¹⁾ in Erwägung gezogen haben. Was die Formulierung der Dehydro-ascorbinsäure (und ähnlicher Verbindungen, z. B. Alloxan usw.) anbelangt, so wäre neben der Ketonformulierung vielleicht noch superoxydische Struktur im Sinn der Formel VI diskutierbar.



Dies nicht allein wegen der oxydierenden Wirkungen solcher Verbindungen; es ist auch bemerkenswert, dass die Dehydro-ascorbinsäure eine farblose Substanz darstellt. Schliesslich besteht die Möglichkeit, dass in der Dehydro-ascorbinsäure zwischen einer der noch vorhandenen Hydroxylgruppen und einer Carbonylgruppe Cyclohalbacetalbildung erfolgt, oder ein solches Cyclohalbacetal mit der Dicarbonylverbindung im tautomeren Gleichgewicht steht.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Pflanzenfarbstoffe LIV. Methylierungsprodukte des Zeaxanthins

von P. Karrer und Torizo Takahashi.

(1. IX. 33.)

Bei der Methylierung des Xanthophylls hat der eine von uns mit *Br. Jirgensons*²⁾ eine Substanz von der Zusammensetzung des Xanthophyll-monomethyläthers erhalten, deren Einheitlichkeit allerdings nicht bewiesen ist. Bei der Weitermethylierung dieses Monomethyläthers gelang es nicht, einen gut krystallisierten Dimethyläther zu fassen; die Weitermethylierung verlief recht unvollständig.

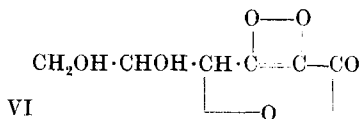
Zeaxanthin setzt der Methylierung etwas geringeren Widerstand entgegen. Es ist uns gelungen, durch Anwendung derselben Methylierungsmethode, die bei der Methylierung des Xanthophylls Anwendung fand, den Monomethyläther und den Dimethyläther des Zeaxanthins in krystallisiertem Zustande zu fassen. Die Ausbeuten sind allerdings auch hier recht gering.

Im Absorptionsspektrum unterscheiden sich die beiden Methylierungsprodukte des Zeaxanthins von letzterem kaum; dagegen bestehen beträchtliche Unterschiede in der Löslichkeit und in der Verteilung zwischen Petroläther-Methanol. Zeaxanthin-dimethyläther löst sich in Methanol und in Äthylalkohol sehr schwer, in Benzin

¹⁾ Vierteljahrsschr. Zürcher Naturf. Ges. **78**, 13 (1933.)

²⁾ Helv. **13**, 1102 (1930).

eine Analogie, die wir schon in unserer ersten Mitteilung über Ascorbinsäure¹⁾ in Erwägung gezogen haben. Was die Formulierung der Dehydro-ascorbinsäure (und ähnlicher Verbindungen, z. B. Alloxan usw.) anbelangt, so wäre neben der Ketonformulierung vielleicht noch superoxydische Struktur im Sinn der Formel VI diskutierbar.



Dies nicht allein wegen der oxydierenden Wirkungen solcher Verbindungen; es ist auch bemerkenswert, dass die Dehydro-ascorbinsäure eine farblose Substanz darstellt. Schliesslich besteht die Möglichkeit, dass in der Dehydro-ascorbinsäure zwischen einer der noch vorhandenen Hydroxylgruppen und einer Carbonylgruppe Cyclohalbacetalbildung erfolgt, oder ein solches Cyclohalbacetal mit der Dicarbonylverbindung im tautomeren Gleichgewicht steht.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Pflanzenfarbstoffe LIV. Methylierungsprodukte des Zeaxanthins

von P. Karrer und Torizo Takahashi.

(1. IX. 33.)

Bei der Methylierung des Xanthophylls hat der eine von uns mit *Br. Jirgensons*²⁾ eine Substanz von der Zusammensetzung des Xanthophyll-monomethyläthers erhalten, deren Einheitlichkeit allerdings nicht bewiesen ist. Bei der Weitermethylierung dieses Monomethyläthers gelang es nicht, einen gut krystallisierten Dimethyläther zu fassen; die Weitermethylierung verlief recht unvollständig.

Zeaxanthin setzt der Methylierung etwas geringeren Widerstand entgegen. Es ist uns gelungen, durch Anwendung derselben Methylierungsmethode, die bei der Methylierung des Xanthophylls Anwendung fand, den Monomethyläther und den Dimethyläther des Zeaxanthins in krystallisiertem Zustande zu fassen. Die Ausbeuten sind allerdings auch hier recht gering.

Im Absorptionsspektrum unterscheiden sich die beiden Methylierungsprodukte des Zeaxanthins von letzterem kaum; dagegen bestehen beträchtliche Unterschiede in der Löslichkeit und in der Verteilung zwischen Petroläther-Methanol. Zeaxanthin-dimethyläther löst sich in Methanol und in Äthylalkohol sehr schwer, in Benzin

¹⁾ Vierteljahrsschr. Zürcher Naturf. Ges. **78**, 13 (1933.)

²⁾ Helv. **13**, 1102 (1930).

bedeutend leichter; dementsprechend wird er bei der Verteilung zwischen Petroläther-Methanol fast vollständig von der Petrolätherschicht aufgenommen.

Der Monomethyläther stellt sich — wie zu erwarten — in bezug auf Löslichkeit und Verteilungsquotienten in Petroläther-Methanol zwischen Zeaxanthin und dessen Dimethylderivat.

Experimentelles.

Wir haben 0,7 g Zeaxanthin in 90 cm³ trockenem, siedendem Toluol gelöst und dazu eine heisse Lösung von Kalium-tertiär-amyalkoholat, dargestellt aus 0,35 g Kalium und 5 g tertiär-Amylalkohol und Toluol, hinzugefügt. Dabei bildete sich infolge doppelten Umsatzes das Kaliumalkoholat des Zeaxanthins. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches setzten wir 14 g Methyljodid hinzu und erwärmten die Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad auf ca. 50°. Hierauf wurden Toluol und überschüssiges Methyljodid im Vakuum abdestilliert, der zurückgebliebene Rückstand mit absolutem Äther extrahiert und die ätherische Lösung nach der Filtration zur Trockne verdampft. Den dabei erhaltenen Rückstand kochten wir zuerst mit 90 cm³ Methylalkohol auf, wobei er sich grossenteils löste; eine kleinere Menge blieb ungelöst, die hierauf dreimal mit je 30 cm³ siedendem Methylalkohol ausgezogen wurde. Die vier Extrakte blieben bei Zimmertemperatur stehen.

Aus dem 1. Extrakt schieden sich nadelförmige Krystalle ab (0,25 g), die bei 150—153° schmolzen und nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Methanol den Schmelzpunkt von 153° beibehielten. Nach der Methoxylbestimmung handelt es sich um Zeaxanthin-monomethyläther.

5,070 mg Subst. gaben 2,255 mg AgJ (Methoxylbestimmung)

$C_{40}H_{55}O(OCH_3)$	Ber. CH_3O	5,33%
	Gef. „	5,88%

Nach der 2. Krystallisation:

5,470 mg Subst. gaben 2,100 mg AgJ

Ber. CH_3O	5,33%
Gef. „	5,07%

Aus dem 2. Auszug schieden sich Krystalle ab, die unscharf zwischen 165—170° schmolzen und jedenfalls eine Mischung von Mono- und Dimethyläther darstellten.

Die Krystallisationen des 3. und 4. Auszuges waren ihrer Menge nach gering. Sie schmolzen bei 175 bzw. 176° und behielten nach nochmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Methanol den Schmelzpunkt von 176° bei. Es handelte sich hier um den Dimethyläther des Zeaxanthins.

2,915 mg Subst. gaben 2,170 mg AgJ

$C_{40}H_{51}O(CH_3)_2$	Ber. CH_3O	10,40%
	Gef. „	9,84%

Absorptionsspektren:

in CS₂ 517 483 m μ ; in CHCl₃ 493 463 m μ

Zur Gewinnung etwas grösserer Mengen von Zeaxanthin-dimethyläther haben wir Zeaxanthin-monomethyläther nachmethyliert, wobei wir dieselbe Methode wie bei der Methylierung des Zeaxanthins selbst anwandten. Das rohe Methylierungsprodukt wurde hierauf in einer Mischung von Methylalkohol und Petroläther aufgenommen, das Gemisch durch Zusatz einiger Tropfen Wasser entmischt und die Petrolätherschicht, welche die Hauptmenge des Farbstoffs aufgenommen hatte, vom Methylalkohol abgetrennt. Nach dem Einengen der Petrolätherlösung auf ein kleines Volumen krystallisierte Zeaxanthin-dimethyläther in Form von glänzenden, dunkelroten Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 176° lag. Die Löslichkeitsverhältnisse und das Absorptionsspektrum stimmten mit dem vorbeschriebenen Präparat von Zeaxanthin-dimethyläther überein.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Untersuchungen über die chemische Natur von Hypochlorit-Oxycellulosen

von Robert Haller und Fritz Lorenz ¹⁾.

(12. IX. 33.)

Hauser und *Herzfeld*²⁾ konnten Hydrocellulose durch Extraktion mit heissem Wasser zerlegen, und zwar in einen nicht reduzierenden Anteil, anscheinend chemisch intakte Cellulose, und einen reduzierenden, löslichen Anteil, Abbauprodukte von höherer und niedriger Molekulargrösse. Es erschien uns von grundsätzlichem Interesse, ähnliche Versuche auch mit oxydierter Cellulose auszuführen, einerseits um zu prüfen, ob das für Hydrocellulose gefundene adsorptive Verhältnis zwischen Cellulose und Abbauprodukten auch bei Oxycellulose besteht; andererseits hofften wir, aus dem Studium der evtl. durch Extraktion abgetrennten Spaltprodukte Schlüsse auf den Verlauf des oxydativen Celluloseabbaus ziehen zu können.

Gegen die *Hauser-Herzfeld*'sche Methode, die chemische Reinheit der extrahierten Präparate nach der Höhe ihrer Kupferzahl zu beurteilen, ist prinzipiell einzuwenden, dass der negative Ausfall einer Reduktionsprobe noch wenig über die chemische Identität eines Materials mit chemisch unveränderter Cellulose aussagt; trotzdem haben auch wir uns entschlossen, den Extraktionseffekt an Hand der Kupferzahl zu verfolgen. Wir gingen hierbei in der Haupt-

¹⁾ Diss., Basel 1932.

²⁾ Ch. Z. **39**, 689 (1915).

Absorptionsspektren:

in CS₂ 517 483 m μ ; in CHCl₃ 493 463 m μ

Zur Gewinnung etwas grösserer Mengen von Zeaxanthin-dimethyläther haben wir Zeaxanthin-monomethyläther nachmethyliert, wobei wir dieselbe Methode wie bei der Methylierung des Zeaxanthins selbst anwandten. Das rohe Methylierungsprodukt wurde hierauf in einer Mischung von Methylalkohol und Petroläther aufgenommen, das Gemisch durch Zusatz einiger Tropfen Wasser entmischt und die Petrolätherschicht, welche die Hauptmenge des Farbstoffs aufgenommen hatte, vom Methylalkohol abgetrennt. Nach dem Einengen der Petrolätherlösung auf ein kleines Volumen krystallisierte Zeaxanthin-dimethyläther in Form von glänzenden, dunkelroten Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 176° lag. Die Löslichkeitsverhältnisse und das Absorptionsspektrum stimmten mit dem vorbeschriebenen Präparat von Zeaxanthin-dimethyläther überein.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Untersuchungen über die chemische Natur von Hypochlorit-Oxycellulosen

von Robert Haller und Fritz Lorenz ¹⁾.

(12. IX. 33.)

Hauser und *Herzfeld*²⁾ konnten Hydrocellulose durch Extraktion mit heissem Wasser zerlegen, und zwar in einen nicht reduzierenden Anteil, anscheinend chemisch intakte Cellulose, und einen reduzierenden, löslichen Anteil, Abbauprodukte von höherer und niedriger Molekulargrösse. Es erschien uns von grundsätzlichem Interesse, ähnliche Versuche auch mit oxydierter Cellulose auszuführen, einerseits um zu prüfen, ob das für Hydrocellulose gefundene adsorptive Verhältnis zwischen Cellulose und Abbauprodukten auch bei Oxycellulose besteht; andererseits hofften wir, aus dem Studium der evtl. durch Extraktion abgetrennten Spaltprodukte Schlüsse auf den Verlauf des oxydativen Celluloseabbaus ziehen zu können.

Gegen die *Hauser-Herzfeld*'sche Methode, die chemische Reinheit der extrahierten Präparate nach der Höhe ihrer Kupferzahl zu beurteilen, ist prinzipiell einzuwenden, dass der negative Ausfall einer Reduktionsprobe noch wenig über die chemische Identität eines Materials mit chemisch unveränderter Cellulose aussagt; trotzdem haben auch wir uns entschlossen, den Extraktionseffekt an Hand der Kupferzahl zu verfolgen. Wir gingen hierbei in der Haupt-

¹⁾ Diss., Basel 1932.

²⁾ Ch. Z. **39**, 689 (1915).

sache von praktischen Gesichtspunkten aus — schnelle Ausführbarkeit der Bestimmung bei guter Reproduzierbarkeit der Werte — ferner interessierten uns gerade die reduzierenden Anteile in der Oxycellulose, und endlich bestand jederzeit die Möglichkeit, den Reinheitsgrad fraglicher Präparate an Hand weiterer Methoden zu kontrollieren, beispielsweise durch Ermittlung der optischen Drehung in Kupferoxydammoniak.

Ausgangsmaterial.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Oxycellulosen diente, falls nicht anders angegeben, in allen Fällen ein Renforcégewebe der Fadenstellung 20/20 aus 30/30er Garn amerikanischer Baumwolle (Texas Good Middling).

Das Rohgewebe war möglichst schonend gereinigt mittels folgenden Operationen:

durch enzymatische Entschlichtung bei 40° mit „Degomma“ (1 kg auf 300 Liter Wasser);

durch zweimalige Druckbänche, das heisst zweimaliges achtstündiges Kochen unter Luftabschluss und geringem Überdruck mit 2-proz. Natronlauge;

durch Waschen mit fliessendem Wasser, Absäuern in der Kälte mit 1/2-proz. Schwefelsäure und erneutes kräftiges Waschen.

Die auf dem Trockencylinder getrocknete Ware besass ein Gewicht von 124,5 g pro m². Ihr Aschegehalt betrug 0,071 %, ihre Kupferzahl bestimmte sich nach *Braidy* zu 0,018, nach *Schwalbe* zu 0,025. Die mechanische Festigkeit des Gewebes, ausgedrückt in kg Bruchlast eines 5 cm breiten Streifens bei 5 cm Einspannlänge, betrug im Schuss 42,8 kg, in der Kette 49,3 kg. Trotzdem das Cellulosematerial nicht in chlorgebleichtem Zustande vorlag, war sein Weissgehalt in keiner Weise zu beanstanden.

Das so vorgereinigte Gewebe wurde nun folgenden Prozessen unterworfen:

Tränken in einer nur wenig freies Alkali enthaltenden Natriumhypochloritlösung von 17° Bé;

Gleichmässiges und kräftiges Abquetschen zwischen zwei Gummiwalzen (Foulard); 12stündiges Verhängen in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre;

Absäuern mit einer kalten, 0,5-proz. Salzsäurelösung;

2stündiges Waschen in fliessendem Wasser, Waschen in destilliertem Wasser, Trocknen bei 50°.

Dieses Material wurde mechanisch in Stücke von 25 mm² zerkleinert, gut durchgemischt und verschlossen aufbewahrt. Seine Kupferzahl nach *Schwalbe* bestimmte sich nach scharfer Trocknung zu 11,34. Die Trocknung der extrahierten Substanzen geschah in allen Fällen auf die Weise, dass man sie nach Verdrängen des Wassers mit Alkohol-Äther in eine Vakuumpfanne brachte und dort eine Stunde bei 105° beliess; zwischen diese und die Wasserstrahlpumpe war ein Calciumchloridrohr zwischengeschaltet.

Extraktion im Soxhlet mit Wasser.

Wir brachten eine eingewogene Menge des Ausgangsmaterials in eine *Schleicher-Schüll'sche* Extraktionshülse, verschlossen diese dicht durch Überstülpen einer zweiten, etwas grösseren, extrahierten eine bestimmte Zeit im *Soxhlet* mit heissem Wasser und spülten danach den ganzen Hülseninhalt in den *Schwalbe*-Kolben zur Bestimmung der Kupferzahl. Dieses Verfahren ist etwas verschieden von demjenigen nach *Hauser-Herzfeld*, welcher von Zeit zu Zeit der Hülse Proben entnahm, diese abwog und ihren Reduktionswert bestimmte; jedoch glaubten wir nach unserer Methode besser den gleichmässigen Verlauf der Extraktion und die Reproduzierbarkeit der erzielten Werte überprüfen zu können.

Um die Abnahme des Reduktionsvermögens in Abhängigkeit von der Extraktionsdauer zu untersuchen, wurden nun die Kupferzahlen verschieden lang extrahierter Oxycellulosen bestimmt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle aufgeführt:

Ausgangsmaterial: Kupferzahl 11,34.

Extr.dauer in Stunden	Einwage in g trocken	cm ³ KMnO ₄ <i>t</i> = 0,0768	Cu-zahl	Abnahme in %
8	2,538	46,5	8,76	23
18	2,386	44,5	9,10	20
24½	2,295	44,3	9,43	17,5
41	2,361	40,1	8,30	27,5
44	2,799	38,7	7,20	37
48	1,433	24,2	8,25	27

Aus einem weiter unten wiedergegebenen Kurvenbild ist ersichtlich, dass von einem kontinuierlichen Verlauf der Extraktion keine Rede sein kann. Mehr als dieses Ergebnis — welches sich aus der unregelmässigen Tätigkeit des *Soxhlet*, bedingt durch schwankenden Gasdruck und wechselnde Aussentemperatur erklären lässt —, interessiert jedoch die Tatsache, dass die Abnahme des Reduktionsvermögens prozentual weit hinter derjenigen der Hydrocellulose zurückbleibt, die nach *Hauser* bei einer Extraktionsdauer von 50 Stunden nahezu 80% erreicht. Als Resultat dieser Parallelarbeit ist also zunächst lediglich festzustellen, dass die Abbauprodukte der Oxycellulose wesentlich hartnäckiger zurückgehalten werden als die der Hydrocellulose.

Extraktion mit feuchtem Wasserdampf.

Die Grundlage für diese Versuche bildet die Beobachtung, dass bei Einwirkung von feuchtem Wasserdampf auf Oxycellulose — vorausgesetzt, dass für ständige Entfernung des kondensierten Dampfes Sorge getragen wird — deren Reduktionsvermögen weit

schneller abnimmt, als wenn, wie im Falle der *Soxhlet*-Extraktion, nur heisses Wasser zur Einwirkung gelangt.

Wir konnten im Verlaufe mehrerer Versuche die Beobachtung machen, dass das Maximum der Extraktionswirkung bei einem sehr feuchten Wasserdampf liegt, vornehmlich bei solchem, der schon nebförmig kondensiertes Wasser mit sich führt. Der unübersichtlichen Druck- und Temperaturverhältnisse wegen ist jedoch dieser günstige Zustand des Dampfes schwer einregulierbar, so dass wir in der Folge daran gingen, dem Dampf knapp über der Substanz heisses Wasser zuzusetzen. Nach einer Reihe von Vorversuchen, die zum Ziele hatten, das Zusatzwasser in möglichst feiner Form in dem Dampf zu zerteilen unter Verhinderung eines örtlichen Auftropfens auf die Substanz, brachten wir schliesslich einen Extraktionsaufsatz zur Anwendung, der in Fig. 1 wiedergegeben sein möge:

Der unter einem Druck von etwa 50 mm Hg durch A in den Extraktionsraum ausströmende Dampf wird durch B mit 80° heissem, ebenfalls unter Überdruck stehendem Zusatzwasser versetzt, das an der Stelle C durch diesen zum Teil ebenfalls verdampft, zum Teil vernebelt wird. Die Temperatur an der Stelle des Thermometers betrug durchweg 101 bis 102°. Die gleichmässige Feuchtigkeit des Dampfes liess sich einregulieren durch Veränderung der Menge des zugesetzten Wassers (E) und wurde kontrolliert durch Beobachtung der in die Saugflasche abtropfenden Extraktionsflüssigkeit.

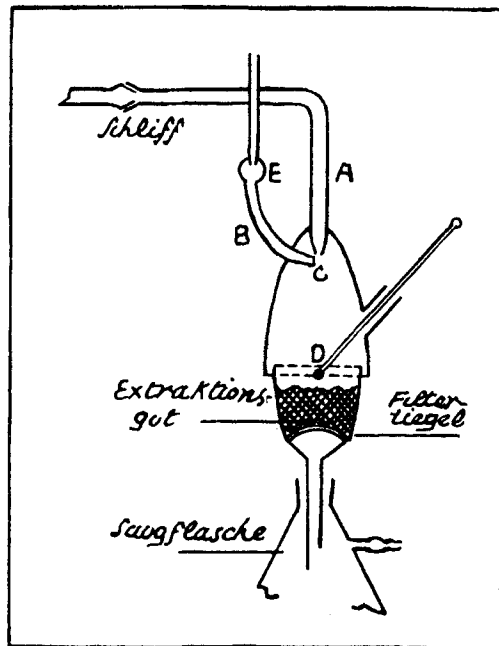


Fig. 1.

Die mit dieser Apparatur ausgeführte Versuchsserie gab folgende Resultate:

Ausgangsmaterial: Kupferzahl 11,34 (Kurve B).

Extraktionsdauer Stunden	log.Stund.	Einwage trocken	cm ³ KMnO ₄ t = 0,0768	Cu-zahl	log Cu- zahl	Abnahme in %
1	0,0	2,318	32,5	6,80	0,83	40
1½	0,18	2,404	29,7	6,02	0,78	47
3	0,48	2,303	26,2	5,55	0,74	51
5	0,70	2,448	25,8	5,14	0,71	55
12	1,08	2,431	22,5	4,52	0,66	60

Vergleicht man den Extraktionsverlauf mit dem bei Anwendung des *Soxhlet*, so erkennt man die weit grössere Extraktionswirkung des feuchten Wasserdampfes. Sie ist auch grösser, als wenn, wie bei folgender Versuchsserie, bei unveränderter Temperatur ohne zugesetztes Wasser gearbeitet wird:

Ausgangsmaterial: Kupferzahl 11,34 (Kurve A).

Extraktionsdauer Stunden	log.Stund.	Einwage trocken	cm ³ KMnO ₄ t = 0,0768	Cu-zahl	log Cu- zahl	Abnahme in %
1	0	2,403	44,3	9,00	0,95	21
1½	0,18	2,449	40,0	7,98	0,90	30
3	0,48	2,494	35,5	6,95	0,84	39
7	0,84	2,337	30,9	6,45	0,81	44
14	1,15	2,295	26,8	5,70	0,76	50

Kurve A und B in Fig. 2 zeigen den typischen Verlauf von Adsorptionskurven; werden die Werte auf Abszisse und Ordinate logarithmiert, so erhält man die von der Theorie geforderten Geraden (A¹ und B¹). Da sich die Durchströmungsgeschwindigkeit und die Menge des extrahierenden Wasserdampfes praktisch nicht mehr erhöhen liess, wurden die eigentlichen Extraktionsversuche abgebrochen.

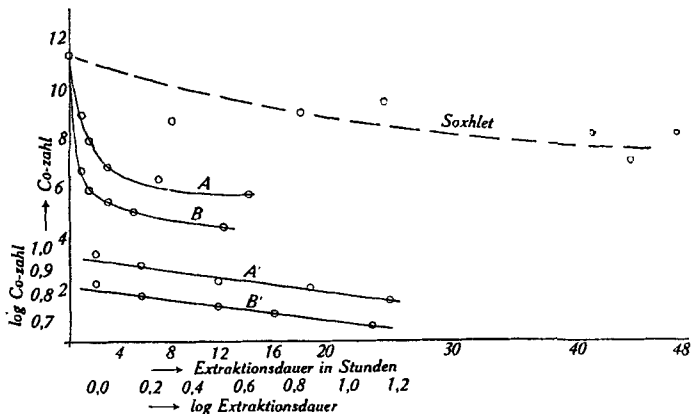


Fig. 2.

Sieht man von der relativ hohen Kupferzahl des zurückbleibenden extrahierten Materials ab, so wäre es das Nächstliegendste, aus dem Verlauf der Kurven in Analogie zu den *Hauser'schen* Folgerungen für Hydrocellulose auch hier auf eine adsorptive Bindung der Cellulose-Abbauprodukte an mehr oder weniger verändertes Cellulosematerial zu schliessen. Nun sind aber von manchen Forschern, u. a. von *Pringsheim*¹⁾, gegen diese Folgerungen Bedenken ausgesprochen worden, die sich dahin äussern, dass Abbauprodukte erst im Laufe der Extraktion aus leicht angreifbaren Teilen der Hydrocellulose abgespalten werden können, also nicht rückschliessend aus dem Kurvenverlauf eine adsorptive Bindung der Celluloseabbauprodukte an Cellulose zu folgern sei. Diese Bedenken gelten natürlich auch hier. Zur Prüfung dieser Möglichkeit gingen wir von der Überlegung aus, dass eine Hydrolysewirkung des Wasserdampfes an leicht angreifbaren Teilen der Cellulosemolekel einsetzt und sich in Form einer Aufspaltung von Acetalbindungen und somit Freilegung von Aldehydgruppen betätigen wird. Ein solcher Hydrolyseeffekt musste sich leicht kontrollieren lassen durch Ermittlung des Reduktionsvermögens des Extraktes; findet eine chemische Nebenwirkung des Dampfes nicht statt, so müssen sich die Kupferzahlen von Extrakt und extrahierter Substanz zu derjenigen des Ausgangsmaterials ergänzen. Bei nachstehenden Versuchen wurde der Extrakt im Vakuum bei 50° auf geringes Volumen eingeeengt und in der *Schwalbe'schen* Apparatur zu der siedenden *Fehling-Lösung* zugegeben. Das zum Teil kolloidal sich abscheidende Cupro-oxyd liess sich leicht mit gereinigter Kieselgur niederschlagen und so der Bestimmung zugänglich machen.

Ausgangsmaterial: Kupferzahl 11,34; Extraktionsdauer 1 Stunde.

1. Versuch.

	Einwage in g trocken	cm ³ KMnO ₄ <i>t</i> = 0,0768	Cu-zahl	
Extrakt . . .	2,337	23,4	4,88	Summe gegenüber dem Ausgangsmat. um 0,26 oder 2,3% zu hoch.
extrah. Subst.		32,2	6,72	
		Summe	11,60	

2. Versuch.

	Einwage in g trocken	cm ³ KMnO ₄ <i>t</i> = 0,0768	Cu-zahl	
Extrakt . . .	2,521	28,4	5,50	Summe gegenüber dem Ausgangsmat. um 0,61 oder 3,4% zu hoch.
extrah. Subst.		33,3	6,45	
		Summe	11,95	

¹⁾ Cellulosechemie 2, 57 (1921).

Die Versuche zeigen einwandfrei, dass, wenn überhaupt das geringe, im Verlauf der Extraktion erhöhte Reduktionsvermögen auf Hydrolyseeinwirkung des Wasserdampfes zurückzuführen und nicht als Versuchsfehler zu bewerten ist, diese eine ganz untergeordnete Rolle spielt. Es liess sich dieser Befund noch weiterhin erhärten durch die Beobachtung, dass die Extraktionswirkung keineswegs mit steigender Temperatur des Wasserdampfes zunimmt, — was bei Annahme einer Hydrolysewirkung desselben zu vermuten wäre — sondern dass das Maximum des Extraktionseffektes ungefähr bei der Siedetemperatur des Wassers liegt. Bei den folgenden Versuchen, die die Abhängigkeit des Extraktionseffektes von der Dampftemperatur illustrieren, geschah die Überhitzung des Wasserdampfes in der Weise, dass man ihn ein mit schwacher Flamme erhitztes Rohr aus Pyrexglas passieren liess.

Ausgangsmaterial: Kupferzahl 11,34; Extraktionsdauer 1 Stunde.

Dampftemp. in °Cels.	Einwage in g trocken	cm ³ KMnO ₄ <i>t</i> = 0,0768	Cu-zahl	Abnahme in %
101—102	2,318	32,5	6,80	40
108	2,420	51,3	10,35	9
115	2,360	53,6	11,10	2

Die Extraktionsergebnisse können also dahingehend zusammengefasst werden, dass ein Teil der in Oxycellulose vorhandenen reduzierenden Abbauprodukte sich als solche mit Wasserdampf und Wasser herauslösen lassen und dass dieser lösliche Anteil in adsorptiver Bindung an der ursprünglichen Oxycellulose festgehalten war.

Ein augenscheinlicher Unterschied zwischen dem Verlauf der Adsorptionskurven von Oxycellulose und Hydrocellulose besteht, wie bereits festgestellt wurde, darin, dass jene nur auf etwa die Hälfte der Kupferzahl des Ausgangsmaterials heruntergeht, die oxydativen Abbauprodukte sich also nur teilweise aus dem Oxycellulosematerial entfernen lassen.

Die Untersuchung der extrahierten Substanz.

Der nahezu wagrechte Verlauf der Adsorptionskurve am Ende der Extraktion lässt vermuten, dass beinahe alle wasserlöslichen reduzierenden Abbauprodukte aus der Oxycellulosesubstanz entfernt worden sind. Als was ist nun diese extrahierte Substanz anzusprechen?

Die äussere Struktur.

Die ursprüngliche Oxycellulose hat äusserlich eine starke Veränderung erfahren: Die Gewebestruktur ist zwar noch vorhanden, erweist sich jedoch bei näherer Untersuchung als ein ganz morsches

Gerüst; die Substanz ist unter den Fingern zu einem feinen mehligem Pulver zerreibbar. Der Unterschied gegenüber dem Ausgangsmaterial ist noch deutlicher erkennbar nach Extraktion von losen, mit Brom und Kalk oxydierten Baumwoll-linters. Die äussere Struktur hat sich total verändert; während die Oxycellulose eine äusserlich intakte Faserstruktur aufweist, lassen sich am extrahierten Material unter dem Mikroskop nur noch kleine einzelne Faserbruchstücke erkennen, die selbst wieder nach allen Richtungen von Rissen durchsetzt sind. Dieses Fasermehl ist mit Wasser zu einem Brei anteigbar, der nach dem Abdunsten des Wassers zu brüchigen Häutchen erstarrt. All diese Erscheinungen nach der Extraktion sind gleichbedeutend mit einem völligen Verschwinden der vorher immer noch erheblichen mechanischen Faserfestigkeit. Aus diesem Befund lässt sich entnehmen, dass in der Oxycellulose oxydativ abgebaute Substanzen auf weniger stark oder nicht angegriffene Teile der Faser verkittend wirken; die Extraktion entfernt diese Kittsubstanzen, so dass die Faser in Bruchstücke auseinanderfällt.

Der Säurecharakter.

Wir prüften weiterhin in dem extrahierten Material auf das Vorhandensein von Säuregruppen. Diese Probe auf Carboxylgruppen wurde nach der Methode von *Schwalbe* und *Becker*¹⁾ ausgeführt durch Titration mit 0,01-n. Natronlauge. In 50 cm³ destilliertem Wasser aufgeschlemmte Einwagen wurden auf 80° erhitzt, mit wenig Phenolphthalein versetzt und bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. Da der Umschlagspunkt nicht scharf erkennbar ist, die Rotfärbung auch schnell wieder verschwindet, sehen wir die Titrationsergebnisse als mit etwa 15% Fehler behaftet an.

1. Versuch.

Oxycellulose, erhalten durch Oxydation von Baumwoll-linters mit Brom und Kalk (Kupferzahl 18,35)

Verbrauch an 0,01-n. NaOH pro g ca. 65 cm³.

2. Versuch.

Dieselbe Oxycellulose, völlig extrahiert (Kupferzahl 9,56)

Verbrauch an 0,01-n. NaOH pro g ca. 25 cm³

3. Versuch.

Reine Cellulose, in Form von gereinigten Baumwoll-linters.

Verbrauch an 0,01-n. NaOH pro g ca. 5 cm³.

Trotz der unsicheren Einzelwerte zeigt das Versuchsergebnis eindeutig ein gegenüber reiner Cellulose erhöhtes Neutralisationsvermögen gegen Natronlauge und damit einen schwach sauren Charakter der extrahierten Oxycellulose an.

¹⁾ B. 54, 545 (1921).

Der Drehwert in Cupri-tetrammin-hydroxyd.

Nach *Hess* und *Messmer*¹⁾ und *Hess*, *Messmer* und *Ljubitsch*²⁾ ist die Rotationsdispersion von Cellulose-Cupri-tetrammin-hydroxydlösungen ein Kriterium für den Reinheitsgrad von Cellulosepräparaten; bei bestimmter Cellulose- und Kupfer-Konzentration der Lösung liefern Oxycellulosen nach *Hess* und *Katona*³⁾ niedrigere Drehwerte als reine Cellulose. Zur Kontrolle des chemischen Reinheitsgrades ist von *Hess* und *Ljubitsch*⁴⁾ eine Lösung in Vorschlag gebracht worden, die in 1000 cm³ 4 Millimole C₆H₁₀O₅, 10 Millimole Cu(OH)₂, 1000 Millimole NH₃ und 20 Millimole NaOH enthält. Für diese Lösung beträgt der Drehwert für $\lambda = 438,5 \text{ m}\mu$ bei einer Rohrlänge von 5 cm und $18^\circ = -3,45^\circ$.

Unsere für vorstehende Versuche ausschliesslich verwendete Hypochlorit-Oxycellulose der Kupferzahl 11,34 ging ausserordentlich schwer in Lösung. Ein grosser Teil verblieb in nur angequollenem Zustand, so dass beim Filtrieren der Lösung baldiges Verstopfen des Filters auftrat. Wir entschlossen uns deshalb, von schonend gereinigten Baumwoll-linters auszugehen⁵⁾. 100 g derselben wurden nach *v. Faber* und *Tollens*⁶⁾ oxydiert durch dreimaliges Schütteln mit je 30 g Kalk, 20 g Brom und 1,6 Liter Wasser (je 24 Stunden). Das überschüssige Brom wurde mit Ammoniak entfernt und das Material nach Zusatz von verdünnter Salzsäure eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Waschen, Entwässern mit Alkohol-Äther und Trocknen hatte diese Oxycellulose eine Kupferzahl von 18,35; das völlig extrahierte Material besass noch die Kupferzahl 9,56.

Es wurden Lösungen von drei Substanzen hergestellt und polarimetriert: Cellulose (gereinigte Baumwoll-linters), daraus hergestellte Oxycellulose und dieselbe Oxycellulose nach der Extraktion. Zur polarimetrischen Untersuchung dieser Lösung mussten wir uns mit einem Halbschattenphotometer begnügen. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberpunktlichtlampe (120 V., 2—3 Amp.), als Lichtfilter wurde eine 0,75-proz. Cupri-tetrammin-hydroxydlösung in einer Schichtdicke von 1 cm benützt.

Der Drehwert dieser Lösung im 5 cm-Rohr ergab sich aus dem Mittel von 25 Ablesungen zu

$$\alpha_{438,5}^{18^\circ} = -3,41^\circ,$$

der Drehwert der extrahierten Oxycellulose wurde auf gleiche Weise ermittelt zu

$$\alpha_{438,5}^{18^\circ} = -3,17^\circ,$$

¹⁾ A. 435, 7 (1923).

³⁾ A. 455, 214 (1927).

²⁾ A. 444, 287 (1925).

⁴⁾ A. 466, 1 (1928).

⁵⁾ Vgl. bei *Hess*, S. 228; Reinigung mit Harzseifenlösung und schwaches Bleichen mit Hypochloritlösung.

⁶⁾ B. 32, 2592 (1899).

der Drehwert der oxydierten Cellulose zu

$$\alpha_{438,5}^{18^{\circ}} = - 3,21^{\circ},$$

Der von *Hess* und Mitarbeitern angegebene Vergleichswert für reine Cellulose beträgt

$$\alpha_{438,5}^{18^{\circ}} = - 3,45^{\circ}.$$

Da die Ablesefehler bei dem zur Verfügung stehenden Polari-
meter recht gross waren — sie schwankten etwa um $\pm 0,1^{\circ}$ —
möchten wir aus dem polarimetrischen Ergebnis nur so viel ent-
nehmen, dass sowohl Oxycellulose als auch extrahierte Oxycellulose
einen gegenüber dem Ausgangsmaterial niedrigeren Drehwert auf-
weisen. Der überraschend niedrige Drehwert der extrahierten Oxy-
cellulose kann durch Versuchsfehler oder Ablesefehler bei der
polarimetrischen Bestimmung verursacht sein, so dass er nicht
näher diskutiert sein soll.

Aus dem Ergebnis dieser Versuche wäre also hinsichtlich der
Natur der extrahierten Oxycellulose zu folgern, dass sie kein reines
Cellulosematerial darstellt, demgemäss also noch oxydative Abbau-
produkte der ursprünglichen „Oxycellulose“ enthält, die sich durch
Extraktion mit Wasserdampf-Wasser nicht entfernen lassen.

Die Untersuchung des Extrakts.

Vor einer Besprechung der Untersuchung des Extraktes inter-
essiert zunächst das Mengenverhältnis zwischen Extrakt und extra-
hierter Substanz. Eine Probe von der fast ausschliesslich verwendeten
Hypochlorit-Oxycellulose der Kupferzahl 11,34, deren Gewicht 2,481 g
betrug, wog nach einer $1\frac{1}{2}$ stündigen Extraktion noch 2,337 g. Die
Gewichtsabnahme der Substanz betrug also 0,144 g, das sind etwa
6% der ursprünglichen Einwage. Die Gewichtsabnahme bei längerer
Extraktionsdauer zu messen ging nicht an, weil nach etwa 2 Stunden
die Oxycellulose anfang, kleine Quantitäten kolloidaler Substanz an
den Extrakt abzugeben. Die Mengen abgegebener Substanz sind
also ausserordentlich gering. Nach dem Einengen der schwach
gelblich gefärbten Flüssigkeiten stellten sie dunkelbraune, zähe
Sirupe von säuerlichem Geschmack dar. Beim Eindampfen zur
Trockne hinterliessen sie hornartig zerreibliche Massen, die an der
Luft rasch wieder Feuchtigkeit anzogen. Diese in wenig Wasser
gelösten Sirupe liessen sich durch Kollodiumhäute dialysieren,
reduzierten in der Wärme *Fehling'sche* Lösung und zeigten gegen
Lackmus saure Reaktion.

Eingeengte Extrakte, die als solche sich selbst überlassen wurden,
dunsteten langsam zu zähen Sirupen ein, zeigten jedoch nach ein-
jährigem Stehen noch keinerlei Neigung zur Krystallisation. Beim
Neutralisieren mit Bariumcarbonat resultierten leicht lösliche Barium-

salze; weder diese noch die Calciumsalze konnten krystallisiert erhalten werden, ebenso versagten alle Versuche, mit Brucin, Cinchonidin, Cinchonin und anderen Basen definierte Produkte zu isolieren. Das Reduktionsvermögen gegen *Fehling'sche* Lösung liess das Vorhandensein von Aldehydgruppen vermuten, jedoch konnten weder mit Phenylhydrazin, noch mit p-Nitro-phenylhydrazin oder Semicarbazid oder Thiosemicarbazid u. a. krystallisierte Verbindungen erhalten werden.

Ausserordentlich erschwerend wirkte bei der Untersuchung der Extrakte der Umstand, dass immer nur minimale Mengen extrahierter Substanz zur Verfügung standen. So konnte selbst durch Extraktion von 50 g oxydierter Cellulose (Kupferzahl 11,34) nur etwa $\frac{1}{2}$ g extrahierter Substanz erhalten werden. Durch Konstruktion eines geräumigen Extraktionsgefässes extrahierten wir nun 1,35 kg einer Hypochlorit-oxycellulose der Kupferzahl 15,3; es resultierten etwa 10 Liter eines hellbraun gefärbten Extraktes.

Die Vorverarbeitung.

Zur Vorreinigung wurde die gesamte Extraktionsflüssigkeit im Vakuum bei 60° auf 250 cm³ eingeengt und danach durch einen Kollodiumsack gegen destilliertes Wasser dialysiert. In der Hülse verblieb nach achtmaligem Wechsel des Aussenwassers nur eine geringe Menge einer weissen flockigen Substanz, anscheinend kolloidal durchgelaufenes Cellulosematerial. Das zum Sirup eingeengte Dialysat war braun gefärbt, zeigte schwach karamelartigen Geruch und säuerlichen Geschmack. Durch Eindampfen eines aliquoten Teiles der Flüssigkeit und Wägung des Rückstandes ermittelten wir die Gesamtmenge fester Substanz zu etwa 15 g. Nun wurde der verdünnte Sirup in der Wärme mit Bariumcarbonat versetzt, nach der Sättigung filtriert und im Vakuum zur Trockene eingedampft.

Da in dem sauer reagierenden Extrakt organische Säuren vorhanden sein mussten, suchten wir eine Trennung herbeizuführen zwischen ein- und zweibasischen Säuren über die Bleisalze. Absolut ist diese Trennung nicht, hingegen fällt nach *van der Haar*¹⁾ die d-Zuckersäure mit neutralem Bleiacetat aus, die d-Glucuronsäure erst mit basischem Bleiacetat.

Die Fällung mit neutralem Bleiacetat (1).

Zunächst befreien wir vom Barium-ion durch Lösen der Bariumsalze in heissem Wasser und Fällen mit Schwefelsäure. Die genaue Menge liess sich durch Tüpfeln kleiner filtrierter Proben mit Schwefelsäure und Barytwasser ermitteln. Nach dem Filtrieren und Ab-

¹⁾ *v. d. Haar*, Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der Monosaccharide und Aldehydsäuren. Berlin 1920, S. 21 und S. 300.

kühlen wurde ein geringes Übermass neutralen Bleiacetats zugegeben und nach 12stündigem Stehen filtriert. Die durch mehrmaliges Dekantieren mit kaltem Wasser gut gereinigte Fällung stellte eine amorphe, dunkelbraune Substanz dar. Sie wurde in wenig Wasser aufgeschlämmt und mit Schwefelwasserstoff vom Blei-ion befreit. Es resultierte schliesslich nach dem Einengen eine geringe Menge eines dunkelbraunen Sirups, der sauer reagierte, in der Wärme *Fehling'sche* Lösung reduzierte, jedoch auch nach langem Stehen keinerlei Neigung zur Krystallisation zeigte. Alkohol fällte amorphe Substanzen, mit Äther liess sich nichts extrahieren. Krystallisierte Salze konnten weder mit Erdalkalien noch mit Schwermetallen oder Alkaloidbasen erhalten werden.

Da wir in dem Sirup d-Zuckersäure vermuteten, reinigten wir die Hälfte desselben zunächst durch mehrmaliges Kochen mit Tierkohle und versetzten hierauf mit einer konzentrierten Pottaschelösung, bis sich kein Kohlendioxyd mehr entwickelte; dann wurde mit einigen Tropfen Eisessig angesäuert und die Flüssigkeit (etwa 20 cm³) sich selbst überlassen. Anfänglich schied sich nichts ab, nach einigem Abdunsten jedoch und erneutem Stehen krystallisierte eine geringe Menge weisser Substanz aus, die Krystalle zeigten unter dem Mikroskop das charakteristische Bild des sauren d-zuckersauren Kaliums, insbesondere die typischen „Wetzsteinformen“⁽¹⁾. Die Krystalle wurden auf Ton gepresst, der geringen Menge wegen ohne umzukrystallisieren in wenig heissem Wasser gelöst, die Lösung filtriert und auf wenige cm³ eingeeengt. Danach wurden einige Tropfen verdünntes Ammoniak zugegeben und kalt mit wenig 1-proz. Silbernitratlösung gefällt. Das ausgefallene zuckersaure Silber wurde durch eine kleine Nutsche filtriert, ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 0,0574 g.

Die Silberbestimmung lieferte 52,2 % Ag (0,0300 g)
anstatt theoretisch 50,94% Ag.

Da wir in dieser Fraktion noch höhere Kohlehydratsäuren vermuteten, versuchten wir einen andern Teil des Sirups mit verdünnter Schwefelsäure zu hydrolysieren, ohne jedoch — wie bei den anderen Fraktionen — auf diese Weise zu definierten Produkten gelangen zu können.

Die Fällung mit basischem Bleiacetat (2).

Das Filtrat der Fällung mit neutralem Bleiacetat schied nach Versetzen mit einem geringen Überschuss an basischem Bleiacetat eine grosse Menge einer gelblichen amorphen Substanz aus, die nach dem Filtrieren und Waschen in gleicher Weise wie die Fällung mit neutralem Bleiacetat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff

¹⁾ Vgl. *Abderhalden*, Handb. biol. Arbeitsmethoden, Berlin 1922, „Kohlehydrate“, Teil 1, S. 78.

in die wässrige Suspension von Blei-ion befreit wurde. Der nach dem Filtrieren und Einengen im Vakuum resultierende Sirup war hellbraun gefärbt, reagierte gegen Lackmus sauer und reduzierte schon in der Kälte *Fehling'sche* Lösung. Beim Versetzen der wässrigen Lösung mit Alkohol fielen amorphe, nicht krystallisierbare Substanzen aus. In Äther und anderen organischen Lösungsmitteln lösliche Bestandteile enthielt diese Fraktion nicht.

Zunächst prüften wir auf die Gegenwart von d-Glucuronsäure mittels der Naphtoresorcinreaktion nach *Tollens*¹⁾, *Neuberg* und *Saneyoshi*²⁾, ferner mittels Thiosemicarbazid³⁾, durch Neutralisation der Säuregruppen mit Cinchonin⁴⁾, Brucin und anderen Basen, jedoch ohne Erfolg; ebenso negativ verliefen Versuche, mit Phenylhydrazin oder p-Nitro-phenylhydrazin aldehydische Körper zu fassen, deren Gegenwart auf Grund des hohen Reduktionsvermögens des Sirups wahrscheinlich gemacht war.

Die Schwerlöslichkeit dieser Fraktion in Alkohol, ausserdem die Schwierigkeit, aus diesem Sirup krystallisierte Körper zu gewinnen, liess uns schliesslich das Vorhandensein höherer Kohlehydratsäuren vermuten. Einige cm³ des Sirups wurden mit 50 cm³ 5-proz. Schwefelsäure 2 Stunden am Rückfluss erhitzt, die Schwefelsäure durch Zusatz von Bariumcarbonat und Barytwasser entfernt, vom Bariumsulfat filtriert und schliesslich wieder auf geringes Volumen eingengt. Das Hydrolysat wurde nun mit 0,5 g Phenylhydrazin-chlorhydrat, 0,75 g Natriumacetat und 10 cm³ Wasser versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach längerem Stehen schied sich eine reichliche Menge goldgelber, nadelförmiger Krystalle ab. Sie wurden filtriert, mit Aceton gewaschen und wiesen nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser einen Schmelzpunkt von 204—206° (Zers.) auf. Ein von uns auf gleiche Weise hergestelltes Osazon der d-Glucose besass nach analoger Behandlung den Schmelzpunkt 205—206 (Zers.)⁵⁾. Der Mischschmelzpunkt beider Präparate lag bei 205—206° (Zers.).

Stickstoffbestimmung: Gef. N 15,51%

für d-Glucosazon: Ber. „ 15,64%

In einem andern Teil des auf gleiche Weise hydrolysierten Sirups versuchten wir den Anteil zu fassen, dem die Säureeigenschaften des polymeren Produktes zuzuschreiben sind. Es gelang dies nicht, weder durch Bildung anorganischer Salze oder solcher mit Alkaloiden, noch liess sich aus dem Hydrolysat mit organischen

¹⁾ B. 41, 1788 (1908).

²⁾ Bioch. Z. 36, 56 (1911); vgl. auch v. d. Haar, S. 300.

³⁾ *Neuberg*, Ref. bei v. d. Haar, S. 22.

⁴⁾ *Neuberg*, B. 33, 3322 (1900).

⁵⁾ Die Schmelzpunktangaben in der Literatur für d-Glucosazon schwanken zwischen 204 und 210°. Vgl. Zusammenstellung bei v. d. Haar, S. 213/214.

Lösungsmitteln etwas ausschütteln oder mit Wasserdampf etwas übertreiben.

Das Filtrat der Bleifällungen (3).

Nach Entfernung des überschüssigen Blei-ions mit Schwefelwasserstoff liess sich das Filtrat der Bleifällungen zu einem dicken hellbraun gefärbten Sirup einengen, der keine sauren Eigenschaften mehr besass, jedoch stark *Fehling'sche* Lösung reduzierte. Durch Trocknen und Wiegen eines aliquoten Teiles wurden etwa 10 g fester Substanz errechnet; da die Gesamtmenge des Extraktes etwa 15 g ausgemacht hat, stellt diese Fraktion die Hauptmenge des gesamten Extraktes dar. Eine kleine Probe des Sirups hinterliess nach dem Verbrennen auf dem Nickelspatel geringe Mengen anorganischer Verunreinigungen (wahrscheinlich aus der Oxycellulose herrührend). Da sich diese Fraktion ebenfalls als in Alkohol unlöslich erwies, konnten diese Verunreinigungen durch mehrmaliges Umfällen aus 80-proz. Alkohol entfernt werden. Nach dieser Reinigung war die Substanz immer noch hellbraun gefärbt; sie besass einen faden, schwach süsslichen Geschmack.

Die Substanz schied als solche nach mehr als halbjährigem Stehen noch keine Krystalle aus. Derivate mit Phenylhydrazin, p-Nitro-phenylhydrazin, Semicarbazid, Thiosemicarbazid und anderen Aldehydeagenzien konnten nicht erhalten werden. Mit Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid liess sich das getrocknete Präparat leicht acetylieren. Das acetylierte Produkt erwies sich als leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, zeigte jedoch in keinem Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische Neigung zur Krystallisation. Von mehr Erfolg begleitet waren Hydrolysisversuche mit 5-proz. Schwefelsäure, analog wie sie in der zuvor besprochenen Fraktion ausgeführt worden waren. Das Hydrolysat lieferte in gleicher Weise ein Osazon vom Smp. 204—206° (Zers.).

Stickstoffbestimmung: Gef. 15,43%

für d-Glucosazon: Ber. 15,64%.

Es interessierte nun grundsätzlich die Frage, ob dieses hydrolysierbare Kohlehydrat ausschliesslich aus Glucoseeinheiten aufgebaut war oder ob es ausserdem noch oxydierte Gruppen von Nichtsäurecharakter enthielt. Der Unreinheit der Substanz wegen — ihre braune Farbe blieb auch nach mehrmaligem Kochen in einer wässrigen Lösung mit Tierkohle bestehen — konnten Elementaranalysen nicht ausgeführt werden. Da jedoch bei der Hydrolyse ausser dem Auftreten von Glucose keine Nebenprodukte beobachtet werden konnten, ferner die Ausbeuten an d-Glucosazon von der gleichen Grössenordnung waren wie die, wenn von d-Glucose ausgegangen wurde, erscheint uns der Schluss berechtigt, dass dieses Produkt der Celluloseoxydation in der Hauptsache aus d-Glucoseeinheiten

aufgebaut ist, somit also kein Oxydationsprodukt der Cellulose darstellt. Nimmt man in diesem Polymeren oder Polymerengemisch der Glucose die gleiche Kettenstruktur an, wie sie sehr wahrscheinlich in der ursprünglichen Cellulose vorhanden ist, so kann die Kettenlänge nicht sehr gross sein deswegen, weil die gesamte Fraktion durch eine Kollodiummembran dialysierbar ist. Molekulargewichtsbestimmungen durch Titration der endständigen Aldehydgruppen mit Jod in alkalischer Lösung nach *Willstätter* und *Schudel*¹⁾, die in der Abänderung von *Bergmann* und *Machemer*²⁾ ausgeführt wurden, liessen Werte zwischen 960 und 1025 errechnen, scheinen uns jedoch der Unreinheit der Substanz wegen in keiner Weise diskutabel zu sein.

Ergebnisse der Untersuchung des Extraktes.

Das Missverhältnis zwischen der zur Oxydation aufgewendeten Sauerstoffmenge und dem geringen Mehr an Sauerstoff, das die Oxycellulose gegenüber der Cellulose der Elementaranalyse nach effektiv aufweist, lässt mit Sicherheit annehmen, dass dort, wo die Oxydation an einer Cellulosemolekel eingesetzt hat, die Reaktion vorzugsweise weiterläuft unter Bildung niedriger wasserlöslicher Spaltprodukte; diese gehen schon während der Oxydation in die Abлаugen, so dass die Hauptmengen der Oxydationsprodukte nicht mehr in der eigentlichen Oxycellulose zu suchen sind. Weitgehende Unklarheit herrscht jedoch darüber, wie man sich den Beginn der Oxydation vorzustellen hat.

Das Auftreten eines Polymeren der Glucose (Fraktion 3) und eines teilweise oxydierten Abkömmlings desselben, der auch noch in der Hauptsache aus Glucoseresten aufgebaut ist (Fraktion 2), lässt uns nun als äusserst wahrscheinlich annehmen, dass die Oxydation der Cellulose mit Hypochlorit eingeleitet wird durch eine hydrolytische Aufspaltung der hochpolymeren Cellulosemolekel. Nimmt man einen kettenförmigen Aufbau der Cellulosemolekel aus Glucoseresten an, so wäre diese Hydrolyse gleichbedeutend mit einer Sprengung von Acetalbindungen zwischen je zwei Glucoseresten unter Freilegung von Aldehydgruppen. Diese durch Hydrolyse gebildeten Kettenbruchstücke (Fraktion 3) werden nun weiter oxydiert unter teilweiser Veränderung endständiger Aldehydgruppen zu Carboxylgruppen (Fraktion 2) und weiterer Aufspaltung zu kleineren Bruchstücken (Fraktion 1), die jedoch dann auf Grund ihrer Leichtlöslichkeit schon grösstenteils in die Oxydationsлаugen abgeführt werden.

Wir halten es für sicher, dass das Auftreten von Hydrolyseprodukten der Cellulose ausschliesslich der Wirkung des Oxydationsmittels — in unserem Falle der unterchlorigen Säure — zuzu-

¹⁾ B. 51, 780 (1918).

²⁾ B. 63, 316 (1930).

schreiben ist. Die Oxydation der Cellulose wurde, wie erwähnt, mit einer schwach alkalischen Natriumhypochloritlösung vorgenommen, welche in einer Kohlendioxydatmosphäre zur Einwirkung kam, so dass eine „Hydrocellulosebildung“ in diesem Sinne nicht in Frage kam. Auf der andern Seite konnten wir zeigen, dass bei der Extraktion keine hydrolytische Nebenwirkung des Wasserdampfes stattgefunden hat.

Wichtig erscheint die Tatsache, dass alle Reaktionen auf d-Glucuronsäure, welcher Substanz von *Pringsheim*¹⁾, *Heuser*²⁾ u. a. eine wesentliche Rolle in den Oxycellulosen zugeschrieben wird, negativ ausgefallen sind. Da nicht anzunehmen ist, dass die d-Glucuronsäure bei dem Extraktionsprozess selbst verändert worden ist, scheint die Nichtexistenz dieser Säure in Hypochlorit-Oxycellulosen erwiesen zu sein.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Über die Bestimmung des Stickstoffs durch Verbrennung im Flambogen

von W. D. Treadwell und Th. Zürrer.

(20. IX. 33).

Für die Stickstoffbestimmung in Edelgasen kommt neben der Absorption mit Magnesium, besser mit Calcium³⁾ oder Lithium⁴⁾, die Verbrennung im elektrischen Funken zu Stickoxyden nach *Cavendish* in Betracht. Neuerdings hat *A. Antropoff*⁵⁾ eine elegante Ausführung der Stickstoffbestimmung durch Funken des Gases im Eudiometer angegeben. Das Wesentliche der Apparatur besteht darin, dass die gebildeten Stickoxyde mit konz. Kalilauge absorbiert werden, wobei tunlichst dafür gesorgt wird, dass die Lauge möglichst wenig mit dem als Sperrflüssigkeit dienenden Quecksilber in Berührung kommt. Die Stickstoffbestimmung erfolgt durch Zurückmessen des unveränderten Gasrestes. Wenn es sich um kleine Mengen von Stickstoff handelt, wäre eine direkte Bestimmung der gebildeten Stickoxyde zweckmässiger.

Zur Orientierung über den Stickstoffgehalt im Argon leistet das Funkspektrum gute Dienste⁶⁾ und erlaubt auch kleine Mengen

¹⁾ Cellulosechemie **2**, 57 (1921); Z. angew. Ch. **35**, 348 (1922).

²⁾ *Heuser*, S. 134/135.

³⁾ Siehe *W. Hempel*, Gasanalyt. Methoden, ferner *A. Sievert*, Z. El. Ch. **22**, 15 (1916).

⁴⁾ Siehe bei *W. Frankenburger*, Z. El. Ch. **32**, 481 (1926).

⁵⁾ Z. El. Ch. **25**, 269 (1919).

⁶⁾ *Ramsay* und *Collie*, Proc. Roy. Soc. London **59**, 257 (1896).

schreiben ist. Die Oxydation der Cellulose wurde, wie erwähnt, mit einer schwach alkalischen Natriumhypochloritlösung vorgenommen, welche in einer Kohlendioxydatmosphäre zur Einwirkung kam, so dass eine „Hydrocellulosebildung“ in diesem Sinne nicht in Frage kam. Auf der andern Seite konnten wir zeigen, dass bei der Extraktion keine hydrolytische Nebenwirkung des Wasserdampfes stattgefunden hat.

Wichtig erscheint die Tatsache, dass alle Reaktionen auf d-Glucuronsäure, welcher Substanz von *Pringsheim*¹⁾, *Heuser*²⁾ u. a. eine wesentliche Rolle in den Oxycellulosen zugeschrieben wird, negativ ausgefallen sind. Da nicht anzunehmen ist, dass die d-Glucuronsäure bei dem Extraktionsprozess selbst verändert worden ist, scheint die Nichtexistenz dieser Säure in Hypochlorit-Oxycellulosen erwiesen zu sein.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Über die Bestimmung des Stickstoffs durch Verbrennung im Flammbogen

von W. D. Treadwell und Th. Zürrer.

(20. IX. 33).

Für die Stickstoffbestimmung in Edelgasen kommt neben der Absorption mit Magnesium, besser mit Calcium³⁾ oder Lithium⁴⁾, die Verbrennung im elektrischen Funken zu Stickoxyden nach *Cavendish* in Betracht. Neuerdings hat *A. Antropoff*⁵⁾ eine elegante Ausführung der Stickstoffbestimmung durch Funken des Gases im Eudiometer angegeben. Das Wesentliche der Apparatur besteht darin, dass die gebildeten Stickoxyde mit konz. Kalilauge absorbiert werden, wobei tunlichst dafür gesorgt wird, dass die Lauge möglichst wenig mit dem als Sperrflüssigkeit dienenden Quecksilber in Berührung kommt. Die Stickstoffbestimmung erfolgt durch Zurückmessen des unveränderten Gasrestes. Wenn es sich um kleine Mengen von Stickstoff handelt, wäre eine direkte Bestimmung der gebildeten Stickoxyde zweckmässiger.

Zur Orientierung über den Stickstoffgehalt im Argon leistet das Funkspektrum gute Dienste⁶⁾ und erlaubt auch kleine Mengen

¹⁾ Cellulosechemie **2**, 57 (1921); Z. angew. Ch. **35**, 348 (1922).

²⁾ *Heuser*, S. 134/135.

³⁾ Siehe *W. Hempel*, Gasanalyt. Methoden, ferner *A. Sievert*, Z. El. Ch. **22**, 15 (1916).

⁴⁾ Siehe bei *W. Frankenburger*, Z. El. Ch. **32**, 481 (1926).

⁵⁾ Z. El. Ch. **25**, 269 (1919).

⁶⁾ *Ramsay* und *Collie*, Proc. Roy. Soc. London **59**, 257 (1896).

von Stickstoff (über 0,08%) angenähert quantitativ zu bestimmen. Wenn es sich aber um eine genaue quantitative Stickstoffbestimmung von einigen Prozenten oder noch grösseren Mengen handelt, so ist nach unseren Erfahrungen die Funkmethode vorzuziehen.

Der Funkmethode wird nun aber vorgeworfen, dass sie nur eine recht langsame Oxydation des Stickstoffs ermöglicht und infolgedessen recht zeitraubend ist. Dieser Mangel rührt nun offenbar im wesentlichen davon her, dass die im Funken oder Flammbogen gebildeten Stickoxyde bei der Ausführung der Verbrennung im „ruhenden“ Gas, wie das im Eudiometer der Fall ist, in dem relativ breiten Abkühlungsgebiet und an den erhitzten Elektroden wieder weitgehend zerfallen können.

Wir haben daher versucht, die Verbrennung dadurch zu begünstigen, dass wir das Gas in raschem Strom durch einen Flammbogen zwischen starken Platinelektroden zirkulieren liessen. Zur Absorption der gebildeten Stickoxyde war in den Stromkreis des Gases eine Waschflasche mit verdünnter Natronlauge eingeschaltet, deren Neutralisation konduktometrisch verfolgt wurde. Bei geeigneten Versuchsbedingungen beobachtet man einen Rückgang der Leitfähigkeit, welcher dem angewandten Stickstoff proportional ist. Bereits Spuren von Stickstoff werden durch einen erst raschen, dann langsamer werdenden Abfall der Leitfähigkeit angezeigt, während beim Funken von reinem Sauerstoff die Leitfähigkeit der vorgelegten Lauge konstant bleibt. Es gelingt also leicht, die Methode auf die gewünschte Empfindlichkeit einzustellen.

In der Lauge lässt sich jeweils ein Gemisch von Nitrit und Nitrat nachweisen, dessen Zusammensetzung deutlich von den Versuchsbedingungen abhängt und noch genauer untersucht werden müsste. Trotz dieser Unsicherheit vermag die konduktometrische Methode den Stickstoffgehalt des Gases recht genau anzugeben, weil sich die elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeiten von Nitrat- und Nitrit nur wenig unterscheiden.

Apparatur und Arbeitsweise.

In Fig. 1 ist die Apparatur schematisch dargestellt. Den Umlauf der Gase besorgt eine Zirkulationspumpe, in welcher eine oszillierende Quecksilbersäule von 2 cm Durchmesser als Kolben dient. Durch zwei Glasventile wird die Bewegung des Gases gleichgerichtet. Die Pumpe saugt das Gas aus dem Absorptionsgefäss an und drückt dasselbe durch den Lichtbogen *F* hindurch wieder in das Absorptionsgefäss zurück mit einer Geschwindigkeit von ca. 1 Liter pro Minute. Diese schnelle Gaszirkulation ist für den raschen Verlauf der Verbrennung wesentlich.

Vor der Einfüllung der Gasprobe wird der Apparat mit elektrolytischem Sauerstoff vollständig ausgespült. Hierzu wird gesättigte Bariumhydroxydlösung in einem ca. 2,5 Liter fassenden Diazotiertopf mit 12—14 Amp. an Elektroden aus Nickeldrahtnetz elektrolysiert. Die Anode befindet sich in einer 7 cm weiten Glasglocke, welche letztere durch einen Paraffindeckel gehalten wird, der den Diazotiertopf verschliesst, so dass auch der Katholyt möglichst wenig mit der Luft in Berührung kommt. Schon nach kur-

zem Betrieb liefert der Apparat vollkommen stickstofffreien Sauerstoff. Vor dem Einfüllen der Gasprobe wird der Sauerstoff im Apparat einige Minuten gefunkt. Dabei darf die Leitfähigkeit des Absorptionsgefäßes keine merkliche Änderung aufweisen.

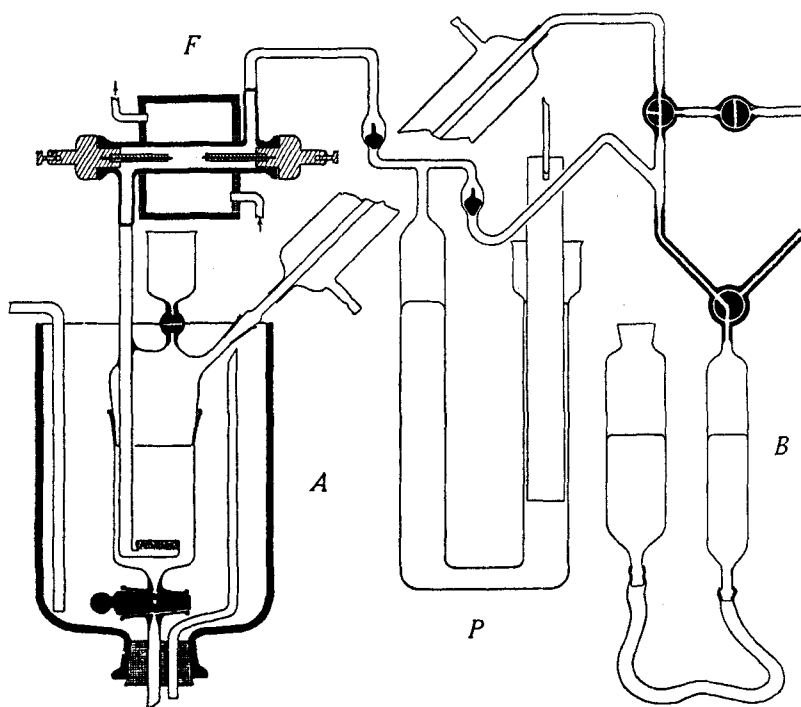


Fig. 1.

Hierauf wird durch Heben des Niveaufäßes und passende Stellung der Hähne die Gasprobe aus der Bürette *B* in den Apparat eingefüllt. Der entstehende Überdruck kann durch entsprechende Verstellung des Pumpenkolbens ausgeglichen werden.

Um zu verhindern, dass sich während der Gaszirkulation das Volumen der Absorptionsflüssigkeit durch Verdampfung ändert, wird das letztere in einem geräumigen Topf mit Eiswasser gekühlt. Gleichzeitig zirkuliert Eiswasser durch den Rückflusskühler des Absorptionsgefäßes und den Kühlmantel um den Flambbogen *F*.

Der Flambbogen *F* ist in ein Quarzrohr eingebaut, dessen Enden verdickt und plan geschliffen sind, um den gasdichten Anschluss der Elektrodenhalter zu erleichtern. Diese letztern sind aus Messing gedreht und passen dicht in das Quarzrohr hinein. Zum Schutz gegen die nitrosen Gase sind die Elektrodenhalter an den Einsatzstellen elektrolitisch vergoldet. Ein über das Rohrende und den Elektrodenhalter gezogener Gummischlauch presst die Schliffflächen dicht aneinander und bewirkt einen gasdichten Verschluss, ohne dass der Gummischlauch von den ozonhaltigen Gasen im Innern angegriffen wird. Verbindungen von Glasröhren wurden überall zusammengeschmolzen. Einzig die Zu- und Ableitung vom Quarzmantel des Flambbogens wurden durch Gummischläuche mit der Apparatur verbunden. Hier konnte der Angriff des Gummischlauches durch Ozon vollständig verhindert werden durch Unterlegen einer dünnen Platinfolie an der Stelle, wo die plangeschliffenen Rohre aneinanderstossen.

Die Elektroden selbst bestehen aus 0,6 mm starkem Platindraht. Bis zu der Spitze sind dieselben in Quarzkapillaren geführt, um dem Rückzerfall der gebildeten nitrosen Gase möglichst wenig Kontaktfläche zu bieten.

Zum Betrieb des Flammboogens diente uns ein 50 cm langes Funkeninduktorium¹⁾, welches an die Lichtleitung geschaltet wurde. Der Primärkreis nahm bei 20—25 Volt 2,5—3 Amp. auf. Beim Anschluss der Sekundärspule an die 1,6 cm lange Funkenstrecke unseres Apparates entstand ein ruhig brennender Flammbogen, der nach unserer kalorimetrischen Bestimmung 22 Watt aufnahm. Mit einer Leydenerflasche von 8,5 dm² Belag parallel geschaltet, ging der Bogen in einen heftig knatternden Funken über. Obgleich die Stickstoffverbrennung im Funken am schnellsten verlief, haben wir auf die Verwendung des Funkens verzichtet, weil er eine rasche Zerstäubung der Elektroden bewirkte. Nur zur Beobachtung des Spektrums wurde der Funken gelegentlich eingeschaltet.

In das Absorptionsgefäß *A* gelangen die Gase durch ein *Schott'sches* Glasfilter hindurch, also in feiner Verteilung, so dass eine sehr wirksame Absorption gesichert ist. Der untere Ablauf und der Hahntrichter im Deckel dienen dazu, das Absorptionsgefäß nach einem Versuch zu reinigen und neu zu beschicken ohne Zutritt von Luft.

Die Messung der Leitfähigkeit erfolgte mit einer Tauchelektrode, die in der Zeichnung nicht angegeben ist. Es wurde mit der üblichen *Poggendorff'schen* Schaltung gearbeitet, mit einem 1 m langen Messdraht als Brücke und dem *Telephon* als Nullinstrument. Mit dem Induktorium als Stromquelle und einer Konzentration der Absorptionslauge von 0,02-n. wurde nur eine auf 2—3 mm genaue Einstellung erreicht. Wir ersetzten daher das Induktorium durch einen Röhrenschwingungskreis nach der einfachsten Dreipunktschaltung, wodurch die Einstellung auf 0,5 mm genau wurde. Der Bau des verwendeten Schwingungskreises, der nach Angaben von *P. Walden* und *H. Ulich*²⁾ zusammengestellt wurde, ist aus Fig. 2 zu ersehen.

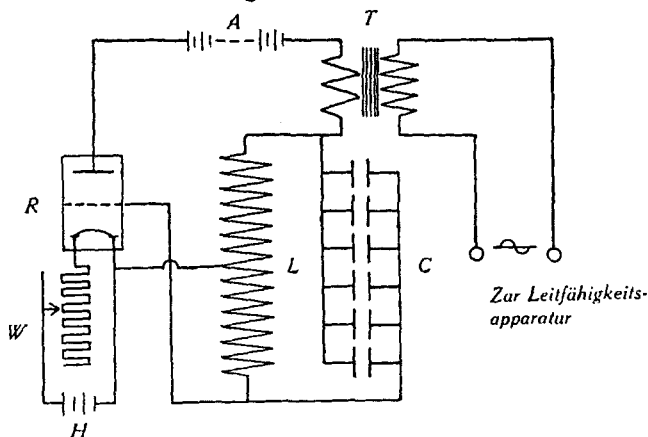


Fig. 2.

Legende:

L = Selbstinduktion ca. 0,5—0,7 Henry (Telephondrossel 2×80 Ohm).

C = Stöpselkondensator von 50,000 cm Gesamtkapazität (zusammenggebaut aus Radioblockkondensatoren).

T = Radiotransformator 1:4 (geeignet für Widerstände des Leitfähigkeitsgefäßes von ca. 2000—7000 Ohm).

R = Radioröhre (in unserem Falle *Philips A 425*, besser wird eine Oszillatorröhre verwendet).

A = Anodenbatterie von 150—200 Volt.

H = Heizbatterie, 4 Volt.

W = Heizwiderstand von ca. 50 Ohm.

¹⁾ Eigene Konstruktion von *Th. Zürzer*. Mit einem Quecksilberunterbrecher wurden damit Funken von 35 cm Länge erzielt.

²⁾ *Z. physikal. Ch.* 115, 377 (1925).

Vor jeder Ablesung muss jeweils die Gaszirkulation und der Flammbogen abgestellt werden.

Je nach Bedürfnis wird dem Rheostat oder dem Messgefäß ein Drehkondensator von 1000 cm und ein Blockkondensator von 200 cm in dem andern Ast parallel geschaltet. Durch Kompensation der Kapazitäten in der Apparatur lässt sich das Tonminimum wesentlich verbessern. Für hohe Widerstände verwendet man zweckmässig tiefe Töne, für kleine Widerstände hohe Töne.

Berechnung des Stickstoffgehaltes aus der Leitfähigkeitsänderung der vorgelegten Natronlauge.

Bezeichnen λ_0 und λ_e die gemessenen Leitfähigkeiten der Lauge vor und nach der Absorption der nitrosen Gase, ferner c die molare Konzentration der angewandten Lauge und x die Konzentration von Nitrat + Nitrit, dann gilt die sehr leicht abzuleitende Beziehung:

$$\frac{\lambda_0}{\lambda_0 - \lambda_e} = \frac{c}{x} \cdot \frac{\lambda_{\text{OH}'} + \lambda_{\text{Na}^{\cdot}}}{\lambda_{\text{OH}'} - \lambda_{(\text{NO}_3' + \text{NO}_2')\frac{1}{2}}} \quad \dots \quad (1)$$

wenn man annimmt, dass bei der Absorption der nitrosen Gase ein hälftiges Gemisch von Nitrat und Nitrit entsteht. Die λ -Werte auf der rechten Seite von Gl. 1 bedeuten die elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeiten der betreffenden Ionen.

Bei einem Versuch mit Sauerstoff als Analysengas, der 2% Stickstoff enthielt, fanden wir in der Lauge ein hälftiges Gemisch von Nitrat und Nitrit. Mit etwas stickstoffreicheren Gasen wurden aber auch noch höhere Nitratausbeuten beobachtet. Trotz dieser Unsicherheit vermag die konduktometrische Methode den Stickstoffgehalt recht genau anzugeben, weil sich die elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeiten von Nitrat- und Nitrition nur wenig unterscheiden. Bei unserer Versuchstemperatur von 0° C beträgt $\lambda_{\text{NO}_3'} = 39,5$; $\lambda_{\text{NO}_2'} = 35,5$ (von uns empirisch ermittelter Wert). Ferner wurde benützt:

$$\lambda_{(\text{NO}_3' + \text{NO}_2')\frac{1}{2}} = 37,5; \lambda_{\text{OH}'} = 105 \text{ und } \lambda_{\text{Na}^{\cdot}} = 25,5 \text{ reziproke Ohm.}$$

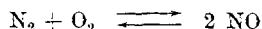
Da während der Leitfähigkeitsmessung das Volumen der Lösung konstant bleibt, kann c in Gl. 1 auch die Menge der vorgelegten Lauge und x die Menge der gebildeten Stickstoffsäuren bedeuten. Wird c in cm³ 0,1-n. Lauge angegeben, so entspricht 1 cm³ davon 22,4 : 20 = 1,12 cm³ Stickstoff von 0° und 760 mm Druck. Damit folgt aus Gl. 1:

$$x = 2,16 \times c \times \frac{\lambda_0 - \lambda_e}{\lambda_0} \text{ cm}^3 \text{ N}_2 \text{ bei } 0^\circ \text{ und } 760 \text{ mm Hg} \quad \dots \quad (2)$$

wenn c in cm³ 0,1-n. Lösung angegeben wird.

Reaktionskinetische Betrachtung.

Aus dem Gleichgewicht:



ergibt sich für Gasgemische mit grossem und daher konstantem Sauerstoffgehalt und entsprechend kleinem Stickstoffgehalt (wenige Prozente)

$$(\text{NO}) = K' \sqrt{N_2} \text{ oder } 2x = K' \sqrt{a-x} \quad \dots \dots \dots (3)$$

wenn a die Menge des anfänglich vorhandenen Stickstoffs darstellt und x die davon zur Zeit t umgesetzte Menge.

Die Geschwindigkeit, mit der die Absorption der nitrosen Gase in der Lauge erfolgt, wird ihrer Konzentration proportional sein, so dass

$$-\frac{dx}{dt} = K \sqrt{a-x} \quad \dots \dots \dots (4)$$

woraus durch Integration zwischen den Grenzen 0 bis t , resp. 0 bis x_t folgt:

$$\frac{t}{\sqrt{a} - \sqrt{a-x_t}} = \text{Konst.} \quad \dots \dots \dots (5)$$

Da die unter den Wurzeln stehenden Ausdrücke die Stickstoffgehalte des Analysengases zu Beginn und zur Zeit t darstellen, so kann Gl. 5 mit Berücksichtigung von Gl. 2 wie folgt geschrieben werden:

$$\frac{t}{\sqrt{\lambda_0 - \lambda_e} - \sqrt{\lambda_t - \lambda_e}} = \text{Konst.} \quad \dots \dots \dots (6)$$

wenn mit λ_e die beobachtete Leitfähigkeit am Ende der Absorption bezeichnet wird, mit λ_0 und λ_t die entsprechenden Werte am Anfang und zur Zeit t .

In Tabelle 1 ist der zeitliche Verlauf der Leitfähigkeitsänderung von 50 cm³ 0,02-n. NaOH angegeben, der beim Funken einer Sauerstoffprobe von 327 cm³ mit einem Gehalt von 1,82 cm³ Stickstoff (reduziert auf 0° und 760 mm Hg) beobachtet worden ist. In der letzten Spalte ist die nach Gl. 6 berechnete Konstante angeführt.

Tabelle 1.

Zeitlicher Verlauf der Verbrennung von 1,82 cm³ Stickstoff in 327 cm³ Sauerstoff.

t = Zeit in Minuten
 a = Gesamtstickstoff
 x = zur Zeit t verbrauchter Stickstoff } in willkürlichem Mass
 $a = 15,7$

t	$a-x$	$\sqrt{a-x}$	$\sqrt{a} - \sqrt{a-x}$	k
5'	14,5	3,81	0,15	32,2
30'	9,0	3,00	0,96	31,2
50'	5,9	2,43	1,53	32,6
65'	4,1	2,02	1,94	33,5
80'	2,6	1,61	2,35	34,0
90'	1,8	1,34	2,62	34,3
100'	1,05	1,02	2,94	34,0
110'	0,50	0,71	3,25	33,9
120'	0,15	0,39	3,57	33,6

Aus der guten Konstanz besonders in der zweiten Hälfte des Versuches darf wohl geschlossen werden, dass bei unserer Verbrennung des Stickstoffs sich das Stickoxydgleichgewicht gut einstellt.

Bei höheren Stickstoffgehalten im Analysengas verliert natürlich Gl. 6 ihre Gültigkeit. Wir konnten bei höheren Stickstoffgehalten im Analysengas (bis zu 13 %) anfänglich eine nahezu lineare Abnahme der Leitfähigkeit der Lauge beobachten. Erst nachdem der Stickstoffgehalt in Analysengas auf wenige Prozente gesunken war, stellte sich der durch Gl. 6 charakterisierte Absorptionsverlauf ein.

Dieses interessante Verhalten weist offenbar darauf hin, dass sich höhere Stickoxydkonzentrationen nicht mehr bis zum thermischen Gleichgewicht einstellen können. Es tritt hier ein beträchtlicher Rückzerfall zu einem längere Zeit stationären Wert ein, der nicht durch das thermische Gleichgewicht, sondern durch die Geschwindigkeit des Rückzerfalls in den sich abkühlenden Gasen bedingt ist.

Bei zahlreichen Versuchen mit höherem Stickstoffgehalt bewegte sich die Verbrennungsgeschwindigkeit des Stickstoffs zwischen 0,2—0,3 cm³ pro Minute, wenn der Lichtbogen mit ca. 20 Watt brannte. Die letzten Zehntel-Prozente Stickstoff verbrennen nur noch mit einer Geschwindigkeit von ca. 0,1 cm³ pro Minute, so dass eine Stickstoffbestimmung 15—120 Minuten beansprucht.

Tabelle 2.

V_0 = reduziertes Volumen des eingefüllten Stickstoffs in cm³.

V_l = reduziertes Volumen des aus der Leitfähigkeitsänderung ermittelten Stickstoffs in cm³.

V_t = durch Titration ermitteltes Volumen des Stickstoffs in cm³.

A_0 = Volumen des eingefüllten Argons in cm³.

a) Versuche mit stickstoffhaltigem reinen Sauerstoff:

V_0	V_l	V_t	V_0	V_l	V_t
0,89	0,85	0,87	5,40	5,44	5,48
1,72	1,62	1,62	12,5	12,6	12,4
1,97	1,94	1,95	13,5	13,5	13,5
2,12	2,10	2,19	13,5	13,6	13,5
3,88	3,73	3,77	20,7	20,5	20,7

b) Versuche mit stickstoffhaltigem Argon unter Zusatz von reinem Sauerstoff:

Nr.	A_0	V_l	V_t	Vol.-% N ₂	
				Verbrennung im Flammbogen	Absorption mit Lithium
1	21,95	0,735	—	3,34	3,33
2	20,10	0,665	0,65	3,31	3,33
3	28,00	1,34	1,35	4,8	—
4	32,6	1,60	1,58	4,9	—

In Tabelle 2 sind einige Analysenbeispiele zusammengestellt. Die konduktometrisch ermittelten Stickstoffgehalte stimmen mit den durch Säuretitration der Absorptionslauge ermittelten Werten im ganzen gut überein.

Im unteren Teil der Tabelle sind einige Stickstoffbestimmungen in Argon mitgeteilt. Nr. 1 und 2 waren Proben aus einer Argonbombe, deren Stickstoffgehalt von uns mehrmals durch Absorption mit Lithium kontrolliert worden war. Nr. 3 und 4 sind zwei Parallelproben mit demselben Argon wie oben, das aber einige Tage über Wasser abgesperrt gestanden hatte.

Bei der Ausführung der Analysen haben die Herren *G. Schindler*, *J. Walter* und *G. Rona* mitgewirkt.

Laboratorium für anorganische Chemie der Eidg. Techn.
Hochschule, Zürich.

Über die Verseifung von Äthylenbromid mit alkoholischem Alkalihydroxyd

von *A. L. Bernoulli* und *Walter Kambli*.

(21. IX. 33.)

Das symmetrische Dibromäthan, Äthylenbromid, $\text{BrCH}_2\text{—CH}_2\text{Br}$ ist verschiedener Umsetzungen mit Alkalihydroxyd und Alkalicarbonat fähig.

Einerseits erhielt schon *V. Savitsch*¹⁾ durch Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge Vinylbromid, $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ und daneben Acetylen. *M. Miasnikow*²⁾ führte Vinylbromid vollständig in Acetylen über, indem er es wiederholt durch sehr heisse alkoholische Kalilauge hindurchleitete. *M. Lwow* beobachtete beim Vinylbromid Polymerisation unter dem Einfluss kurzweiligen Lichts³⁾.

Andererseits können auch beide Bromatome des Äthylenbromids in normaler Weise verseift und durch Hydroxyl ersetzt werden. *Zeller und Hüfner*⁴⁾ stellten Glykol aus Äthylenbromid dar, indem sie 1 Mol $\text{CH}_2\text{Br—CH}_2\text{Br}$ mit 1 Mol Kaliumcarbonat und viel Wasser am Rückflusskühler kochten. Sie bekamen Ausbeuten bis 60%. Die Ausbeute ist deshalb relativ klein, weil auch mit wässrigem Alkalicarbonat ein Teil des Äthylenbromids sich zu Vinylbromid

¹⁾ *V. Savitsch*, A. **119**, 185 (1861). Übersetzt aus „Bl. Soc. chim. de France“, séances du 27 avril et du 26 octobre 1860.

²⁾ *M. Miasnikow*, A. **118**, 330 (1861).

³⁾ *M. Lwow*, B. **11**, 1259 (1878).

⁴⁾ *Zeller und Hüfner*, J. pr. [2] **11**, 231 (1875).

In Tabelle 2 sind einige Analysenbeispiele zusammengestellt. Die konduktometrisch ermittelten Stickstoffgehalte stimmen mit den durch Säuretitration der Absorptionslauge ermittelten Werten im ganzen gut überein.

Im unteren Teil der Tabelle sind einige Stickstoffbestimmungen in Argon mitgeteilt. Nr. 1 und 2 waren Proben aus einer Argonbombe, deren Stickstoffgehalt von uns mehrmals durch Absorption mit Lithium kontrolliert worden war. Nr. 3 und 4 sind zwei Parallelproben mit demselben Argon wie oben, das aber einige Tage über Wasser abgesperrt gestanden hatte.

Bei der Ausführung der Analysen haben die Herren *G. Schindler*, *J. Walter* und *G. Rona* mitgewirkt.

Laboratorium für anorganische Chemie der Eidg. Techn.
Hochschule, Zürich.

Über die Verseifung von Äthylenbromid mit alkoholischem Alkalihydroxyd

von *A. L. Bernoulli* und *Walter Kambli*.

(21. IX. 33.)

Das symmetrische Dibromäthan, Äthylenbromid, $\text{BrCH}_2\text{—CH}_2\text{Br}$ ist verschiedener Umsetzungen mit Alkalihydroxyd und Alkalicarbonat fähig.

Einerseits erhielt schon *V. Savitsch*¹⁾ durch Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge Vinylbromid, $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ und daneben Acetylen. *M. Miasnikow*²⁾ führte Vinylbromid vollständig in Acetylen über, indem er es wiederholt durch sehr heisse alkoholische Kalilauge hindurchleitete. *M. Lwow* beobachtete beim Vinylbromid Polymerisation unter dem Einfluss kurzweiligen Lichts³⁾.

Andererseits können auch beide Bromatome des Äthylenbromids in normaler Weise verseift und durch Hydroxyl ersetzt werden. *Zeller und Hüfner*⁴⁾ stellten Glykol aus Äthylenbromid dar, indem sie 1 Mol $\text{CH}_2\text{Br—CH}_2\text{Br}$ mit 1 Mol Kaliumcarbonat und viel Wasser am Rückflusskühler kochten. Sie bekamen Ausbeuten bis 60%. Die Ausbeute ist deshalb relativ klein, weil auch mit wässrigem Alkalicarbonat ein Teil des Äthylenbromids sich zu Vinylbromid

¹⁾ *V. Savitsch*, A. **119**, 185 (1861). Übersetzt aus „Bl. Soc. chim. de France“, séances du 27 avril et du 26 octobre 1860.

²⁾ *M. Miasnikow*, A. **118**, 330 (1861).

³⁾ *M. Lwow*, B. **11**, 1259 (1878).

⁴⁾ *Zeller und Hüfner*, J. pr. [2] **11**, 231 (1875).

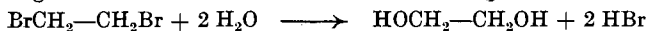
umsetzt. *G. Niederist*¹⁾ erhielt durch Verseifung von Äthylenbromid mit sehr viel Wasser ohne Zusatz von säurebindenden Mitteln auch Glykol in Ausbeuten bis 60%. *A. Jeltkow*²⁾ erhitzte Äthylenbromid mit Wasser und einem Überschuss von Bleioxyd im Einschmelzrohr auf 150° und beobachtete neben Glykol und Bleibromid bloss Spuren von Äthylenoxyd.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, den Mechanismus dieser Verseifungen quantitativ reaktionskinetisch zu erfassen. Besonders eingehend wurde die Verseifung mittelst alkoholischen Natriumhydroxyds untersucht. Hierbei beanspruchte die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur und vom Wassergehalt des Reaktionsgemisches spezielles Interesse.

Experimenteller Teil.

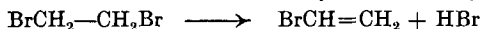
a) Verseifung von Äthylenbromid mit Wasser und Carbonat.

Die Verseifung von Äthylenbromid zu Glykol wurde folgendermassen untersucht: Eine Lösung von Äthylenbromid in Wasser wurde mit Kaliumcarbonatlösung versetzt und im Thermostaten bei konstanter Temperatur gehalten. Von Zeit zu Zeit wurden dem Reaktionsgemisch Proben entnommen und die Menge des nach der Gleichung



entstandenen Bromions argentometrisch nach *Volhard* titriert.

Die so erhaltenen Resultate waren reaktionskinetisch nicht brauchbar. Es scheint, dass in unkontrollierbarer Weise immer neben Glykol auch Vinylbromid entsteht:



Nach der ersten Gleichung werden aus einem $\text{CH}_2\text{Br—CH}_2\text{Br}$ 2 Bromatome in Ionenform abgespalten, nach der zweiten Gleichung aber nur eins. Wenn nun beide Reaktionen nebeneinander verlaufen, so kann man aus der durch Titration ermittelten Gesamtmenge der Bromionen keinen Schluss auf den Verlauf der einzelnen Reaktionen ziehen. Dazu kommt noch die experimentelle Schwierigkeit, dass Äthylenbromid in Wasser nur sehr wenig löslich ist. Eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung enthält weniger als 0,3% Äthylenbromid.

Als Resultat dieser Versuche kann nur festgehalten werden, dass bei der Verseifung einer derart verdünnten Äthylenbromidlösung mit verdünntem Kaliumcarbonat Ausbeuten an Glykol von 90% und mehr gewonnen werden können. Folgende Versuche mögen dies belegen:

Je 50 cm³ einer 0,26-proz. Äthylenbromidlösung ergaben nach 5-tägigem Erwärmen auf 48° folgende Titrationsdaten:

	0,1-n. AgNO ₃		reagiert haben
	verbraucht	ber.	
1. mit 10 cm ³ 2,5-n. K ₂ CO ₃	13,20 cm ³	13,85 cm ³	95%
2. mit 10 cm ³ 2,5-n. K ₂ CO ₃	12,62	13,85	91%
3. mit 5 cm ³ 2,5-n. K ₂ CO ₃	13,48	13,85	97%

¹⁾ *G. Niederist*, A. **196**, 356 (1879).

²⁾ *A. Jeltkow*, B. **6**, 558 (1873).

Der unter „berechnet“ aufgeführte Titrationswert würde einer vollständigen Umsetzung des Äthylenbromids zu Glykol entsprechen.

b) Verseifung von Äthylenbromid mit Alkalicarbonat in Wasser-Alkohol-Gemischen.

Die Löslichkeit des Äthylenbromids in Wasser wird durch Zusatz von Äthylalkohol erheblich heraufgesetzt. Gleichzeitig sinkt jedoch die Löslichkeit für Kaliumcarbonat. Als Lösungsmittel wurde 50-proz. Spirit gewählt, weil beide Komponenten darin genügend löslich sind. In den folgenden Versuchen enthielten 100 cm³ Reaktionsgemisch 1,992 g = 10,61 Millimol Äthylenbromid und 12,50 Millimol Kaliumcarbonat, also einen kleinen Überschuss an Kaliumcarbonat.

100 cm³ Reaktionsgemisch am Rückflusskühler gekocht (Temp. 84—85°)

	Stunden	cm ³ verbraucht
je 10 cm ³ mit 0,1-n. Silbernitratlösung titriert	18	11,84
	24	11,88
	43	11,83

100 cm³ Reaktionsgemisch im Thermostaten auf 60° erwärmt.

	Stunden	cm ³ verbraucht
je 10 cm ³ mit 0,1-n. Silbernitratlösung titriert	42	9,86
	50	10,27
	72	10,76
	101	10,90

Offenbar hat sich das Äthylenbromid hier nur zum kleinsten Teil zu Glykol umgesetzt. Denn wenn aus einer Molekel Äthylenbromid zwei Bromatome herausgenommen würden, so müssten 10,61 Millimol Äthylenbromid Titrationsen von 21,22 cm³ 0,1-n. Silbernitratlösung bedingen. Hätte sich das Äthylenbromid quantitativ zu Vinylbromid umgesetzt, so müsste das Titrationsergebnis 10,61 cm³ sein. Anscheinend verlaufen auch hier beide Reaktionen nebeneinander. Der Unterschied gegenüber der Verseifung mit wässrigem Alkalicarbonat besteht darin, dass hier Vinylbromid das Hauptprodukt und Glykol das Nebenprodukt ist.

Auch die hier gewonnenen Resultate waren der reaktionskinetischen Deutung nicht zugänglich.

c) Verseifung von Äthylenbromid mit alkoholischem Natriumhydroxyd.

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Verseifungen nach a) und b) gelang es, die Reaktion zwischen Natriumhydroxyd und Äthylenbromid so zu leiten, dass ein einheitliches Produkt, nämlich Vinylbromid, entstand. Die hier gewonnenen Daten konnten auch reaktionskinetisch ausgewertet werden.

Die Hauptfrage war, ob wirklich auf eine Molekel Äthylenbromid genau ein Bromatom herausgenommen wird. Um dies festzustellen, wurden Reaktionsgemische, die in äthylalkoholischer

Lösung Äthylenbromid und einen ziemlichen Überschuss an Natriumhydroxyd enthielten, im verdunkelten Thermostaten bei Temperaturen um 20° tagelang sich selbst überlassen. Dann wurden dem Gemisch im Abstand von etlichen Tagen Proben entnommen und titriert. Die Titration geschah hier, wie auch in den späteren Versuchen, nach *Volhard* in 150 cm³ Wasser, enthaltend 10 cm³ 2,5-n. Salpetersäure und etwas Ferriammoniumsulfatlösung als Indikator. Da weder Äthylenbromid noch Vinylbromid mit Silbernitrat reagieren, so wurde auf diese Weise die Menge des aus dem organischen Körper herausgenommenen Broms einwandfrei bestimmt. Diese verschiedenen, zeitlich weit auseinanderliegenden Titrationsen ergaben Zahlen, die sämtlich in der Nähe des aus der verwendeten Menge Äthylenbromid errechneten Grenzwerts lagen.

Ber. cm ³		21,21	19,50
Gef. cm ³	nach 2 Tagen	20,82	19,27
	4	21,08	19,31
	6	21,15	19,44
	8	21,12	19,43
	10	21,14	19,49

Auf Grund dieser und ähnlicher Resultate wurde bei den weiteren Versuchen die Endtitration aus der eingewogenen Menge Äthylenbromid berechnet.

Ging die Reaktion unter dem Einfluss des Tageslichts vor sich, so wurden regelmässig zu hohe Titrationswerte gefunden.

Z. B. Ber. 21,21 cm ³	Gef. nach 5 Tagen	21,52 cm ³
	12 Tagen	21,93 cm ³

Die Wirkung des Tageslichts äussert sich nicht sehr stark, doch liegen die Abweichungen weit ausserhalb der Titrationsfehler.

Dagegen traten sehr grosse Abweichungen dann auf, wenn die Reaktion im diffusen Tageslicht durch Kochen am Rückflusskühler in wenigen Stunden zu Ende geführt wurde.

Z. B. 3,664 g Äthylenbromid in 100 cm ³ alkoholischer Natronlauge; davon	
10 cm ³ titriert	22,10 cm ³ 0,1-n. AgNO ₃
statt ber.	19,50 cm ³

Das hierbei entstehende Acetylen lässt sich qualitativ direkt als Acetylsilber nachweisen.

Versuche, bei denen Natriumhydroxyd mit einem Überschuss an Äthylenbromid zusammengebracht wurde, ergaben folgendes Bild: Nach Beendigung der Reaktion ist das Reaktionsgemisch neutral, Phenolphthalein bleibt farblos, mit Methylorange erhält man den Neutralpunkt nach Zusatz von 2 bis 3 Tropfen 0,5-n. Salzsäure. Die mit Phenolphthalein titrierte ursprünglich verwendete Menge Natronlauge entspricht genau der nach Beendigung der Reaktion titrierten Menge Bromion.

Es bleibt noch zu bemerken, dass bei Abwesenheit jeglichen säurebindenden Mittels Äthylenbromid bei Temperaturen bis 50° mit wasserhaltigem Alkohol überhaupt nicht, mit Wasser in kaum messbarer Menge reagiert.

Im Laufe der Untersuchungen stellte es sich heraus, dass schon kleine Wasserzusätze einen erheblichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben. Um hier klare Verhältnisse zu haben, erwies es sich als notwendig, den Alkohol in wasserfreiem Zustand zu verwenden. Der gewöhnliche, ca. 95-proz. Alkohol, denaturiert mit 1% Methylalkohol und 0,01% Aceton, wurde über gebranntem Kalk am Rückflusskühler getrocknet und zweimal mit Natriummetall destilliert. Kontrollversuche mit nicht denaturiertem absolutem Alkohol ergaben keine abweichenden Resultate.

Das alkoholische Ätznatron wurde bei den ersten Versuchen durch Auflösen von festem Natriumhydroxyd in 95-proz. Alkohol, bei späteren Versuchen durch Auflösen von Natriummetall in absolutem Alkohol dargestellt. Ätzkali konnte nicht verwendet werden, weil das bei der Reaktion entstehende Kaliumbromid viel weniger löslich ist als Natriumbromid. Es krystallisiert schon am Anfang des Versuchs aus. Die Titration einer Flüssigkeitsprobe ergibt dann immer nur die Sättigungskonzentration von Kaliumbromid und erlaubt keinen Schluss auf den Fortgang der Reaktion.

Reaktionskinetische Versuche.

Bekannte Mengen von Äthylenbromid und Natriumhydroxyd in äthylalkoholischer Lösung wurden auf die gewünschte Versuchstemperatur gebracht, in einem Messkölbchen (meist 100 cm³) mit Glasverschluss gemischt und mit Alkohol zur Marke aufgefüllt. Im Thermostaten ging die Reaktion im Dunkeln bei konstanter Temperatur vor sich. Die Heizung des Thermostaten geschah auf elektrischem Wege. Der Thermoregulator, der die Ein- und Ausschaltung des Relaisstromes besorgte, war eine in der physikalisch-chemischen Anstalt der Universität Basel entwickelte Spezialkonstruktion ohne Quecksilber. Das Wasser des Thermostaten konnte mit einem Fehler von höchstens $\pm 0,05^\circ$ auf der gewünschten Temperatur konstant gehalten werden.

In Zeitabständen, die je nach der Reaktionsgeschwindigkeit passend gewählt waren, wurden dem Reaktionsgemisch mit der Pipette Proben (meist 10 cm³) entnommen und nach *Volhard* auf Bromiongehalt titriert. Die Reaktion wurde im Temperaturintervall von 21° bis 31° untersucht.

Im folgenden soll *a* die molare Konzentration des Äthylenbromids, *b* die molare Konzentration des Ätznatrons und *x* die Anzahl Mol des umgesetzten Äthylenbromids, gemessen durch Titration

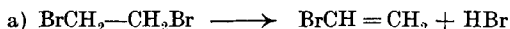
des freigemachten Bromions, bedeuten. Entsprechend der der Reaktion zugrunde liegenden Gleichung



kann man annehmen, dass eine Molekel $\text{BrCH}_2\text{—CH}_2\text{Br}$ mit einer Molekel Natriumhydroxyd in Reaktion tritt. Es würde sich eine Reaktion zweiter Ordnung abspielen und die Reaktionskonstante k sich ergeben durch Integration von

$$dx/dt = k(a-x)(b-x) \quad \text{I)}$$

Die Reaktion könnte sich jedoch auch in zwei Stufen abspielen:



b) würde als Ionenreaktion auf alle Fälle mit ungleich grösserer Geschwindigkeit verlaufen als a). Da allgemein immer der langsamere verlaufende Vorgang die Ordnung der Reaktion bestimmt, in diesem Fall aber a) eine monomolekulare Reaktion darstellt, so würde der Gesamtverlauf eine Reaktion erster Ordnung darstellen. k ergibt sich dann aus der Gleichung:

$$dx/dt = k(a-x) \quad \text{II)}$$

Die folgenden Versuche ergeben nun, dass unter Zugrundelegung der Gleichung (I) (Reaktion zweiter Ordnung) die Werte für k recht gut konstant werden. Die integrierte Gleichung (I) lautet:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{b-a} \ln \left[\frac{(b-x)a}{(a-x)b} \right]$$

Bei der Ausrechnung wurde nun statt des natürlichen Logarithmus der dekadische Logarithmus verwendet. Die so ermittelten Werte k' sind mit den richtigen Werten k verknüpft durch die Gleichung:

$$k' = k \times 0,4343$$

Im folgenden sind überall die Werte für $k' = k \times 0,4343$ angegeben. Auch bei den Versuchen, wo $a = b$, und dementsprechend

$$dx/dt = k(a-x)^2, \text{ also } k = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right]$$

wurde der gleichmässigen Darstellung wegen das k auf k' umgerechnet

Versuch 58: $a = 0,3704$ $b = 0,8480$ (in Mol/Liter) $t = 21^\circ 0$

Zeit (Min.)	x	$b-x$	$a-x$	$k \times 0,4776 \times 0,4343$
20	0,1224	0,7256	0,2480	0,00530
34	0,1776	0,6704	0,1928	0,00532
			Mittel	0,00531
				$k \times 0,4343 = 0,0111$

Versuch 59: $a = 0,1852$ $b = 0,1852$ $t = 21^{\circ},0$

Zeit	x	$a - x$	k	
25	0,0200	0,1652	0,0262	
45	0,0330	0,1522	0,0260	
72	0,0478	0,1374	0,0261	
93	0,0570	0,1282	0,0258	
149	0,0780	0,1072	0,0264	
185	0,0867	0,0985	0,0257	
1060	0,1546	0,0306	0,0258	
		Mittel	0,0260	$k \times 0,4343 = 0,0113$

Versuch 61: $a = 0,0926$ $b = 0,1481$ $t = 21^{\circ},0$

Zeit	x	$b - x$	$a - x$	$k \times 0,0555 \times 0,4343$
47	0,0147	0,1334	0,0779	0,000 630
91	0,0252	0,1229	0,0674	626
135	0,0339	0,1142	0,0587	629
				Mittel 628
				$k \times 0,4343 = 0,0113$

Weiterhin wurde dieselbe Reaktion bei höherer Temperatur untersucht. Wiedergegeben sei hier je ein Versuch bei $26,0^{\circ}$ und $31,0^{\circ}$.

Versuch 62: $a = b = 0,1852$ $t = 26^{\circ},0$

Zeit	x	$a - x$	k	
32	0,0412	0,1440	0,0485	
82	0,0793	0,1059	0,0493	
114	0,0941	0,0911	0,0490	
		Mittel	0,0489	$k \times 0,4343 = 0,0213$

Versuch 64: $a = b = 0,1852$ $t = 31^{\circ},0$

Zeit	x	$a - x$	k	
31	0,0625	0,1208	0,0910	
62	0,0937	0,0896	0,0920	
86	0,1088	0,0745	0,0924	
113	0,1204	0,0629	0,0923	
147	0,1303	0,0530	0,0914	
172	0,1353	0,0480	0,0896	
		Mittel	0,0915	$k \times 0,4343 = 0,0398$

Auch für 24,0° und 29,0° wurde die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Siehe Tabelle weiter unten.

Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur wird sehr gut dargestellt durch die exponentielle Formel

$$k_{t_1} = k_{t_0} e^{r(t_1 - t_0)} \quad (\text{III})$$

Für das praktische Rechnen mit Logarithmen eignet sie sich besser in der Form

$$k_{t_1} = k_{t_0} 10^{s(t_1 - t_0)} \quad (\text{IV})$$

wobei $s = 0,4343 \times r$

Als Wert für s ergibt sich im Mittel 0,05473 (s. a. unten). Ein Teil der Ungenauigkeiten der k -Werte innerhalb der Versuche erklärt sich aus dem relativ grossen Wert für s . Eine Temperaturkonstanz von $\pm 0,05^\circ$ im Reaktionsgemisch konnte nicht streng garantiert werden. Differenzieren wir aber die Formel (III) nach t_1 und lassen gleichzeitig die Indices weg:

$$dk/dt = k \cdot r \text{ oder } dk = k \cdot r \cdot dt$$

Für $dt = 0,1^\circ$ statt unendlich klein gesetzt, ergibt sich aber schon ein Fehler von 1,3%.

Wir fanden im weiteren, dass die Reaktionsgeschwindigkeit ganz erheblich abnahm, wenn als Lösungsmittel statt absolutem Alkohol, Alkohol-Wasser-Gemische verwendet wurden.

Versuch 50: $a = 0,1950$ $b = 0,2770$ $t = 21^\circ,0$ 5 cm³ Wasser

Zeit	x	$b - x$	$a - x$	$k \times 0,0820 \times 0,4343$
15	0,0173	0,2597	0,1777	0,000 824
30	0,0327	0,2443	0,1623	838
48	0,0483	0,2287	0,1467	843
75	0,0663	0,2107	0,1287	825
113	0,0870	0,1900	0,1080	825
181	0,1116	0,1654	0,0834	804
			Mittel	0,000 826
				$k \times 0,4343 = 0,0101$

Versuch 66: $a = b = 0,2482$ $t = 21^\circ,0$ 5 cm³ Wasser

Zeit	x	$a - x$	k	
29	0,0358	0,2124	0,0234	
61	0,0649	0,1833	0,0234	
90	0,0849	0,1633	0,0233	
121	0,1015	0,1467	0,0231	
		Mittel	0,0233	$k \times 0,4343 = 0,0101$

Versuch 44: $a = 0,2121$ $b = 0,5452$ $t = 21^{\circ},0$ 10 cm^3 Wasser

Zeit	x	$b - x$	$a - x$	$k \times 0,331 \times 0,4343$
15	0,0299	0,5153	0,1822	0,00276
30	0,0550	0,4902	0,1571	0,00280
44	0,0744	0,4708	0,1377	0,00281
72	0,1036	0,4416	0,1085	0,00277
104	0,1285	0,4167	0,0836	0,00276
135	0,1442	0,4010	0,0679	0,00270
			Mittel	0,00278
				$k \times 0,4343 = 0,00835$

Versuch 67: $a = b = 0,2482$ $t = 21^{\circ},0$ 10 cm^3 Wasser

Zeit	x	$a - x$	k	
30	0,0309	0,2173	0,0191	
66	0,0596	0,1886	0,0193	
93	0,0767	0,1715	0,0194	
119	0,0898	0,1584	0,0192	
151	0,1040	0,1442	0,0192	
		Mittel	0,0192	$k \times 0,4343 = 0,00834$

Versuch 73: $a = b = 0,2482$ $t = 21^{\circ},0$ 15 cm^3 Wasser

Zeit	x	$a - x$	k	
35	0,0309	0,2173	0,0164	
74	0,0570	0,1912	0,0162	
100	0,0713	0,1769	0,0162	
134	0,0868	0,1614	0,0162	
168	0,0989	0,1493	0,0159	
		Mittel	0,0162	$k \times 0,4343 = 0,00703$

Versuch 78: $a = b = 0,2482$ $t = 21^{\circ},0$ 20 cm^3 Wasser

Zeit	x	$a - x$	k	
29	0,0234	0,2248	0,0144	
63	0,0454	0,2028	0,0143	
94	0,0632	0,1859	0,0144	
127	0,0765	0,1717	0,0141	
154	0,0879	0,1603	0,0143	
		Mittel	0,0143	$k \times 0,4343 = 0,00622$

Das Diagramm gibt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit k vom Wasserzusatz wieder, bei konstant gehaltener Temperatur von 21° . Eine einfache mathematische Gesetzmässigkeit ist nicht zu erkennen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit in alkoholisch-wässrigen Lösungen bei höheren Temperaturen wurde ebenfalls untersucht. Die Resultate sind weiter unten in einer Tabelle zusammengestellt. Als Beispiel sei folgender Versuch wiedergegeben:

Versuch 69: $a = b = 0,1843$ $t = 31,^{\circ}$ 20 cm³ Wasser

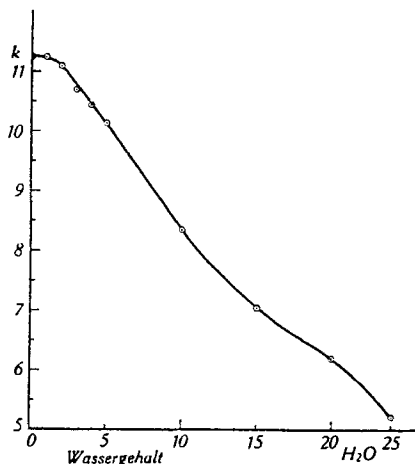
Zeit	x	$a - x$	k	
36	0,0460	0,1383	0,0501	
66	0,0709	0,1134	0,0513	
91	0,0854	0,0998	0,0505	
131	0,1012	0,0831	0,0505	
155	0,1084	0,0759	0,0501	
		Mittel	0,0505	$k \times 0,4343 = 0,0220$

Für Reaktionsgemische mit gleichem Wassergehalt sind nun wiederum die k -Werte für verschiedene Temperaturen darstellbar durch die Gleichung (IV). Es stellt sich dabei heraus, dass der Zahlenwert für den Faktor im Exponenten, s , unabhängig vom Wasserzusatz derselbe bleibt, und auch denselben Wert für Reaktionsgemische mit absolutem Alkohol besitzt. Die folgende Tabelle gibt die beobachteten Werte für k und die nächste die aus den k -Werten berechneten Werte für s .

cm ³	21°	24°	26°	29°	31°
0	11,25	16,50	21,30	30,9	39,8
5	10,10	—	19,05	—	35,7
10	8,35	12,05	15,80	22,8	29,4
15	7,04	—	13,10	—	24,6
20	6,22	9,04	11,85	17,35	22,0
25	5,40	7,89	10,00	14,60	19,25

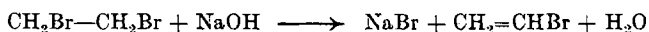
Die berechneten Werte für s sind:

cm ³	21°	24°	26°	29°	31°
0	—	0,05544	0,05524	0,05485	0,05487
5	—	—	0,05511	—	0,05484
10	—	0,05310	0,05539	0,05453	0,05467
15	—	—	0,05394	—	0,05434
20	—	0,05413	0,05599	0,05569	0,05486
25	—	0,05489	0,05352	0,05399	0,05520



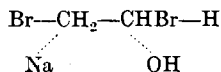
Theoretischer Teil.

Es kann nach den vorstehenden Versuchen als erwiesen betrachtet werden, dass die in alkoholischer Lösung sich abspielende Reaktion



rein bimolekular verläuft. Die Werte der Reaktionskonstanten k sind nicht nur für einen bestimmten Versuch konstant; sie bleiben auch gleich, wenn man die Konzentration im Verhältnis bis 1 : 8 ändert. Bei dieser Änderung hat man überdies die Möglichkeit, die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer im Verhältnis zueinander zu ändern. Bei den hier wiedergegebenen Versuchen reagierten entweder äquivalente Mengen von Natriumhydroxyd und Äthylenbromid, oder es war Natriumhydroxyd im Überschuss vorhanden, weil überschüssiges Äthylenbromid beim Titrieren in wässriger Lösung feindispers ausfällt und die Titrationsgenauigkeit herabsetzt. (Es wurden jedoch auch Versuche gemacht, bei denen Äthylenbromid im Überschuss reagierte. Auch dann waren die k -Werte mit annähernd derselben Genauigkeit konstant und gleich den anderweitig ermittelten Werten).

Die Reaktion dürfte wohl im Sinne der *Brönstedt'schen* Theorie¹⁾ über einen Zustand maximaler Instabilität verlaufen, der als solcher definitionsgemäss nicht gefasst werden kann, höchstens symbolisch angedeutet werden könnte, vielleicht durch



¹⁾ *Brönstedt*, Z. physikal. Ch. **102**, 196 (1922); *Am. Soc.* **42**, 761 (1920); *Christiansen*, Z. physikal. Ch. **113**, 35 (1924); *G. Åkerlöf*, Z. physikal. Ch. **98**, 260 (1921).

Der Zerfall dieses Produktes maximaler Instabilität ginge dann momentan vor sich. Man kann auf alle Fälle nicht annehmen, dass die Natronlauge einfach den entstehenden Bromwasserstoff abfängt, während bei der zum Glykol führenden Verseifung in wässriger Lösung das Alkalicarbonat wahrscheinlich gerade diese Funktion erfüllt.

Vorläufig noch ungeklärt ist die Frage, warum der Zusatz von Wasser zum Lösungsmittel Äthylalkohol ein so erhebliches Abfallen der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt. Im Prinzip ist es ja nicht verwunderlich, dass das Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit einer darin sich abspielenden Reaktion einen bestimmenden Einfluss hat. Erklärungsversuche stossen jedoch oft auf Schwierigkeiten. Nach *M. Magat*¹⁾ wäre die Änderung von k auf eine durch den Wasserzusatz erfolgte Änderung des elektrischen Dipolmoments von Alkohol zurückzuführen. In Betracht käme auch eine durch den Wasserzusatz bewirkte Umgruppierung des sog. *Ornstein'schen* Schwarms²⁾ der Lösungsmittelmolekeln um die reagierende Molekel. *Gösta Åkerlöf* untersucht die Aktivitätskoeffizienten von Natrium-, Kalium-, Lithium-Verbindungen u. a. auch von Natriumhydroxyd in (Methyl-)Alkohol-Wassergemischen³⁾. Da der Aktivitätskoeffizient mit dem Dissoziationsgrad in Zusammenhang steht, findet *Åkerlöf* ein Abfallen des Aktivitätskoeffizienten mit abnehmendem Wassergehalt. Zu diskutieren wäre vielleicht auch die Frage, ob für die vorliegende Reaktion mit Äthylenbromid das elektrolytisch dissoziierte Natriumhydroxyd gar nicht in Betracht kommt und überhaupt nur das molekular gelöste Natriumhydroxyd reagiert. So würde dann durch die elektrolytische Dissoziation die Konzentration an reaktionsfähigem, nicht dissoziiertem Natriumhydroxyd herabgesetzt. Die Messungen von *Åkerlöf* machen es sogar wahrscheinlich, dass bei alkoholischen Lösungen mit relativ wenig Wassergehalt die Änderung des Dissoziationsgrades bei Abnahme der Natriumhydroxyd-Konzentration, wie sie im Verlauf eines Versuches eintritt, unterhalb der Fehlergrenze dieser reaktionskinetischen Bestimmungen liegt.

Im Diagramm, das die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wassergehalt des Lösungsmittels angibt, verdient der oberste Teil des Kurvenasts besondere Beachtung. Die Versuche, die den k -Wert für den Wasserzusatz 0 lieferten, wurden angesetzt mit absolutem Alkohol, Äthylenbromid und einer Lösung von Natrium-Metall in absolutem Alkohol, also Natrium-Alkoholat. 100 cm³ Reaktionsgemisch enthielten dabei je nach Versuch zwischen 10/1000 und 80/1000 Mol Natrium, im Durchschnitt 20/1000. Es

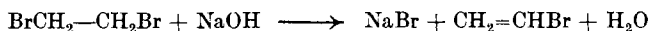
¹⁾ *M. Magat*, Z. El. Ch. **38**, 619 (1932).

²⁾ *Ornstein*, Z. Kryst. **79**, 90 (1931).

³⁾ *G. Åkerlöf*, Am. Soc. **52**, 2353 (1930).

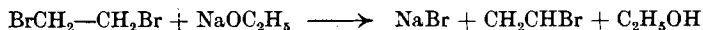
ist nun nicht anzunehmen, dass die zur Zersetzung des Natriumalkoholats nötige Menge Wasser, d. h. ca. 0,5 cm³ entsprechend 0,5% des verwendeten Alkohols, bereits im Alkohol vorhanden gewesen sei, nachdem dieser zweimal über Natrium-Metall destilliert worden war. Ebenso wenig kann 0,5 cm³ Wasser versehentlich oder aus der Luft regelmässig in den Alkohol gelangen.

Der k -Wert für den Wasserzusatz 0 liegt nun erheblich tiefer, als eine Extrapolation aus den übrigen Werten vermuten liesse. Die Vermutung liegt nahe, dass das bei der Reaktion nebenbei gebildete Wasser



als Wasserzusatz „antikatalytisch“ wirkt und so zu kleine Werte für k vortäuscht.

Diese Gleichung muss aber eben für den Fall Wasserzusatz = 0 ersetzt werden durch



so dass gar kein Wasser entsteht. Da das Natriumäthylat gegen Wasser nicht beständig ist, bei einem Zusatz von 1 bis 2 cm³ Wasser wohl schon alles Äthylat zersetzt ist und die Reaktionskonstante dagegen noch beinahe gleich derjenigen für absoluten Alkohol (d. h. Natriumäthylat) ist, so kommen wir zum interessanten Schluss, dass bei dieser Reaktion Natriumäthylat qualitativ wie quantitativ dieselbe Wirkung hat, wie Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung.

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von k ergab im vorliegenden relativ kleinen Temperaturintervall von 21° bis 31° genau den exponentiellen Verlauf. Die Darstellung mittelst der hier verwendeten Gleichung:

$$k_{t_1} = k_{t_0} e^{r(t_1 - t_0)}$$

ist in der Literatur sonst nicht üblich. Sie entbehrt der theoretischen Begründung und ist wohl auch über grössere Temperaturintervalle nicht verwendbar. *Richard C. Tolman* gibt für bimolekulare Reaktionen in gasförmiger Phase¹⁾ die Formel:

$$-dc/dt = k \cdot c \cdot c' = k' T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E+E'}{R \cdot T}} \cdot c \cdot c'$$

$$\text{also} \quad k = k' T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E+E'}{R \cdot T}}$$

Für Reaktionen in flüssiger Phase gibt man gewöhnlich den sog. Temperaturkoeffizienten von k an, nämlich k_{t_1}/k_{t_0} für $t_1 - t_0 = 10^\circ$. Bei der hier untersuchten Reaktion ergibt sich

$$\frac{k_{31}}{k_{21}} = 3,53$$

¹⁾ *R. C. Tolman*, Am. Soc. **47**, 1524 (1925).

Dieser Wert ist relativ hoch, bleibt aber immer noch hinter dem höchsten bekannten Wert:

$$\frac{k_{t_0}}{k_{t_0}} = 4,69$$

für die Zersetzung von Trichloressigsäure in wässriger Lösung zurück, vgl. A. N. Kappanna¹⁾.

Die hier zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit verwendete Gleichung (III) bzw. (IV) führt als Mass für das Anwachsen von k anstelle des „Temperaturkoeffizienten“ den exponentiellen Faktor s ein. Der Temperaturkoeffizient ergibt sich dabei zu numerus 10 s . Aus der Konstanz der s -Werte in der weiter oben wiedergegebenen Tabelle lässt sich besonders deutlich die Tatsache ablesen, dass die Temperaturabhängigkeit der untersuchten Reaktion unabhängig vom Wasserzusatz ist, während der Absolutwert der Reaktionskonstante bei Wasserzusatz stark abnimmt. Es ist ohne weiteres klar, dass nicht nur der absolute Wert von k , sondern auch dessen Veränderlichkeit mit der Temperatur, für eine Reaktion charakteristisch ist. Hier ergibt sich also eine Invarianz von s bei durch Wasserzusatz verändertem k .

Zusammenfassung.

Äthylenbromid wurde verseift:

- a) mit Kaliumcarbonat in verdünnter wässriger Lösung,
- b) mit Kaliumcarbonat in 50-proz. Äthylalkohol-Wasser-Gemisch,
- c) mit Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung.

Während die bei a) und b) gewonnenen Resultate sich reaktionskinetisch nicht auswerten liessen, ergab sich bei c) folgendes: Die Umsetzung von Äthylenbromid mit Natronlauge zu Vinylbromid in alkoholischer Lösung ist rein bimolekular. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Zusatz von Wasser zum Reaktionsgemisch erheblich herabgesetzt. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur wird dargestellt durch die exponentielle Formel:

$$k_{t_1} = k_{t_0} \cdot e^{r(t_1 - t_0)} = k_{t_0} \cdot 10^{s(t_1 - t_0)}$$

Auch bei Reaktionsgemischen, deren Reaktionskonstante durch Zusatz von Wasser herabgesetzt ist, gilt dieselbe Abhängigkeit von der Temperatur mit demselben Koeffizienten r , bzw. s .

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

¹⁾ A. M. Kappanna, Z. physikal. Ch. [A] **158**, 355 (1932).

Über die Bestimmung der Alkalien als Silicofluoride

von W. D. Treadwell und W. König.

(22. IX. 33.)

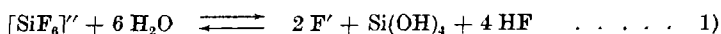
Wird hydratische Kieselsäure, die noch Natriumchlorid enthält, auf dem Wasserbad mit Fluorwasserstoffsäure abgeraucht, so geht hierbei das Alkali quantitativ in Silicofluorid über und kann auf diese Weise genau bestimmt werden¹⁾.

Weitere Versuche haben uns gezeigt, dass auch die Chloride und Nitrate von Lithium, Natrium und Kalium sich leicht in die entsprechenden Silicofluoride überführen lassen, indem man die Lösung in einer Platinschale mit einem Überschuss von reiner Fluorwasserstoffsäure und genügend hydratischer Kieselsäure, um die vollständige Umsetzung in die Silicofluoride zu ermöglichen, versetzt und auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft.

Man erhält so in der einfachsten Weise die reinen Silicofluoride, während der Überschuss an Kieselsäure mit der zugesetzten Flusssäure und der ursprünglichen Säure der Alkalisalze quantitativ verflüchtigt werden. Die erhaltenen Silicofluoride sind kaum hygroskopisch und können leicht in der offenen Platinschale im Trockenschrank bei 120—130° C zur genauen Gewichtskonstanz getrocknet werden.

Die Überführung der Alkalisalze der flüchtigen Säuren in Silicofluoride stellt somit eine bequeme Wägungsform für die Alkalien dar. Da die erhaltenen Silicofluoride genau der stöchiometrischen Formel entsprechen, so lässt sich die Wägung durch Titration des Silicofluorids resp. des Fluorions kontrollieren. Binäre Gemische von Alkalien können dementsprechend durch Wägung als Silicofluoride und Titration des Fluorgehaltes leicht bestimmt werden, wie im folgenden an einigen Beispielen gezeigt werden soll.

Alkalisilicofluorid zeigt in wässriger Lösung bemerkenswerter Weise deutlich saure Reaktion. So fanden wir z. B. in einer gesättigten Lösung von Natriumsilicofluorid bei 26,4° C $p_H = 3,22$, wodurch angezeigt wird, dass die Zersetzung des Salzes hauptsächlich im Sinne der Gleichung:



erfolgt.

¹⁾ Treadwell und König, *Helv.* **16**, 471 (1933).

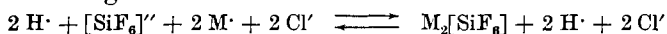
Die Fluorwasserstoffsäure stellt nun mit dem gleichzeitig anwesenden Alkalifluorid ein gepuffertes System dar, gemäss der Gleichung:

$$\frac{(\text{HF})}{(\text{F}')} \cdot K = 10^{-3.2}, \text{ worin } (\text{HF}) = 2 (\text{F}'), \dots\dots\dots 2)$$

so dass $K = 10^{-3.5}$ gefunden wird, ein Wert der im Bereich der Dissoziationskonstanten der Fluorwasserstoffsäure liegt. Der Grad der hydrolytischen Spaltung von Alkalisilicofluorid gemäss Gl. 1) kann somit nicht aus Aciditätsmessungen ermittelt werden. Wir haben versucht, durch eine Abschätzung der F' -Konzentration die Grössenordnung der Spaltung des Silicofluorids zu bestimmen.

Eine hoch verdünnte Ferrirhodanidlösung (2 g $\text{KCNS} + 10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} + 3$ Tropfen 0,001-n. FeCl_3) wurde in zwei gleiche Teile geteilt, von denen der eine mit 0,001-n. NaF -Lösung, der andere mit 0,0346-m. $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ -Lösung titriert wurde bis fast zum Verschwinden der Rotfärbung. Durch gleichzeitige Ausführung der beiden Titrationsen und sorgfältigen Vergleich der Farbtöne lassen sich gut reproduzierbare Werte erzielen. So wurde gefunden, dass 1 Mol $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ dieselbe Wirkung wie 5×10^{-3} Mole NaF ausüben. Die hydrolytische Spaltung des Silicofluorids nach Gl. 1) ist somit in der Grössenordnung von 1% . Durch Fluorwasserstoff wird daher Gl. 1) sehr wirksam nach links im Sinne der Silicofluoridbildung verschoben.

Dass beim Eindampfen einer Lösung von Alkalichlorid- oder -Nitrat mit hydratischer Kieselsäure und einem Überschuss von Fluorwasserstoffsäure reines Silicofluorid hinterbleibt, ist zu erwarten: Gemäss der geringen Löslichkeit der Alkalisilicofluoride liegt das Gleichgewicht der Reaktion:



bereits weit nach rechts verschoben.

Bei der Kieselfluorwasserstoffsäure, $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, beträgt die molare Konzentration der konstant siedenden Lösung nur ca. 0,9 (bei HF 19,8, bei HCl 6,1, bei HNO_3 15,3). Danach wird beim Eindampfen sehr bald eine Lösung entstehen, in welcher zuerst die Silicofluoride praktisch unlöslich werden.

Die glatte Umwandlung in die Silicofluoride ist aber nur dann zuverlässig, wenn man vom homogenen System ausgeht. Zu Beginn des Eindampfens soll also alles Salz gelöst sein. Geht man von festem Alkalichlorid aus, so bleibt infolge der Bildung von Deckschichten die Umwandlung in das Silicofluorid unsicher. Eine unvollständige Umwandlung ist dann schon mit der Lupe am Aussehen des kristallinen Rückstandes zu erkennen (zwei Krystallformen).

Ausführung der Bestimmung.

Die Lösung der Alkalichloride, -nitrate oder -fluoride wird in einer kleinen Platinschale mit etwa dem dreifachen Überschuss an

reinsten hydratischer Kieselsäure versetzt, welche zur Bildung der Silicofluoride erforderlich ist. Hierauf fügt man pro 0,1 g SiO_2 1—2 cm^3 destillierte 40-proz. Fluorwasserstoffsäure hinzu und dampft auf dem Wasserbad zur Trockene ein. Hierbei werden die wasserfreien Salze erhalten, denen nur noch wenige mg Feuchtigkeit anhaften. Diese werden dann noch 1—2 Stunden bei 120°C getrocknet, worauf die Wägung in der offenen Schale erfolgen kann.

Das erforderliche Kieselsäurehydrat wurde durch Fällen von möglichst reinem Wasserglas mit konz. Salzsäure erhalten. Durch mehrmaliges Wiederauflösen in reiner Natronlauge und Fällen mit Salzsäure wurde das Präparat gereinigt. Auf der Nutsche wurde sodann die Gallerte bis zum Ausbleiben der Chloridreaktion auf Silbernitrat mit heissem Wasser gewaschen und dann auf dem Wasserbad zur staubigen Trockene eingedampft. In diesem Zustand enthielt das Gel noch 14,93% Wasser und löste sich in Fluorwasserstoffsäure augenblicklich auf. Proben von 2 g hinterliessen beim Abbrauchen noch keinen wägbaren Rückstand.

Da die reine käufliche Fluorwasserstoffsäure sich für unsere Zwecke meist nicht als rein genug erwies, haben wir dieselbe stets noch durch Destillation aus einer Silberretorte mit Platinkühler gereinigt.

Wo diese Einrichtung fehlt, kann man sich gut mit der in Fig. 1 dargestellten Anordnung behelfen. Diese besteht aus einem geräumigen Platintiegel als Destillationsgefäß, auf welchen eine weitere Platinschale als Kühler aufgesetzt ist. Von dem Kühler tropft die kondensierte Säure in einen kleinen Platintiegel, der an einem Kreuz aus dünnem Platindraht in das Destilliergefäß eingehängt ist. Auch mit Silberschalen lässt sich die Destillation vornehmen. Man erhitzt auf einem Tondreieck über einem kleinen Flämmchen, bis etwa 80% der vorgelegten Fluorwasserstoffsäure überdestilliert sind. Die Wasserkühlung ist so wirksam, dass keine Spur von Flussäuredämpfen aus dem Apparat entweicht.

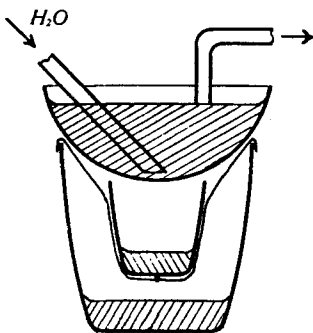


Fig. 1.

Titration des Silicofluorids mit Lauge nach *Schucht* und *Möller*¹⁾.

Den Rückstand des Silicofluorids versetzt man mit ca. 10 cm³ Wasser, erwärmt, fügt dann noch 10—25 cm³ 4-n. CaCl₂ hinzu und kocht auf, wodurch eine praktisch vollständige Umsetzung nach:



erfolgt. Das System reagiert nun etwa wie eine Säure von der Dissoziationskonstanten $10^{-1,6}$ und zeigt einen scharfen Endpunkt der Titration bei $p_{\text{H}} = 5,7$, wie aus Fig. 2 zu ersehen ist, welche die Titration von Tab. 1 graphisch darstellt. Auch mit Bromkresolpurpur (Umschlag von gelb nach purpur) werden gute Resultate erhalten.

Bemerkung: Da das Calciumchlorid, welches der Titration in grossem Überschuss zugefügt wird, meist deutlich sauer reagiert (p_{H} ca. 4,5) ist es erforderlich, die Lösung vor dem Zusatz vorsichtig zu neutralisieren oder ein für allemal die erforderliche Korrektur für die Calciumchloridlösung zu bestimmen.

Als Beispiel sei die Gehaltsbestimmung einer Natriumchloridlösung angeführt.

Natriumbestimmung als Silicofluorid.

a) Gravimetrisch: 5 cm³ 0,1-n. NaCl-Lösung, entsprechend 29,30 mg, wurden in einer Platinschale mit 50 mg SiO₂·aq (15% H₂O) und 1 cm³ 40-proz. Fluorwasserstoffsäure versetzt. Nach Eindampfen auf dem Wasserbad und 2-stündigem Trocknen bei 120—130° erhalten: 47,20 mg Na₂[SiF₆] (Sollwert 47,13 mg).

b) Elektrometrisch: Die 47,20 mg Na₂[SiF₆] wurden mit 10 cm³ H₂O und 20 cm³ 4-n. CaCl₂ versetzt, aufgekocht und nach dem Erkalten mit 0,1-n. NaOH elektrometrisch mit Kompensationsschaltung titriert. Vergleichspotential: Wasserstoffelektrode; Sonde: platinisierte Platinelektrode.

Tabelle 1.

cm ³ 0,1-n. NaOH	Brücken- stellung	p _H	cm ³ 0,1-n. NaOH	Brücken- stellung	p _H
0	297,8	1,08	9	377,5	2,68
1	302,5	1,18	9,5	415,0	3,43
2	306,0	1,25	10	620,0	7,52
3	311,5	1,36	10,5	659,0	8,30
4	318,2	1,50	11	683,5	8,79
5	324,5	1,62	12	717,0	9,46
6	332,0	1,77	13	743,0	9,90
7	341,5	1,96	14	759,5	10,30
8	354,2	2,21	15	772,0	10,56
8,5	364,0	2,39	16	780,0	10,72

Endpunkt bei 9,75 cm³ 0,1-n. NaOH (Titer = 1,0267) entsprechend 47,06 mg Na₂[SiF₆] (Sollwert 47,13 mg).

Fig. 2 zeigt den Potentialverlauf dieser Titration dar.

¹⁾ B. 39, 3693 (1906).

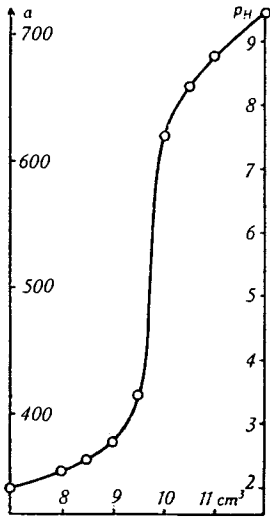


Fig. 2.

In Tabelle 2 sind die Resultate weiterer Alkalibestimmungen zusammengestellt. Ausser von den Chloriden und Nitraten kann natürlich auch von den Fluoriden ausgegangen werden.

Tabelle 2.

Angewandte Lösung		mg $M_2[SiF_6]$	mg $M_2[SiF_6]$	mg $M_2[SiF_6]$
Substanz	in mg	grav. gef.	titr. gef.	ber.
KCl	745,6	1103,5	—	1101,4
KCl	149,1	220,9	219,7	220,3
KCl	111,84	165,6	164,3	165,2
KCl	74,56	110,2	109,6	110,1
KCl	37,3	56,0	55,1	55,1
KNO ₃	202,2	220,2	—	220,3
KNO ₃	202,2	220,4	—	220,3
KNO ₃	50,5	55,1	—	55,0
NaCl	584,5	940,8	—	940,3
NaCl	292,3	470,5	—	470,1
NaCl	182,5	294,0	293,6 ¹⁾	293,6
NaCl	116,9	189,0	187,6	188,1
NaCl	65,0	104,8	103,6	104,6
NaCl	62,9	101,3	101,1 ¹⁾	101,2
NaCl	58,5	94,4	93,1	94,0
NaNO ₃	170,0	188,4	—	188,05
NaNO ₃	85,0	94,1	—	94,02
NaNO ₃	42,5	47,1	—	47,01
NaNO ₃	17,0	18,8	—	18,8
LiCl	178,8	329,0	328,3	328,9
LiCl	84,8	156,6	155,6	156,0
LiCl	42,4	78,1	77,2	78,0
LiCl	35,9	66,0	—	66,0
LiCl	21,2	39,1	38,6	39,0

¹⁾ Elektrometrische Titration.

Besonders interessant sind die günstigen Resultate mit Lithiumchlorid. Bei Verwendung von nicht ganz reiner Fluorwasserstoffsäure ist das Ergebnis der Titration der Wägung vorzuziehen.

In Tabelle 4 sind einige Beispiele von binären Gemischen angeführt. Die Berechnung erfolgte auf Grund der Wägung und Titration der erhaltenen Silicofluoride nach der Methode der indirekten Analyse, mit Verwendung der theoretisch berechneten Faktoren.

Die Gewichtsmengen x und y der Alkalimetalle eines binären Gemisches ihrer Salze ist dann gegeben durch die Gleichungen:

$$x = k_1 \cdot p - k_2 \cdot q$$

$$y = k_3 \cdot q - k_4 \cdot p$$

Hierin bedeutet p das aus der Titration bestimmte Gewicht von $[\text{SiF}_6]''$ und q das Gewicht der beim Eindampfen erhaltenen Silicofluoride. Die jeweiligen Faktoren k_1 bis k_4 sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Metall	k_1	k_2	k_3	k_4
$x = \text{Na}$ $y = \text{K}$	2,2133 —	1,4274 —	— 2,4271	— 3,2128
$x = \text{Li}$ $y = \text{K}$	0,3347 —	0,2159 —	— 1,2162	— 1,3351
$x = \text{Li}$ $y = \text{Na}$	0,5723 —	0,4323 —	— 1,4326	— 1,5726

Bestimmung des Magnesiumions mit nachfolgender Bestimmung der Alkaliionen.

Wenn die Alkalien in einer Lösung nach der Silicofluoridmethode ermittelt werden sollen, im Anschluss an eine Magnesiumbestimmung, so wird zweckmässig das Magnesiumion nach der ausgezeichneten Methode von *R. Berg*¹⁾ mit o-Oxychinolin gefällt.

Mit Rücksicht auf die nachfolgende Alkalibestimmung müssen die Metalle als Chloride oder Nitrate vorliegen. Zur Fällung des Magnesiumions haben wir, den Angaben von *R. Berg* folgend, die ca. 50 cm³ betragende Lösung nach Zusatz von 1 g Ammoniumchlorid mit Ammoniak bis zur deutlichen alkalischen Reaktion versetzt und hierauf bei 60—70° das Magnesiumion mit einer 2-proz. alkoholischen Oxychinolinlösung gefällt. (Zusatz des Fällungsmittels in geringem Überschuss, erkenntlich an der Gelbfärbung der Lösung.)

¹⁾ Z. anal. Ch. 71, 23 (1927).

Tabelle 4.

Mischung der Chloride		Gesamt $M_2[SiF_6]$ in mg gef.	Gesamt $M_2[SiF_6]$ in mg ber.
23 mg Na· + 39,1 mg K·		204,5	204,16
23 mg Na· + 19,5 mg K·		149,1	149,09
9,2 mg Na· + 3,91 mg K·		48,6	48,61
6,9 mg Na· + 7,82 mg K·		50,3	50,22
2,3 mg Na· + 15,64 mg K·		53,4	53,44
5,89 mg Li· + 23,0 mg Na·		160,1	160,20
5,89 mg Li· + 39,1 mg K·		176,2	176,30
Gesamt $[SiF_6]''$ in mg gef.	Gesamt $[SiF_6]''$ in mg ber.	gefundenes Alkali	
142,4	142,06	23,2 mg Na· + 38,8 mg K·	
106,4	106,54	23,3 mg Na· + 19,9 mg K·	
35,5 ¹⁾	35,5	9,2 mg Na· + 3,92 mg K·	
35,5 ¹⁾	35,5	6,77 mg Na· + 7,97 mg K·	
35,5 ¹⁾	35,5	2,35 mg Na· + 15,56 mg K·	
131,1	131,31	5,81 mg Li· + 23,2 mg Na·	
131,2	131,31	5,85 mg Li· + 39,2 mg K·	

Nach dem Absitzen wurde der Niederschlag auf einem Glasfildertiegel abfiltriert, mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 105° C gewogen. ($Mg'' = 6,98\%$ des Niederschlages.)

Das Filtrat, welches die Alkalien enthält, wird zur Trockene verdampft, der Rückstand vorsichtig erhitzt, um die Ammoniumsalze zu verjagen und die organische Substanz zu zerstören. Nun wird in wenig verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgenommen, vom kohligen Rückstand abfiltriert, sodann die erhaltenen Chloride in Silicofluorid übergeführt, gewogen und mit Lauge titriert, wie oben angegeben.

Einige Beispiele solcher Bestimmungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die Fällung des Magnesiumions nach *R. Berg* ist den ältern Methoden ganz besonders dann vorzuziehen, wenn es sich um eine Trennung von Lithium handelt. Die indirekte Methode der Alkalibestimmungen liefert auch noch in Fällen, wo das Gewichtsverhältnis der Alkalien 1 : 10 beträgt, brauchbare Ergebnisse.

Die Ausführung der Bestimmung ist so einfach und zuverlässig, dass auch der Anfänger bei der Magnesiumbestimmung mit anschließender indirekter Bestimmung der Alkalien sofort richtige

¹⁾ Durch elektrometrische Titration gefunden.

Tabelle 5.

Mischung der Chloride	gefundenene Werte
23,62 mg Mg ⁺⁺ + 17,16 mg Li ⁺ —	23,74 mg Mg ⁺⁺ + 17,28 mg Li ⁺ —
4,72 mg Mg ⁺⁺ + 25,17 mg Li ⁺ —	4,78 mg Mg ⁺⁺ + 25,28 mg Li ⁺ —
9,45 mg Mg ⁺⁺ + 91,99 mg Na ⁺ —	9,46 mg Mg ⁺⁺ + 91,72 mg Na ⁺ —
47,24 mg Mg ⁺⁺ + 7,82 mg K ⁺ —	47,24 mg Mg ⁺⁺ + 7,78 mg K ⁺ —
47,24 mg Mg ⁺⁺ + 15,64 mg K ⁺ + 11,44 mg Li ⁺	47,18 mg Mg ⁺⁺ + 15,70 mg K ⁺ + 11,3 mg Li ⁺
47,24 mg Mg ⁺⁺ + 22,99 mg Na ⁺ + 5,72 mg Li ⁺	47,40 mg Mg ⁺⁺ + 22,97 mg Na ⁺ + 5,8 mg Li ⁺

Resultate erhält. Die Methode eignet sich gut zu Mikrobestimmungen. Bei sehr kleinen Fluormengen wird der alkalimetrischen Silicofluoridbestimmung eine Mikrotitration des Fluors vorzuziehen sein, die auf der Komplexbildung mit einem höherwertigen Kation beruht, z. B.:

a) Elektrometrische Titration mit Ferrichlorid in schwachsaurer Lösung nach vorheriger Entfernung der Kieselsäure in der alkalischen Lösung mit Cadmiumhydroxyd¹⁾.

b) Titration mit Thoriumnitrat und dem Zirkonlack von Alizarinrot als Indikator nach H. H. Willard und O. B. Winter²⁾.

Bei der Ausführung der Analysen haben die Herren E. Barman und G. Nitschmann mitgewirkt. Einige Resultate stammen auch aus dem Anfängerpraktikum.

Laboratorium für anorganische Chemie,
Eidgen. technische Hochschule, Zürich.

Über Jasminriechstoffe I. Die Konstitution des Jasmons

von L. Ruzicka und M. Pfeiffer.

(12. V. 27. ³⁾)

A. Hesse⁴⁾ isolierte aus dem ätherischen Jasminblütenöl in einer Menge von etwa 3% ein bis dahin unbekanntes charakteristisch riechendes Keton C₁₁H₁₆O, das Jasmon benannt wurde. Dieser für das Zustandekommen des Jasmingeruches unentbehrliche Bestandteil des Öles ist bisher in seiner Konstitution nicht näher aufgeklärt worden. F. Elze gibt an, das Jasmon durch das bei 201—202° schmel-

¹⁾ W. D. Treadwell und A. Köhl, *Helv.* **8**, 500 (1925); **9**, 470 (1926); Diss. W. Burkhart, E. T. H. Zürich (1928); Diss. L. Gisiger, E. T. H. Zürich (1931).

²⁾ *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **5**, 6 (1933).

³⁾ Als versiegeltes Schreiben am 12. Mai 1927 bei der Schweiz. chem. Gesellschaft eingereicht; auf Wunsch des Verfassers von der Redaktion eröffnet am 26. September 1933.

⁴⁾ *B.* **32**, 2616 (1899).

Tabelle 5.

Mischung der Chloride	gefundenene Werte
23,62 mg Mg ⁺⁺ + 17,16 mg Li ⁺ —	23,74 mg Mg ⁺⁺ + 17,28 mg Li ⁺ —
4,72 mg Mg ⁺⁺ + 25,17 mg Li ⁺ —	4,78 mg Mg ⁺⁺ + 25,28 mg Li ⁺ —
9,45 mg Mg ⁺⁺ + 91,99 mg Na ⁺ —	9,46 mg Mg ⁺⁺ + 91,72 mg Na ⁺ —
47,24 mg Mg ⁺⁺ + 7,82 mg K ⁺ —	47,24 mg Mg ⁺⁺ + 7,78 mg K ⁺ —
47,24 mg Mg ⁺⁺ + 15,64 mg K ⁺ + 11,44 mg Li ⁺	47,18 mg Mg ⁺⁺ + 15,70 mg K ⁺ + 11,3 mg Li ⁺
47,24 mg Mg ⁺⁺ + 22,99 mg Na ⁺ + 5,72 mg Li ⁺	47,40 mg Mg ⁺⁺ + 22,97 mg Na ⁺ + 5,8 mg Li ⁺

Resultate erhält. Die Methode eignet sich gut zu Mikrobestimmungen. Bei sehr kleinen Fluormengen wird der alkalimetrischen Silicofluoridbestimmung eine Mikrotitration des Fluors vorzuziehen sein, die auf der Komplexbildung mit einem höherwertigen Kation beruht, z. B.:

a) Elektrometrische Titration mit Ferrichlorid in schwachsaurer Lösung nach vorheriger Entfernung der Kieselsäure in der alkalischen Lösung mit Cadmiumhydroxyd¹⁾.

b) Titration mit Thoriumnitrat und dem Zirkonlack von Alizarinrot als Indikator nach *H. H. Willard* und *O. B. Winter*²⁾.

Bei der Ausführung der Analysen haben die Herren *E. Barman* und *G. Nitschmann* mitgewirkt. Einige Resultate stammen auch aus dem Anfängerpraktikum.

Laboratorium für anorganische Chemie,
Eidgen. technische Hochschule, Zürich.

Über Jasminriechstoffe I. Die Konstitution des Jasmons

von *L. Ruzicka* und *M. Pfeiffer*.

(12. V. 27. ³⁾)

*A. Hesse*⁴⁾ isolierte aus dem ätherischen Jasminblütenöl in einer Menge von etwa 3% ein bis dahin unbekanntes charakteristisch riechendes Keton C₁₁H₁₆O, das Jasmon benannt wurde. Dieser für das Zustandekommen des Jasmingeruches unentbehrliche Bestandteil des Öles ist bisher in seiner Konstitution nicht näher aufgeklärt worden. *F. Elze* gibt an, das Jasmon durch das bei 201—202° schmel-

¹⁾ *W. D. Treadwell* und *A. Köhl*, *Helv.* **8**, 500 (1925); **9**, 470 (1926); Diss. *W. Burkhart*, E. T. H. Zürich (1928); Diss. *L. Gisiger*, E. T. H. Zürich (1931).

²⁾ *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **5**, 6 (1933).

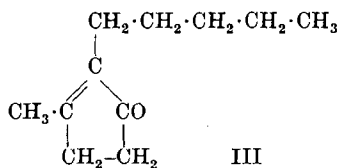
³⁾ Als versiegeltes Schreiben am 12. Mai 1927 bei der Schweiz. chem. Gesellschaft eingereicht; auf Wunsch des Verfassers von der Redaktion eröffnet am 26. September 1933.

⁴⁾ *B.* **32**, 2616 (1899).

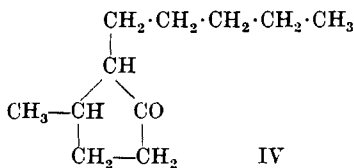
hergestellt und durch Schmelzpunkt und Mischprobe des Semicarbazon und p-Nitro-phenylhydrazons mit dem Hydrierungsprodukt identifiziert. Beim Behandeln des Jasmons mit aktiverem Platinschwarz (aus Platinosyd) konnte in glatter Weise auch noch ein zweites Mol Wasserstoff angelagert werden, wobei das gleichfalls schon von *H. Staudinger* und *L. Ruzicka*¹⁾ synthetisch hergestellte 3-Methyl-2-pentyl-cyclopentan-1-on(IV) gebildet wird, das wieder durch das Semicarbazon und p-Nitro-phenylhydrazon identifiziert werden konnte.

Durch diese Resultate wird die Konstitution des Jasmons I vollständig sichergestellt. Im Einklang damit stehen auch die Ergebnisse der Oxydation des Jasmons mit Kaliumpermanganat, wobei Propionsäure, Lävulinsäure und Bernsteinsäure entstanden.

Der typische Geruch des Jasmons findet sich auch noch bei dem Dihydroprodukt III, wenn auch etwas modifiziert vor. Noch weiter entfernt vom ursprünglichen Geruch ist der des Tetrahydrojasmons IV. Das Jasmon nimmt also bezüglich der Bedeutung der Kohlenstoffdoppelbindung für die Geruchsqualität eine Mittelstellung ein, auf der einen Seite stehen die Veilchenketone, wo mit dem Aufheben schon einer Doppelbindung die Geruchsnuance stark leidet, und auf der anderen Seite z. B. die aliphatischen Terpenalkohole, wo beim Übergang vom Geraniol zum Citronellol eher eine Qualitätssteigerung des Geruchs beobachtet wird.



III



IV

Experimenteller Teil.

Reindarstellung des Jasmons.

Als Ausgangsmaterial wurden Jasminblütenöle verschiedener Provenienz und Gewinnungsart benützt: sowohl nach dem Enfleurageverfahren wie durch Petrolätherextraktion gewonnene. In unverfälschten Ölen beider Sorten waren reichlich 3% Jasmon anwesend, entsprechend den Angaben von *A. Hesse*. Zur Isolierung wurden die oberhalb 100° (12 mm) siedenden neutralen Bestandteile mit Semicarbazid behandelt. Es wurde die Beobachtung gemacht, dass das Jasmon auch noch in den weit oberhalb seines Siedepunktes liegenden Fraktionen enthalten ist.

Das Semicarbazon schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methyl- oder Äthylalkohol bei 209,5—210°, während von den früheren

¹⁾ *Helv.* 7, 258 (1922).

Beobachtern (vgl. Literaturangaben in der Einleitung) Schmelzpunktangaben zwischen 200 und 204° gemacht wurden.

4,770 mg Subst.	gaben 11,365 mg CO ₂	und 3,56 mg H ₂ O
4,728 mg Subst.	gaben 11,270 mg CO ₂	und 3,68 mg H ₂ O
3,530 mg Subst.	gaben 0,586 cm ³ N ₂	(16°, 724 mm)
C ₁₂ H ₁₉ ON ₃	Ber. C 65,13	H 8,64 N 19,00%
	Gef. „ 65,01; 65,03	„ 8,34; 8,52 „ 18,68%

Das Jasmon wurde aus dem Semicarbazon durch Erhitzen der wässrigen Suspension mit Phtalsäure-anhydrid regeneriert und dann mit Wasserdampf überdestilliert. Es wird so als farbloses Öl vom Sdp. 134—135° (12 mm) erhalten.

$\alpha_D = 0$; $d_4^{22} = 0,9437$; $n_D^{22} = 1,4979$; M_D Ber. für C₁₂H₁₈O $\sqrt{2} = 49,87$, Gef. = 50,90

Die der Ketogruppe konjugierte Doppelbindung macht sich also, wie meistens, durch eine beträchtliche Exaltation geltend.

Ozonisation des Jasmons.

5 g Jasmon wurden in reinem alkoholfreien Kohlenstofftetrachlorid unter Eiskühlung ozonisiert, wobei sich ein amorphes Ozonid abscheidet. Da sich dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur unter heftigem Aufschäumen der Lösung spontan zersetzt, so wurde es noch bei 0° mit Eiswasser einige Stunden digeriert und dann ganz allmählich bis auf 100° erhitzt. Es wurde dabei durch Vorschalten einer mit Eis-Kochsalz und einer mit Kohlendioxyd-Äther gekühlten Vorlage dafür Sorge getragen, dass von den leicht flüchtigen Spaltprodukten kein Verlust eintrat. Aus dem Destillat konnte durch Zusatz einer wässrigen Lösung von p-Nitro-phenylhydrazin-chlorhydrat in reichlicher Menge das p-Nitro-phenylhydrazon des Propionaldehyds erhalten werden. Dasselbe schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol oder aus Petroläther bei 122° und zeigt mit einem Vergleichspräparat gemischt keine Schmelzpunkts-Depression.

3,965 mg Subst.	gaben 8,150 mg CO ₂	und 2,070 mg H ₂ O
C ₉ H ₁₁ O ₂ N ₃	Ber. C 55,95	H 5,70%
	Gef. „ 56,08	„ 5,84%

Beim Erhitzen des propionaldehydhaltigen Destillats mit Dimethyl-cyclohexandion entstand nur eine geringe Menge Niederschlag.

Nach dem Abdestillieren des Kohlenstofftetrachlorids wurde eine auch in der Kälte klare wässrige Lösung der nichtflüchtigen Ozonidspaltprodukte erhalten. Die Lösung wurde durch Zusatz von Soda-lösung alkalisch gemacht und im Extraktionsapparate mit Äther extrahiert. Es wurde dabei nur eine geringe Spur Extrakt erhalten, was auf die Abwesenheit nennenswerter Mengen höherer neutraler Spaltprodukte hindeutet. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurden die sauren Bestandteile mit Äther extrahiert. Es wurde bei allen

diesen Operationen mit absolut alkoholfreiem Äther gearbeitet, um eine partielle Veresterung saurer Produkte vollständig zu vermeiden.

Zur Gewinnung der flüchtigen Säuren wurde der Extrakt wiederholt mit etwas Wasser versetzt und durch Erhitzen im Vakuum bis gegen 80° abgesaugt. Das übergelassene, die flüchtigen Säuren enthaltende Wasser wurde in gekühlten Vorlagen kondensiert. Das Wasser wurde mit Natronlauge gerade eben alkalisch gemacht und in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft. Das so in fester Form erhaltene Natriumsalz wurde mit etwas mehr als der für propionsaures Natrium berechneten Menge Thionylchlorid am Rückflusskühler 10 Stunden gekocht, dann mit Äther verdünnt und mit überschüssigem Anilin versetzt. Die Lösung wurde hierauf zur Entfernung des Thionylanilins 2 Tage mit 15-proz. Salzsäure geschüttelt. Nach der Aufarbeitung destillierte man die neutralen Bestandteile im Hochvakuum. Das vollständig erstarrende Destillat wurde aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert und es erwies sich nach dem unscharfen Smp. von ca. 100° und den Analysenwerten als ein Gemisch von Propionanilid und Acetanilid.

Der nichtflüchtige Rückstand des sauren Extraktes wurde im Vakuum bei 80° scharf getrocknet und dann mehrmals mit Benzol in der Kälte ausgezogen (vgl. darüber unten). Der in Benzol unlösliche Rückstand ist fast völlig fest und wurde aus einem Gemisch von Äther und Benzol umkrystallisiert. Der so schon oberhalb 120° liegende Schmelzpunkt steigt nach noch zweimaligem Umlösen auf 132° und wird durch Mischen der Substanz mit Malonsäure nicht erniedrigt. Auch die Analyse stimmt für diese Säure.

4,425 mg Subst. gaben 5,630 mg CO₂ und 1,63 mg H₂O

4,820 mg Subst. gaben 6,160 mg CO₂ und 1,79 mg H₂O

C ₅ H ₄ O ₄	Ber. C 34,61	H 3,85%
	Gef. „ 34,71; 34,87	„ 4,12; 4,17%

Der saure Benzolauszug wurde im Vakuum abgesaugt, der ölige Rückstand in Wasser gelöst und mit einer wässrigen Lösung von p-Nitro-phenylhydrazin-chlorhydrat versetzt. Das ausgefallene Produkt wurde aus wässrigem Methylalkohol umkrystallisiert, wonach es bei 170° schmilzt und mit dem gleich schmelzenden p-Nitro-phenylhydrazon der Lävulinsäure keine Schmelzpunkts-Depression gibt.

4,660 mg Subst. gaben 8,945 mg CO₂ und 2,15 mg H₂O

4,440 mg Subst. gaben 8,525 mg CO₂ und 2,10 mg H₂O

C ₁₁ H ₁₃ O ₄ N ₃	Ber. C 52,59	H 5,18%
	Gef. „ 52,37; 52,36	„ 5,17; 5,29%

Oxydation des Jasmons mit Kaliumpermanganat.

3 g Jasmon wurden in 50 cm³ Wasser suspendiert und unter Kühlung mit Eis-Kochsalz (und nach der Aufnahme von 3 Sauerstoffatomen nur mit Eis) und Rühren mit der Turbine soviel Kalium-

permanganat in 1-proz. Lösung zugetropft, bis die Farbe desselben etwa 5—10 Minuten lang bestehen bleibt, wozu etwa die 7 Atomen wirksamen Sauerstoffs entsprechende Menge Kaliumpermanganat nötig war. Nach dem Abfiltrieren des Braunsteins wurde der neutrale Anteil im Extraktionsapparate mit Äther ausgezogen, wobei jedoch nur eine sehr geringe Menge eines nicht näher charakterisierbaren schmierigen Produkts erhalten wurde. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurden dann auch die sauren Anteile extrahiert und der Extrakt, der auch unter Verwendung absoluten Äthers gewonnen wurde, in der bei der Verarbeitung des Ozonids beschriebenen Weise in die einzelnen Bestandteile zerlegt. Die flüchtige Säure erwies sich nach der Umwandlung ins Anilid als Propionsäure. Schmelzpunkt und Mischprobe mit Propionsäure-anilid lagen bei 104—105°.

3,955 mg Subst. gaben 10,520 mg CO₂ und 2,68 mg H₂O
 $C_9H_{11}NO$ Ber. C 72,47 H 7,38%
 Gef. „ 72,44 „ 7,58%

Aus dem Benzolauszug der Säuren konnte wiederum reines p-Nitro-phenylhydrazon der Lävulinsäure (Smp. und Mischprobe 171°) erhalten werden. Der in Benzol unlösliche Anteil war ein Gemisch von Malonsäure und Bernsteinsäure und wurde zur leichteren Isolierung der letzteren einige Zeit im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt, wodurch die Malonsäure zerstört wurde. Beim Umkrystallisieren aus einem Äther-Benzolgemisch wurde tatsächlich Bernsteinsäure vom Schmelzpunkt und Mischprobe 183° isoliert.

Hydrierung des Jasmons.

Ein Versuch, das Jasmon mit Zinkstaub und alkoholischer Natronlauge zu reduzieren, blieb trotz dem Vorhandensein einer mit der Ketogruppe konjugierten Doppelbindung erfolglos, denn es wurde dabei unverändertes Jasmon regeneriert (Nachweis durch Analyse und Schmelzpunkt des Semicarbazon). Aus diesem Versuch ergab sich auch die ziemlich grosse Beständigkeit des Jasmons gegen Alkali in der Hitze.

Dihydro-jasmon (3-Methyl-2-pentyl-cyclopenten-1-on, Formel III). Bei der Hydrierung des Jasmons mit einem nicht besonders aktiven Platinschwarz in Essigesterlösung wurde nur 1 Mol Wasserstoff aufgenommen unter Entstehung des Dihydro-produkts, dessen zwischen zwei quaternären Kohlenstoffatomen liegende Doppelbindung anscheinend wenig additionsfähig ist: sie widerstand ja dem Hydrierungsversuch mit Zink und Natronlauge, und das synthetische Produkt konnte seinerzeit mit kolloidem Palladium auch nicht hydriert werden¹⁾. Es ist aber wohl wahrscheinlich, dass es mit gut aktivem Platinschwarz oder kolloidem Palladium doch vollständig zu hydrieren sein wäre. Das Dihydro-jasmon siedet bei

¹⁾ Helv. 7, 258 (1924).

120° (12 mm) und gibt ein bei 175—176° schmelzendes Semicarbazon, das mit dem gleich schmelzenden synthetischen Produkt¹⁾ keine Schmelzpunkts-Depression zeigt.

4,380 mg Subst. gaben 10,370 mg CO₂ und 3,71 mg H₂O
 4,920 mg Subst. gaben 11,640 mg CO₂ und 4,15 mg H₂O
 $C_{12}H_{21}ON_3$ Ber. C 64,59 H 9,42%
 Gef. „ 64,72; 64,77 „ 9,51; 9,47%

Es wurde weiter durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Dihydro-jasmons mit wässriger Lösung von p-Nitro-phenylhydrazinchlorhydrat das p-Nitro-phenylhydrazon hergestellt, das nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Methylalkohol bei 111° schmilzt und mit dem synthetischen Vergleichspräparat gemischt keine Schmelzpunkts-Depression gibt.

3,055 mg Subst. gaben 0,382 cm³ N₂ (17°, 724 mm)
 $C_{17}H_{23}O_2N_3$ Ber. N 13,9 Gef. N 14,0%

Tetrahydro-jasmon (IV). Die vollständige Hydrierung des Jasmons gelang beim Arbeiten mit dem Platinoxidkatalysator von *Adams* und *Shriner*²⁾ in Essigesterlösung. Die Verbindung wurde schon früher³⁾ durch Reduktion des synthetischen Dihydro-jasmons nach *Sabatier* hergestellt. Das Semicarbazon des Tetrahydro-jasmons schmolz bei 156—157° und gibt mit dem synthetischen Produkt keine Schmelzpunkts-Depression.

2,710 mg Subst. gaben 0,436 cm³ N₂ (18°, 730 mm)
 $C_{12}H_{23}ON_3$ Ber. N 18,66 Gef. N 18,55%

Genf, Laboratorium der Firma *M. Naef & Co.* und
 Utrecht, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Zur Kenntnis der Reduktion von Tonerde mit Kohle

von *W. D. Treadwell* und *A. Gyger*.

(28. IX. 33.)

In neuerer Zeit sind von verschiedenen Autoren die Gleichgewichtsdrucke, welche sich bei der Reduktion von Tonerde mit Kohle einstellen, gemessen worden. So haben *C. H. Prescott* und *W. B. Hinke*⁴⁾ die Reduktion der Tonerde mit Kohle in einem elektrischen Vakuumofen ausgeführt und die auftretenden Gasdrucke manometrisch gemessen, während die Temperatur mit einem optischen Pyrometer bestimmt wurde. Die Autoren nahmen dabei an, dass das Aluminiumcarbid, welches bei der Reduktion der Tonerde gebildet wird, mit der Gasphase ins Gleichgewicht kommt. Ähnliche

¹⁾ Helv. 7, 258 (1924).

²⁾ Am. Soc. 45, 2071 (1923).

³⁾ Helv. 7, 258 (1924).

⁴⁾ Am. Soc. 49, 2758 (1927).

120° (12 mm) und gibt ein bei 175—176° schmelzendes Semicarbazon, das mit dem gleich schmelzenden synthetischen Produkt¹⁾ keine Schmelzpunkts-Depression zeigt.

4,380 mg Subst. gaben 10,370 mg CO₂ und 3,71 mg H₂O
 4,920 mg Subst. gaben 11,640 mg CO₂ und 4,15 mg H₂O
 $C_{12}H_{21}ON_3$ Ber. C 64,59 H 9,42%
 Gef. „ 64,72; 64,77 „ 9,51; 9,47%

Es wurde weiter durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Dihydro-jasmons mit wässriger Lösung von p-Nitro-phenylhydrazinchlorhydrat das p-Nitro-phenylhydrazon hergestellt, das nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Methylalkohol bei 111° schmilzt und mit dem synthetischen Vergleichspräparat gemischt keine Schmelzpunkts-Depression gibt.

3,055 mg Subst. gaben 0,382 cm³ N₂ (17°, 724 mm)
 $C_{17}H_{23}O_2N_3$ Ber. N 13,9 Gef. N 14,0%

Tetrahydro-jasmon (IV). Die vollständige Hydrierung des Jasmons gelang beim Arbeiten mit dem Platinoxidkatalysator von *Adams* und *Shriner*²⁾ in Essigesterlösung. Die Verbindung wurde schon früher³⁾ durch Reduktion des synthetischen Dihydro-jasmons nach *Sabatier* hergestellt. Das Semicarbazon des Tetrahydro-jasmons schmolz bei 156—157° und gibt mit dem synthetischen Produkt keine Schmelzpunkts-Depression.

2,710 mg Subst. gaben 0,436 cm³ N₂ (18°, 730 mm)
 $C_{12}H_{23}ON_3$ Ber. N 18,66 Gef. N 18,55%

Genf, Laboratorium der Firma *M. Naef & Co.* und
 Utrecht, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Zur Kenntnis der Reduktion von Tonerde mit Kohle

von *W. D. Treadwell* und *A. Gyger*.

(28. IX. 33.)

In neuerer Zeit sind von verschiedenen Autoren die Gleichgewichtsdrucke, welche sich bei der Reduktion von Tonerde mit Kohle einstellen, gemessen worden. So haben *C. H. Prescott* und *W. B. Hinke*⁴⁾ die Reduktion der Tonerde mit Kohle in einem elektrischen Vakuumofen ausgeführt und die auftretenden Gasdrucke manometrisch gemessen, während die Temperatur mit einem optischen Pyrometer bestimmt wurde. Die Autoren nahmen dabei an, dass das Aluminiumcarbid, welches bei der Reduktion der Tonerde gebildet wird, mit der Gasphase ins Gleichgewicht kommt. Ähnliche

¹⁾ Helv. 7, 258 (1924).

²⁾ Am. Soc. 45, 2071 (1923).

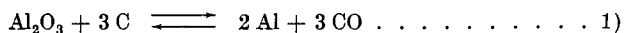
³⁾ Helv. 7, 258 (1924).

⁴⁾ Am. Soc. 49, 2758 (1927).

Messungen sind auch von *O. Meyer*¹⁾ mitgeteilt worden, ohne dass von ihm die Frage, welche Bodenkörper mit der Gasphase im Gleichgewicht stehen, näher studiert worden ist. Die sorgfältigsten Tensionsmessungen verdanken wir *R. Brunner*²⁾. Er konnte deutlich zwei Tensionskurven aufnehmen, von denen die tiefer gelegene dem Aluminium als Bodenkörper zugeordnet wird. Die Versuche, in welchen *Brunner* diese Kurve gemessen hat, sind charakterisiert durch Zugabe von Aluminium zur Reaktionsmischung und durch rasche Anheizung der mit Kohle gemischten Tonerde auf die Reaktionstemperatur. Bei langsamerem Anheizen und ohne Zugabe von Aluminium zum Reaktionsgemisch konnte er eine Reihe von Drucken beobachten, die im $\log p - 1/T$ -Diagramm auf einer geraden Linie liegen und dem Aluminiumcarbid als Bodenkörper zugeordnet werden.

In der Gegend von 2000° , wo die Reduktion der Tonerde durch die Einwirkung der Kohle rasch vonstatten geht, setzen sich die gemessenen Totaldrucke aus den Partialdrucken des gebildeten Kohlenoxyds (Hauptbestandteil) und den Partialdrucken des Aluminium- und Carbiddampfes zusammen. Selbst wenn die Tension des reinen Aluminiums und Carbids genau bekannt wäre, liesse sich ihr Anteil an den gemessenen Gesamtdrucken nicht zum voraus angeben, solange man nicht über die gegenseitige Löslichkeit der kondensierten Phasen genau orientiert ist. Verschiedene Angaben der Literatur, ebenso wie theoretische Betrachtungen³⁾, weisen darauf hin, dass Aluminium bei hohen Temperaturen beträchtliche Mengen von Carbid zu lösen vermag.

Zum genauern Studium der Tonerdereduktion schien es daher von grossem Interesse zu sein, die auftretenden Partialdrucke des Kohlenoxyds direkt zu bestimmen, wodurch dann auch der Vergleich mit dem theoretisch aus Wärmedaten berechneten Gleichgewicht:



möglich wird.

Wir haben daher versucht, die Reduktion der Tonerde mit Kohle unter konstantem Druck in einem zirkulierenden Strom von Argon auszuführen, wobei der Partialdruck des Kohlenoxyds aus der Dichteänderung des Argons und dann auch durch die chemische Analyse des Gasgemisches im Ofen bestimmt werden sollte. Gleichzeitig sollte im Bodenkörper die Gesamtmenge des gebildeten Aluminiums und Carbids genau bestimmt werden.

Bei den grossen Temperaturdifferenzen in der Apparatur wäre mit bedeutenden Konzentrationsverschiebungen in dem Gasgemisch

¹⁾ Archiv Eisenhüttenwesen 4, 193 (1930/31).

²⁾ Z. El. Ch. 38, 67 (1932).

³⁾ Helv. 16, 922 (1933).

durch thermische Diffusion zu rechnen¹⁾, so dass von einem Arbeiten mit stationärem Gas abgesehen wurde. Aber auch die zeitliche Verfolgung der Dichte des Reaktionsgases zur Bestimmung seiner Zusammensetzung lässt sich besser mit zirkulierendem Gas vornehmen. Für unsere Versuche haben wir daher die in Fig. 1 schematisch dargestellte Versuchsanordnung gewählt.

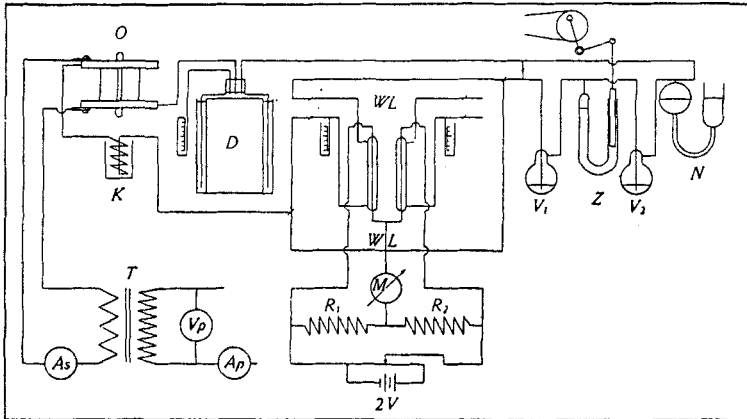


Fig. 1.

Die Zirkulationspumpe *Z* auf der rechten Seite der Figur bewegt die Gasfüllung des Apparates durch das mit Quecksilber abgesperrte Expansionsgefäß *D* zu dem Ofen *O*. Von da aus strömt das Gas durch die Kühlschlange *K* zum Wärmeleitfähigkeitsapparat *WL*, in welchem seine Dichte messend verfolgt werden kann anhand der Leitfähigkeitsänderung, welche ein Platindraht erfährt, der von dem Gas gekühlt wird. Damit ist der Kreislauf des Gases vollendet. Vom Wärmeleitfähigkeitsapparat gelangt es wieder in die Zirkulationspumpe zurück. Durch passende Umstellung der Hähne an dem jetzttern kann das Gas auch direkt zur Pumpe zurückgeführt werden.

a) Die Zirkulationspumpe *Z* besteht aus einem oszillierenden Quecksilberkolben, der durch einen eintauchenden Eisenstab auf und ab bewegt wird, wie aus Fig. 1 zu ersehen ist. Durch die beiden mit Quecksilber gesperrten Ventile *V*₁ und *V*₂ wird die pendelnde Gasbewegung gleichgerichtet. Die Pumpe läuft mit 2 bis 3 Touren pro Sekunde und fördert ca. 300 cm³ pro Minute.

b) Das Expansionsgefäß *D* diente dazu, den Gasdruck auszugleichen, der beim Anheizen infolge der thermischen Ausdehnung beträchtlich zunahm. Dieses bestand aus 2 ineinandergestellten Glasflaschen, zwischen welchen die bewegliche Glocke des Gasometers in das als Sperrflüssigkeit dienende Quecksilber tauchte. Um die Gaszuleitungen vollständig stabil halten zu können, wurde nicht die Glocke, sondern der Sperrtrogl bei nötig werdenden Volumenänderungen verschoben.

c) Der Widerstandsofen *O* wurde im Lauf unserer Versuche mehrmals umkonstruiert. Die Type, welche sich am besten bewährt hat, ist in Fig. 2 dargestellt. Zwischen zwei starken Stahlplatten ist ein Zylinder aus glasklarem Quarz mit plangeschliffenen Rändern eingespannt. Der Quarzzylinder ruht in den Rillen der Stahlscheiben auf dünnen Gummiringen. Vier Bolzen, welche isoliert durch die Scheiben geführt sind, halten den Apparat zusammen. Als Kohlehalter dienen zwei Stahlschrauben, die im Zentrum der Platten durch lange Führungen eingesetzt sind. Diese gestatten ein sehr sorgfältiges

¹⁾ Vgl. Am. Soc. 55, 1376 (1933).

und festes Einspannen der Kohleröhre, ohne dass ein Zerschneiden derselben zu befürchten ist. Über die Kohlehalter wurden jeweils zwei dicke Gummischläuche gezogen (die in Fig. 2 nicht gezeichnet sind), um einen vollkommen dichten Abschluss zu erzielen. Die Stirnflächen des Apparates wurden jeweils durch Einlegen eines ausgeglühten Asbestringes vor Überhitzung geschützt. Alle Metallteile des Apparates liessen wir dick verchromen.

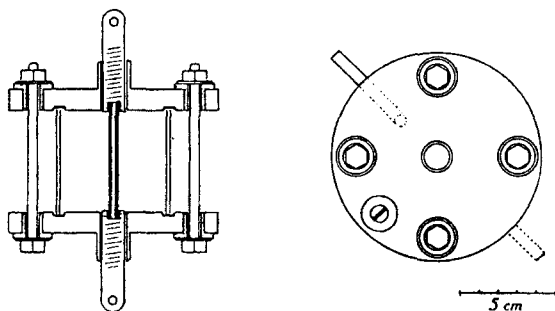


Fig. 2.

Die Stromzuführungen und Gasleitungen sind, wie aus Fig. 1 zu ersehen ist, durch die Stahlplatten des Ofens geführt. Zur Kühlung wurde der Ofen in einem geräumigen Emailtopf in fließendes Wasser versenkt. Ein Fenster in der Wandung des Kühltroges diente zur Beobachtung der Kohle.

d) Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe eines geeichten Wannerpyrometers. Für die Lichtabsorption durch das Kühlwasser und das Fenster des Troges wurde eine Korrekturtabelle aufgestellt. Zu dem Zweck wurde die Temperatur einer Wolframfadenslampe einerseits direkt beobachtet und andererseits durch den Kühltrog des Ofens hindurch. Der Wattverbrauch des Ofens erwies sich als ein zuverlässiges Mass für seine Temperatur. Es ergab sich eine lineare Korrektur von 70 bis 90° zwischen 1100 und 1900°.

e) Die Kühlturbine *K* bestand aus einer Glasspirale, welche mit Leitungswasser gekühlt war und verhindern sollte, dass warme Ofengase in den Wärmeleitfähigkeitsapparat gelangen.

f) Als Gasfüllung für den Ofen wurde technisches Argon¹⁾ verwendet, dessen Stickstoffgehalt wir durch Absorption mit Lithium zu 3,3% bestimmt haben. Die Kontrollversuche durch Verbrennung des Stickstoffs im Funken lieferten denselben Wert.

Zahlreiche Versuche, das Argon durch Absorption von Luft mit Calciumcarbid nach *Fr. Fischer*²⁾ herzustellen, wurden aufgegeben wegen der Ungleichheit, mit welcher die Absorption vonstatten ging. Bald wurden sehr günstige und dann unter scheinbar gleichen Bedingungen keine Absorptionen erhalten.

g) Der Wärmeleitfähigkeitsapparat bestand aus zwei Gasbüretten von 10 cm Länge und 1,5 cm lichter Weite, in deren Achsen je ein feiner Platindraht von 0,08 mm Dicke gespannt war. Während die eine Bürette mit kohlendioxidfreier Luft beschickt wurde, erhielt die zweite das Reaktionsgas zugeführt. Die beiden Büretten waren, um auf genau gleicher Temperatur gehalten zu werden, in ein Wasserbad von Zimmertemperatur getaucht, das in Fig. 1 nicht gezeichnet ist. Zur Relativmessung der Wärmeleitfähigkeit wurden ihre Platindrähte in Serie geschaltet und genau mit zwei Volt belastet. Zum Vergleich der Widerstände der beiden Platindrähte diente eine *Wheatstone*'sche Brückenschaltung, wie aus Fig. 1 zu ersehen ist. Der Vergleichswiderstand R_1 betrug 250 Ohm, als Variator R_2 diente ein Präzisionskurbelrheostat, mit dem die Wider-

¹⁾ Bezogen von den Sauerstoff- und Wasserstoffwerken A.-G., Luzern.

²⁾ Ber. 41, 2021 (1908).

standsänderungen der Versuchsbürette ausgeglichen wurden. Als Nullinstrument genügte ein Millivoltmeter, da bequem 1⁰/₁₀₀ Widerstandsänderung gemessen werden konnte, einem Kohlenoxydgehalt im Argon von 0,3% entsprechend.

Zur Eichung des Wärmeleitfähigkeitsapparates wurde der Widerstand des Platindrahtes in reinem Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickstoff und Argon (mit 3,3% Stickstoff) gemessen und gegen die Dichte dieser Gase aufgetragen. Wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist, stieg der gemessene Widerstand proportional mit der Dichte des Gases an.

Tabelle 1
Vergleichswerte der Widerstandsmessung für die Gasanalyse.

Gas	Molekulargewicht	R_1	R_2	$\frac{\Delta M}{\Delta R_2}$
H ₂	2,02	250 Ohm	203,2 Ohm	
CO	28,00	250	280,0	0,3383
N ₂	28,02	250	280,2	0,3377
Ar + 3,3% N ₂	39,55	250	314,6	0,3369
Luft	28,94	250	279,7	0,3519
O ₂	32,00	250	277,7	0,4024

R_1 ist der konstante, R_2 der variable Teil des Vergleichswiderstandes. In der letzten Spalte der Tabelle ist die Differenz der Mole zweier Gase ΔM durch die Differenz der zugehörigen Widerstände ΔR_2 , von Wasserstoff aus gerechnet, angegeben.

Im Gegensatz zu den oben erwähnten Gasen zeigte Sauerstoff ein abweichendes Verhalten. Derselbe zeigte einen kleineren Widerstand, also eine grössere Wärmeleitfähigkeit als seiner Dichte entspricht. Dementsprechend ist auch der Richtungskoeffizient in der letzten Spalte von Tabelle 1 für Sauerstoff merklich grösser als für die übrigen Gase.

Aus den Widerstandsdaten für Sauerstoff und Stickstoff berechnet sich der Widerstand für Luft in voller Übereinstimmung mit der Beobachtung: R_2 Luft ber. = 279,7; R_2 Luft beob. = 279,7 Ohm.

Ausführung der Reduktionsversuche.

Zur Ausführung eines Reduktionsversuches wurde zunächst das Kohlerohr des Ofens mit dem gewünschten Reaktionsgemisch beschickt, und dieser an die Rohrleitung der Apparatur mit kurzen Gummischläuchen angeschlossen. Überall sonst waren die Rohrleitungen zusammen geschmolzen. Nun wurde die Zirkulationspumpe in Gang gesetzt und nach wenigen Minuten die Luftfüllung mit dem Wärmeleitfähigkeitsapparat kontrolliert. Dann wurde der ganze Apparat mit Wasserstoff ausgespült, bis sich im Wärmeleitfähigkeitsapparat der „Wasserstoffpunkt“ eingestellt hatte. Hierauf wurde mit Argon bis zur Einstellung des „Argonpunktes“ gespült, was ca. eine halbe Stunde in Anspruch nahm. Die Spülgase wurden jeweils mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Nun wurde die Kohle mit Wechselstrom aus einem fein regulierbaren Niederspannungstransformer auf ca. 1200° erhitzt. Die hierdurch bewirkte Entgasung der Kohle wurde

mit dem Wärmeleitfähigkeitsapparat verfolgt. Die abgegebenen Gase wurden durch Argon verdrängt bis sich der „Argonpunkt“ auch bei weiterem Anheizen auf etwa 1500° nicht mehr veränderte. Erst dann wurde die Temperatur weiter bis zur gewünschten Höhe gesteigert. Oberhalb von 1750° zeigte sich dann der Beginn der Reduktion durch einen rasch zunehmenden Rückgang der Ohmzahl im Wärmeleitfähigkeitsapparat, aus deren Grösse der Gehalt des Gases an Kohlenoxyd berechnet wurde mit dem Ansatz:

$$\text{Vol.}\% \text{ CO} = \frac{R_{\text{Ar}} - R_x}{R_{\text{Ar}} - R_{\text{CO}}} = \frac{314,6 - R_x}{34,6}$$

Zur Veranschaulichung der Verhältnisse sind in Fig. 3 die Widerstandswerte des Leitfähigkeitsapparates bei der Füllung des Ofens mit Wasserstoff, dann mit Argon und der nachfolgenden Erhitzung auf die Reaktionstemperatur dargestellt. Das Diagramm stellt die Vorbereitung und den Reaktionsverlauf des Versuches Nr. 6 von Tabelle 2 dar.

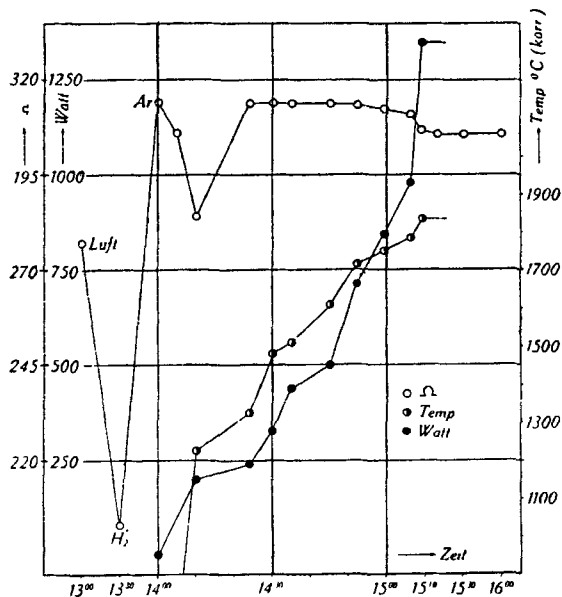


Fig. 3.

Herstellung der Reaktionsgemische.

Feinst gepulverte und gebeutelte Graphitkohle, mit einem Aschengehalt von 0,6% wurde in Aluminiumchloridlösung suspendiert, worauf die kalte Lösung bis zur vollständigen Fällung des Aluminiumhydroxyds mit Ammoniak versetzt wurde. Der gründlich ausgewaschene Niederschlag wurde nach dem Trocknen bei ca. 700° C bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Es wurde ein hälftiges Gemisch aus Tonerde und Kohle und ein stöchiometrisches Gemisch nach Gleichung 1 hergestellt. Ausserdem wurde auch in einigen Versuchen das Verhalten von reiner Tonerde geprüft, wobei die Reduktion durch die Substanz des Kohlerohres erfolgen musste.

Zur Beschickung des Ofens wurden jeweils Mengen von 0,2 g Substanz verwendet, welche ca. $\frac{2}{3}$ des Kohlerohres ausfüllten. Die Substanz wurde durch zwei Pfröpfchen von ausgeglühtem Asbest in der gewünschten Lage fixiert. Hierbei befanden sich die Asbestpfröpfchen in solcher Nähe der kalten Kohlehalter, dass sie nicht mehr zum Schmelzen kamen.

Untersuchung des Bodenkörpers.

Die Reaktionsprodukte wurden so vollständig als möglich mit einem Spatel aus dem Innern der Kohle herausgelöst und unter dem Mikroskop beobachtet. Es konnten unterschieden werden: einzelne silberglänzende Aluminiumtröpfchen, eine graue schaumartige Masse ohne metallisches Aussehen, welche aber nach der chemischen Analyse meist ziemlich viel Aluminium enthielt, ferner hellgelbes bis weisslichgelbes Carbid, hin und wieder Spuren von blauem Nitrid. Durch die Erhitzung erfuhr die Tonerde jeweilen eine beträchtliche Kornvergrößerung ohne Zeichen einer Sinterung.

a) Bestimmung des Aluminiums durch Titration: Proben des feinst gepulverten Bodenkörpers von ca. 0,05 bis 0,1 g wurden in einen Zersetzungskolben von ca. 50 cm³ mit aufgesetztem Rückflusskühler gebracht und die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt. Hierauf wurden durch einen langstieligen Trichter 20 cm³ 0,1-n. FeCl₃-Lösung eingefüllt. Unter Durchleiten von Kohlendioxyd wurde allmählich ein beträchtlicher Überschuss an verdünnter Salzsäure zugesetzt und das Kölbchen auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Zersetzung der metallischen Bestandteile erwärmt. Hierbei wird das Aluminium ohne Wasserstoffentwicklung gelöst, falls es in genügend feiner Verteilung vorgelegen hat; es reduziert ausschliesslich Ferriion zu Ferroion. Das gebildete Ferroion wurde dann mit 0,1-n. Permanganat und elektrometrischer Bestimmung des Endpunktes titriert.

Erst bei wesentlich gröberen Aluminiumteilchen, als sie in unseren Reaktionsprodukten vorlagen, war die Auflösung in Ferri-chlorid auch von einer geringen Wasserstoffentwicklung begleitet. So wurde z. B. in einem Muster von Aluminiumcarbid der Firma *Siegfried & Co.*, Zofingen, der Aluminiumgehalt durch Titration zu 4,83% (Mittel aus 6 gut übereinstimmenden Werten) gefunden, während die Verbrennung der mit Chlorwasserstoffsäure entwickelten Gase über Kupferoxyd einen Aluminiumgehalt von 5,4% ergab. In dem verwendeten Carbidsmuster waren vereinzelte Aluminium-

kügelchen bis zu 0,5 mm Durchmesser zu sehen, während die Kügelchen in unseren Reaktionsprodukten durchwegs kleiner waren.

b) Bestimmung des Aluminiumcarbids: Die Zersetzung unserer Reaktionsprodukte und des technisch erhältlichen Carbids konnte mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure langsam und vollständig durchgeführt werden, so dass die entweichenden Gase (Wasserstoff und Methan) bei vorsichtigem Arbeiten quantitativ über Kupferoxyd verbrannt werden konnten.

Zu dem Zweck diente uns ein kleines Zersetzungskölbchen mit eingeschliffenem Tropftrichter für die Zugabe der Chlorwasserstoffsäure. Die Substanz wurde erst in ca. 20 cm³ Wasser suspendiert und dann durch langsame Zugabe von Salzsäure 1:1 zersetzt. Durch ein seitlich eingeschmolzenes Rohr, das bis zum Boden des Kolbens reichte, wurde ein langsamer Strom von Sauerstoff (1 Blase pro 2 Sek.) eingeleitet. Die abziehenden Gase passierten einen 15 cm hohen Rückflusskühler, der die Hauptmenge der Feuchtigkeit zurückhielt. Dann wurden die Gase über Calciumchlorid getrocknet und über Kupferoxyd bei 750° verbrannt¹⁾.

Die Verbrennung der Sauerstoff-Methangemische mit nur etwa 1% Methan erfordert besondere Vorsicht²⁾. Kontrollbestimmung (durch Verbrennung des Methans im Flambbogen, über welche demnächst berichtet werden soll, zeigten, dass bei unserer Verbrennung mit Kupferoxyd das Methan vollständig verbrannte. Am besten führt man zunächst die Zersetzung des Carbids mit Chlorwasserstoffsäure (unter Zusatz von Fluorwasserstoffsäure, wenn die Probe geschmolzene Tonerde enthalten sollte) aus, sammelt die Gase in einem Mikroazotometer und verbrennt sodann das erhaltene Gasgemisch. Durch die erwähnte Unsicherheit der Methanbestimmung werden unsere reaktionskinetischen Betrachtungen nicht beeinflusst.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse unserer wichtigsten Versuche zusammengestellt. Die Tabelle orientiert über die Grösse und Zusammensetzung der Reaktionsmasse, die Versuchsdauer, die Energieaufnahme des Ofens bei der stationären Endtemperatur, den beobachteten Kohlenoxydgehalt im Ofengas, ferner über den Aluminium- und Carbidgehalt der Reaktionsmasse nach der Erhitzung. Den beobachteten Partialdrucken des Kohlenoxyds sind die von *W. D. Treadwell* und *L. Terebesi*³⁾ für Gleichung 1 mit Hilfe des dritten Wärmesatzes berechneten Werte gegenübergestellt. Nach dieser Berechnung

¹⁾ Vgl. *H. A. J. Pieters*, *Z. anal. Ch.* **89**, 24 (1932); ferner *B. Neumann*, *Z. angew. Ch.* **46**, 57 (1933).

²⁾ Herrn Dr. *M. Furter* verdanken wir wertvolle Ratschläge zur Ausführung dieser Mikroanalyse. Einzelheiten siehe in der demnächst erscheinenden Diss. von *A. Gyger*.

³⁾ *Helv.* **16**, 922 (1933).

ist der Gleichgewichtsdruck des Kohlenoxyds gegeben durch den Ausdruck

$$\log p_{\text{CO, Atm}} = -\frac{22550}{T} + 10,61 \dots \dots \dots 2)$$

Die Partialdrucke des Kohlenoxyds, welche aus der Wärmeleitfähigkeit der Reaktionsgase erhalten worden sind, wurden bei einigen Versuchen auch durch Absorption mit ammoniakalischer Cuprochloridlösung kontrolliert. Diese Resultate sind in der Spalte „% CO“ unterhalb von den durch Leitfähigkeitsmessungen gewonnenen Werten angeführt.

In Figur 4 ist die berechnete Tensionskurve des Kohlenoxyds mit II bezeichnet. Unsere beobachteten Punkte sind als Kreise eingetragen. Wie man sieht, stimmen dieselben aufs beste mit den berechneten Werten überein. Wenig über II verläuft die mit II' bezeichnete Tensionskurve von *Brunner*, welche nach *Treadwell* und *Terebesi*¹⁾ angenähert die Summe der Partialdrucke $p_{\text{CO}} + p_{\text{Al}}$ darstellt.

Die gestrichelten Linien I und I' stellen die von *Prescott* und *Hinke*²⁾ und von *Brunner*³⁾ gemessenen Kohlenoxyddrucke mit Carbid als Bodenkörper dar. Sowohl unter sich, wie auch in Bezug auf die nach thermischen Daten zu erwartende Linie I' bestehen noch grosse unaufgeklärte Differenzen.

Tabelle 2.

Nr.	Ein- wage g Al ₂ O ₃	Mischungs- verhältnis	Vers.- dauer in Min.	T abs.	Leitf.- änderung in Ohm	% CO	$p_{\text{CO, Atm.}}$ gef.	$p_{\text{CO, Atm.}}$ ber.	% Al titr.	% Al ₄ C ₃
1	0,1045	Al ₂ O ₃ + 8,5 C	5	2119	12,2	26,0	0,248	0,236	5,2	1,0
2	0,2100	Al ₂ O ₃	10	2048	—	26,4	0,250	0,236	3,5	—
3	0,1343	2 Al ₂ O ₃ + 6 C	2	2180	0,45	1,4	0,0126	0,0105	—	—
			18	2006	2,3	6,6	0,063	0,059	6,6	11,0
						6,4	0,061	0,059	—	—
4	0,1340	2 Al ₂ O ₃ + 6 C	34	2038	—	—	—	—	1,2	5,3
5	0,1120	Al ₂ O ₃ + 8,5 C	40	2124	9,5	27,4	0,262	0,250	—	5,0
						26,6	0,259	0,250	—	—
6	0,2010	Al ₂ O ₃	45	2108	7,6	22,0	0,210	0,209	7,3	11,0
7	0,1993	Al ₂ O ₃	46	2168	—	—	—	—	17,1	4,2
8	0,2004	Al ₂ O ₃	55	2133	—	—	—	—	—	11,2
9	0,2022	Al ₂ O ₃	56	2168	—	—	—	—	21,9	13,6
10	0,2007	Al ₂ O ₃	60	1991	2,1	6,0	0,055	0,052	0,8	4,4
11	0,2133	Al ₂ O ₃	60	2133	—	—	—	—	—	—

¹⁾ Helv. 16, 922 (1933).

²⁾ Am. Soc. 49, 2758 (1927).

³⁾ Z. El. Ch. 38, 67 (1932).

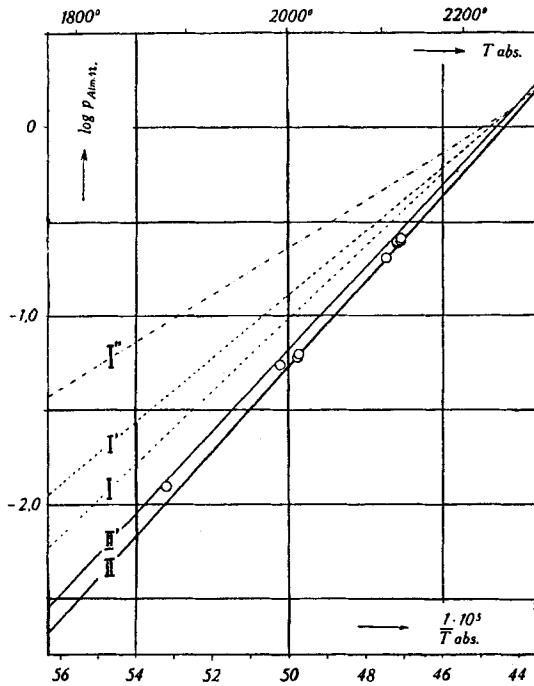
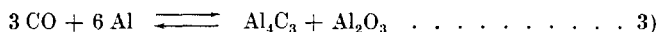


Fig. 4.

Im Innern des Kohlerohrs liessen sich gewöhnlich zwei Formen von Aluminium unterscheiden: Einerseits deutlich sichtbare Tröpfchen von etwa 0,1 bis 0,2 mm Durchmesser, die oft in kleinen Versenkungen sassen, in welchen die Kohle verschwunden war. Diese Kügelchen, deren Oberfläche silberhellen Metallglanz zeigte, waren unregelmässig zerstreut. Der Umstand, dass die nächste Umgebung der Kügelchen meist ganz frei war sowohl von metallischem Kondensat wie von Carbid, deutet wohl darauf hin, dass dieselben an Ort und Stelle durch die Einwirkung der festen Kohle auf die Tonerde entstanden sind.

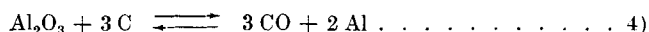
Daneben trat Aluminium in äusserst feiner Verteilung, als grauer Belag oder Schaum auf, in welchem ohne Befeuchtung selbst unter dem Mikroskop kaum einzelne Metalltröpfchen erkennbar waren. Beim Betupfen mit Säure trat aber sofort Wasserstoffentwicklung auf, Indigo wurde zur Küpe, Ferrisalz zu Ferrosalz, Silbersulfat zu Metall reduziert. In der entstandenen Lösung konnte keine Spur von Eisen, wohl aber reichlich Aluminium nachgewiesen werden. Diese Form des Aluminiums muss offenbar auf einem andern Reaktionsweg als die Tröpfchen entstanden sein. Der graue Belag enthielt stets grössere Mengen von Carbid, meist Mole Al_4C_3 : $\text{Al} = 1:3$ bis $1:5$.

Die äusserst lockere Beschaffenheit des grauen Belages liesse vermuten, dass derselbe durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Aluminiumdampf nach:



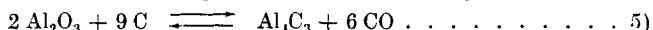
entstanden ist, wobei leicht eine feste Lösung von Carbid in Metall gebildet wird, die kaum metallisches Aussehen besitzt.

Im Vergleich zur Carbidbildung ist die Entstehung von Aluminium aus Tonerde nach:



wegen der Einfachheit der Reaktion als der schneller verlaufende Vorgang anzusehen. Besonders schnell muss der rückläufige Prozess vonstatten gehen, da das Aluminium als Metall keine nennenswerte Aktivierungsenergie benötigt.

Bei kurzdauernden Versuchen wird daher die Aluminiumbildung nach Gleichung 4) den auftretenden Kohlenoxyddruck bestimmen, während sich die langsame Carbidbildung nach:



oder nach Gleichung 3 nicht wird bis zum Gleichgewicht einstellen können. Auf jeden Fall werden sich zuerst die Kohlenoxyddrucke einstellen, die dem Gleichgewicht der Metallbildung entsprechen. Es ist daher zu erwarten, dass unterhalb vom Koexistenzpunkt von Carbid und Metall die Gleichgewichtsdrucke des Kohlenoxyds, die der Metallbildung entsprechen, solange bestehen werden, als der Bodenkörper noch merkliche Mengen von metallischem Aluminium enthält. Diese Erwartungen sind durch unsere Ergebnisse in Tabelle 2 bestätigt worden.

Dass sich die Gleichgewichtsdrucke bei der Reduktion der Tonerde zum Carbid nur unvollständig einstellen, geht wohl auch aus den stark differierenden Tensionsbestimmungen von *Prescott* und *Hincke*¹⁾ und von *Brunner*¹⁾ hervor. In Figur 4 sind diese Drucke als gestrichelte Linien eingezeichnet. Bemerkenswerterweise stimmen diese Tensionskurven auch nicht mit der von *Berthelot* und neuerdings auch von *L. Wöhler* und *K. Hofer*²⁾ aus der calorimetrischen Verbrennung ermittelten Bildungswärme des Aluminiumcarbids überein.

Die Wärmetönung der Tonerdereduktion zum Carbid ergibt sich mit Benützung der *Berthelot'schen* Bildungswärme des Carbids (244,8 kcal) und den in der Mitteilung von *Treadwell* und *Terebesi* zitierten neuesten Wärmedaten zu — 382 kcal bei Zimmertemperatur und bei 2000° K zu — 352 kcal, wenn man die Wärmekapazität der reagierenden Stoffe von Gleichung 5 aus der eben zitierten Abhandlung benützt und die spezifische Wärme von Al_4C_3 zu $\frac{7}{5}$ von Al_2O_3 schätzt.

¹⁾ l. c.

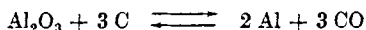
²⁾ Z. anorg. Ch. **213**, 249 (1933).

Indem wir den von *R. Brunner*¹⁾ angegebenen Schnittpunkt der Kohlenoxyd tensionen von der Carbid- und Metallbildung bei 2264° K als richtig annehmen, so würden die Gleichgewichtsdrucke des Kohlenoxyds für die Reduktion der Tonerde zum Carbid gemäss der *Berthelot'schen* Wärmetönung durch die punktierte Gerade I'' in Figur 4 dargestellt. Das Gleichgewicht der Carbidbildung bedarf also noch sehr der Aufklärung. Von besonderem Interesse wäre es, die thermischen Daten zu beschaffen, welche zur genauen Berechnung des Gleichgewichtes nach dem dritten Wärmesatz erforderlich sind.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Apparatur beschrieben zur Reduktion von Tonerde mit Kohle in einem zirkulierenden Strom von Argon. Hierbei wird der entstehende Kohlenoxydgehalt der Argonatmosphäre aus der Widerstandsänderung eines stromdurchflossenen Platindrahts gemessen, der sich im Reaktionsgas befindet.

2. Es wurde festgestellt, dass beim raschen Erhitzen von Tonerde mit Kohle bis in die Gegend von 2000° K zunächst Kohlenoxyddrucke auftreten, welche dem aus thermischen Daten berechneten Gleichgewicht:



entsprechen, woraus zu ersehen ist, dass die Bildung des Metalls bedeutend rascher verläuft als diejenige des Carbids.

3. Es werden mikroanalytische Methoden beschrieben zur Bestimmung von Aluminium und Aluminiumcarbid in dem erhitzten Reaktionsgemisch.

Bei der Ausführung der Methanbestimmungen hat Herr Dr. *J. Boner* in dankenswerter Weise mitgewirkt.

Die Ausführung dieser Arbeit wurde durch ein Stipendium aus dem *Aluminium-Fonds Neuhausen* ermöglicht. Der Fonds-Kommission sei auch an dieser Stelle für die Gewährung des Stipendiums unser Dank ausgesprochen.

Laboratorium für anorganische Chemie
der Eidgen. Techn. Hochschule Zürich.

¹⁾ l. c.

Quantitative Untersuchungen über die Wirkungsweise von Zusätzen beim Färben von Acetatseide mit basischen Farbstoffen

von Peter F. Bernoulli.

(28. IX. 33.)

Es ist seit langem bekannt, dass beim Färben von Acetatseide mit wasserlöslichen oder wasserunlöslichen Farbstoffen die als Emulgierungs- oder Dispergierungsmittel verwendeten Badzusätze eine wichtige, wenn nicht gar ausschlaggebende Rolle für das Zustandekommen der Färbung spielen. Jeder Praktiker weiss, dass durch geeignete Zusätze zum Bad die Affinität des Farbstoffes zur Faser stark vermindert, bzw. stark erhöht werden kann. In den letzten Jahren wurden immer wieder neue Verfahren veröffentlicht, die diese Erhöhung der Affinität bezwecken.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschliesslich mit den Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe, also nur mit einer einzigen technisch besonders aussichtsreichen Gruppe der bisher vorgeschlagenen Zusätze. Es sind nämlich zwei Gruppen zu unterscheiden. Die erste, hier nicht berücksichtigte Gruppe, bewirkt nach Angaben der Literatur und der Patentschriften eine Erhöhung der Affinität durch eine Änderung des Zustandes der Faserquellung.

Hiezu gehört das grundlegende Verfahren der *Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation*¹⁾, bei welchem Acetylcellulose in Gegenwart von Alkoholen, Ketonen oder organischen Säuren gefärbt wird. Bekanntlich lassen besonders höhere Alkohole, aber auch niedrigere Ketone und Säuren die Acetatseide aufquellen. Bei derartigen Verfahren besteht die Erhöhung der Affinität des Farbstoffs zur Faser, also auch das Zustandekommen der Färbung, auf einer Vergrösserung und Auflockerung der Oberfläche durch das zugesetzte Quellungsmittel. Gleiches gilt auch von dem Verfahren von *Knoll*²⁾.

Diese lange Zeit fast in Vergessenheit geratenen Verfahren wurden in letzter Zeit wieder aufgenommen. Es sei hier nur auf die englischen Patente der *British Celanese* verwiesen, wo wiederum Alkohole, und zwar mehrwertige, zur Verwendung gelangen³⁾.

Noch verschiedene andere bekannte organische Lösungs- und Quellungsmittel wurden vorgeschlagen. So werden nach *Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co.* und *I. G. Farbenindustrie A. G.* dem Färbepfand Pyridin⁴⁾ oder hydrierte isocyclische Basen wie Hexahydro-anilin zugesetzt⁵⁾. Dieses Prinzip der Verwendung von Quellungs- oder Lösungsmitteln wurde sogar Gegenstand eines besonderen Patentes der *I. G. Farbenindustrie A. G.*, worin das Kaltfärben mit Dispersionsfarbstoffen beansprucht wird⁶⁾.

In diesem Zusammenhang sei noch das Druckverfahren der *Imperial Chemical Industries Ltd.* erwähnt, worin eine Erhöhung der Ausbeute an Farbstoff durch Zusatz von Oxyäthylaminen (Äthanolamin) erreicht werden soll.

¹⁾ D. R. P. 193 135. ²⁾ D. R. P. 199 559.

³⁾ E. P. 282 036, E. P. 313 450, E. P. 313 451.

⁴⁾ E. P. 215 373, D. R. P. 439 004.

⁵⁾ E. P. 293 766, D. R. P. 486 696.

⁶⁾ D. R. P. 547 348.

Auf demselben Prinzip beruhen auch die Patente der *American Celanese*, worin das Färben von Acetatseide in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln allein oder zusammen mit Türkischrotöl beansprucht wird¹⁾.

Neben den oben zitierten Verbindungen, deren reiner Lösungsmittelcharakter noch einmal festgestellt sei, wurden noch andere Körper vorgeschlagen, die unseres Erachtens infolge ihrer spezifischen Eigenschaften auch auf Acetatseide eine quellende Wirkung ausüben. Es handelt sich hier um den Zusatz von Natriumphenolat²⁾, Ammoniumrhodanid³⁾, sowie um Alkalimetallsalze der Oxy- und Polyoxyverbindungen der aromatischen Reihe, z. B. Salze des Phenols, Kresols, Resorcins usw.⁴⁾.

Die zweite Gruppe der Zusätze, die uns in bestimmter Hinsicht besonders interessiert, umfasst die Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe der aliphatischen und der aromatischen Reihe. Diese wirken anscheinend weder quellend noch lösend auf Acetatseide; dagegen beeinflussen sie den Dispersitätsgrad der angewandten Farbstoffe erheblich.

Ohne nochmals auf die grundlegenden und altbekannten Patente zurückzukommen, in denen die Verwendung von Türkischrotöl als Dispergierungsmittel für Acetatseidenfarbstoffe angegeben ist, werden wir uns nur mit solchen Zusätzen beschäftigen, die den Patentansprüchen nach einen ganz bestimmten Zweck erfüllen sollen. Wie bereits erwähnt wurde, besteht dieser Zweck in der behaupteten spezifischen Erhöhung der Affinität des Farbstoffes zur Acetatseidenfaser. In dieser Hinsicht wurden als Derivate von aliphatischen Verbindungen sulfurierte Mineralöle vorgeschlagen⁵⁾; sulfurierte Rizinusöle und deren Kondensationsprodukte sollen der Literatur nach ebenfalls eine derartige Wirksamkeit besitzen⁶⁾.

Weit wirkungsvoller als diese Derivate aliphatischer Kohlenwasserstoffe sollen Sulfosäuren aromatischer und hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe sein. Es seien besonders Verbindungen genannt wie alkylierte Naphtalinsulfosäuren, künstliche Gerbstoffe, wie z. B. die Kondensationsprodukte von Naphtalinsulfosäuren mit Formaldehyd, Naphtensulfosäuren usw. Die *I. G. Farbenindustrie A.-G.* beansprucht⁷⁾ allgemein die Verwendung von echten Sulfosäuren, die fettspaltende, gerbende oder seifenartige Wirkung haben und sich nicht von Fettsäuren ableiten⁸⁾. Als Gerbstoffe wurden auch die Schwefelungsprodukte der Phenole,

¹⁾ U.S.P. 1723271, 1738978, 1803008, 1792152.

²⁾ D.R.P. 439111, *I. G. Farbenindustrie A.G.*

³⁾ E.P. 158340, *British Cellulose and Chemical Mfg. Co.*

⁴⁾ E.P. 262506, *British Celanese.*

⁵⁾ E.P. 354326, *Twitchell Process Co.*; U.S.P. 1738660, *Gen. Anilin Works (I. G. Farbenindustrie A.G.)*; U.S.P. 1610961, *I. G. Farbenindustrie A.G.*

⁶⁾ E.P. 273819, E.P. 273820, *British Celanese*; E.P. 295024, *E. I. du Pont de Nemours.*

⁷⁾ D.R.P. 480298.

⁸⁾ E.P. 299787, *I. G. Farbenindustrie A.G.*; U.S.P. 1616103, *British Dyestuffs Corp.*; E.P. 300299, *Gesellschaft für chemische Industrie.*

die Katanole, vorgeschlagen¹⁾). Laut kürzlich erschienenen Patentanmeldungen der *I. G. Farbenindustrie A.-G.* wird die Aufnahme-fähigkeit der Acetatseide für Farbstoffe wesentlich erhöht durch eine Vorbehandlung der Faser mit tetrahydro-naphtalin- α -sulfosaurem Natrium bzw. mit Salzen der Thioschwefelsäure²⁾).

Nach dieser kurzen Zusammenstellung einiger Patente muss noch auf verschiedene in letzter Zeit erschienene Arbeiten hingewiesen werden, in denen die Wirksamkeit der Zusätze beim Färben von Acetatseide besprochen wird. Dazu gehört insbesondere die Arbeit von *Gerstner*³⁾, worin die Verwendung von neuartigen Seife-ersatzprodukten wie z. B. der Gardinole (Fettalkoholsulfonate) erwähnt ist.

Kurz vor Fertigstellung des experimentellen Teiles der vorliegenden Arbeit veröffentlichte *K. Lauer*⁴⁾ eine Arbeit, die die Wirkungsweise sulfosaurer Salze beim Färben von Acetatseide mit wasserunlöslichen Suspensionsfarbstoffen aufzuklären sucht.

Versuche von Lauer.

Der Vorgang, dass Acetatseide von wasserunlöslichen Suspensionsfarbstoffen angefärbt wird, gilt heute allgemein als feste echte Lösung des Farbstoffes in der Acetatseide⁵⁾).

Ist nun die Suspension nicht gleichmässig, oder zieht der Farbstoff zu rasch auf, so wird die Färbung unegal. Dies sucht man in der Praxis zu vermeiden durch Zusatz von Seife oder von aromatischen Sulfosalzen. *Lauer* untersucht die Wirkungsweise der letzteren. Als Farbstoffe wurden 1- und 2-Amino-anthrachinon, sowie 1,4-Diamino-anthrachinon verwendet. Die Pasten waren frei von anorganischen Salzen und möglichst homogen. Auch bei den in die Untersuchung einbezogenen Zusätzen, nämlich den Natriumsalzen der Disulfosäuren von Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren und Carbazol, ferner bei Nekal A, wurde mehr Gewicht auf Abwesenheit von anorganischen Beimengungen gelegt als auf Einheitlichkeit in der Zusammensetzung der betreffenden aromatischen Verbindung.

Beim Färben von Acetatseide mit Suspensionsfarbstoffen und weiteren Zusätzen war eine doppelte Grenzflächenwirkung zu erwarten, nämlich Farbstoff-Dispersionsmittel und Dispersionsmittel-Acetatseide, die beide getrennt untersucht wurden.

Nach den Theorien von *Gibbs* übt ein Stoff, der die Oberflächenspannung des Wassers herabsetzt, auf oberflächenaktive Nichtleiter eine lösende Wirkung aus. An den vorliegenden Sulfosalzen wurde nun die Oberflächenspannung gemessen, sowie die Löslichkeitserhöhende Wirkung auf Amylalkohol und Anilin. Im allgemeinen stimmte die Reihenfolge der Salze, aufgestellt nach ihrer quantitativen Wirksamkeit, überein. Es herrschte jedoch keine strenge Proportionalität zwischen Oberflächenspannung und löslichkeitserhöhender Wirkung. In der Färberei werden jedoch so geringe Konzentrationen angewandt, dass mit Ausnahme des Nekal A die Oberflächenspannung nicht merklich herabgesetzt wird. Auch die Erhöhung der Löslichkeit bleibt unmessbar klein.

¹⁾ D. R. P. 473454, *I. G. Farbenindustrie A.G.*

²⁾ D. R. Patentanmeldung I. 41612 vom 19. V. 1931 und D. R. Patentanmeldung I. 43550 vom 21. I. 1932.

³⁾ *Gerstner*, Die Seide, **37**, 201 (1932).

⁴⁾ *K. Lauer*, Koll. Z. **61**, 91 ff. (Oktober 1932).

⁵⁾ *V. Kartaschoff*, Helv. **8**, 928 ff. (1925); **9**, 152 ff. (1926); **12**, 813 ff. (1929). *K. H. Meyer*, Textilber. **6**, 737 (1925); *Brandenburger*, Textilber. **10**, 215 (1929).

Wesentlicher ist der Einfluss der Zusätze auf den Dispersitätsgrad der Farbstoffsuspensionen. Für alle Versuche mit ein und demselben Farbstoff wurde die gleiche Ausgangspaste verwendet.

Nach dem Zusatz der verschiedenen Sulfosalze zeigten die Farbstoffsuspensionen eine verschiedene Stabilität. Als deren relatives Mass wurde die Absitzgeschwindigkeit bestimmt. Alle Zusätze äusserten sich in dem Sinn, dass die Absitzgeschwindigkeit verringert, also die Stabilität erhöht wurde. Es liess sich somit eine Reihe aufstellen: ohne Zusatz, mit Zusatz von anthracen-, phenanthren-, naphthalin-disulfosaures Natrium, Nekal A, benzol- und carbazol-disulfosaures Natrium.

Nach *Lauer* kommt eine Verkleinerung der Primärteilchen nicht in Frage; dagegen dürften die durch Agglomeration gebildeten Sekundärteilchen durch die spezifische Wirkung der Sulfosalze verschieden weitgehend wieder dispergiert werden, indem die Farbstoffteilchen Sulfosalze addieren statt anderer Farbstoffteilchen.

Dieselbe Reihenfolge: ohne Zusatz, anthracen-, phenanthren-, naphthalin-disulfosaures Natrium, Nekal A, benzol- und carbazol-disulfosaures Natrium ergibt sich auch aus Messungen der relativen Wanderungsgeschwindigkeit. Alle drei Farbstoffe wanderten zur Anode, waren also negativ geladen. Durch äquimolekulare Mengen der Zusätze wurden sie in obiger Reihenfolge stärker negativ aufgeladen. Dies stimmt mit der Erfahrung überein, dass mit wachsender Grösse des Kohlenstoffkerns der saure Charakter einer aromatischen Verbindung zunimmt. Carbazol mit seinem Stickstoffring dagegen ist ausgesprochen basisch.

Derartige Messungen ergaben gleichzeitig, dass bei einem Überschuss an Dispersionsmittel die peptisierende Wirkung aufhört und die aussalzende der Sulfosalze in den Vordergrund tritt. Praktisch ergibt sich daraus, dass für alle Zusätze das Optimum der peptisierenden Wirkung erst durch Versuche ermittelt werden muss.

Für die Grenzfläche Dispersionsmittel-Acetatseide wurde untersucht, ob die Acetatseidenfaser merkliche Mengen der Sulfosalze aufnimmt. Dabei scheinen sich mehrere Vorgänge zu überlagern; so viel aber geht aus den Messungen hervor, dass es sich weder um eine echte Lösung, noch um eine Adsorptionsverbindung handeln kann.

Schliesslich wurden Acetatseidensträngchen mit den verschiedenen Zusätzen gefärbt. Die Resultate lassen sich dahin zusammenfassen, dass die Aufnahmegeschwindigkeit des Farbstoffes durch die Faser verzögert wird, und zwar spezifisch für jedes Sulfonat. Immer lassen sich jedoch dieselben Sättigungskonzentrationen erreichen, wenn auch manchmal nur durch Anwendung von mehr Farbstoff oder durch längere Färbedauer. Auch die Möglichkeit einer Verdrängung des Farbstoffes aus der Faser durch das Sulfosalz dürfte ausgeschlossen sein.

Eine Zusammenstellung der Zusätze nach ihrer Wirksamkeit, wobei als Mass die Anzahl mg Farbstoff, die von der Faser nach einer Stunde aufgenommen waren, diente, ergab folgende Reihe: ohne Zusatz, carbazol-, benzol-disulfosaures Natrium, Nekal A, naphthalin-, phenanthren-, anthracen-disulfosaures Natrium. Sie stimmt überein mit der Reihe, wie sie für die Stabilitätssteigerung aufgestellt wurde, wenn man dieser das raschere Aufziehen zuordnet, mit der einzigen Ausnahme „ohne Zusatz“; trotz grosser Dispersion zeigt diese die grösste Aufziehggeschwindigkeit. *Lauer* gibt dafür folgende Erklärung: durch die oberflächlich adsorbierten Salze wird das Hinzutreten der Farbstoffteilchen erschwert, so dass eben die Färbung mit der grössten Dispersion bei Abwesenheit von Salzen doch verhältnismässig rasch erfolgen kann.

Das Ziel, das wir uns für die vorliegende Arbeit gesteckt haben war, einen Einblick in die Art der Wirkung einiger aromatischer Sulfosäuren beim Färben der Acetatseidenfaser mit wasserlöslichen Farbstoffen zu gewinnen, um die Schwierigkeiten, die beim Arbeiten mit wasserunlöslichen Farbstoffen auftreten, zu umgehen.

In letzterem Falle gelingt es meist nicht, reproduzierbare Messungen, d. h. übereinstimmende Resultate zu erzielen. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich darin, dass die Grösse der Farbstoffteilchen einen beträchtlichen Einfluss auf die Aufziehgeschwindigkeit und somit auf das Zustandekommen der Färbung hat.

Vor einigen Jahren schon wurden an unserem Institut Versuche angestellt, die Affinitätserhöhung einiger Anthrachinonderivate durch Zusatz von aus der Patentliteratur bekannten und dazu geeigneten Körpern herbeizuführen. Es wurde dabei das Aufziehen von 1-Methylamino-4-p-toluido-anthrachinon und 1,4-Di-p-toluido-anthrachinon usw. auf Acetatseide in Gegenwart von Phenylphosphorsäuren, Naphtalin, Anilin, Nitrobenzol usw. untersucht. Es konnte nachgewiesen werden, dass durch diese zugesetzten Körper eine Steigerung der Affinität erzielt wird. Die Zusammenhänge sind aber aus den oben angeführten Gründen so verwickelt, dass eine Auswertung der Resultate sehr schwer war, weshalb auch auf eine Publikation verzichtet wurde.

Wir haben bereits erwähnt, dass die Teilchengrösse des wasserunlöslichen Suspensionsfarbstoffes eine wichtige Rolle spielt. Infolge elektrostatischer Ladungen treten aber auch Fällungen und Oberflächenpeptisationen ein, die den Farbstoff auf der Oberfläche der Faser labil anlagern und so den Eindruck erwecken, als ob wirklich eine Aufnahme des Farbstoffes durch die Faser stattgefunden habe. Um diesen Schwierigkeiten zu entgehen und streng vergleichbare Resultate zu erzielen, haben wir im vorliegenden Falle ausschliesslich wasserlösliche Farbstoffe untersucht, um eindeutig den Beweis zu erbringen, dass es tatsächlich gelingt, durch Zusatz geeigneter Verbindungen eine Erhöhung der Affinität des Farbstoffes zur Faser herbeizuführen. Angesichts der grossen Zahl von Verbindungen, die zu diesem Zweck von der Technik vorgeschlagen worden sind, konnte naturgemäss bezweifelt werden, dass diese alle im günstigen Sinn wirken würden. Wir haben uns deshalb auf eine bestimmte Klasse von Körpern beschränkt, nämlich auf solche Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe, die mehr oder weniger stark gerbende Eigenschaften besitzen. Verbindungen mit Gerbstoffcharakter wurden gewählt, weil wir mit basischen Farbstoffen arbeiteten.

Mehrfach¹⁾ ist die Ansicht geäussert worden, dass die basischen Farbstoffe nicht in Form ihrer Salze, sondern als freie Basen auf die Faser aufziehen. Diese Ansicht mag wohl richtig sein, es sind uns aber keine wissenschaftlichen Untersuchungen bekannt, die diese Auffassung beweisen könnten. Es ist zwar bekannt, dass die freien Basen der basischen Farbstoffe eine höhere Affinität zur Acetatseidenfaser besitzen als z. B. deren Chlorhydrate. Bei dem heutigen Stand der Kenntnisse über die Acetatseidenfärberei ist man jedoch eher geneigt, anzunehmen, dass diese erhöhte Affinität durch den stärker elektropositiven Charakter der Verbindungen und durch ihre Schwerlöslichkeit im Wasser bedingt sei. Obschon einige

¹⁾ Z. B. Ch. E. Mullin, Acetate Silk and its dyes, New York, S. 118—119 (1927).

alkylierte Derivate, sowie einige Ester solcher Basen in der Färberei praktische Verwendung finden, so sei doch speziell darauf hingewiesen, dass einige andere Derivate basischer Farbstoffe (gemeint sind z. B. benzoyleerte, benzylierte, phenylierte, die in Form ihrer Basen in Wasser schwer löslich sind), trotzdem für die Acetatseide nur eine sehr kleine Affinität besitzen. Wir sind demnach nicht berechtigt, nur die Schwerlöslichkeit in Wasser für die Färbvorgänge in Betracht zu ziehen. Dadurch fällt auch dieses Argument zusammen; ja, in einigen Fällen kann man bestimmt annehmen, dass der basische Farbstoff nicht in Form der freien Base, sondern als Salz (Chlorhydrat) oder als Zinkkomplexsalz auf die Acetatseidenfaser aufzieht. Wir haben deshalb als Zusätze einige Körper gewählt, die nicht nur Salze, sondern auch Additionsverbindungen ergeben können. Diese Körper sind ihrer Natur nach Sulfosäuren, sie können daher mit den Basen Salze bilden. Andererseits besitzen manche dieser von uns gewählten Verbindungen eine oder mehrere Hydroxylgruppen, die zur Bildung von gerbstoffähnlichen Additionsverbindungen geneigt sind (Lackbildung). Um in dem letzteren Falle vollkommen wasserunlösliche Lacke zu vermeiden, wurde bei der Auswahl der Färbebadzusätze darauf geachtet, dass nur wasserlösliche oder zum mindesten leicht dissoziierbare Verbindungen entstehen.

Untersuchungsmethode.

Die praktische Aufgabe war, quantitativ die Menge Farbstoff zu bestimmen, die von der Faser fest gelöst wurde.

Für unsere Messungen verwendeten wir ausschliesslich die colorimetrische Methode. Durch direkten colorimetrischen Vergleich mit der Anfangskonzentration C_a ergab sich die Endkonzentration C_e entsprechend dem Beer'schen Absorptionsgesetz

$$C_a \times l' = C_e \times l, \text{ zu } C_e = C_a \times \frac{l'}{l},$$

und für die Schichtlängen

$$l' = 10 \text{ mm und } l = d \text{ mm zu } C_e = C_a \times \frac{10}{d \text{ mm}}.$$

Aus der Differenz zwischen Anfangs- und Endkonzentration erhalten wir die Ausbeute j , d. h. für das Verhältnis von in der Faser gelöstem Farbstoff zu ursprünglich vorhandenem Farbstoff, die einfache Beziehung:

$$j \% = 100 \times \frac{C_a - C_e}{C_a}.$$

Da wir nun für alle Versuchsreihen die Anfangskonzentration konstant zu 0,2 g pro Liter hielten, setzten wir willkürlich $C_a = 1,0$ und erhielten

$$j \% = 100 \cdot \frac{1 - \frac{10 \text{ mm}}{d \text{ mm}}}{1} = 100 \left(1 - \frac{10 \text{ mm}}{d \text{ mm}} \right)$$

Wir untersuchten also die Abhängigkeit dieser Ausbeute j an Farbstoff von der Art und der Menge der Zusätze. Dies war aber nur möglich unter der Bedingung, dass alle andern Faktoren, die die Farbstoffaufnahme beeinflussen können, peinlich konstant gehalten wurden.

Diese Forderung war leicht zu erfüllen für die Anfangskonzentration und die angewandte Menge Acetatseide. Bei andern Faktoren wie z. B. Färbetemperatur, Färbedauer und Flottenverhältnis musste erst ihr Einfluss auf die Farbstoffaufnahme untersucht werden.

Für die folgenden Versuchsreihen mit Malachitgrün wählten wir absichtlich einen Zusatz, der die Farbstoffaufnahme verzögert, um eine Sättigung der Faser auch bei langandauerndem Färben zu vermeiden.

Tabelle 1 (Fig. 1).
Temp. 64,0°, Dauer 40 Min.

% Zusatz	d mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	12,77	0,822	0,178	17,8%
0,4%	11,45	0,873	0,127	12,7%
1,0%	10,93	0,915	0,085	8,5%
3,0%	10,58	0,945	0,055	5,5%

Tabelle 2 (Fig. 1).
Temp. 64,0°, Dauer 4 Stunden.

% Zusatz	d mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	15,45	0,647	0,353	35,3%
0,4%	13,35	0,749	0,251	25,1%
1,0%	12,5	0,800	0,200	20,0%
3,0%	11,03	0,907	0,093	9,3%

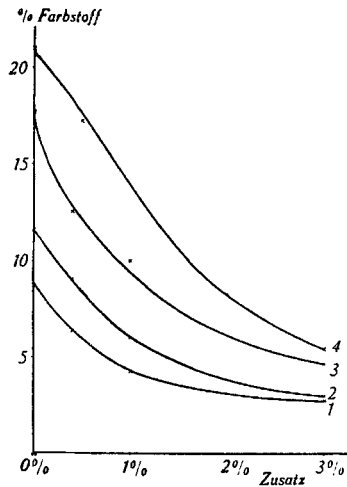


Fig. 1.

1. Temp. 64°, Dauer 40 Min. (Tab. 1).
2. „ 81°, „ 40 „ („ 4).
3. „ 64°, „ 4 Std. („ 2).
4. „ 64°, „ 16 „ („ 3).

Tabelle 3 (Fig. 1).
Temp. 64,0°, Dauer 16 Stunden.

% Zusatz	d mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	17,25	0,580	04,20	42,0%
0,5%	15,28	0,654	03,46	34,6%
2,0%	11,97	0,835	01,65	16,5%
3,0%	11,22	0,881	01,09	10,9%

Durch eine Veränderung der Färbedauer wird also der Verlauf der Kurven (siehe Fig. 1) im Prinzip nicht verändert. Es findet lediglich eine proportionale Verschiebung der einzelnen Werte statt. Wie nun zu erwarten war, wirkt sich eine Erhöhung der Färbetemperatur genau wie eine Verlängerung der Färbedauer aus.

Tabelle 4 (Fig. 1).
Temp. 81,0°, Dauer 40 Min.

% Zusatz	d mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	13,02	0,768	0,232	23,2%
0,4%	20,20	0,820	0,180	18,0%
1,0%	11,37	0,880	0,120	12,0%
3,0%	10,62	0,942	0,058	5,8%

Abschliessend lässt sich sagen, dass wir darauf hin nicht nur für Temperaturkonstanz innerhalb der einzelnen Versuchsreihe sorgten, sondern auch bei sämtlichen Reihen auf Übereinstimmung der Temperatur und der Färbedauer achteten, um sie direkt miteinander vergleichen zu können.

Über den Einfluss des Flottenverhältnisses auf die Ausbeute an Farbstoff lagen bereits Literaturangaben von *Brandenburger*¹⁾ vor. Ausgehend von der Voraussetzung, dass es sich beim Färben von Acetatseide tatsächlich um einen Lösungsvorgang handelt, leitet der Autor folgendes ab:

g_1 bedeute die Anzahl g Farbstoff in x g Faser
 g_2 „ „ „ „ g „ in n cm³ Flotte
 a „ „ „ Flottenlänge und
 $G = g_1 + g_2$ den Gesamtfarbstoff;

$$\text{dann ist } K = \frac{\text{Konzentration Farbstoff/Faser}}{\text{Konzentration Farbstoff/Flotte}} = \frac{g_1/x}{g_2/n} = \frac{g_1 \cdot n}{g_2 \cdot x},$$

$$\text{und da } n = a \cdot x, \text{ ist } K = \frac{g_1 \cdot a \cdot x}{g_2 \cdot x} = \frac{g_1 \cdot a}{g_2} = \text{Konst.}$$

Die Ausbeute am Farbstoff ist nun $j = \frac{g_1}{G}$. Durch Umformen erhalten wir aus $K = \frac{g_1}{g_2} \cdot a = \frac{g_1}{G - g_1} \cdot a$ die Beziehung $j = \frac{g_1}{G} = K/K + a$. Nimmt also die Flottenlänge zu, so muss die Ausbeute abnehmen. Da der Autor dies durch entsprechende Messungen bestätigt fand, sah er darin einen weiteren indirekten Beweis zur Stützung der Lösungstheorie.

Wir konnten im allgemeinen die Angaben von *Brandenburger* bestätigen, auch wenn die Verhältnisse beim Malachitgrün nicht ganz so günstig lagen.

¹⁾ z. B. *Melliand's Textilber.* 10, 215—227 (1929); *Rev. gén. Teinture Impr., Blanch., Apprêt*, 8, 15ff. (1930).

Tabelle 5.

a	d mm	$C_e = g_2$	$g_1 = 1 - C_e$	$\frac{g_1}{g_2}$	$K = \frac{g_1}{g_2} \cdot a$
1 : 25	13,7	0,730	0,270	0,370	9,25
1 : 50	12,75	0,784	0,216	0,276	13,3
1 : 100	11,6	0,862	0,138	0,169	16,0
1 : 150	11,1	0,909	0,091	0,100	15,0

Wie die Messungen von K zeigen, stellte sich das vollständige Gleichgewicht zwischen Flotte und Faser bei höheren Konzentrationen eben etwas zu langsam ein. Dasselbe bemerkten wir nämlich auch, als wir unter sonst vollkommen gleichen Umständen das Gewicht der Faser variierten, wie die nachstehende Tabelle 6 zeigt.

Tabelle 6.

Temp. 64,0°, Dauer 1 Stunde, $C_a = 100 \text{ cm}^3$ 0,2 g/l

g Faser	d mm	C_e	g	$\frac{g}{\text{Faser}}$	$K = \frac{g}{\text{Faser}} \cdot \frac{1}{C_e}$
1,5 g	11,83	0,865	0,135	0,09	0,104
2,0 g	12,22	0,620	0,180	0,09	0,110
2,5 g	12,90	0,775	0,225	0,09	0,119

Nach all diesen Vorversuchen ergab sich die definitive Versuchsanordnung wie folgt: 100 cm³ Wasser, die 0,02 g Malachitgrün sowie eine bestimmte Quantität des Zusatzes enthielten, wurden in einem Jenaer Weithalskolben in einen auf 64,0° eingestellten Thermostaten gebracht. Im Kork steckte ein Glasröhrchen, in dem sich ein Glasrührer gerade noch drehen liess (Fig. 2).

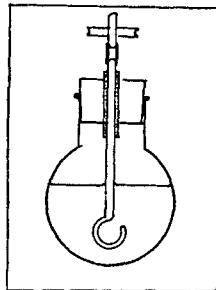


Fig. 2.

Auch ohne Kühler war der Wasserverlust dieser Anordnung innert 24 Stunden so gering, dass er sich mittelst des Colorimeters an einem Blindversuch nicht nachweisen liess. Nach 15 Minuten wurde eine genau abgewogene Menge von 2 g Acetatseide eingebracht und eine Stunde unter ständigem mechanischem Rühren gefärbt. Das Flottenverhältnis betrug 1 : 50. Dabei liess sich die Anfangskonzentration gerade noch ohne Verdünnung bestimmen, und die Faser wies auch ohne Zusatz eine genügend tiefe Färbung auf. Dann liessen wir unter gelegentlichem Umrühren erkalten und nahmen möglichst bald die Ablesungen am Colorimeter vor.

Wir verwendeten die Konstruktion von *Bürker*¹⁾, deren Vorteil in der Verwendung von 4 Trögen liegt. Ablesefehler, die durch die verschiedene Absorption in den beiden Lichtwegen oder durch eine Eigenfärbung der Lösung bedingt sind, wurden so vermieden. In die Kompensationsgefässe wurden jeweils Lösungen gefüllt, die genau die gleichen Komponenten enthielten wie die zu untersuchende Lösung. Auch die Standardlösung wurde nach den gleichen Prinzipien hergestellt.

Für alle vorliegenden Untersuchungen verwendeten wir dieselbe Acetatseide der *British Celanese* (150 Deniers).

Zur Reinigung wurde sie nach den Angaben von *Kartaschoff*²⁾ vorbehandelt, indem sie 4 Stunden mit Benzol und 2—3 Stunden mit Äther im *Soxhlet*-Apparat ausgezogen wurde.

Zusätze und Farbstoffe.

Als Zusätze verwendeten wir drei hydroxylierte Arylsulfosäuren: Phenol-, Kresol- und Xylenolsulfosäuren; dann deren Kondensationsprodukte mit Formaldehyd wie Dioxy-diphenyl-, Dioxy-dimethyl-diphenyl- und Dinaphtyl-methan-disulfosäuren, die bereits zu den künstlichen Gerbstoffen gehören; ferner Tannin als natürlichen Gerbstoff und schliesslich die als Netzmittel bekannten technischen Produkte der *I. G. Farbenindustrie A.-G.*, Nekal A und Nekal BX.

Die Standardlösungen der hydroxylierten Arylsulfosäuren wurden durch Auflösen von je 10 g des technisch reinst hergestellten Natriumsalzes und Ansäuern mit Schwefelsäure gegen Methylorange erhalten.

Die Dioxy-dimethyl-diphenyl-methan-disulfosäure entspricht dem Handelsnamen Neradol N³⁾. Die Dinaphtyl-methan-disulfosäure trägt den Handelsnamen Neradol ND.

Tannin sowie einige andere Handelsprodukte wurden uns in freundlicher Weise von der *Chemischen Fabrik vormals Sandoz* zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle unsern verbindlichsten Dank aussprechen möchten.

Bei Nekal A und Nekal BX handelt es sich um technische Produkte, die der Literatur nach isopropylierte Naphtalinsulfosäuren sind. Es liegen wohl nicht einheitliche Produkte vor, sondern Gemische von Isomeren, deren Trennung aber zu grosse Schwierigkeiten bot. Für den grössten Teil der Arbeit verwendeten wir als Farbstoffe Malachitgrün⁴⁾ und Rhodamin 6 G⁵⁾, deren reinste Präparate nochmals durch Umkrystallisieren gereinigt wurden.

Messreihen.

Nekal BX und Nekal A.

Da Nekal BX nicht einmal zu 10 % in Wasser löslich ist, wurde die Standardlösung zu 5 g in 100 cm³ Wasser angesetzt. Sie ruft

¹⁾ Z. angew. Ch. **36**, 427 (1923).

²⁾ *Kartaschoff*, loc. cit.

³⁾ Vgl. z. B. *Grasser*, Synthetische Gerbstoffe (1920).

⁴⁾ *Schultz-Julius*, Farbstofftabellen, 7. Aufl., Nr. 754.

⁵⁾ *Schultz-Julius*, Farbstofftabellen, 7. Aufl., Nr. 866.

in einer Lösung von Malachitgrün in geringeren Konzentrationen eine blau opaleszierende Trübung hervor, in grösseren einen Niederschlag. Bei einer ersten Versuchsreihe verwendeten wir zur Bestimmung von C_e direkt die leicht getrübbte Flotte.

Tabelle 7 (Fig. 3).

% Nekal BX	d mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	12,75	0,784	0,216	21,6%
0,15%	14,10	0,709	0,291	29,1%
0,5%	16,5	0,606	0,394	39,4%
0,65%	18,23	0,549	0,451	45,1%
0,8%	19,94	0,502	0,498	49,8%
1,0%	20,40	0,490	0,501	51,0%
1,5%	25,3	0,395	0,605	60,5%
2,5%	33,3	0,700	0,700	70,0%

Da die Nuance der Flotte vor und nach dem Färben etwas differierte, war die Messgenauigkeit nicht genügend gross. Die entstandene Trübung verschwand aber leicht nach Zugabe von Äthylalkohol. Wir verfahren nun folgendermassen: Zu 10 cm³ der erkalteten Flotte wurden aus einer Pipette 5 cm³ 96-proz. Äthylalkohol zugegeben, gut umgerührt und gegen eine ebenso hergestellte Standardlösung colorimetriert. Dies ging umso besser, als der gebildete Lack sich nicht nur leicht in Alkohol löst, sondern auch die gleiche Nuance zeigt wie reines Malachitgrün.

Tabelle 8 (Fig. 3).

Temp. 64,0°, Dauer 1 Stunde, 2 g Acetatseide, Flotte 1:50.

% Nekal BX	d mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	12,75	0,784	0,216	21,6%
0,15%	13,25	0,740	0,260	26,0%
0,20%	14,30	0,699	0,301	30,1%
0,25%	14,58	0,686	0,314	31,4%
0,35%	14,85	0,673	0,327	32,7%
0,5%	15,42	0,649	0,351	35,1%
0,65%	16,85	0,594	0,406	40,6%
0,8%	17,37	0,576	0,424	42,4%
1,0%	18,64	0,536	0,464	46,4%
1,2%	19,36	0,517	0,483	48,3%
1,5%	21,00	0,476	0,524	52,4%
2,0%	23,82	0,420	0,580	58,0%
2,5%	26,6	0,376	0,624	62,4%

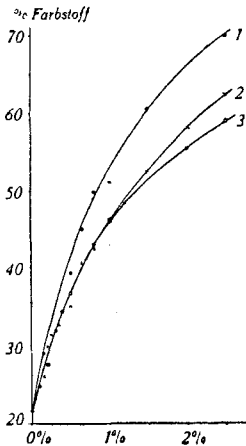


Fig. 3.

1. Nekal BX Tab. 7.
2. Nekal BX Tab. 8 (mit Alkohol).
3. Nekal A Tab. 10 (mit Alkohol).

Es gelang nicht, Messungen über die Farbstoffaufnahme durchzuführen, da alle Suspensionen in Wasser bei 60° bereits geschmolzen waren. Der obenauf schwimmende Lack setzte sich an die Gefässwand an und fiel für die weitere Färbung ausser Betracht. Die Faser wurde zwar angefärbt, aber die Messungen liessen sich nicht reproduzieren. Wir hatten somit die gleichen Schwierigkeiten wie mit gänzlich wasserunlöslichen Farbstoffen.

Schliesslich untersuchten wir auch, ob nicht der Zusatz von Nekal BX eine Quellung der Acetatseide hervorruft, ganz abgesehen davon, dass schon die Lackbildung und die verschiedene Nuance der Färbung gegen die Annahme sprechen, dass sich die Affinitätserhöhung einzig auf eine Quellung zurückführen lasse.

Der Durchmesser einiger Acetatseidenfäden wurde unter dem Mikroskop mit dem Stufenmikrometer an verschiedenen Stellen gemessen. Dann wurde ein Tropfen Nekallösung zugegeben und wieder der Durchmesser der Fäden an denselben Stellen bestimmt. Während der ganzen Dauer der Messung wurde der Objektträger elektrisch geheizt. Die Temperatur wurde durch Paraffin vom Schmelzpunkt 60—70° festgelegt.

Tabelle 9.

Mittel aus mindestens 8 Ablesungen.

Reines Wasser	Zunahme des Durchmessers	9%
5% Nekal BX	„ „ „	8%
9% „ „	„ „ „	7,5%
ca. 15% Nekal BX	„ „ „	8%
(warm gesättigt)		

Wir untersuchten im folgenden, ob der Lack imstande ist, in reinem Zustande die Faser anzufärben. 5 g Malachitgrün wurden mit einem Überschuss an Nekal BX gefällt. Der lackartige Niederschlag wurde abfiltriert und in Eiswasser ausgewaschen, was aber zur Reinigung nicht genügte. Wir kochten ihn deshalb mit einem Liter Wasser, wobei sich ein kleiner Teil löste. Die Hauptmenge schmolz und schwamm als Schicht obenauf. Nach dem Erkalten und Abfiltrieren blieb das Washwasser farblos. Der Niederschlag liess sich leicht trocknen und pulverisieren, es war jedoch nicht möglich, ihn in krystallisierter Form zu erhalten.

Eine Quellung der Acetatseide durch Nekale lässt sich also nicht nachweisen.

Nekal A verhält sich ganz wie Nekal BX. Auch in diesem Falle wurden 20 cm³ der getrübbten Badflüssigkeit mit dem halben Volumen Alkohol versetzt, um die Trübung aufzuheben.

Tabelle 10 (Fig. 3).

Temp. 64,0°, Dauer 1 Stunde, 2 g Acetatseide, Flotte 1:50.

% Nekal A	d mm	C _e	C _a - C _e	% Farbstoff
0,0%	12,75	0,784	0,216	21,6%
0,1%	13,28	0,753	0,247	24,7%
0,2%	13,82	0,724	0,276	27,6%
0,3%	14,68	0,680	0,320	32,0%
0,4%	15,28	0,657	0,343	34,3%
0,5%	15,79	0,633	0,367	36,7%
0,8%	17,53	0,570	0,430	43,0%
1,0%	18,58	0,538	0,462	46,2%
2,0%	22,45	0,445	0,555	55,5%
3,0%	24,4	0,410	0,590	59,0%

Hydroxylierte Arylsulfosäuren.

Da sich auch wieder Nuancenunterschiede zeigten, und ausserdem die Glaskölbchen einen gefärbten Rand aufwiesen, setzten wir zu den 100 cm³ erkalteter Flotte 50 cm³ Alkohol hinzu, rührten rasch um und entfernten die Faser aus dem Bad. Die Kontrollfärbung ohne Zusatz ergab eine etwas geringere Farbstoffaufnahme (18,0% statt 20,8%), d. h. der an den Wänden und oberflächlich an der Acetatseide haftende Farbstoff kann über 2% des ursprünglich angewandten betragen. Der Fehler, der durch die Möglichkeit, dass der Farbstoff von der Faser wieder abgezogen werden könnte, entsteht, dürfte gering sein, da bei einem Kontrollversuch 30-proz. Alkohol kaum gefärbt war, nachdem die gut gewaschene Färbung nochmals darin gespült worden war (1 Minute statt 20 Sekunden).

Tabelle 11 (Fig. 4).

Temp. 64,0°, Dauer 1 Stunde, 2 g Acetatseide, Flotte 1:50.

Phenol-sulfosäure	d mm	C _e	C _a - C _e	% Farbstoff	
0,0%	12,20	0,820	0,180	18,0%	20,8%
0,2%	12,20	0,820	0,180	18,0%	20,8%
0,5%	12,22	0,818	0,182	18,2%	21,0%
1,0%	12,43	0,805	0,195	19,5%	22,4%
2,0%	12,55	0,797	0,203	20,3%	23,3%
3,0%	12,55	0,787	0,203	20,3%	23,3%
6,0%	12,53	0,798	0,202	20,2%	23,2%

(Die Ziffern der letzten Kolonne sind umgerechnet.)

Bei der Kresol- und der Xylenol-sulfosäure blieben die Färbepöden vollkommen klar, weshalb diese direkt, d. h. ohne Zugabe von Alkohol, colorimetriert werden konnten.

Tabelle 12 (Fig. 4).

Temp. 64,0°, Dauer 1 Stunde, 2 g Acetatseide, Flotte 1 : 50.

% Kresol-sulfosäure	<i>d</i> mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	12,62	0,797	0,208	20,8%
0,2%	12,75	0,784	0,216	21,6%
0,5%	13,00	0,769	0,231	23,1%
0,75%	13,20	0,758	0,242	24,2%
1,0%	13,31	0,751	0,249	24,9%
1,5%	13,73	0,728	0,272	27,2%
2,0%	14,12	0,708	0,292	29,2%
3,0%	14,48	0,791	0,309	30,9%
5,0%	15,08	0,663	0,337	33,7%
7,5%	15,9	0,629	0,371	37,1%

Tabelle 13 (Fig. 4).

Temp. 64,0°, Dauer 1 Stunde, 2 g Acetatseide, Flotte 1 : 50.

% Xylenol-sulfosäure	<i>d</i> mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	12,62	0,792	0,208	20,8%
0,2%	12,87	0,777	0,223	22,3%
0,5%	13,23	0,756	0,244	24,4%
0,75%	13,52	0,740	0,250	26,0%
1,0%	13,88	0,720	0,280	28,0%
1,2%	14,13	0,708	0,292	29,2%
1,5%	14,62	0,684	0,316	31,6%
2,0%	14,97	0,668	0,332	33,2%
3,0%	15,9	0,629	0,371	37,1%
5,0%	17,0	0,602	0,398	39,8%

Tabelle 14 (Fig. 5).

Temp. 64,0°, Dauer 1 Stunde, 2 g Acetatseide, Flotte 1 : 50.

Dioxy-diphenyl-methan-disulfosäure	<i>d</i> mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	12,75	0,784	0,216	21,6%
1,25%	15,9	0,629	0,371	37,1%
2,5%	15,2	0,658	0,342	34,2%
5,0%	14,6	0,685	0,315	31,5%

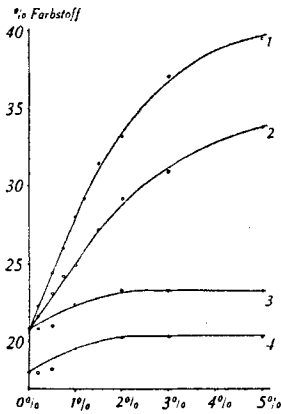


Fig. 4.

1. Xylenolsulfosäure Tab. 13.
2. Kresolsulfosäure Tab. 12.
3. Phenolsulfosäure Tab. 11 (umgerechnet).
4. Phenolsulfosäure Tab. 11.

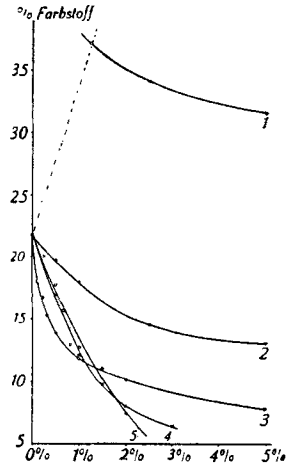


Fig. 5.

1. Dioxy-diphenylmethan-disulfosäure. Tab. 14.
2. Neradol ND, Tab. 17.
3. Tannin, Tab. 18.
4. Dioxy-dimethyl-diphenylmethan-disulfosäure, Tab. 15.
5. Neradol D, Tab. 16.

Künstliche Gerbstoffe.

Die verwendete Lösung der Dioxy-diphenyl-methan-disulfosäure gab mit Malachitgrün eine Trübung, die mit keinem Mittel zum Verschwinden zu bringen war. Dazu trat noch eine starke Nuancenverschiebung auf. Es blieb uns deshalb nur übrig, die trübe Flotte direkt zur colorimetrischen Bestimmung heranzuziehen (Tab. 14).

Diese Werte sind bestimmt nicht richtig, da der Kontrollversuch ohne Zusatz deutlich ausserhalb der Kurve liegt. Die starke Trübung erklärt ja ohne weiteres den Fehler beim Kolorimetrieren. Es zeigt sich aber doch deutlich, dass dieser Zusatz die Aufziehgesehwindigkeit hemmt.

Die Dioxy-dimethyl-diphenylmethan-disulfosäure ergab beim Erwärmen mit Malachitgrünlösung in geringen Konzentrationen einen lackartigen Niederschlag, der sich im Überschuss der Sulfosäure wieder löste. Nach dem Färben wurde deshalb so viel Sulfosäure zur Flotte zugefügt, dass die Gesamtkonzentration an Säure 5% bezogen auf das Fasergewicht betrug. Ausserdem gaben wir noch 50 cm³ Äthylalkohol zu. Auch hier trat wieder eine starke Nuancenverschiebung auf.

Tabelle 15 (Fig. 5).

Temp. 64,0°, Dauer 1 Stunde, 2 g Acetatseide, Flotte 1 : 50.

% Zusatz	<i>d</i> mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	12,75	0,784	0,216	21,6%
0,5%	12,02	0,832	0,168	16,8%
1,0%	11,36	0,880	0,120	12,0%
1,5%	11,09	0,902	0,098	9,8%
2,0%	10,87	0,920	0,080	8,0%
3,0%	10,69	0,936	0,064	6,4%

Nahezu dieselbe Reihe erhielten wir mit dem Handelsprodukt Neradol D¹⁾.

Tabelle 16 (Fig. 5).

Temp. 64,0°, Dauer 1 Stunde, 2 g Acetatseide, Flotte 1 : 50.

% Neradol D	<i>d</i> mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	12,75	0,784	0,216	21,6%
0,5%	12,15	0,823	0,177	17,7%
0,65%	11,8	0,844	0,156	15,6%
1,0%	11,45	0,873	0,127	12,7%
1,5%	11,25	0,889	0,111	11,1%
2,0%	10,8	0,926	0,074	7,4%
2,5%	10,6	0,943	0,057	5,7%

Da derartige künstliche Gerbstoffe also keine Affinitäts-erhöhung bewirken, führten wir die Versuchsreihe für die Dinaphtylmethan-disulfosäure nur mit dem Handelsprodukt Neradol ND durch²⁾.

Tabelle 17 (Fig. 5).

Temp. 64,0°, Dauer 1 Stunde, 2 g Acetatseide, Flotte 1 : 50.

% Neradol ND	<i>d</i> mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	12,70	0,787	0,213	21,3%
0,25%	12,5	0,800	0,200	20,0%
0,5%	12,45	0,803	0,197	19,7%
1,0%	12,2	0,820	0,180	18,0%
2,5%	11,7	0,855	0,145	14,5%
5,0%	11,5	0,870	0,130	13,0%

Tannin.

Tannin gibt mit Malachitgrün den bekannten Lack, der sich leicht in Äthylalkohol löst. Bei der colorimetrischen Bestimmung verfahren wir daher genau wie bei der Phenolsulfosäure (S. 1238).

¹⁾ D.R.P. 291457, *Badische Anilin- und Soda-Fabrik.*

²⁾ D.R.P. 290965, *Badische Anilin- und Soda-Fabrik.*

Tabelle 18 (Fig. 5).

Temp. 64,0°, Dauer 1 Stunde, 2 g Acetatseide, Flotte 1:50.

% Tannin	d mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	12,67	0,789	0,211	21,1%
0,1%	12,2	0,820	0,180	18,0%
0,2%	12,0	0,833	0,167	16,7%
0,3%	11,8	0,847	0,153	15,3%
0,5%	11,6	0,862	0,138	13,8%
0,8%	11,5	0,870	0,130	13,0%
1,0%	11,35	0,881	0,119	11,9%
2,0%	11,0	0,909	0,101	10,1%
5,0%	10,85	0,922	0,078	7,8%
10,0%	10,55	0,948	0,052	5,2%

Auch hier versuchten wir wieder, mit dem gereinigten Lack Färbungen vorzunehmen. 5 g Malachitgrün wurden mit 5 g Tannin in der Hitze gefällt, der Niederschlag filtriert und gut ausgewaschen. Eine Aufschlammung des so gereinigten Niederschlages ergab eine so geringe Färbung der Faser, dass auf eine quantitative Bestimmung verzichtet wurde. Auch ein Zusatz von Essigsäure erhöhte die Färbung kaum, während der Einfluss der Essigsäure beim Färben nach der gewöhnlichen Methode immerhin nachweisbar ist.

Tabelle 19.

Temp. 64,0°, Dauer 2 Stunden, 2 g Acetatseide, Flotte 1:50.

% Tannin-Essigsäure	d mm	C_e	$C_a - C_e$	% Farbstoff
0,0%	11,25	0,889	0,111	11,1%
0,5%	11,43	0,875	0,125	12,5%
1,0%	11,75	0,852	0,148	14,8%

Ergebnisse.

Die oben im einzelnen aufgeführten Messresultate ergeben folgendes Bild für die Wirksamkeit der verwendeten Produkte:

Tabelle 20 (Fig. 6).

Zusatz	0,0%	0,5%	1,0%	2,0%
Phenolsulfosäure	20,8%	21,0%	22,3%	23,1%
Kresolsulfosäure	20,8%	23,1%	24,9%	29,2%
Xylenolsulfosäure	20,8%	23,4%	28,0%	33,2%
Nekal A	21,6%	36,7%	47,2%	55,5%
Nekal BX	21,6%	35,1%	46,4%	58,0%
Tannin	21,1%	13,8%	11,9%	10,1%
Dioxy-diphenyl-methan-disulfosäure		wirkt verzögernd		
Dioxy-dimethyl-diphenyl-methan-disulfosäure	21,6%	16,8%	12,0%	8,0%
Neradol D	21,6%	17,7%	12,7%	7,4%
Dinaphtyl-methan-disulfosäure . .	21,3%	19,7%	18,0%	15,5%

Noch übersichtlicher gestalteten sich die Verhältnisse, als wir in Anlehnung an die Arbeiten von *Kartaschoff*¹⁾ den Verteilungskoeffizienten für Malachitgrün zwischen Wasser und Äthylacetat untersuchten. Wie schon mehrfach gesagt wurde, lässt sich der Färbvorgang als Ausschütteln des Farbstoffes aus seiner wässerigen Lösung durch die Essigester der Cellulose auffassen. Es sollte nun eine gewisse Parallele in der Wirksamkeit der Zusätze beobachtet werden, wenn wir statt der Acetyl-cellulose einen ähnlichen Ester, nämlich Äthylacetat, verwendeten.

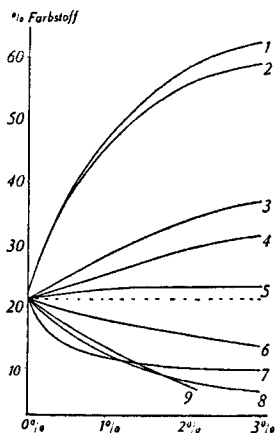


Fig. 6.

- | | |
|---|-------------------------------|
| 1. Nekal BX, Tab. 8. | 4. Kresolsulfosäure, Tab. 12. |
| 2. Nekal A, Tab. 10. | 5. Phenolsulfosäure, Tab. 11. |
| 3. Xylenolsulfosäure, Tab. 13. | 6. Neradol ND, Tab. 17. |
| 7. Tannin, Tab. 18. | |
| 8. Dioxy-dimethyl-diphenylmethan-disulfosäure, Tab. 15. | |
| 9. Neradol D, Tab. 16. | |

Die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von den verschiedenen Zusätzen wurde folgendermassen bestimmt.

20 cm³ einer wässerigen Lösung von Malachitgrün wurden mit 20 cm³ Äthylacetat und 1 cm³ der 10-proz. Lösung des Zusatzes 5 Minuten geschüttelt. Nach ca. 2 Stunden, nachdem sich die beiden Schichten klar getrennt hatten, wurde die wässrige Lösung abpipettiert und, wie oben angegeben, ihre Konzentration bestimmt (C_e). Die Konzentration im Ester liess sich zwar nicht direkt colorimetrisch bestimmen, dagegen leicht ausrechnen als Differenz zwischen der Anfangskonzentration und der Konzentration im Wasser, wenn man den Fehler in den Konzentrationen vernachlässigt, der dadurch entsteht, dass die beiden Flüssigkeiten ineinander etwas löslich sind.

¹⁾ *Kartaschoff*, *Helv.* **9**, 156 (1926).

Als Blindversuch wurden 20 cm³ der Vorratslösung mit 1,4 cm³ Ester entsprechend einer Löslichkeit von 7% geschüttelt, bis alles gelöst war. Die Farbstoff-Konzentration dieser mit Ester gesättigten Lösung wurde zu 0,20 g pro Liter bestimmt (C_a).

Tabelle 21.

Zusatz 1 cm ³	C (H ₂ O)	C (Ester)	Verteilungs-Koeffizient	Bemerkungen
Wasser	0,17 g/l	0,03 g/l	5 : 1	Ester farblos
Phenolsulfosäure .	0,12	0,08	1½ : 1	
Kresolsulfosäure .	0,026	0,175	1 : 7	
Xylenolsulfosäure	0,016	0,185	1 : 12	
Nekal A	0,005	0,20	1 : 40	} sehr stabile Emulsionen
Nekal BX	0,005	0,20	1 : 40	
Dioxy-diphenyl- methandisulfo- säure	0,20	0,005	40 : 1	Ester farblos
Dioxy-dimethyl- diphenyl-methan- disulfosäure . .	0,175	0,025	7 : 1	
Dinaphtyl-methan- disulfosäure . .	0,18	0,02	9 : 1	
Tannin	—	—	0 : 0	unlöslicher Lack
T. + 1 cm ³ Eis- essig	0,02	0,18	1 : 9	

Vor allem fällt die grosse Wirksamkeit der alkylierten Naphthalinsulfosäuren (Nekale) auf, die es erlauben, mit Malachitgrün bei einem geeigneten Prozentsatz bis 2,5 mal stärkere Färbungen zu erzielen.

Ferner gestaltet sich die Wirkung der Phenol- und der kondensierten Phenolsulfosäuren sehr lehrreich. Während die Einführung von Alkylgruppen in den Phenolrest eine Erhöhung der Affinität des Farbstoffes bedingt, wie die Reihe

Prozent	Phenol-sulfosäure	Kresol-sulfosäure	Xylenol-sulfosäure
0,5%	21,0%	23,1%	24,4%
1,0%	22,3%	24,9%	28,0%
2,0%	23,1%	29,2%	33,2%

dies zeigt, so bedingt die Einführung einer Methylengruppe gerade das entgegengesetzte Resultat:

2%	1%	0%	1%	2%
Kresolsulfosäure		—	Dioxy-dimethyl-diphenyl-methan-disulfosäure	
29,2%	24,9%	20,8%	12,0%	8,0%
Phenolsulfosäure		—	Dioxy-diphenyl-methan-disulfosäure	
23,1%	22,3%	20,8%	wirkt verzögernd	
Alkylnaphtalin-sulfosäure		—	Dinaphtyl-methan-disulfosäure	
55,5%	46,2%	21,6%	18,0%	15,5%

Daraus ergibt sich, dass die Paarung von aromatischen Resten, seien sie hydroxylhaltig oder nicht, die affinitätserhöhende Wirkung der genannten Produkte stark erniedrigt.

Die durchgeführten Messungen zeigen, dass besonders die Alkylgruppen als Vermittler beim Zustandekommen der Färbung eine Rolle spielen, ein Resultat, das bis jetzt nicht eindeutig erklärt werden kann.

Andererseits geben die erhaltenen Resultate doch gewisse Richtlinien über die notwendige Zusammensetzung der Zusätze, von denen man eine Erhöhung der Affinität des Farbstoffes zu der Faser erwarten darf. Es sollen alkylgruppenreiche Verbindungen sein von nicht zu hohem Molekulargewicht. Sie sollen wohl leimfällende, d. h. gerbstoffähnliche Eigenschaften besitzen, jedoch keine eigentlichen Gerbstoffe sein, die mit basischen Farbstoffen schwer lösliche Lacke bilden. Die Bildung solcher Lacke soll peinlichst vermieden werden, da diese auf die Acetatseide nicht aufziehen. Erwünscht ist jedoch die Bildung labiler Additionsverbindungen, die möglicherweise sich in der Acetatseide wieder dissoziieren können.

Diese theoretischen Schlüsse stehen zwar scheinbar in Widerspruch mit den Messungen, die mit den alkylirten Naphtalinsulfosäuren erhalten wurden, sind aber durch weitere praktische Versuche begründet worden. Die soeben genannten Alkylnaphtalinsulfosäuren geben nämlich mit zahlreichen basischen Farbstoffen Niederschläge, die nicht auf die Faser aufziehen und die daher gerade eine Erniedrigung der Ausbeute an Farbstoff statt einer Erhöhung bewirken.

Wie der Vergleich der Tabellen 20 und 21 zeigt, bestehen weitgehende Parallelen zwischen den Verteilungskoeffizienten Wasser/Äthylacetat und der Farbstoffaufnahme aus der wässrigen Lösung durch die Faser. Um dies noch weiter zu verfolgen, haben wir bei einem andern basischen Farbstoff, Rhodamin 6 G, zuerst die Verteilungskoeffizienten bestimmt, um daraus den Einfluss der Zusätze beim Färben zu folgern.

Tabelle 22.

Zusatz 1 cm ³	C (H ₂ O)	C (Ester)	Vert.-Koeff.
Wasser	0,10 g/l	0,35 g/l	1 : 3,5
Phenolsulfosäure	0,07	0,38	1 : 5,5
Kresolsulfosäure	0,03	0,42	1 : 14
Xylenolsulfosäure	0,02	0,43	1 : 22
Nekal A	0,025	0,425	1 : 17
Nekal BX	0,01	0,44	1 : 40
Dioxy-diphenyl-methan-disulfosäure	0,44	0,01	40 : 1
Dioxy-dimethyl-diphenyl-methan-disulfosäure	0,36	0,09	4 : 1
Tannin	0,01	0,44	1 : 40

Demnach sollten Phenol-, Kresol-, Xylenolsulfosäure und Nekal A tiefere Färbungen ergeben, Nekal BX und der Tanninlack ganz tiefe, dagegen Dioxy-diphenyl- und Dioxy-dimethyl-diphenyl-methandisulfosäure gar keine.

Wie die folgende Tabelle 23 zeigt, ist die Übereinstimmung mit den tatsächlich erhaltenen Färbungen recht zufriedenstellend:

Je 5 g Acetatseide wurden eine Stunde bei 70° gefärbt in einer Flotte von 250 cm³. Die Angaben über Farbtiefe beziehen sich auf eine Färbung von 2% Rhodamin 6 G ohne Zusatz.

Tabelle 23.

Zusatz	Flotte	Färbung	Bemerkungen
6% Phenolsulfosäure	—	ca. 20% stärker	Nuancenverschiebung
6% Kresolsulfosäure	schwache Trübung	ca. 50% ..	
6% Xylenolsulfosäure	Trübung	ca. 75% ..	
5% Nekal A	„	ca. 100% ..	
5% Nekal BX	„	ca. 75% ..	
2,5% Tannin	Niederschlag	ca. 5 mal tiefer	
5% Dioxy-diphenyl-methan-disulfosäure	—	kaum gefärbt	
5% Dioxy-dimethyl-diphenyl-methan-disulfosäure	schwache Trübung	angefärbt	
5% Di-naphtyl-methan-disulfosäure	Trübung	ca. 50% heller	

Zu den Nekalen ist zu bemerken, dass, obwohl die Flotte nach dem Färben keine wesentlichen Mengen an Farbstoff mehr enthielt, doch nur doppelt so tiefe Färbungen erzielt wurden als ohne Zusatz. Die Hauptmenge des Farbstofflackes war nämlich nur auf der Ober-

fläche der Faser angelagert, und ging bereits beim Waschen mit kaltem Wasser wieder ab. Deshalb sind auch Wasser- und Waschechtheit gering. Auch auf das spezielle Verhalten des Tanninlackes von Rhodamin 6 G sei noch einmal hingewiesen, der in Äthylacetat und in Acetyl-cellulose sehr gut löslich ist und auch eine gute Wasserechtheit besitzt.

Da die vorliegende Arbeit zum Zwecke des Studiums der praktischen Anwendung von Zusätzen in der Färberei unternommen wurde, haben wir eine ganze Reihe von Färbungen mit verschiedenen basischen Farbstoffen im Überschuss bei einer Temperatur von 70° in einer Flotte 1 zu 50 und während einer Stunde ausgeführt.

Als Zusätze verwendeten wir 5% Xylenolsulfosäure und 5% Nekal BX. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 24.

Farbstoff	5% Xylenolsulfosäure		5% Nekal	
	Flotte	Färbung	Flotte	Färbung
2% Tannoflav vin (934) .	Trübung	nicht erhöht	Niederschlag	nicht erhöht
2% Auramin (752) . . .	—	etwas erhöht	Niederschlag	etwas schwä- cher, milchig- trübe
1% Rhodamin (864) . . .	—	sehr schwache Färbung	—	sehr schwache Färbung
1% Rhodamin 6 G (866)	—	ca. 75% stärker	Niederschlag	ca. 75% stärker
1% Malachit- grün (754) .	—	ca. 3 mal stär- ker	Niederschlag	ca. 5 mal stärker
1% Brillantgrün kryst. (760)	Niederschlag	ca. 3 mal stärker, rein	Niederschlag, Bad ausgez.	ca. 4 mal stärker, trüb
1% Fuchsin (780) . . .	Trübung	ca. 50% stärker	Trübung	ca. 50% schwächer
1% Methylvio- lett 5 B O (785) . . .	Trübung	ca. 20% stärker	Trübung	nicht erhöht
1% Viktoria- blau B (822)	Niederschlag Bad ausgez.	ca. 80% rein	Niederschlag	nur ca. 10%
1% Nachtblau (823) . . .	Niederschlag Bad ausgez.	nur ca. 50%	Niederschlag	nur ca. 10%
1% Methylen- blau D B (1038) . . .	Niederschlag Bad ausgez.	ca. 30% stärker rein	Niederschlag	ca. 30% stärker trüb
3% Bismarck- braun R (318)	Niederschlag Bad ausgez.	etwas schwä- cher, gelber	Niederschlag Bad ausgez.	etwas schwä- cher, gelber

Die eingeklammerten Indexziffern beziehen sich auf die Farbstofftabellen von *Schultz-Julius*, 7. Auflage 1931.

Diese Zusammenstellung zeigt nun, dass die weiter oben gemachten Angaben über die Eigenschaften der Zusätze durch das Ergebnis unserer Versuche bestätigt wurden.

Nekale wirken wohl in einigen seltenen Fällen affinitätserhöhend, besitzen aber den grossen Nachteil, trübere Färbungen zu geben, was wahrscheinlich durch die hervorgerufene Lackbildung bedingt ist. Dieser Nachteil ist bei den alkylierten Phenolsulfosäuren viel weniger ausgeprägt und würde daher eine industrielle Anwendung erlauben, sofern die Echtheiten der erzielten Färbungen besser wären. Diesbezügliche Versuche haben aber gezeigt, dass weder die Wasserechtheit noch die Waschechtheit verbessert wurden. Besonders schlimm steht es aber mit der Reibechtheit, welche als sehr schlecht bezeichnet werden darf.

Zum Schluss sei mir gestattet, meinem Lehrer und Vater Herrn Prof. A. L. Bernoulli zu danken für das Wohlwollen und die Förderung, die er mir während meines ganzen Studiums zuteil werden liess.

Zusammenfassung.

1. In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss untersucht, den einige Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe auf die Affinität wasserlöslicher (basischer) Farbstoffe, insbesondere Malachitgrün, zur Acetatseidenfaser ausüben.

2. Die Wirksamkeit derartiger Zusätze lässt sich nicht auf eine Änderung des Quellungszustandes der Acetatseidenfaser zurückführen.

3. Die Einführung von Alkylgruppen in den Phenolsulfosäurerest bewirkt eine Erhöhung der Affinität. Es lässt sich folgende Reihe mit steigender Wirkung aufstellen: ohne Zusatz, Phenol-, Kresol-, Xylenolsulfosäure.

4. Alkylierte Naphtalinsulfosäuren führen meist zu in Wasser schwer löslichen Additionsverbindungen, die von der Acetatseide wohl rasch angelagert, jedoch von ihr kaum gelöst werden.

5. Die Erhöhung des Molekulargewichtes durch Kondensation zweier alkylierter Phenol- oder Naphtalinsulfosäurereste mit Formaldehyd (Einführung einer Methylengruppe) bedingt eine Verminderung der Affinität, da diese künstlichen Gerbstoffe meist wasserunlösliche Lacke bilden (Vergleich mit Tanninlack). Es ergab sich folgende Reihe mit steigender Wirkung:

Dioxy-diphenyl-, Dioxy-dimethyl-diphenyl-, Di-naphtyl-methan-disulfosäure, ohne Zusatz.

6. Die weitgehenden Parallelen zwischen den Verteilungskoeffizienten Wasser/Äthylacetat und Wasser/Acetatseide bestätigen, dass es sich bei der Farbstoffaufnahme durch Acetatseide um einen echten Lösungsvorgang handelt.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

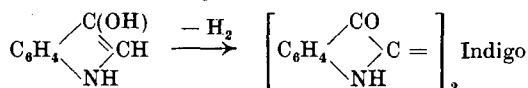
Eine neue oxydative Aufspaltung von Indoxyl-derivaten durch Luftsauerstoff in alkalischer Lösung

(12. Mitteilung über Isatogene und Indole¹⁾)

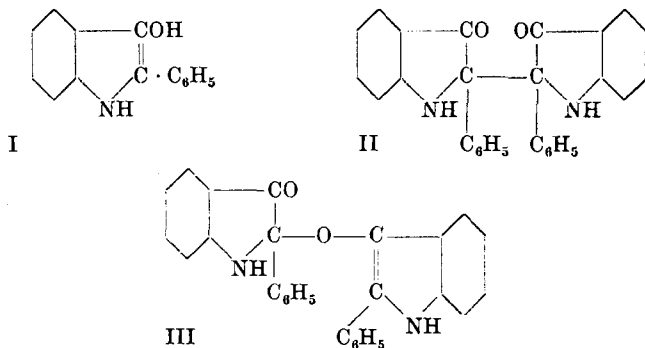
von Paul Ruggli, Arthur Zimmermann und Otto Schmid.

(29. IX. 33.)

Die leichte Oxydation des Indoxyls und vieler seiner Derivate und Analogen durch Luftsauerstoff in alkalischer Lösung gehört zu den bekanntesten Reaktionen der Farbstoffchemie. Sie verläuft glatt unter Abspaltung von 2 Atomen Wasserstoff, wobei sich der verbleibende Rest zum indigoiden Farbstoff dimerisiert:



Die Indigobildung muss aber unterbleiben, wenn die 2-Stellung durch eine fest haftende Gruppe besetzt ist. Das 2-Phenyl-indoxyl (I), welches erstmalig von *L. Kalb* und *J. Bayer*²⁾ dargestellt worden ist, oxydiert sich ebenfalls leicht³⁾ an der Luft — momentan in Gegenwart von Natronlauge — zu einem gelben Körper, der aber stöchiometrisch betrachtet nur durch Eliminierung eines Wasserstoffatoms entstanden ist. Diese gelbe Substanz, welche einer Oxydationsstufe zwischen Phenyl-indoxyl und Phenyl-indolon (2-Phenyl-3-keto-indolenin) entspricht, ist dimolekular. Für ihre Konstitution ziehen die Autoren entweder die symmetrische Formel eines 2,2'-Diphenyl-indigoweiss (II) oder die unsymmetrische Formel III in Betracht,



¹⁾ Letzte Mitteilung *Helv.* **16**, 454 (1933).

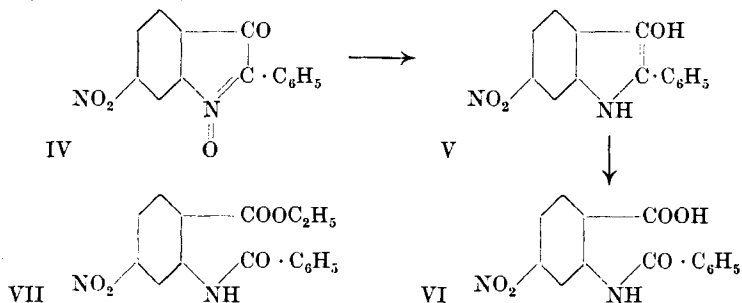
²⁾ *B.* **45**, 2150 (1912); die in der früheren Literatur erwähnten Präparate von „Phenyl-indoxyl“ hatten sich als N-Oxy-indol erwiesen. Vgl. weiterhin *B.* **46**, 3879 (1913).

³⁾ Das analoge 2-Phenyl-3-oxy-thionaphten ist in freier Form sowie in alkalischer Lösung luftbeständig. Vgl. *L. Kalb* und *J. Bayer*, *B.* **46**, 3881 (1913).

welch letztere einer ätherartigen Anlagerungsverbindung von Phenyl-indoxyl an die N—C-Doppelbindung des Phenyl-indolons entsprechen würde und eine Analogie in der Existenz anderer Anlagerungsverbindungen findet.

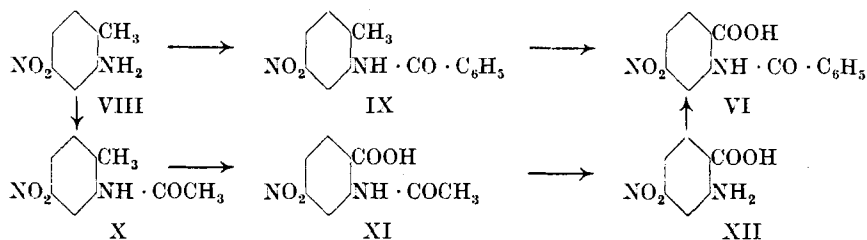
Wir konnten nun feststellen, dass gewisse nitrierte Phenyl-indoxyle bei Einwirkung von Luftsauerstoff in Gegenwart von Alkali wieder ein anderes Bild geben, indem sie trotz ihrer (in neutralem Zustand) weit grösseren Beständigkeit eine viel tiefer gehende Oxydation erleiden, sobald sie in alkalischer Lösung mit Luft in Berührung kommen. Wir wählten für diese Versuche das 2-Phenyl-6-nitro-indoxyl (Formel V), welches durch gemässigte Reduktion von 2-Phenyl-6-nitro-isatogen (IV) mit Phenylhydrazin leicht erhältlich ist. Das rote Indoxyl V löst sich in wässriger Natronlauge mit tiefgrüner Farbe, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass die nitrierten Indoxyle eine gewisse Ähnlichkeit mit den Nitrophenolen haben, die auch tieferfarbige Salze bilden. Für die Ausführung der Oxydation ist es zweckmässiger, die alkoholische Lösung nach Zusatz von wenig Natronlauge auf einem Uhrglas der Luft auszusetzen oder noch besser Luft durchzusaugen. Dabei beobachtet man eine allmähliche Aufhellung der grünen Farbe nach Orange. Nötigenfalls wird der Zusatz von Natronlauge wiederholt, bis keine Veränderung mehr eintritt. Alsbald scheidet sich ein neutraler Körper ab, welcher das Nebenprodukt bildet und 15% der Ausbeute ausmacht. Aus der alkalischen Lösung lässt sich dann das Hauptprodukt in einer Ausbeute von etwa 80% des angewandten Indoxyls mit Säure ausfällen.

Hauptprodukt: Die Analyse der hellgelben, gut krystallisierten Substanz ergibt, dass hier kein Dehydrierungsprodukt, sondern ein ausgesprochenes Oxydationsprodukt vorliegt, welches aus dem 2-Phenyl-6-nitro-indoxyl durch Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff entstanden ist. Hierbei ist die Kohlenstoff-Doppelbindung zwischen der 2- und 3-Stellung aufgespalten worden, und jedes der beiden getrennten Kohlenstoffatome hat ein Sauerstoffatom aufgenommen unter Übergang in 4-Nitro-benzoyl-anthrilsäure (Formel VI).



Das Produkt hat tatsächlich den Charakter einer Carbonsäure, reagiert sauer, löst sich in verdünnten Alkalien unter Salzbildung und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Die Salze sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisieren sehr gut; ausser dem farblosen Kalium- und Natriumsalz wurde noch das gelbe, gleichfalls krystallisierte Silbersalz dargestellt.

Zur Identifizierung wurde die 4-Nitro-benzoyl-anthranilsäure (VI) auch auf einem andern Wege dargestellt, der aus folgenden Formeln ersichtlich ist.



Bemerkenswert ist hierbei nur, dass sich der einfachste Weg (VIII \rightarrow IX \rightarrow VI) der direkten Benzoylierung und Oxydation nicht bewährte, weil die Oxydation des Benzoyl-p-nitro-o-toluidins (IX) schlecht verläuft; sie ergibt trotz Verbrauchs von Kaliumpermanganat nur geringe Mengen der Säure VI. Viel leichter oxydierbar ist das Acetyl-p-nitro-o-toluidin (X), sodass der scheinbare Umweg VIII \rightarrow X \rightarrow XI \rightarrow XII \rightarrow VI glatt zum Ziel führt.

Die so erhaltene Nitro-benzoyl-anthranilsäure wurde mit dem oben erwähnten Oxydationsprodukt durch die Mischprobe identifiziert. Da der Schmelzpunkt aber ein ziemlich hoch liegender Zersetzungspunkt ist, wurde noch aus beiden Präparaten der scharf bei 179° schmelzende Äthylester (VII) dargestellt und identifiziert; er lässt sich praktisch nur durch Umsetzung des Silbersalzes mit Äthyljodid darstellen.

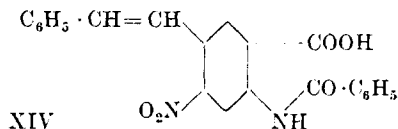
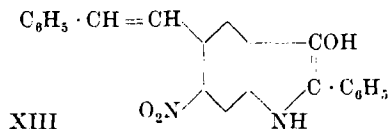
Die Aufklärung des oben erwähnten neutralen Nebenproduktes der Oxydationsreaktion ergab durch Analyse und Mischprobe, dass hier der eben genannte Äthylester VII der 4-Nitro-benzoyl-anthranilsäure vorliegt. Dieser Befund erscheint zunächst befremdend, da eine nachträgliche Veresterung der an sich schon schwer veresterbaren Säure durch alkalihaltigen Alkohol kaum in Betracht kommt, der Ester vielmehr durch Alkali leicht verseift wird. Wir halten es daher für nicht ausgeschlossen, dass die teilweise Äthylierung in einem früheren Stadium der Reaktion eintritt, vielleicht ähnlich wie nach *Angeli* Indole (bzw. Indolenine) in Gegenwart von Alkali mit Amylnitrit oder Äthylnitrat reagieren.

Dass unser an sich so stabiles Phenyl-nitro-indoxyl in Gegenwart von Alkali so leicht durch Luftsauerstoff aufgespalten wird,

muss wohl auf der Anwesenheit der Nitrogruppe beruhen. Vielleicht spielt ihre p-Stellung gegenüber dem hydroxyl-tragenden Kohlenstoffatom eine Rolle, indem in der tieffarbigen alkalischen Lösung chinoiden bzw. isonitroiden Systeme vorliegen können, die sich durch besondere Reaktionsfähigkeit auszeichnen.

Aufspaltungen zwischen der 2- und 3-Stellung unter Bildung von Benzoyl-anthranilsäuren sind bisher nur mit Hilfe starker Oxydationsmittel wie Permanganat oder Chromsäure an Keto-indoleninen und ihren Derivaten von *Angeli*¹⁾, sowie *Ruggli* und *Leonhardt*²⁾, an Bis-indoläthern von *Baudisch* und *Hoschek*³⁾ ausgeführt worden.

Um die Reaktion an einem weiteren Beispiel zu bestätigen, haben wir noch das von uns früher⁴⁾ beschriebene 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-indoxyl (XIII) untersucht. Die orangerote alkoholische Lösung färbt sich hier durch Alkali trüb schwarz und wird durch Luftsauerstoff braun. Auch hier lässt sich mit 80% Ausbeute eine Säure isolieren, die wir auf Grund der Analyse und in Analogie zu dem oben beschriebenen Reaktionsverlauf als 4-Nitro-5-styryl-benzoyl-anthranilsäure (XIV) ansprechen.



Experimenteller Teil.

2-Phenyl-6-nitro-isatogen (Formel IV).

Die bekannte⁵⁾ Darstellung dieses Isatogens gestaltete sich in grösseren Ansätzen etwa folgendermassen: 270 g o,p-Dinitro-toluol wurden mit 180 g reinem Benzaldehyd zu 2,4-Dinitro-stilben⁶⁾ kondensiert, indem sie mit 12 cm³ Piperidin 2½ Stunden auf 120—130° und schliesslich eine halbe Stunde auf 140—150° erwärmt wurden. Um das Umkrystallisieren zu ersparen, wurde die heiss ausgegossene, noch flüssige Masse mit 100 cm³ Eisessig verrührt, wobei die Krystalle klein, aber schon recht rein ausfallen. Nach dem Absaugen wurden sie noch zweimal mit je 75 cm³ Alkohol verrieben, worauf sie bereits den richtigen Schmelzpunkt zeigten.

Die Chlorierung erfolgte nach *P. Pfeiffer* und Mitarbeitern⁷⁾ in Chloroform, wobei je 20 g Substanz und 80 cm³ Chloroform verwendet wurden. Bei raschem Chlorstrom genügten 25 Minuten zur Beendigung der Reaktion, besonders im Sonnenlicht, das die Ausbeute etwas verbessert. Das erhaltene α-Dichlorid zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol den richtigen Smp. 167°; da aber das Rohprodukt nach Trocknen an der Luft nur 1° tiefer schmolz, konnte es auch direkt verarbeitet werden. Auf die Iso-

¹⁾ Lit. vgl. *Meyer-Jacobson*, Lehrbuch der org. Chemie, II. 3, S. 240, 326.

²⁾ *Helv.* **7**, 691 (1924). ³⁾ *B.* **49**, 2579 (1916).

⁴⁾ *P. Ruggli* und *A. Zimmermann*, *Helv.* **16**, 73, 76 (1933).

⁵⁾ *P. Pfeiffer*, *B.* **45**, 1823 (1912).

⁶⁾ *J. Thiele* und *R. Escales*, *B.* **34**, 2843 (1901).

⁷⁾ *B.* **45**, 1813 (1912).

lierung des β -Dichlorids wurde hier verzichtet. Die Ausbeute an α -Dichlorid betrug 280 g aus 300 g Dinitro-stilben. Je 100 g Dichlorid wurden nun mit 500 cm³ technischem Pyridin 10 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und dann in Wasser gegossen. Das abgesaugte Monochlor-dinitro-stilben kann roh oder umkrystallisiert (aus Benzol oder Eisessig, Smp. 104°) weiter verarbeitet werden.

Die Verwandlung ins Isatogen kann auf zwei Wegen erfolgen: entweder durch direkte Belichtung in Pyridin oder durch Überführung in Dinitro-tolan durch Kochen mit alkoholischem Kaliumhydroxyd. Das Tolan geht zwar äusserst leicht, schon bei kurzem Kochen mit Pyridin, in Isatogen über, ist aber selber nur unter beträchtlicher Verharzung darstellbar, so dass der erstere Weg vorzuziehen ist. Wir lösten daher 200 g μ -Monochlor-2,4-dinitro-stilben in 600 cm³ kaltem technischem Pyridin. Die Lösung wurde auf Reagensgläser verteilt im Freien belichtet und ergab bei mittelmässigem Sonnenlicht (im Winter) nach 35 Tagen 92 g 2-Phenyl-6-nitro-isatogen. Es wurden hierbei Parallelversuche mit rohem (dunkelbraunem) und umkrystallisiertem (hellgelbem) Monochlorprodukt angesetzt; sie zeigten, dass das Umkrystallisieren keine Vorteile bezüglich der Ausbeute bietet, doch ist es zur Ersparnis an Pyridin empfehlenswert.

2-Phenyl-6-nitro-indoxyl (Formel V).

Die Reduktion des 2-Phenyl-6-nitro-isatogens zum entsprechenden Indoxyl wurde nach *P. Ruggli* und *A. Bolliger*¹⁾ mit kleinen Abänderungen vorgenommen. 30 g Isatogen werden in 200 cm³ Alkohol suspendiert und mit 20 cm³ Phenylhydrazin versetzt. Die Stickstoffentwicklung beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur, wird auf dem Wasserbad bei 40° lebhaft, so dass man vorübergehend kühlen muss, und hört nach $\frac{3}{4}$ Stunden beinahe auf. Unter Zusatz von Tierkohle wird kurz aufgekocht, filtriert, nochmals aufgekocht und mit etwa dem doppelten Volum Wasser von 80° bis zur schwachen Trübung ausgespritzt. Beim Stehen scheiden sich die roten Nadeln des Indoxyls aus; sie werden nach Erkalten abgesaugt, nochmals in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst und mit dem gleichen Volum heissem Wasser versetzt, wobei sie prachtvoll krystallisieren. Ausbeute 19 g, Smp. 215°.

Das Phenyl-nitro-indoxyl ist in verdünnter Natronlauge oder viel Ammoniak mit dunkelgrüner Farbe löslich; bei Luftzutritt tritt allmählich die unten beschriebene oxydative Aufspaltung ein.

Oxydative Aufspaltung des 2-Phenyl-6-nitro-indoxyls zu 4-Nitrobenzoyl-anthranilsäure (VI) und ihrem Äthylester (VII).

Die warme alkoholische Lösung des Indoxyls (V) wird durch Zusatz von etwas Ammoniak oder Piperidin tief braunrot, durch wenig verdünnte Natronlauge braunoliv, mit etwas mehr Natronlauge tiefgrün bis blaugrün. Die ersten Oxydationen wurden mit stark alkalischen Lösungen ausgeführt, später bevorzugten wir eine schwache Alkalität.

¹⁾ Helv. 4, 640 (1921).

1 g 2-Phenyl-6-nitro-indoxyl wird in 50 cm³ warmem Alkohol gelöst und auf etwa 35° erkalten gelassen. Dann gibt man 10 Tropfen 10-proz. Natronlauge hinzu, wobei sich die Farbe nur nach Braunoliv vertieft. Man bringt die Flüssigkeit in eine Saugflasche, durch deren Kork ein Glasrohr in die Flüssigkeit taucht, und saugt einen mässig starken Luftstrom hindurch, wobei sich die Farbe innerhalb einer Stunde nach Rotorange aufhellt. Auf Zusatz von weiteren 4 Tropfen Natronlauge tritt in der Regel wieder die braunolive Färbung auf. Beim weiteren Durchsaugen von Luft wird auch diese Lösung in etwa 5 Minuten wieder orange und es scheiden sich helle Nadelchen ab. Wenn nach Zusatz eines weiteren Tropfens Natronlauge keine Verfärbung mehr eintritt, wird der Niederschlag abgesaugt.

Er besteht aus dem Äthylester der 4-Nitro-benzoyl-anthranilsäure und wiegt nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen auf dem Wasserbad 0,15 g; Rohsmp. 175—178°. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man (schwach graustichig) weisse bis gelblichweisse verfilzte Nadelchen vom scharfen Smp. 179—180°.

3,990 mg Subst. gaben 8,980 mg CO₂ und 1,600 mg H₂O

5,495 mg Subst. gaben 0,4557 cm³ N₂ (20°, 704 mm)

C₁₆H₁₄O₅N₂ Ber. C 61,13 H 4,49 N 8,92%
Gef. „ 61,40 „ 4,49 „ 8,95%

Das alkalische Filtrat der ursprünglichen Reaktionslösung wird unter gelindem Erwärmen und Reiben mit 50 cm³ 1-proz. Salzsäure versetzt. Dabei krystallisieren langsam 0,8 bis 0,9 g freie 4-Nitro-benzoyl-anthranilsäure, die zunächst noch gelbbraun sind und roh den Smp. 230—235° zeigen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 12 und 8 cm³ Eisessig, dann aus Alkohol erhält man schwach gelbliche halogenfreie Blättchen. Bei raschem Erhitzen schmelzen sie unter Zersetzung bei 251°, bei langsamem Erhitzen bei 240—246° (ab 240° Veränderung, bei 246° Aufschäumen).

4,490 mg Subst. gaben 9,720 mg CO₂ und 1,465 mg H₂O

5,490 mg Subst. gaben 0,4959 cm³ N₂ (21°, 704 mm)

C₁₁H₁₀O₅N₂ Ber. C 58,73 H 3,52 N 9,79%
Gef. „ 59,06 „ 3,65 „ 9,71%

Die Säure ist in Wasser schwer löslich, rötet aber Lackmus. In heissem wässrigem Alkohol ist sie besser löslich und bläut eben noch Kongopapier. In Ammoniak oder Alkalien löst sie sich und wird durch Säuren wieder gefällt. Neutralisiert man sie in etwas konzentrierterer Lösung, so scheiden sich die Salze aus, welche aus heissem Wasser prachtvoll krystallisieren. Dieselben können auch in alkoholischer Lösung erhalten werden. Das Silbersalz wird erhalten, indem man die heisse alkoholische Lösung mit einem geringen Überschuss von Silbernitrat in konz. wässriger Lösung versetzt; sofort erfolgt eine gelbe Fällung, welche beim weiteren Erwärmen auf dem Wasserbad krystallin wird. Die überstehende Lösung wird mit einigen Tropfen Ammoniak neutralisiert.

Darstellung der Vergleichspräparate.

20 g 4-Nitro-2-amino-toluol ergaben mit Benzoylchlorid in Pyridin das Benzoyl-derivat (IX) in fast quantitativer Ausbeute; es wurde aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert. 5 g wurden mit einer Lösung von 6,5 g Kaliumpermanganat in 500 cm³ Wasser eine Stunde gekocht. Schon nach einer halben Stunde war Entfärbung eingetreten, aber die Substanz befand sich grösstenteils noch an der Oberfläche, so dass 4.4 g zurückgewonnen werden konnten. Das Filtrat vom Braunstein gab nach Einengen und Ansäuern nur 0,1 g Nitro-benzoyl-anthranilsäure. Auch durch Zusatz von Pyridin zwecks besserer Benetzung wurde die Ausbeute nicht erhöht.

5 g p-Nitro-o-acetamino-toluol (X) wurden analog der von *F. Ullmann* und *Uzbachian*¹⁾ für solche Fälle empfohlenen Vorschrift in einem Liter heissem Wasser gelöst und portionsweise mit 10,9 g Kaliumpermanganat versetzt. Nach vierstündigem Rühren auf dem Wasserbad war die Lösung entfärbt. Das Filtrat vom Braunstein wurde nach Einengen auf etwa 100 cm³ noch heiss durch vorsichtigen Zusatz von 2-proz. Salzsäure zum Krystallisieren gebracht. Die erhaltenen 5,1 g gelblich weisse Nadeln (XI) zeigten den Smp. 220° (Lit. 215°, 221°); sie wurden nach Erkalten abgesaugt und mit alkoholisch-wässriger Salzsäure²⁾ zu 4-Nitro-anthranilsäure (XII) verseift. Diese wurde durch einstündiges Erhitzen mit der 2,5-fachen Menge Benzoylchlorid in 4-Nitro-benzoyl-anthranilsäure (VI) verwandelt³⁾.

Äthylester: Da durch saure Veresterung in ähnlichen Fällen leicht die Acetylgruppe abgespalten wird⁴⁾, wurde zunächst das Kaliumsalz mit überschüssigem Äthyljodid und Alkohol 15 Stunden gekocht, doch bestand das erhaltene Produkt vorwiegend aus freier Säure. Daher wurden 5,8 g des Silbersalzes mit 15 cm³ Alkohol und 15 cm³ Äthyljodid 6 Stunden am Rückfluss gekocht und nach Abdestillieren des überschüssigen Äthyljodids wiederholt mit reichlichen Mengen Alkohol ausgezogen. Aus dem Alkohol krystallisierten teils direkt, teils nach Abdestillieren 3,25 g Ester, der aber nach seinem Schmelzpunkt noch kleine Mengen der freien Säure enthielt. Da letztere im Gegensatz zum Ester in Chloroform unlöslich ist, wurde sie durch Digerieren mit 30 cm³ kaltem Chloroform abgetrennt. Die filtrierte Chloroformlösung hinterliess nach vollständigem Abdestillieren den Ester, welcher schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein war und den konstanten Smp. 179° zeigte. Diese Substanz wurde analysiert und verglichen a) mit einem Präparat, welches durch Verestern der durch Oxydation des Phenyl-nitro-indoxyls erhaltenen Säure dargestellt war, b) mit dem oben erwähnten neutralen Nebenprodukt der Oxydationsreaktion. Alle Präparate waren nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch.

¹⁾ B. 36, 1801 (1903). ²⁾ loc. cit. S. 1802.

³⁾ P. Ruggli und W. Leonhardt, Helv. 7, 906 (1924).

⁴⁾ Vgl. Beilstein, IV. Aufl., Bd. 14, S. 375.

Verseifung des Esters: Um einen Anhaltspunkt dafür zu gewinnen, wieweit man bei der alkalischen Oxydationsreaktion mit einer Verseifung von vielleicht ursprünglich vorhandenem Ester rechnen kann, wurde der folgende Versuch unter ähnlichen Bedingungen angesetzt. 0,5 g Ester wurden mit 25 cm³ Alkohol aufgeköcht, wobei sie sich nur zum Teil lösten, und nach Erkalten mit 5 Tropfen 10-proz. Natronlauge eine Stunde und nach Zusatz weiterer zwei Tropfen noch 10 Minuten stehen gelassen. Die übliche Aufarbeitung führte zur Isolierung von 0,25 g unverändertem Ester und 0,2 g reiner Säure, die durch Verseifung entstanden war.

*Oxydation des 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-indoxyls durch Luftsauerstoff
in alkalischer Lösung.*

1 g 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-indoxyl¹⁾ wurde in 50 cm³ warmem Alkohol gelöst und auf 35° erkalten gelassen. Beim Zusatz von 10 Tropfen 10-proz. Natronlauge nahm die orangerote Lösung eine trübe schwärzliche Farbe an, die sich beim Durchleiten von Luft in ein klares tiefes Braun verwandelte. Nach einer Stunde wurden weitere drei Tropfen Natronlauge zugesetzt, die keine sichtbare Veränderung hervorriefen. Nach einer weiteren Viertelstunde wurde filtriert, wobei nur ein minimaler Rückstand auf dem Filter blieb. Das Filtrat wurde unter gelindem Erwärmen mit 50 cm³ 1-proz. Salzsäure gefällt, wodurch 0,6 g eines braunen krystallinen Niederschlags erhalten wurden.

Die erhaltene rohe 4-Nitro-5-styryl-benzoyl-anthranilsäure wurde wiederholt aus Alkohol, anfangs in Gegenwart von Tierkohle, umkrystallisiert und zeigte den Smp. 279° (Zersetzung).

4,430 mg Subst. gaben 11,105 mg CO₂ und 1,745 mg H₂O
4,780 mg Subst. gaben 0,3337 cm³ N₂ (20°, 713 mm)
C₂₂H₁₆O₅N₂ Ber. C 68,02 H 4,16 N 7,22%
Gef. „ 68,37 „ 4,40 „ 7,63%

Die heisse alkoholisch-wässrige Lösung bläut Lackmus nur schwach, neutralisiert aber sehr verdünnte wässrige Natronlauge. Auch lässt sich aus der heissen alkoholischen Lösung durch einen Tropfen konz. Silbernitratlösung ein gelbes krystallisiertes Silber-
salz fällen.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

¹⁾ P. Ruggli und A. Zimmermann, Helv. 16, 73, 76 (1933).

Über das Absorptionsspektrum von Uranverbindungen

von Fritz Ephraim und Martin Mezener.

((5. X. 33.)

Linienartige Lichtabsorption zeigen in festem oder flüssigem Zustande nur recht wenige, anorganische Verbindungen. Vor allem tun dies die gefärbten, seltenen Erden, und die Vermutung von F. Ephraim¹⁾, dass deren eigenartiges Absorptionsspektrum mit dem defekten N-Niveau dieser Elemente in Beziehung steht, ist jetzt wohl allgemein angenommen²⁾. Je „geschützter“ die Bahn des absorbierenden Elektrons ist, um so geringer die Breite der Absorption.

Ausser den seltenen Erden ist es einzig das Uran, das in zahlreichen Verbindungen, nicht in allen, ebenfalls linienartige Absorption aufweist. Wir möchten daher, in Umkehrung der obigen Hypothese, die Meinung vertreten, dass dieses Element in ähnlicher Weise wie die seltenen Erden ein defektes inneres Elektronenniveau besitzt. Wenn die Eigenschaften der Elemente wirklich periodische sind, so wäre es ja in der Tat merkwürdig, wenn die seltenen Erden die einzige Gruppe wären, welchen diese Sonderbarkeit zukommt. In genügendem Abstand sollte sich dieses wiederholen und wir vermuten, dass dies in der Urangegend der Fall ist. Nur kommt diese Tatsache einzig beim Uran selbst noch zum Ausdruck, weil es das letzte der existierenden Elemente ist. Würden die auf Uran folgenden Elemente doch noch einmal entdeckt, so sollten sie ähnliche Spektraleigenschaften besitzen.

Nach Rabinowitsch und Thilo³⁾ sind die Elektronenschalen der letzten Elemente wie folgt besetzt:

	K	L	M	N	O	P	Q
Pa	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 3	2
U	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 5	1

Gegen ihre Auffassung scheint zu sprechen, dass weder das eine, dem Q-Niveau angehörende, Aussenelektron valenzchemisch eine Rolle spielt, noch auch die fünf, im P-Niveau befindlichen Elektronen. Wir meinen aber, dass das Linienspektrum dadurch zustande

¹⁾ B. 59, 2692 (1926).

²⁾ Nach Freed und Spedding, Phys. Rev. 35, 1408 (1930), verursachen 4 f-Elektronen das Linienspektrum.

³⁾ Periodisches System, Stuttgart 1930, S. 245.

kommt, dass Ergänzung auf dem O-Niveau stattfindet, somit die äusseren Niveaus ihre Elektronenzahl behalten. Die Besetzung der drei äussersten Elektronenniveaus der drei letzten, bekannten Elemente wäre dann wie folgt anzunehmen:

	O	P	Q
Th	2 6 10	2 6 2	2
Pa	2 6 10 1	2 6 2	2
U	2 6 10 2	2 6 2	2

Dieses Schema würde die Wertigkeit der Elemente ganz gut wiedergeben, indem als Valenzelektronen solche der Q- und der P-Gruppe in Frage kommen. Auch bei den seltenen Erden werden zur Erreichung der Dreiwertigkeit Elektronen aus den beiden äussersten Schalen beansprucht und die Vierwertigkeit des Cers zeigt, dass die Menge der aus der zweitäussersten Schale herangezogenen Elektronen verschieden sein kann. Die Elektronenbesetzung der drei äussersten Schalen ist hier wie folgt:

	N	O	P
La	2 6 10	2 6 1	2
Ce	2 6 10 1	2 6 1	2
Pr	2 6 10 2	2 6 1	2

Hiernach würde das Thorium dem Lanthan, das Protaktinium dem Cer und das grüne Salze bildende Uran dem grünen Praseodym entsprechen. Ebensowenig wie Lanthan und Cer linienförmige Absorptionsspektren geben, ebensowenig tun dies Thorium und Protaktinium, die Färbung der Reihe beginnt erst beim Praseodym bzw. Uran.

Nun lässt es sich allerdings nicht bestreiten, dass die Eigenschaften zahlreicher Uranverbindungen ausgesprochen solche der sechsten Reihe des periodischen Systems sind, dass man Thor, Protaktinium und Uran also nicht wie die „Lanthaniden“ an einer Stelle des periodischen Systems vereinigen kann. Aber auch am Anfang der Lanthanidengruppe treten Unregelmässigkeiten der Hauptvalenz auf, indem zum Beispiel das Cer so ausgesprochen als vierwertig erscheint, dass man es bis vor nicht langer Zeit in den Darstellungen des periodischen Systems in der vierten statt in der dritten Senkrechten unterbrachte. Auch sind neuerdings Atomisomerieen beobachtet worden¹⁾, die sich durch Verschiedenartigkeit

¹⁾ Vgl. zum Beispiel *P. Ráy*, J. Indian Chem. Soc. **5**, 497 (1928); *Klemm*, Z. anorg. Ch. **184**, 345 (1929); *Spedding*, Am. Soc. **54**, 2593 (1932); *Ahlberg und Freed*, Phys. Rev. **39**, 948 (1932).

der magnetischen Suszeptibilität der Salze zu erkennen geben und die auf Strukturisomerie des Elektronenmantels zurückgeführt werden. Gerade bei seltenen Erden treten solche auf. Es wäre durchaus denkbar, dass auch beim Uran solche Isomerieen vorkommen und dass das gewöhnliche Uran aus einem Gleichgewicht mehrerer elektronenisomerer Formen besteht, deren eine den Anlass zu den Spektraleigenschaften liefert.

Dass neuerdings bei seltenen Erden ähnliche Fluoreszenzercheinungen entdeckt wurden¹⁾, wie wir sie bei Uranverbindungen bereits kennen, vermehrt noch die zwischen beiden Elementengruppen bestehende Ähnlichkeit.

Von einer weiteren Ähnlichkeit im Verhalten der Spektren des Urans und der seltenen Erden soll im folgenden die Rede sein. Es hatte sich bei den seltenen Erden gezeigt²⁾, dass eine um so stärkere Verschiebung des Absorptionsspektrums nach dem Violett hin stattfindet, je stärker die polarisierende Wirkung des mit dem Erdion verbundenen Säurerestes ist. Bei gleichbleibender Ladung nimmt diese bekanntlich mit der Grösse des Säurerestes ab, so dass zum Beispiel in der Reihe Fluorid-Chlorid-Bromid-Jodid das Fluoridspektrum das am weitesten nach Violett verschobene ist, während bei Salzen sauerstoffhaltiger Säuren immer nur eine geringe Verschiebung stattfindet, weil in allen Fällen der Sauerstoff es ist, der das Metallatom aus erster Hand beeinflusst. Eine weitere, leicht erklärliche Regel besagte, dass bei gleichbleibendem Salz, aber wechselndem Krystallwassergehalt das Spektrum mit steigendem Wassergehalt zum Violett verschoben wurde und in der wässrigen Lösung die stärkste Verschiebung erlitt.

Diese und ähnliche Eigentümlichkeiten, deren Erklärung bereits in den zitierten Arbeiten gegeben wurde, treten nun bei Verbindungen des Urans in ähnlicher Weise auf, wie bei denjenigen seltener Erden. Die Untersuchung erstreckt sich auf Verbindungen des drei-, vier- und sechswertigen Urans. Beim sechswertigen Uran zeigen bekanntlich nur diejenigen Verbindungen Linien- und Fluoreszenzspektrum, in denen sich das Uranatom im Kation befindet, wie etwa in den Uranylsalzen. Die Uranate dagegen, die das Uran im Anion enthalten, zeigen solche Spektralerscheinungen nicht. In ihnen haben die Elektronen der defekten Schale offenbar keine Tendenz, ihren Platz zu verlassen, sondern es sind im Gegenteil vom Kation her Elektronen auf das Uranatom gewandert. Solche Verbindungen zeigen nur breite Absorptionsbänder. Sehr bemerkenswert ist, dass auch das Hexafluorid weiss ist. Es zeigt ebensowenig Absorp-

¹⁾ Tomaschek und Deutschbein, Physikal. Z. **34**, 374 (1933).

²⁾ F. Ephraïm, R. Bloch, P. Ráy, G. Jantsch, C. Zapata, B. **59**, 2692 (1926); **61**, 65, 72, 80 (1928); **62**, 1509, 1520, 1639 (1929); Helv. **16**, 261 (1933).

tionslinien, wie das Anhydrid UO_3 oder das Peroxyd UO_4 und dokumentiert hierdurch seinen unpolaren Charakter und seine Ähnlichkeit mit dem Schwefelhexafluorid.

Die Messung der Spektra.

Gemessen wurden, wie in unseren früheren Untersuchungen, die Reflexionsspektren. Die Messungen wurden in früher beschriebener Weise teils an Pulvern, teils an grösseren Krystallen vorgenommen, und zwar bei Zimmertemperatur und in flüssiger Luft. Hygroskopische Substanzen, die nicht schnell genug an der Luft gepulvert werden konnten, wurden zunächst un gepulvert in ein Röhrchen mit planparallelem Boden gebracht (Fig. 1), das mit einem



Fig. 1.

Gummistopfen verschlossen wurde, durch welchen, wie aus der Abbildung ersichtlich, ein Glasstempel führte. Die Pulverung wurde nun innerhalb des Röhrchens durch Schieben und Drehen des Glasstempels vorgenommen und dann das Pulver zwischen Stempel und Boden geklemmt, worauf die Reflexion vom Boden her beobachtet werden konnte. Verbindungen, die, wie UCl_3 , auch für dieses Verfahren zu empfindlich waren, wurden direkt in dem Rohr photographiert, in dem sie sublimiert waren. Hierbei war es zuweilen nützlich, die verschiedenen Anflüge einzeln photographieren zu können und so die reinste Substanz zu ermitteln. Die Intensität der Linien wurde geschätzt, indem jeweilen die stärkste mit dem Werte 10 bezeichnet wurde. Diese Schätzung, von verschiedenen Beobachtern vorgenommen, erwies sich als recht sicher.

Verbindungen des vierwertigen Urans.

Aus Gründen der Erklärbarkeit der Ergebnisse sei mit der Diskussion der Messungen an Verbindungen des vierwertigen Urans begonnen. Die Auswertung der Platten ergab folgende Linien:

UF_4					
18°	644—648(10)	626—631(6)	610—619(3)		537—542(4) $\text{m}\mu$
-190°	644—648(10)	627—630(8)	611—620(2)	544—546(4)	537—540,5(4) $\text{m}\mu$
18°		524—527(4)	489—497(3)		474—480(3, verw.) $\text{m}\mu$
-190°	528,5—532,5(4)	525,5—526,5(4)	488—496(3)		473—480(3) $\text{m}\mu$
UCl_4					
18°		658—664(6)	648—653(10)		640—643(5) $\text{m}\mu$
-190°	660—661,5(9)	658—659(8)	648,5—652,5(10)		639—642(8) $\text{m}\mu$
18°	630—633(6)				607—611(7) $\text{m}\mu$
-190°	629—632(8)	623—626(1)	619—622(1)		608—611(7) $\text{m}\mu$
18°		575—581(3)	557—563(8)		
-190°	600—601(3)	576—580(3)	561—566(5)		549—550,5(6) $\text{m}\mu$

18°		509—520(5)		
— 190°	519—519,5(3)	514—515(5)	510—511(5)	594—595(4) m μ
18°	487,5—497(4)	476—480(3) m μ		
— 190°	490—491(4) m μ			

UBr₄ (im Herstellungs-Rohr)

18°	669—670(7)	660—663,5(10) m μ		
— 190°		661—662,5(10)	658—660(10)	648—650,5(9) m μ
18°		629—632(7)	623—626(7)	
— 190°	635—637(7)	629—631(7)	620,5—627(2)	612—619,5(2) m μ
18°	598—604(6)	weiterhin Totalabsorption		
— 190°		585(5)	575,5(6) m μ	
— 190°	570,5(6)	520,5—522(5)	509—513(3)	498—501(3) 489—492(2) m μ

UF₄, KF

18°	640—645(10)	623—629(8)	607—612(9)	534—538(4) m μ
— 190°	639—646(10)	620—631(8)	608—614(8)	534—538(5) m μ
18°	517—525(3)	473—491(3) m μ		
— 190°	518—523(3)	486—491(2)	469—476(2) m μ	

UF₄, 4 KF (a im reflektierten, b im durchfallenden Licht)

18° (a)	640,5—646(8)	621—626(5)	608—612(8)	
18° (b)	640—645(10)	621—630(8)	607—613(7)	
— 190° (a)	640—645(8)	620—628(10)	608—613(9)	577—580(6)
18° (a)		485—496(2) ? m μ		
18° (b)	535—540(3) ?	484—492(3) m μ		
— 190° (a)		487—491(3) ?	475—478(4) m μ	

UCl₄, 2 KCl (a im reflektierten, b im durchfallenden Licht)

18° (a)	659—661(9)	651—655(9)		639—641(8)
18° (b)				
— 190° (a)	659,5—661(5)	651—655(10)	645—646(6)	638—641(9)
18° (a)	624—629(6)	615—620(7)		
18° (b)		618—628(9)	600—608(8)	
— 190° (a)		618—628(5)	607—608(5)	600—602(2)
18° (a)	596—601(8)	587—589(5) ?	555—568(5)	
18° (b)			555—570(8), darin	562(10)
— 190° (a)		565—568(6)	561,5—563,5(9)	553—557(6)
18° (a)	485—500(4) m μ			
18° (b)	488—510(8)			
— 190° (a)	502—504(7)	495(4)	488—491(4)	484—486(5)
18° (a)				
18° (b)		461—470(5) m μ		
— 190° (a)	471—473(4)	458—467(5)	445,9(6) ? m μ	

UCl₄, 2 CsCl

18°	657—658(10)	649—651(8)	645—647(9)	639—641(4)
— 190°		648—649,5(5)		640—641(6)
18°	635—636(5)	622—626(3)	619—620(3)	604—605,5(7)
— 190°	635—636(6)	624—628(7)	617—621(6)	
18°	599—601(8)	592—594(8)	586—587,5(8)	529—532(3) ?
— 190°		589—591(10)		530—531(4)
18°	524—526(4)	482—488(3) ? m μ		
— 190°	525—527(4)		456—457(6) ?	448,5—449,5(6) ? m μ

UBr₄, 2 KBr

18°	656,5—658(9)	649,5—651(8)	636—640(6)	619—620,5(10)
	613—615(9)	610—611(9)	495—500(4) ?	482—490(4) ? m μ

U(SO₄)₂ (–190°)

8 H ₂ O	650—652(10)	649—650(10)	644—645(6)	642—643(6)	635—637(9)
4 H ₂ O	649,5—652(10)		641—644(7)		634—639(7)
0 H ₂ O	648—652(10)				
8 H ₂ O	631—632	629—630,5	620—621,5	613—614(5)	595—596(4)
4 H ₂ O		621—628(5)			474—479(3)
0 H ₂ O		618—525(9)			
8 H ₂ O	554—555(6)	550—551(7)	544—546(6)	496(3) 493,5(3)	483—486(2)m μ
4 H ₂ O		549—556(6) verw.		494—498(8)	476,5—477,5(3)
0 H ₂ O		547—553(8) m μ verw.			
8 H ₂ O	446—447(7)	444,5—445,5(6) m μ			

Lösungen von UCl₄

In Wasser .	649—653(9)	630—641(10)	618—625(2)
In Alkohol .	656—660(10)	649—653(10)	622—630(9)
In Wasser .	548—554(5)	496—500(7)	478—484(3) m μ
In Alkohol .	550—556(6)	498—503(4)	481—485(3) m μ ¹⁾
In Aceton .	633—655(9)	619—624(10)	585—596(5)
In Essigester	633—655(9)	612—620(10)	584—594(8)
In Aceton .	550—557(5)	535—541(4)	492—504(3) m μ
In Essigester	552—557(5)	537—542(5) m μ	

Lösung von UCl₄, 2 CsCl in H₂O

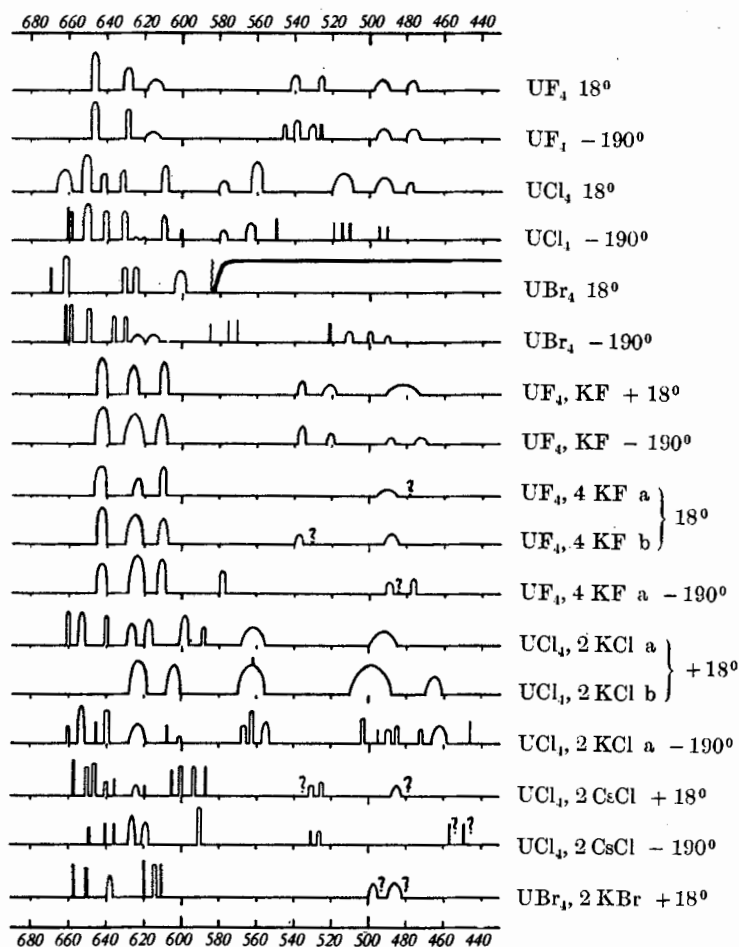
649—653(10)	620—642(8)	545—555(9)	490—500(8) m μ
-------------	------------	------------	--------------------

Diese Daten sind in den Spektraltafeln 1 und 2 wiedergegeben. Das Jodidspektrum konnte leider nicht ermittelt werden, da UJ₄ so dunkel ist, dass es über das ganze sichtbare Spektralgebiet hin total absorbiert. Auch das Bromid absorbiert vom kurzwelligen Ende an bis gegen 600 m μ total, aber in flüssiger Luft wird es heller und das Spektrum wird bis unterhalb 500 m μ erkennbar.

Die Temperaturerniedrigung wirkt folgendermassen: Beim Fluorid veranlasst sie keine grosse Veränderung, keine sichere Verschiebung und keine Spaltung der Linien; zwei nicht sehr starke Linien treten bei der Abkühlung neu auf. — Beim Chlorid ist ebenfalls Verschiebung kaum bemerkbar, aber mehrfache Aufspaltung bei der Abkühlung, wie aus der Tafel ohne weiteres ersichtlich. Ebenso erkennt man aus dieser einige schwache, bei Temperaturwechsel neu auftretende Linien. — Das Bromidspektrum dagegen macht bei tiefer Temperatur einen wesentlich veränderten Eindruck; während es sich bei Zimmertemperatur vom Chloridspektrum ganz wesentlich unterscheidet, hat es bei tiefer Temperatur ein diesem ähnliches Aussehen angenommen. UBr₄ hat offenbar bei Zimmertemperatur ein von UCl₄ verschiedenes Krystallgitter, wodurch die

¹⁾ Von 450 m μ ab Totalabsorption.

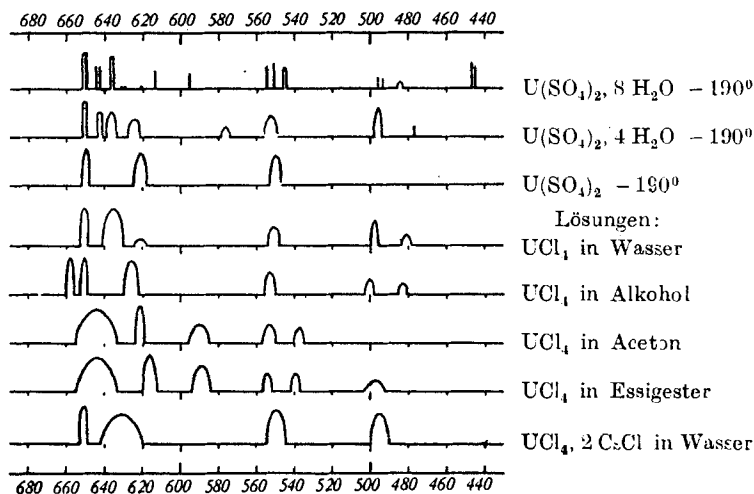
Spektralverschiedenheit bedingt ist, dagegen liegen bei tiefer Temperatur analoge Modifikationen vor. Auch das Fluorid hat, wie aus dem Spektrum ersichtlich, ein anderes Gitter als das Chlorid, was ja schon wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser wahrscheinlich ist.



Tafel 1.

Immerhin erscheint bei rohem Aufblick auf die Tafel bei den Tieftemperaturspektren eine allgemeine Rotverschiebung vom Fluorid über das Chlorid zum Bromid erkennbar. Das Fluoridspektrum liegt, wie bei den seltenen Erden, sogar noch weiter nach Violett, wie das der wässrigen Lösung des Chlorids, das Uranatom befindet sich also im Fluorid in einem noch stärkeren Polarisationszustand als derjenige ist, der durch Anlagerung des Maximums von Wassermolekeln erreicht werden kann. Bemerkenswert ist, dass die Lösungs-

spektren von UCl_4 und von $\text{UCl}_4 \cdot 2 \text{CsCl}$ nahezu identisch sind; dies lässt sich nicht nur durch die Annahme deuten, dass das Doppelsalz in der verdünnten Lösung weitgehend zerfallen ist, sondern würde auch bei Bestehen des Komplexes aus der hier notwendig sehr grossen Polarisation des Uranatoms folgen.



Tafel 2.

Sehr interessant ist, dass das Spektrum der verdünnten, wässrigen Lösung von UCl_4 , wie ein Blick auf die Spektraltafel lehrt, die grösste Ähnlichkeit mit dem Spektrum des festen Fluorids, und kaum noch solche mit dem des festen Chlorids besitzt. Die Wasseranlagerung bei der Solvatation verstärkt den Polarisationszustand des Uranatoms derart, dass es nunmehr den Zustand des am stärksten polarisierten, festen Salzes, des Fluorids, angenommen hat. Die geringe Krystallisationsfähigkeit des Fluorides mag ebenfalls mit der starken Beanspruchung der elektrischen Kräfte innerhalb der Molekel in Zusammenhang stehen, durch die nun seine weiteren Beziehungen zur Umwelt erschwert werden.

Von Interesse ist auch ein Spektralvergleich des Uranchlorides in verschiedenen Lösungsmitteln. Während die Spektren in den nicht dissozzierenden Mitteln Aceton und Essigester sehr ähnlich sind, bilden andererseits die in Alkohol und Wasser eine von jenen verschiedene Gruppe. Die letzten beiden aber haben untereinander wieder ziemliche Ähnlichkeit. Das der wässrigen Lösung ist etwas kurzweiliger als das der alkoholischen. Die Flüssigkeit mit der grössten Dielektrizitätskonstanten hat den stärksten polarisierenden Einfluss.

Der Einfluss der Doppelsalzbildung auf die Spektren wurde bereits früher¹⁾ erörtert. Er kann am besten bei den Verbindungen des sechswertigen Urans verfolgt werden, die des vierwertigen liefern weniger grosses Vergleichsmaterial, immerhin ergibt sich einiges Bemerkenswerte. Von UF_4, KF zeigt das Spektrum bei Abkühlung keine merkliche Verschiebung (vgl. Tafel 1), nur ist die kurzwelligste Bande in zwei schmalere gespalten. Das Spektrum ist dem des alkalifreien Fluorids sehr ähnlich, jedoch nach dem kurzwelligen Ende hin verschoben, wie die Theorie dies verlangt. Auch bei anderen Doppelhalogeniden des vierwertigen Urans ist dies der Fall, wie folgende Tabelle zeigt:

	I	II	III
UF_4	646,0 628,5 615,5	538,7 524,5	492,0 476,5
UF_4, KF	642,5 625,5 611,0	536,0 520,5	488,5 472,5
UCl_4	640,5 609,5	563,5	
$\text{UCl}_4, 2 \text{KCl}$. . .	639,5 607,5	562,5	
UBr_4	659,0 623,7 615,7		499,5
$\text{UBr}_4, 2 \text{KBr}$. . .	657,2 619,7 614,0		497,5

Das Spektrum von $\text{UF}_4, 4 \text{KF}$ zeigt keine sehr grosse Verschiedenheit von dem des UF_4, KF . Gewisse Differenzen, besonders in der Mitte, sind aus der Tafel ersichtlich. — Bei $\text{UCl}_4, 2 \text{KCl}$ ist das Tieftemperaturspektrum wesentlich differenzierter als das von Zimmertemperatur. Zum Beispiel ist die breite Bande um $560 \text{ m}\mu$ in drei deutliche Einzelbanden aufgelöst und die zahlreichen Einzelbanden, die sich bei tiefer Temperatur zwischen 440 und $504 \text{ m}\mu$ vorfinden, sind bei Zimmertemperatur nicht oder höchstens in einer schwachen Andeutung um $490 \text{ m}\mu$ vorhanden. Dagegen besteht im langwelligsten Teil noch eine gewisse Ähnlichkeit. Eine solche mit den Doppelfluoriden ist nicht vorhanden. Die Verhältnisse gegenüber dem alkalifreien UCl_4 zeigt ein Blick auf die Kurventafeln.

$\text{UBr}_4, 2 \text{KBr}$ wurde nur bei Zimmertemperatur untersucht. Das Spektrum hat im langwelligen Teil Typenähnlichkeit mit dem des entsprechenden Doppelchlorids, von dem des alkalifreien UBr_4 ist es wesentlich verschieden. — $\text{UCl}_4, 2 \text{CsCl}$ schliesslich zeigte bei Zimmertemperatur auffälligerweise ein stärker differenziertes Spektrum als bei tiefer Temperatur. Sein Typus ist von dem der anderen Doppelsalze recht verschieden.

Schliesslich wurde das Sulfat des vierwertigen Urans in wasserfreier Form sowie als Tetra- und Oktohydrat untersucht. Die Theorie lässt hier keine grossen Verschiebungen erwarten, da die Polarisation

¹⁾ U. a. B. 61, 74 (1928).

durch die vielen Sauerstoffatome der SO_4 -Reste bereits sehr gross ist. In der Tat liegt das Spektrum, wie dies auch bei den seltenen Erden der Fall war, schon jenseits dem des Chlorids und nahe bei dem des Fluorids. Am differenziertesten erscheint das des Oktohydrates, am einfachsten das des wasserfreien Salzes. Das hängt wohl damit zusammen, dass die Krystallgestalt beim Entwässern mehr und mehr verloren geht und das Eindringen des Lichtes mehr und mehr erschwert wird. Zum Zustandekommen der Absorption ist es aber notwendig, dass das reflektierte Licht nicht nur von der Oberfläche, sondern aus dem Inneren zurückstrahlt.

Verbindungen des sechswertigen Urans.

Hier hat die ausgezeichnete und ausführliche Arbeit von *Nichols* und *Howes*¹⁾ uns bereits treffliche Vorarbeit geleistet. Ihre Resultate genügen bereits, um das Zutreffen der von uns erwarteten Gesetzmässigkeiten, wenigstens bei den Doppelverbindungen, zu bestätigen. Es gilt dies nicht nur für die Absorptions-, sondern auch für die Fluoreszenzspektren, die ganz besonders von den Uranyl-doppelchloriden in ausgezeichneter Weise gegeben werden. Diese beiden Spektralarten zeigen u. a. den Zusammenhang, dass an Stelle der Fluoreszenzlinien sich innerhalb eines gewissen Spektralbezirkes auch Absorptionslinien befinden (Spektralumkehr). Jedoch sind die Fluoreszenzspektren nach anderen Gesichtspunkten und regelmässiger gebaut als die Absorptionsspektren. Bei ihnen tritt nun die Verschiebung nach Violett mit steigendem Atomvolumen des Alkalimetalls ganz besonders regelmässig auf, und *Nichols* und *Howes* haben bereits festgestellt:

„Die Reihenfolge der Verkleinerung der Wellenlänge ist K, NH_4 , Rb, Cs; die Verschiebung verläuft in der gleichen Richtung von Rot nach Violett bei allen homologen Serien und in derselben Grösse innerhalb des Beobachtungsfehlers.“

Wir berechnen die Violettverschiebung wie folgt:

zwischen K-	und NH_4 -Salz	1,6 m μ
zwischen NH_4 -	und Rb-Salz	2,7 m μ
zwischen Rb-	und Cs-Salz	0,9 m μ
zwischen K- und Cs-Salz		5,2 m μ

Dabei ist zu bemerken, dass das Cäsiumsalz wasserfrei ist, alle andern aber mit 2 Mol. H_2O krystallisieren. Hätte das Cäsiumsalz den gleichen Wassergehalt, so würde die Lage seines Spektrums nach unsern Erfahrungen noch weiter nach dem kurzwelligen Ende hin verschoben sein, also die Gesetzmässigkeit noch verstärken. Dass es trotzdem möglich ist, auch das wasserfreie Salz noch mit Vorteil in dieser Reihe zu berücksichtigen, hängt damit zusammen, dass es, ebenso wie die andern, dem triklinen System angehört.

¹⁾ Proc. Carnegie Instit. No. 298, 67, 121 (1919).

Bei den Absorptionsspektren tritt nach *Nichols* und *Howes*¹⁾ die Verschiebung ähnlich, wenn auch weniger deutlich auf. Sie sagen darüber:

„Es ist aus der Figur ersichtlich, dass mit wachsendem Molekulargewicht eine allgemeine Verschiebung nach Violett hin stattfindet. Die Verschiebung ist aber weniger systematisch als bei den Fluoreszenzbanden, und einige Verschiebungen in umgekehrter Richtung scheinen vorzukommen. Im allgemeinen jedoch ist die Totalverschiebung die gleiche wie für die Fluoreszenz, nämlich 5 Schwingungseinheiten von Kalium bis Cäsium.“

Die Ursache dieser Erscheinung konnten *Nichols* und *Howes* damals natürlich noch nicht erkennen; sie stellen einfach auf das „Molekulargewicht“ ab. Auch verschmähen sie es nicht, sich von dem Allgemeineindruck der Spektrallage leiten zu lassen und verlangen nicht, dass nun alle Linien dem gleichen Gesetz unterworfen sein müssen. In der Tat erscheint trotz des strengen Serienbaues dieser Spektren ihr äusserer Anblick nicht immer für Vergleiche ermutigend.

Darum verzichten wir auch auf eine genauere Diskussion der Spektren der wasserfreien und wasserhaltigen Uranylhalogenide und ihrer Doppelsalze, weil sie gar zu weit führen würde, weil sich auch Widersprüche ergeben und weil die obigen Zitate aus der Arbeit von *Nichols* und *Howes* die allgemeine Sachlage schon wiedergeben. Von den vielen Aufnahmen, die wir gemacht haben, führen wir nur einige an, die bisher in der Literatur noch nicht vorliegen:

$UO_2Br_2, 7 H_2O (-180^\circ)$				
491—493(3)	482—483(5)	465—467(7)	458—460(10)	442—446(6) m μ
$UO_2F_2, 3 KF (-190^\circ)$				
496—501(5)	482—484(10)	467,5—471(5)	458,5—460(4)	456—456,5(5)
454—454,5(5)	444—444,5(5)	441(2)? m μ		
$UO_2Br_2, 2 KBr, 2 H_2O$				
180°	509(6)	505(6)	496—501(10)	479—483(9)
— 190°	486—492(10)	469—473(9)	454—459(6)? m μ	
$UO_2Br_2, 2 NH_4Br (-190^\circ)$				
	498—501(10)	480—484(8)	464—467(5) m μ	

Bei den Uranyl-doppelnitratn ist kein so weitgehender Vergleich möglich wie bei den Chloriden, weil sie nicht alle im gleichen Krystallsystem krystallisieren. Selbst das reine Uranylnitrat besitzt, je nachdem es mit 6, 3, 2 oder 0 Mol. H_2O krystallisiert, Spektren, die sich nicht weniger voneinander unterscheiden als diejenigen von Uranylsalzen mit verschiedenen Säureresten. Aufgefallen ist uns nur, dass in seinem Fluoreszenzspektrum die Linienintervalle gleicher Serie um so grösser werden, je wasserärmer das Salz ist. Dieselben betragen:

$UO_2(NO_3)_2$	· 6 H_2O	3 H_2O	2 H_2O	0 H_2O
Diff.	86,0	86,8	88,1	88,5 λ

¹⁾ l. c. 77.

Bei den Doppelacetaten lässt sich eine gesetzmässige Verschiebung nicht feststellen, wohl aber beim Spektrum der Doppelsulfate, das eine sehr grosse Ähnlichkeit mit dem des einfachen Sulfates besitzt. Das Fluoreszenzspektrum der Doppelsulfate zeigt die gleiche Abhängigkeit vom zweiten Metall wie das der Doppelchloride und -nitrate. Es rückt mit wachsendem Atomvolumen des Metalls zum Violett hin. Die Verschiebung ist stärker wie bei den Nitraten, jedoch nicht so systematisch. Diejenige zwischen Sulfattrihydrat und Cäsiumdoppelsalz beträgt 15 m μ .

Es tritt also wenigstens bei den Fluoreszenzspektren der Doppelchloride, -nitrate und -sulfate die geforderte Violettverschiebung mit Vergrösserung des kontrapolarisierenden Metalls deutlich ein.

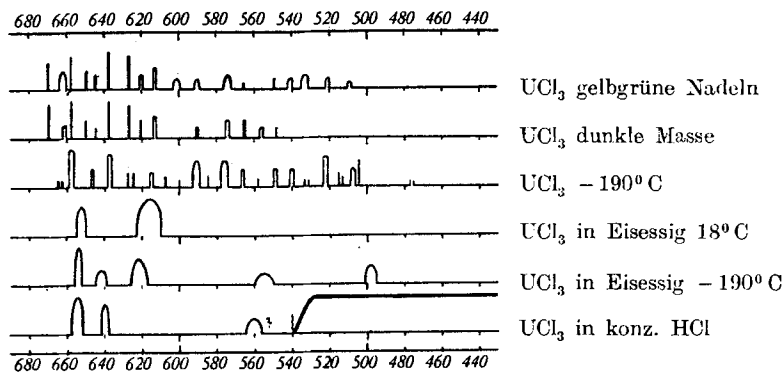
Verbindungen des dreiwertigen Urans.

Wir untersuchten hier vor allem das Spektrum des Trichlorids. Zur Herstellung dieser sehr empfindlichen Verbindung bedienten wir uns der Methode von *Loebel*¹⁾, bestehend in der Reduktion des Tetrachlorids mit peinlichst getrocknetem und gereinigtem Wasserstoff. Nach Beendigung von dessen Einwirkung, zuletzt bei schwacher Rotglut, befand sich im Schiffehen das Trichlorid als schwächliche, geschmolzene Masse, auf der sich feine, gelbliche Nadelchen befanden. Weiter vorn im Rohr hatten sich rotbraune und grüne Beschläge angesetzt. Von allen diesen machten wir Spektralaufnahmen, ohne sie aus dem Rohr zu entfernen, da sie Berührung mit der Luft nicht vertragen. Dabei ist es nun bemerkenswert, dass alle, trotz ihrer verschiedenen Farbe, das gleiche Spektrum zeigten, am schärfsten die gelben Nadelchen. Nur die ganz dunkle Masse gab kein Spektrum. Nach Pulverung aber, wobei sie sich aufhellte, trat ebenfalls das gleiche Spektrum hervor. Diese schwarze Masse gab auf UCl_3 gut stimmende Analysenresultate, die Menge der helleren Anflüge war so gering, dass eine Analyse nicht ausführbar war. Es mag genügen, die Spektraldaten für den gelben und den schwarzen Körper anzuführen; wenn in letzterem einige Linien des gelben Körpers fehlen, so rührt dies gewiss daher, dass die Allgemeinabsorption in ihm die Spektralaufnahme erschwert (vgl. Tafel 3).

Das Spektrum von UCl_3 enthält einige Linien, die demjenigen von UCl_4 sehr nahestehen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass ein Teil derselben vierwertigem Uran zukommt, aber sie waren in der Lösung weniger deutlich, obwohl sie doch hier hätten verstärkt sein sollen. Das Spektrum der Lösung ist von dem der festen Verbindung stark verschieden. Ebenso wurde einmal beim Abkühlen mit flüssiger Luft eine wesentliche Spektralveränderung des festen Körpers festgestellt, ein anderes Mal nicht; in letzterem Falle war offenbar die bei Zimmer-

¹⁾ Diss. Berlin, 1907: Über Halogenverbindungen des Urans.

temperatur stabile Verbindung infolge von Unterkühlung erhalten geblieben.



Tafel 3.

Nach den Literaturangaben löst sich Urantrichlorid mit tieferer Farbe in Wasser, Eisessig und Salzsäure. Diese Lösung geht schon in wenigen Sekunden unter Wasserstoffentwicklung in eine grüne Lösung vierwertigen Urans über. Wir stellten nun fest, dass ein fünfmal ausgefrorener Eisessig gar kein Lösungsvermögen für Urantrichlorid hat, seine scheinbare Löslichkeit ist nur dem Gehalt des Eisessigs an Wasser zu verdanken. Ebenso wenig lösen Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Aceton und Pyridin. Auch absoluter Alkohol löst nicht, dagegen solcher, der etwas Wasser enthält. Eine für die Spektralaufnahme genügende Haltbarkeit der roten Lösung konnte dadurch erzielt werden, dass die Substanz in ein Glasröhrchen gebracht, dies mit einem Hahnstück verbunden und evakuiert wurde; in dies Vakuum liess man das vorgewärmte Lösungsmittel einströmen, worauf augenblicklich Lösung eintrat. In günstigen Fällen blieb dann die rote Farbe mehr als eine Stunde lang fast unverändert. Aufnahmen wurden bei Zimmertemperatur und in flüssiger Luft gemacht, wo aber die Lösungen zu einer fast weissen Masse erstarren. Da die Vermutung nahe liegt, dass die violetten Lösungen kolloider Natur sind, wurde nach einem *Tyndall*-Kegel gesucht, es konnte aber keiner festgestellt werden. Bemerkt sei, dass *Kin'ichi Someya*¹⁾ die rote Farbe nicht dem U^{+++} -Ion, sondern einem Ion $(UCl_x)^+$ ($x > 3$) zuschreibt. Der schon von *Péligot*²⁾ beim Lösen in Wasser beobachtete rote Körper, den *Biltz* für ein Uranosilicat ansieht, *Péligot* aber für Urandioxyd, löst sich sehr leicht beim Erwärmen in verdünnter Salpetersäure, was mehr für *Péligot's* Ansicht spricht. Einmal aber blieben 1,2% eines unlöslichen Körpers zurück, der wohl Silicat sein kann.

¹⁾ Z. anorg. Ch. **161**, 48 (1927).

²⁾ Ann. chim. phys. [3] **5**, 20 (1842).

UCl_3 (a gelbgrüne Nadeln, b dunkle Masse)

18° a)	669—670,5(7)	660—664(5)	657,5—658(9)	649—650(5)	644—645(4)
b)	669—670(9)	660—662(4)	657—658(10)	649,5—650(5)	644—644,5(3)
a)	637—638(10)	626—627,5(9)	619—621(4)	612—614(6)	599—603(3)
b)	637—638(10)	626—627(9)	620—621(5)	612—614(6)	
a)	589—592(3)	572—576(4)	565—566(2)		
b)	589,5—591(3)	573—575,5(5)	564,5—566(5)		
a)		549—550(3)	539,5—542,5(3)	531—535(4)	520—522(3)
	508—510,5(2) m μ				
b)	555—557(3)	548(3) m μ			
— 190°	664—665(2)	662—663(2)	656—659(10)	645,6—647(5)	636—638,5(9)
	627—628(4)	624—625(4)	614—616(4)	607—608(3)	600,0(2)
	589—593(7)	584,5—585(3)	574—578(7)	565,5—567(5)	558(2)
	548—550(5)	539—541(5)	533,5(2)	531(2)	521—523,5(8)
	515(4)	513(3)	506—509(5)	504—504,5(7)	475—477 m μ

UCl_3 in Eisessig

18°	650—655(8)		610—623(10)	m μ	
— 190°	652—656(10)	639—645(4)	617—626(7)	550—560(3)	495—501,5(5) m μ

UCl_3 in konz. Salzsäure.

18°	652—658(10)	638—642(8)	556—565(4)? m μ , weiterhin Totalabsorption
-----	-------------	------------	---

Die einzige bekannte Verbindung des fünfwertigen Uran, das Chlorid UCl_5 , ist vollkommen dunkel und gab uns auch in flüssiger Luft keine Absorptionslinien.

Versuche zur Darstellung von Schwermetalluranaten.

Wie bereits erwähnt, geben die Metalluranate kein linienhaftes Spektrum. Für ihre Untersuchung war es uns erwünscht, auch solche der Schwermetalle zu prüfen, doch fanden wir, dass in der Literatur einzig das Silberuranat $Ag_2U_2O_7$ beschrieben ist, das beim Zusammenschmelzen von Kaliumuranat mit Silberuranat¹⁾, jedoch nicht auf nassem Wege, entstehen soll. Ein von *Ditte*²⁾ ebenfalls aus Schmelzfluss erhaltenes Bleiuranat ist unsicher und *Tammann*³⁾, der Uranate einiger zweiwertiger Schwermetalle beim Erhitzen von Urantrioxyd mit Metalloxyd beobachtet, hat zwar die Geschwindigkeit ihrer Bildung, aber nicht die Reindarstellung derselben studiert.

Es ist natürlich kein Zufall, dass die Schwermetalluranate fast unbekannt sind. Ihrer Bildung auf nassem Wege scheinen ähnliche Schwierigkeiten entgegenzustehen, wie etwa der der Silicate: teils erschwert die Unlöslichkeit die Abtrennung reiner Verbindungen, teils erfolgt durch Hydrolyse bei fortdauernder Digestion stete Anreicherung des Säurebestandteils. Da wir in der Literatur hierüber keine Angaben finden konnten, so seien einige unserer Beobachtungen mitgeteilt, auch wenn sie keinen sicheren Weg zur Reindarstellung zeigen.

¹⁾ *Alibegoff*, Ann. **223**, 125 (1886).

²⁾ Ann. chim. phys. [6] **1**, 338 (1884).

³⁾ Z. anorg. Ch. **156**, 20 (1926).

Die Schwermetallsalze der Metallsäuren sind im allgemeinen leicht löslich. Wir hofften daher, durch Umsetzung von Barium-uranat mit Metallsulfaten zu Uranaten zu kommen, ähnlich wie *Ephraim* und *Beck*¹⁾ die ebenfalls bis vor kurzem unbekannten alkali-freien Schwermetallvanadate hergestellt hatten. Bariumdiuranat setzt sich zwar mit Schwermetallsulfaten um, aber die Schwermetall-uranate waren in Wasser völlig unlöslich und daher nicht vom Bariumsulfat zu trennen. Einzig bei Verwendung von Kupfer-sulfat begab sich auch Uran in die Lösung, es liess sich aber aus ihr keine krystallisierte Verbindung erhalten.

Ähnliche ungünstige Resultate ergab der Umsatz von Metall-chloriden mit Silberuranat. Hier führte nur das Ferrichlorid zu einer auffallenden Erscheinung; es bildet sich sofort eine braune Lösung, die das Silberchlorid auffallend hartnäckig in kolloider Form bestehen lässt.

Uranate entstehen dagegen bei der Digestion von Uranylsalzen mit Schwermetallhydroxyden, oder, da diese schwer völlig alkalifrei zu erhalten sind, besser mit fein verteilten Oxyden, die, wie Zink-, Cadmium- oder Kupferoxyd durch Verbrennen der Metalle an der Luft erhalten wurden. Dieselben besitzen aber nur zufällig einfache Zusammensetzung und werden um so saurer, je länger man sie in der Wärme digeriert, indem die Salpetersäure des Uranyl-nitrates Metallnitrat bildet und der Niederschlag mehr und mehr die Zusammensetzung der Uransäure annimmt. Auch bei Verwendung von Uranylacetat sind die Verhältnisse nicht viel besser. Metallhydroxyd geht bei Digestion mit Uranylsalz bald in Metalluranat über, wie aus Farbe und Form erkennbar ist. Zuerst hat der Niederschlag oft die Formel eines Tetrauranates, nur beim Cadmiumuranat, das bei der Umsetzung besonders rasch entsteht, so dass nur etwa drei Stunden auf dem Wasserbade digeriert werden musste, besitzt das Umsetzungsprodukt die Formel eines Diuranates:

0,1870 g Subst. gaben 0,0490 g CdSO_4 und 0,1480 g U_3O_8

0,2444 g Subst. gaben 0,0616 g CdSO_4 und 0,1891 g U_3O_8

CdO , 2 UO_3 Ber. CdO 18,32 UO_3 79,1%

Gef. „ 18,0; 17,8 „ 80,6; 80,5%

Ein zwei Tage lang auf dem Wasserbad digeriertes Cadmium-uranat enthielt aber nur noch 3,4% CdO , war also schon fast völlig in Uransäure übergegangen. Ebenso wurde beim Zinkuranat, das nach sechs Stunden langer Digestion noch ungefähr die Zusammen-setzung eines Tetrauranates zeigte, bei längerem Digerieren Anreiche-rung von UO_3 beobachtet. Auf Anführung der zahlreichen Analysen, die wir ausgeführt haben, sei verzichtet, da es sich wohl stets um Übergangs-Zusammensetzungen handelte. Bei Einwirkung von gas-

¹⁾ Helv. 9, 38 (1926).

förmigem Ammoniak auf diese Uranate wurde keine dem Auge wahrnehmbare Veränderung erzielt, aber es fand doch durch Gewicht feststellbare Ammoniak-anlagerung statt, die nach 6 Stunden 2—3 Molekeln betrug.

Einige Male wurde ein wohldefiniertes Zink-monouranat erhalten, als Zinkoxyd mit überschüssigem Uranyl-nitrat digeriert wurde. Es bildet sich bald eine gelbe, amorphe, ziemlich feinteilige Masse, die noch Zinkoxyd einschliesst, aber nach einigen Stunden plötzlich in schwere, gut ausgebildete Rhomboeder übergeht, die von noch vorhandenen, amorphen Teilen leicht durch Schlämmen getrennt werden können. Diese Umwandlung unterbleibt zuweilen, worauf dann die Trennung von unverändertem Zinkoxyd nicht sicher zu vollziehen ist. Die Analyse scheint aber zu beweisen, dass auch hier Monouranat vorliegt.

Krystallisierte Subst.:	0,5450 g Subst. gaben	0,1204 g ZnO und	0,4350 g U_3O_8
Amorphe Subst.:	0,3850 g Subst. gaben	0,0820 g ZnO und	0,2973 g U_3O_8
	ZnO, UO_3	Ber. ZnO 22,1;	UO_3 77,9 %
	Gef. ..	22,1; 21,3	.. 78,0; 78,5 %

Ein nach der gleichen Methode gewonnenes Cadmiumuranat enthielt auf 1 CdO bereits 8 UO_3 . Es mag bemerkt werden, dass die Analyse solcher Cadmiumuranate leicht erfolgt, wenn man dieselben im elektrischen Ofen bei 800—900° im Wasserstoffstrom erhitzt: Es destilliert metallisches Cadmium ab, das dann nach einer der üblichen Methoden bestimmt werden kann, und Urandioxyd bleibt direkt wägbare zurück.

Nickeloxyd gab bei achtstündiger Digestion keinen uranhaltigen Rückstand. Kupferoxyd gibt ein völlig uneinheitliches Produkt, das neben dunkelgrünem Uranat schwarze, gelbe, rote, graue und grüne Teile unter dem Mikroskop erkennen lässt. Auch Mercurioxyd gab kein einheitliches Produkt. Schliesslich wurden noch Versuche im Einschliessrohr angesetzt. Die Reaktion bleibt hier infolge Zusammenbackens der Masse oberflächlich und kann auch durch mehrfaches Zerreiben derselben nicht zu Ende geführt werden.

Bern, Chemisches Institut der Universität.

Über Ammoniakate von Vanadinhalogeniden

von Fritz Ephraim und Emil Ammann.

(5. X. 33.)

Die bisher unbekannten Ammoniakate von Salzen des zweiwertigen Vanadins besitzen ein besonderes Interesse im Hinblick auf die Nachprüfung der Komplextheorie von *Sidgwick*¹⁾. Diese Theorie bringt bekanntlich die besondere Festigkeit von Kobaltiakten, Platiaken und ähnlichen Verbindungen in Beziehung zu der Tatsache, dass in ihnen der äussere Elektronenmantel des komplexen Ions gleich dem eines Edelgases ist, wenn man annimmt, dass sich jeder Neutralteil mit zwei Elektronen an ihm beteiligt. Die Komplexfestigkeit der Chromiake vermag die *Sidgwick*'sche Theorie ohne weitere Annahmen nicht zu erklären, weil in ihnen die erforderliche Elektronenzahl nicht erreicht ist.

Wenn nun — was sich tatsächlich als richtig erwies — die Koordinationszahl bei den Ammoniakaten des zweiwertigen Vanadins gleich sechs war, so musste die Elektronenzahl ihres Komplexmantels gleich derjenigen in den Chromiaken sein, und es hätte dann vielleicht ihre Komplexfestigkeit derjenigen der Chromiake gleich sein sollen. Die Ordnungszahl des Vanadins ist nämlich um 1 geringer als diejenige des Chroms, dagegen gibt das zweiwertige Vanadin bei der Ionenbildung ein Elektron weniger ab als das dreiwertige Chrom. Die Elektronenzahl des Vanad *o*-ions ist also gleich der des Chrom *i*-ions. Hierauf haben bereits *Lessheim*, *Meyer* und *Samuel* aufmerksam gemacht²⁾.

Unsere Versuche zeigten, dass die Ähnlichkeit zwischen den Vanado- und den Chromi-ammoniakaten gering ist. Zwar zeigen auch die Vanado-ammoniakate eine bemerkenswert hohe Beständigkeit gegen Temperaturerhöhung und spalten Ammoniak erst bei recht hoher Temperatur ab, aber mit Wasser geben sie rasch Hydroxyd, und doppelte Umsetzungen mit Säure zu komplexen Ammoniakaten anderer Vanadosalze lassen sich nicht erzielen. Auch ist die prozentuale Kontraktion bei der Bildung der blossen Vanadinhalogenide aus ihren Elementen bereits viel grösser als bei derjenigen der Chromhalogenide, und dafür ist dann diejenige bei der Ammoniakalanagerung entsprechend kleiner; die sich durch Kontraktion ausdrückende Affinität des Ammoniaks ist also offenbar beim Vanadin geringer als beim Chrom. Hierauf ist am Schluss der Arbeit noch zurückzukommen.

¹⁾ Soc. 123, 127 (1923); Z. El. Ch. 34, 445 (1928).

²⁾ Z. anorg. Ch. 165, 253 (1927).

J. Meyer und *R. Backa*¹⁾ sehen eine gewisse Ähnlichkeit zwischen Ammoniakaten des dreiwertigen Chloms und des dreiwertigen Vanadins darin, dass beide gelbe Farbe besitzen. Diese Ähnlichkeit ist jedoch nur äusserlich, wie auch *Meyer* und *Backa* bereits ein recht verschiedenes Verhalten der beiden Ammoniakat-Klassen feststellten. Gerade nach der *Sidgwick'schen* Theorie ist auch eine Ähnlichkeit nicht zu erwarten, weil die Chromiake im komplexen Ion ein Elektron mehr besitzen, als die Ammoniakate des dreiwertigen Vanadins.

Bevor näher auf diese Verhältnisse eingegangen wird, sollen zuerst die experimentellen Befunde mitgeteilt werden. Die wasserfreien Halogenide des Vanadins sind schon sehr vielfach untersucht, gerade deshalb, weil ihre Reindarstellung erhebliche Schwierigkeiten bietet. Diejenige der wasserfreien Jodide ist bisher trotz mancher Anstrengungen überhaupt noch nicht geglückt und auch das wasserfreie Dibromid wird in der vorliegenden Arbeit zum ersten Male beschrieben. Höchst sorgfältige Untersuchungen, wie die von *Roscoe*²⁾ oder von *Ruff* und *Lickfett*³⁾ haben diese Verbindungen zum Teil zwar genau kennen gelehrt, aber noch nicht zu den leicht zugänglichen gemacht, so dass eine Mitteilung unserer Erfahrungen, durch welche wir diesem Ziele wesentlich näher gekommen sind, nicht überflüssig sein dürfte.

Experimentelles.

Vanadintetrachlorid.

Von den zahlreichen beschriebenen Darstellungsmethoden erwies sich die zuerst von *Meyer* und *Backa* empfohlene bei weitem als die angenehmste, da sie bereits in einer einzigen Operation bequem die Darstellung von mehr als 20 g fast reinem Tetrachlorid erlaubt. Sie besteht in der Behandlung von käuflichem Ferrovanadin in der Hitze mit Chlorgas. Verändert man die *Meyer-Backa'sche* Methode wie folgt, so kann man das gleichzeitig gebildete Eisen(III)chlorid bis auf Spuren zurückhalten und eine nochmalige Destillation des Tetrachlorides ist kaum notwendig.

Als Reaktionsraum dient ein Glasrohr von 50 cm Länge und 18 mm Lumen, an welches, knieförmig gebogen, ein dünneres Glasrohr angeschmolzen ist, das direkt in einen Fraktionierkolben von 50 cm³ Inhalt hineintaucht. Die Einführungsstelle, an der das Glasrohr dem Kölbchen fast anliegt, ist mit Isolierband und Picein abgedichtet: Glasschliff ist hier kaum nötig. Nach aussen ist der Fraktionierkolben mit einem Blasen-zähler voll konz. Schwefelsäure abgeschlossen.

Als Ferrovanadin erwies sich die käufliche Legierung mit 80% Vanadin am geeignetsten. Dieselbe soll nicht zu stark zerkleinert werden, da sonst das gebildete Ferrichlorid zu leicht zerstäubt; Körner von etwa 2 mm Durchmesser sind am geeignetsten. 8 g der

¹⁾ Z. anorg. Ch. **135**, 186 (1924).

²⁾ A. Suppl. **7**, 70 (1870); **8**, 95 (1872).

³⁾ B. **44**, 516, 2538 (1911).

Legierung werden in einem Schiffchen eingeführt, das näher zu der Eintrittsstelle für Chlor als zu der Austrittsstelle für Vanadintetrachlorid steht, damit das gebildete Ferrichlorid genügend Gelegenheit hat, sich zu verdichten. Das Rohr liegt auf einem Gasreihenofen mit vier Brennern und wird auf doppelte Länge des Schiffchens auf dunkle Rotglut gebracht; ein elektrischer Ofen ist nicht zu empfehlen, da er den Fortgang der Reaktion verbirgt. Lässt man nun gut getrocknetes Chlorgas so schnell eintreten, dass alle 1—2 Sekunden eine Gasblase den hinteren Blasenähler passiert, so verläuft die Reaktion mit richtiger Geschwindigkeit; sie darf nicht zu heftig gehen, da sonst Eisen(III)chlorid mit hinübergerissen wird, aber auch nicht zu langsam, da sonst das Eisen(III)chlorid das Rohr verstopft. Die Legierung verzehrt sich im Laufe von wenigen Stunden, indem sie bei rascherem Chlorstrom aufglimmt. Das erste und letzte Fünftel des Rohres sollen möglichst kühl gehalten werden; der Stopfen an der Eintrittsstelle des Chlors wird durch einen Asbestfaserpfropfen gegen Chlor geschützt.

Vanadintrichlorid.

Von den ebenfalls zahlreichen beschriebenen Methoden zur Herstellung von Vanadintrichlorid sind nur zwei brauchbar, nämlich erstens diejenige, die auf Chlorentzug aus Tetrachlorid mit Hilfe von Schwefel beruht (*Ruff* und *Lickfett*), dann aber besonders diejenige, die sich des thermischen Selbstzerfalls von Tetrachlorid in der Hitze bedient (*Roscoe*; *Meyer* und *Backa*). Die erstgenannte Methode liefert jedoch leicht ein noch schwefelhaltiges Produkt. Elementarer Schwefel kann ihm, wie wir fanden, durch Schwefelkohlenstoff entzogen werden, aber ein Teil des Schwefels ist in Form von Vanadinsulfid gebunden. Die Reinigung ist durch die Tendenz des Trichlorids erschwert, sich in Tetrachlorid und Dichlorid zu disproportionieren. Hat man das Rohprodukt zunächst durch Erhitzen im Kohlendioxydstrom von der Hauptmenge des noch beigemengten Schwefels befreit und versucht dann, das noch vorhandene Sulfid im Chlorwasserstoffstrom zu zersetzen, so gelingt dies nur bis zu einem gewissen Grade. Nimmt man andererseits die Zersetzung mit gasförmigem Chlor vor, so verliert man viel durch Tetrachloridbildung. Am günstigsten war es, aus dem mit Schwefel zersetzten Tetrachlorid das gebildete S_2Cl_2 abzudestillieren und den Rückstand bei einer Temperatur von nicht über 300° im Kohlendioxydstrom zu erhitzen, solange er sich noch verändert. So erhaltenes violettes Trichlorid enthielt 32,98 % Vanadin und 65,91 % Chlor, statt 32,40 % und 67,59 %.

Die Methode des Zerfalls von Tetrachlorid in Trichlorid und Chlor gab uns in folgender Form befriedigende Resultate: In einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler wurde Vanadintetrachlorid während zwei Tagen im Sieden erhalten, indem ein Strom sorgfältig von Sauerstoff befreiten Wasserstoffs, der scharf getrocknet war, hindurchgeleitet wurde. Dieser führte das gebildete Chlorgas mit sich fort. Alsdann wurde nach Umlegung des Kolbens auf 200° erhitzt, um noch unverändertes Tetrachlorid sowie Spuren von etwa gebildetem Oxytrichlorid abzudestillieren, immer unter Durchleiten

von Wasserstoff. Eine Reduktion ist hierbei noch nicht zu befürchten, ein Blindversuch bei 350° wies bei Anwendung von 1,62 g Vanadintrichlorid eine Gewichtsabnahme von 8 mg und keine Veränderung des violetten kristallinen Aussehens der Substanz auf.

Vanadindichlorid.

Seine Reindarstellung gelingt am besten, wenn man das Trichlorid, möglichst ohne es aus dem Darstellungsgefäß zu entfernen, in einem Strome von trockenem und sauerstofffreiem Wasserstoff auf 500° erhitzt. Bei 400° tritt noch keine Reduktion ein, bei 700° ist die Weiterreduktion zu Vanadinmetall schon sehr störend. Schwer zu vermeidende Verunreinigungen des Wasserstoffs, die sich nach längerer Zeit durch eine Braunfärbung der Substanz zeigen, macht man am besten dadurch unschädlich, dass man den Wasserstoff vorher über ein gleichfalls mit Trichlorid gefülltes Schiffchen leitet, das die schädlichen Verunreinigungen abfängt. Die Reduktion soll nicht länger als eine Stunde dauern, die grünen, glimmerartigen Schuppen des Dichlorids sind dann sehr rein.

Vanadintribromid.

Zur Herstellung dieser Verbindung arbeiteten wir ein Verfahren aus, das sich an eine von *Meyer* und *Bucka* zuerst angegebene Methode zur Herstellung eines noch eisenhaltigen Bromides anlehnt und in kurzer Zeit die Herstellung eines sehr reinen Tribromides gestattet.

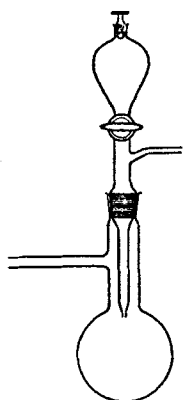


Fig. 1.

5 g möglichst fein gepulvertes Ferrovandinit mit 80% Vanadin werden ohne Schiffchen an den Anfang eines nur 10 bis 12 mm weiten Glasrohres gelegt. Das Rohr soll nicht weiter gewählt werden, da sich sonst weniger gut ein zusammenhängendes Sublimat erreichen lässt. Am Ende des Rohres ist ein Gefäß mit Phosphorpentoxid angeschlossen, um den Zutritt äusserer Luftfeuchtigkeit zu verhindern. An den Anfang des Rohres ist ein Kölbchen von der Form der Fig. 1 angesetzt, das mittels Glasschliffes einen Tropftrichter mit gut getrocknetem Brom trägt, während unterhalb des Sperrhahnes ein Glasrohr angeblasen ist, durch welches Kohlendioxyd in den Kolben geleitet werden kann. Man vertreibt zuerst die Luft durch Kohlendioxyd und lässt dann aus dem Tropftrichter etwas Brom in den Kolben fließen, das durch das nunmehr langsam einströmende Kohlendioxyd in das Reaktionsrohr getrieben wird. Den Partialdruck des Broms erhöht man durch Unterstellen eines Mikrobrenners. Ist das ganze Rohr mit Bromdampf gefüllt, so erhitzt man das Ferrovandinit mittels eines *Teclu*-Flachbrenners auf Rotglut. Zuerst

bildet sich stets etwas Vanadinoxydbromid, das sofort durch Erhitzen der Röhre entlang nach aussen abgetrieben werden muss, da es sonst durch Disproportionierung Vanadinoxyd liefert, das sich nicht mehr entfernen lässt. Die Umsetzung erfordert etwa vier Stunden. Die Hauptmenge des Eisen(III)bromids bleibt an der Anfangsstelle zurück, es bleibt locker und lässt sich später einfach hinausschütten, während das sublimierende Vanadinbromid eine zusammenhängende, fest haftende Kruste bildet. Ist die Bromierung

beendet, so erfolgt die Befreiung von mitgerissenem Eisen(III)bromid durch Weitersublimieren dieser Kruste. Dabei muss die Temperatur so niedrig wie möglich gehalten werden, was am besten durch Fächeln mit der Flamme erzielt wird. Fortdauernder bromhaltiger Kohlendioxydstrom begünstigt das Absublimieren des Vanadinbromides. Bei genügender Rohrlänge kann diese Sublimation im gleichen Rohr öfters wiederholt werden, indem das Vanadinbromid stets um eine Sublimationslänge vorwärts getrieben wird. Schon nach zweimaliger Sublimation enthält es nur noch sehr geringe Eisenmengen.

Das so erhaltene Vanadintribromid ist nach Sublimation in weiteren Röhren graphitähnlich blätterig, in engeren bildet es eine strahlig-krystalline Masse. Es ist äusserst hygroskopisch, in fester Form grünlich-schwarz, der Dampf ist rein violett. Die übrigen Eigenschaften entsprachen den in der Literatur angegebenen.

Vanadindibromid.

Diese Verbindung ist bis jetzt noch nicht beschrieben. Sie entsteht zwar bereits durch spontane Bromabspaltung des Tribromides bei Zimmertemperatur, besser aber wird sie durch Reduktion desselben mittels Wasserstoff erhalten. Um das Dibromid rein zu bekommen, muss die Herstellung des Tribromides und seine Reduktion in einer Operation vorgenommen werden, denn sobald das Tribromid an die Luft tritt, erhält man Oxybromide und durch Disproportionierung Trioxyd.

Das Tribromid wird im Herstellungsrohr belassen, das Kohlendioxyd durch Wasserstoff verdrängt, und nunmehr wird mit bewegter Flamme unter Durchleiten eines Wasserstoffstromes von 2 Blasen pro Sekunde sehr vorsichtig erhitzt, da das Tribromid während der Reduktion auch sublimiert. Um entweichendes Bromid abzufangen, wurde vor Beginn der eigentlichen Reduktion eine hinter dem Bromid liegende Rohrstelle mittels eines Spaltbrenners auf Rotglut erhitzt. Erst dann wird das Tribromid selbst mittels eines Bunsenbrenners in der Richtung auf die stehende Flamme hingefächelt und dabei reduziert. Die Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes ist dabei der Sublimationsgeschwindigkeit anzupassen.

Ist die Hauptmenge reduziert, so wird das Rohr auf gerade sichtbare Rotglut erhitzt, um eine völlige Reduktion zu erzielen. Die ganze Operation dauert je nach Substanzmenge eine halbe bis eine Stunde. Die Reduktion geht bei dünnen Schichten sehr rasch, bei dicken Krusten sublimiert immer noch Tribromid fort und man kann das Unterbleiben dieses Absublimierens als Zeichen dafür verwenden, dass die Reduktion vollendet ist.

Das so erhaltene Dibromid ist hellbraun rotstichig; das bei niedriger Temperatur erzeugte ist filzig krystallin, das bei höherer Temperatur hergestellte teilweise deutlich schuppig. Es ist viel lockerer als das Tribromid und lässt sich aus dem Rohr grossenteils ausschütteln.

Vanadindibromid ist gegen Feuchtigkeit weniger empfindlich als das Tribromid, aber empfindlicher als Dichlorid. An der Luft wird es schnell dunkelbraun, von Wasser wird es im Gegensatz zum Dichlorid schnell benetzt und gibt eine violette Lösung, die unter Wasserstoffentwicklung bald in braun übergeht. Über seine Dichte vgl. unten.

2,1641 g Subst. gaben 3,8686 g AgBr und verbrauchten 101,34 cm³ KMnO₄
 0,3570 g Subst. gaben 0,6387 g AgBr und verbrauchten 17,11 cm³ KMnO₄
 2,0125 g Subst. gaben 3,5805 g AgBr
 1,5179 g Subst. gaben 2,8650 g AgBr und verbrauchten 71,98 cm³ KMnO₄

VBr ₂	Ber. V 24,19	Br 75,81%
	Gef. „ 23,88; 24,44; 24,18	Br 76,05; 76,12; 75,70; 75,25%

Ammoniakate der Vanadinhalogenide.

Ammoniakate von Halogeniden des zweiwertigen Vanadins waren bisher noch unbekannt. Solche von Halogeniden des dreiwertigen Vanadins haben *J. Meyer* und *R. Backa*¹⁾ darzustellen versucht. Unsere Versuchsergebnisse sind jedoch aus uns unbekannten Gründen von den ihrigen wesentlich abweichend. Sie erhielten beim Behandeln von Vanadintrichlorid mit gasförmigen Ammoniak sowie bei Kondensation von flüssigem Ammoniak auf demselben Vanadinitrid, VN, und Ammoniumchlorid, nur beim Übergießen der Trihalogenide mit flüssigem Ammoniak bekamen sie Ammoniakate. Wir dagegen konnten die Bildung von Nitrid nicht beobachten, sondern erhielten stets reine Ammoniakate, bei denen die thermische Wiederabspaltung des Ammoniaks gut durchführbar war. Obwohl *Meyer* und *Backa* bereits die leichte Zersetzlichkeit der Ammoniakate feststellten, wollen sie doch beim Abdampfen derselben mit konz. Salpetersäure die Umsetzung zu Hexammin-vanadinitrat $[V(NH_3)_6](NO_3)_3$ festgestellt haben. Abgesehen davon, dass die Ammoniakabspaltung schon in heissem Wasser zur Hydrolyse führt, ist es doch kaum wahrscheinlich, dass die konz. Salpetersäure das dreiwertige Vanadin nicht oxydiert haben sollte. Die dunkelrote Farbe des Produktes von *Meyer* und *Backa* allein macht es schon wahrscheinlich, dass sie eine Verbindung des fünfwertigen Vanadins erhalten haben.

Die Herstellung der Ammoniakate mittels gasförmigen Ammoniaks und die Messung ihrer Tension wurde in der früher²⁾ beschriebenen Weise ausgeführt. Da dieselben gegen Luftsauerstoff sehr empfindlich sind, so wurde derselbe mittels der von *Ephraim* und *Bloch*³⁾ beschriebenen Ventile (Fig. 2) ausgeschlossen. Die benutzten

¹⁾ Z. anorg. Ch. **135**, 189 (1924).

²⁾ Z. anorg. Ch. **147**, 245 (1925).

³⁾ B. **59**, 2699 (1926).

Kölbchen waren kleiner als die früher verwendeten. Solche von 8 cm³ Inhalt bewährten sich am besten, es konnten dann schon mit

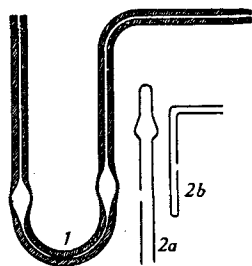


Fig. 2.

sehr kleinen Substanzmengen Messungen ausgeführt werden, zumal wenn der registrierende Quecksilbertropfen in einem kapillaren Manometer spielte (Fig. 2). Als Heizflüssigkeiten dienten Paraffinöl und Heissdampfzylinderöl, das bis zu 320° verwendet werden konnte. In dieser Anordnung konnte die verwendete Substanzmenge so gewählt werden, dass die addierte Ammoniakmenge mindestens 0,05 g pro Molekel Ammoniak betrug.

Vanadintrichlorid-ammoniakate.

Vanadintrichlorid gibt bei Zimmertemperatur glatt und unter erheblicher Wärmeentwicklung ein hellbraunes, voluminöses Ammoniakat, das sich im zugeschmolzenen Gefäß jahrelang unverändert hält. Bei Luftzutritt wird es dunkel. Mehrere Abbauprobversuche mit jeweiligen frisch bereiteter Substanz verliefen gleichartig, so dass nur einer, und zwar im Auszug wiedergegeben werden möge. Der Verlauf des Abbaues ist aus Fig. 3 ersichtlich.

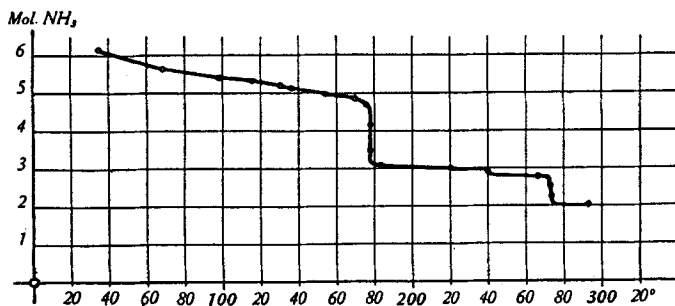


Fig. 3.

Thermischer Abbau von VCl₃-ammoniakat.

3,60 g wasserfreies VCl₃ addierten bei Zimmertemperatur 7,05 Mol. NH₃. Sie enthielten bei

Temp.	33°	68°	98°	115,5°	130°	136,5°	155,5°	170°	176,5°	178°
g NH ₃	2,48	2,28	2,18	2,15	2,09	2,07	2,00	1,95	1,89	1,68
Mol. NH ₃	6,15	5,7	5,4	5,3	5,2	5,1	4,9	4,8	4,7	4,2
Temp.	178°	183°	220°	240°	250°	266°	274°	274°	313°	
g NH ₃	1,42	1,24	1,22	1,21	1,14	1,13	1,02	0,91	0,82	
Mol. NH ₃	3,5	3,1	3,0	2,9	2,8	2,8	2,5	2,3	2,0	

In Übereinstimmung mit einer Reihe gleichartiger Versuche zeigt die Abbaukurve folgendes Bild: Der fünf Molekeln übersteigende Gehalt an Ammoniak wird bis 179° mit steigender Temperatur in

regelmässiger Weise abgegeben. Bei 179° erfolgt Abbau bis zum Triammin, das bis 242° beständig ist. Bei dieser Temperatur zeigten alle Abbaukurven einen leichten Knick; derselbe ist aber so gering, dass man sich fragen muss, ob er nicht einem sekundären Vorgange entspricht. Erst bei 274° erfolgt dann scharf und deutlich Gewichtsverlust, bis das Gewicht des Rückstandes dem Diammin entspricht, und von da an bis über 320° beständig ist.

Zugleich mit dem geringen Substanzverlust bei 242° trat Schwarzfärbung der Substanz ein. Es darf angenommen werden, dass hier Nitridbildung einsetzt, denn das schwarze, feinpulverige Restprodukt des Abbaues zeichnete sich nicht nur durch seine Farbe, sondern auch durch eine bemerkenswerte Stabilität gegenüber der Atmosphäre aus.

Vanadindichlorid-ammoniakate.

Das bei hoher Temperatur dargestellte Vanadindichlorid setzt, wie viele hochoerhitzte Salze, der Anlagerung von Ammoniak einen grossen Widerstand entgegen. Als zum Beispiel 0,256 g VCl_3 während vier Stunden in einer Kältemischung mit Ammoniakgas behandelt wurden, hatte sich nur eine Gewichtsvermehrung von 0,007 g ergeben, die zum Teil wohl noch auf Oxydation durch den unvermeidlichen Luftzutritt zurückzuführen war, denn die Farbe war etwas bräunlich geworden. Auch als man 1,555 g Dichlorid in einem Kohlendioxyd-Aceton-Kältebade während mehrerer Stunden mit flüssigem Ammoniak behandelte, wurden nur 0,104 g Ammoniak aufgenommen, was 0,47 Molekeln Ammoniak entsprach. Gute Resultate wurden jedoch erzielt, als eine grössere Menge Vanadindichlorid in einem Bombenrohr mit überschüssigem flüssigen Ammoniak eingeschmolzen und während $1\frac{1}{2}$ Monaten bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurde.

Das Dichlorid hatte sich in eine grauviolette, pulverige Masse verwandelt, deren Farbe vielleicht von einem sehr geringen Gehalt von metallischem Vanadin herrührte, denn die Analyse ergab einen etwas zu geringen Chlorgehalt und führte zu der Formel $VCl_{1,9}(NH_3)_{3,4}$. Die Substanz, die zuerst sehr hell gefärbt war, nahm bald nach Beginn des Abbaues eine violette Färbung an. Diese Färbung trat bei mehreren Versuchen immer dann auf, wenn der Ammoniakgehalt auf 5—4 Molekeln gesunken war. Bei Berührung mit der Luft wird das Ammoniakat rasch erdbraun.

Aufbewahrung des Ammoniakates und Entnahme von Proben zur Tensionsbestimmung geschah aus einem Vorratsgefäss, das in Fig. 4 wiedergegeben ist. A und B sind Ansätze zur Zu- und Ableitung von

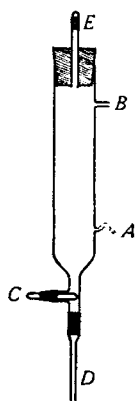


Fig. 4.

Wasserstoff; die Dosierung bei Entnahme der Substanz geschieht durch Zwischenschieben eines im Seitenansatz *C* befindlichen Glasstabes. Das lange Rohr *D* mit Quetschhahn als Verschluss wird in die Messkölbchen eingeführt. Bei der Öffnung *E*, die gewöhnlich verschlossen ist, kann bei Verstopfung des Rohres ein Draht zum Lockern eingeführt werden. Die Messung geschah in einem Kölbchen von 8 cm³ Inhalt, das bei der Einführung mit Wasserstoff (von *A* nach *B*) durchspült wurde. Von den mehrfachen, untereinander sehr ähnlichen Versuchen sei ein solcher ausführlicher angeführt, bei dem von einem Ammoniakat mit 5,73 Mol. Ammoniak ausgegangen wurde. Die Abbaukurve wird durch Fig. 5 wiedergegeben.

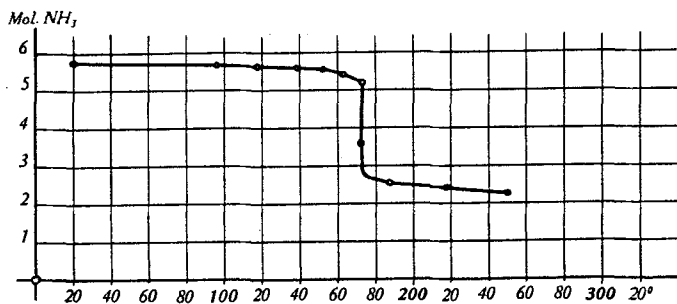


Fig. 5.

Thermischer Abbau von VCl₂-ammoniakat.

Temp. . . .	20°	99°	117,5°	138°	152°	163,8°
g NH ₃ . . .	0,835	0,828	0,821	0,816	0,810	0,784
Mol. NH ₃ . .	5,75	5,68	5,63	5,59	5,56	5,37
Temp. . . .	173,3°	177°	171°(!)	187°	218°	250°
g NH ₃ . . .	0,756	0,736	0,523	0,366	0,348	0,324
Mol. NH ₃ . .	5,18	5,05	3,59	2,52	2,39	2,23

Bis 160° war nur mässige Entwicklung zu beobachten, dann stellte sich zuerst bei 177° ein Haltepunkt ein, der aber nach einiger Zeit auf 171° herunterging, wie ähnliches bereits bei anderen Verbindungen öfters beobachtet worden war. Nachdem hier viel Ammoniak entwichen war, erhöhte sich die minimale Dissoziationstemperatur langsam auf 195°, um nunmehr mit sehr geringer Senkung des Ammoniakgehaltes stark anzusteigen.

Einen in der Form dieser Abbaukurve sehr ähnlichen Verlauf nimmt die Zersetzung des Chromdichlorid-Ammoniakates, die allerdings den Hauptabbaupunkt bei tieferen Temperaturen zeigt. Das Endprodukt bei der Vanadinverbindung ist ein braunviolett, scheinbar krystallines Pulver.

Vanadintribromid-ammoniakate.

Das Tribromid, das schon bei Zimmertemperatur merklich Brom abgibt, nimmt nach kurzer Induktionszeit bei Zimmertempe-

ratur etwas mehr als sechs Mol. Ammoniak auf, nämlich in zwei Fällen 6,29 bzw. 6,31 Mol. Die Farbe des Ammoniakates ist hellbraun, die Volumvergrößerung, die sich bei seiner Entstehung vollzieht, ist enorm. Die Ammoniakaufnahme ist nach einigen Stunden beendet.

Dieses Ammoniakat gab keine scharfen Abbaustufen. Zwei Beispiele von Tensionskurven finden sich in Fig. 6. Es bleibe dahingestellt, ob beim Abbau nicht auch Nebenreaktionen eintreten. Vielleicht besteht ein Zusammenhang zwischen der leichten Abspaltung von Brom aus dem Tribromid und dessen auffällig geringer Bildungskontraktion (vgl. unten).

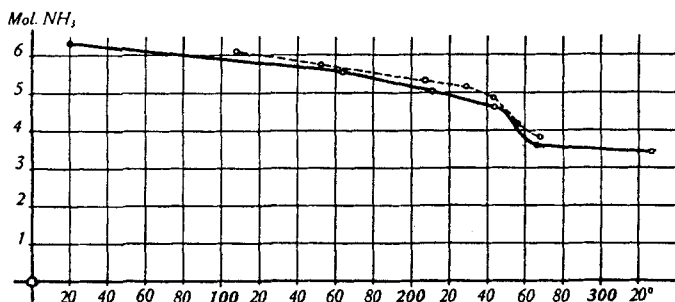


Fig. 6.
Thermischer Abbau von VBr₃-ammoniakat.

Vanadindibromid-ammoniakat.

Vier Versuche verliefen nahezu gleichartig; einer derselben sei angeführt: 3,827 g Vanadindibromid begannen nach einer Induktionsperiode unter deutlicher Erwärmung Ammoniak zu absorbieren. Nach vier Stunden war die Masse gewaltig aufgeschwollen und es waren 4,7 Mol. Ammoniak aufgenommen worden. Nunmehr erfolgte die weitere Addition langsam; nach abermals zehn Stunden waren 5,05 Mol. absorbiert, das scheinbare Volumen hatte sein Maximum erreicht, die Farbe des Produktes war fast weiss. Bei sehr langem Digerieren mit Ammoniakgas konnte die Aufnahme bis zu 5,62 Mol. getrieben werden; das Volumen war aber dann schon etwas zusammengesunken, die Farbe wegen der unvermeidlichen Oxydation ein wenig bräunlich.

Dieses Ammoniakat spaltete bis 150° kein Ammoniak ab, dann begann eine sehr geringe Gasabgabe, die aber erst bei 212° zu einem deutlichen Knick führte. Bei dieser Temperatur wurden zwei Mol. Ammoniak abgegeben. Ein weiterer Abbaupunkt wurde bei allen Proben bei 254° beobachtet. Hier entwich nur wenig Gas, aber der Ruhepunkt trat lange und beharrlich auf. Es ist möglich, dass es sich um eine sekundäre Erscheinung handelt und es fällt auf, dass

der gleiche, schwach ausgeprägte Punkt auch bei dem Abbau des Tribromid-ammoniakates gefunden wurde, hier allerdings noch etwas verwischter. Die Beobachtungswerte, aus denen die Kurve Fig. 7 konstruiert ist, sind die folgenden:

Temp. . . .	20°	148°	207°	211,8°	248°	295°
g NH ₃ . . .	0,451	0,438	0,423	0,308	0,212	0,168
Mol. NH ₃ . .	5,62	5,44	5,27	3,84	2,64	2,10

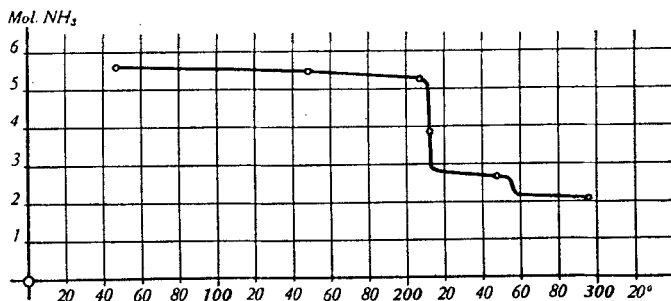


Fig. 7.

Thermischer Abbau von VBr₂-ammoniakat.

Vanadintetrachlorid und Ammoniak.

Einige Versuche zeigten uns, dass Vanadintetrachlorid zwar mit Ammoniak lebhaft reagiert, jedoch nicht unter Bildung von Ammoniakaten, und wir haben uns im Hinblick auf die schönen, im Gange befindlichen Untersuchungen von *R. Schwarz*¹⁾ über derartige Verbindungen darauf beschränkt, festzustellen, dass die entstehenden Verbindungen ähnlicher Natur sind wie die zum Beispiel aus Bleitetrachlorid und Ammoniak gewonnenen. Wir bedienten uns zur qualitativen Untersuchung einer Vorrichtung von der Form Fig. 8, die an der Stelle B eine Glasfritte enthält. Zunächst wird Vanadintetrachlorid in den Schenkel A eingefüllt, mit Kohlendioxyd-Äther gekühlt und flüssiges Ammoniak darauf verdichtet. Nach Kippen um 90° und Schliessen bei B wird das Ammoniak bei Zimmertemperatur durch den eigenen Dampfdruck durch die Glasfritte hindurchgepresst und nimmt hierbei gelöstes Ammoniumchlorid mit. Als zehnmal so verfahren war, war noch nicht alles Ammoniumchlorid entfernt. Das Restprodukt ist dunkelbraun und enthält Amidchlorid oder ähnliche Verbindungen; mit Wasser gibt es sofort einen schwarzen Niederschlag. An der Luft ist es überaus empfindlich: berührt man es mit einem Spatel, so findet jeweils an der Berührungsstelle starke Rauchentwicklung statt. Einmal verpuffte die Substanz beim Versuche, sie herauszunehmen, unter Feuererscheinung und starker Rauchentwicklung, und der Rückstand glomm lange Zeit unter Ausstossung eines braunen Rauches weiter.

¹⁾ Vgl. *R. Schwarz* und *Jeanmaire*, B. 65, 1443 (1932).

Die Umsetzungsprodukte der Halogenide des zwei- und dreiwertigen Vanadins mit gasförmigem oder flüssigem Ammoniak sind also keine Nitride, sondern wahre Ammoniakate. Ausser dem Dibromid nehmen sie alle etwas mehr als sechs Mol. Ammoniak auf, wahrscheinlich infolge von Adsorption, da der Überschuss sehr leicht abgegeben wird. Alle vier Ammoniakate sind dadurch ausgezeichnet, dass sie den Mehrgehalt über fünf Mol. Ammoniak über eine Reihe fester Lösungen hin verlieren und dass dann das Pentammin einen scharfen Abbau zeigt, der direkt zum Triammin führt. Diese wohldefinierten Zerfallstemperaturen liegen

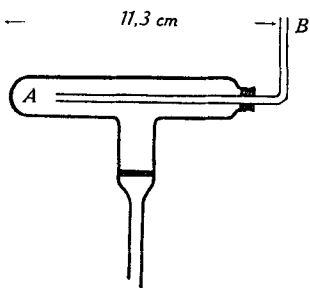


Fig. 8.

für das Pentammin von

	VCl_3	VCl_2	VBr_2
bei	178—179°	171—178°	210—214°

Beim Tribromid ist der erst oberhalb 240° erfolgende Abbau weniger deutlich und führt auch weniger weit.

Während des Abbaues verdunkeln sich die anfangs hellgefärbten Ammoniakate mehr oder weniger; Schwarzfärbung tritt erst von 250° ein; diese ist ein Zeichen für Nitridbildung, da aber das Nitrid sehr grosse Färbekraft besitzt, so bewirken schon geringe Mengen desselben tiefe Färbung. Alsdann tritt als Zeichen der stattgefundenen Ammonolyse auch etwas Ammoniumhalogenid als Sublimat auf.

Die Empfindlichkeit gegen Sauerstoff sowie gegen Feuchtigkeit ist überall sehr gross. Nicht luftdicht verschlossenes $\text{VCl}_3, 6 \text{NH}_3$ verliert sein Ammoniak, nimmt dafür Wasser auf und wird grün. Auch die Verbindungen des zweiwertigen Vanadins gaben keinen Hinweis auf die Ähnlichkeit mit chromiak-ähnlichen Komplexen: beim Eintragen in 1-proz. Salzsäure tritt völlige Zersetzung ein, man erhält eine braune Lösung, aus der bald ein grünbrauner, gallertiger oder flockiger Niederschlag ausfällt, der sich bei Luftabschluss lange Zeit nicht verändert. In stärkerer Salzsäure erhält man eine Lösung von der violetten Farbe des Vanadochloridhydrates, die sich allmählich oxydiert. Auch solche Ammoniakate, die in Analogie zu Chromiaken oder Kobaltiaken schwerlöslich hätten sein sollen, wurden aus wässriger Lösung nicht erhalten. So verliefen zahlreiche Versuche zur Herstellung eines Jodidammoniakates oder eines Polyjodidammoniakates negativ, gleichgültig ob man vom Chlorid oder vom Bromid ausging. Es kann also mit Sicherheit gesagt werden, dass, obgleich die Elektronenzahlen in den Vanadoammoniakaten die gleiche ist wie in den Chromiaken, beim Vanadin keine gegen Wasser stabilen Verbindungen vorliegen.

Dichtebestimmungen und Bildungskontraktion.

In den sogenannten Durchdringungskomplexen, in denen ein Einbau von Aussenelektronen der angelagerten Bestandteile in den Elektronenmantel des Zentralatoms stattgefunden hat, ist offenbar eine grössere Annäherung der Atomkerne und eine innigere Verschmelzung der Molekelbestandteile eingetreten, als bei denjenigen Komplexen, die nur durch Feldvalenz zusammengehalten werden. In der Tat ist das Molekularvolumen der Kobaltiake gleich gross wie das der Kobalto-ammoniakate¹⁾, obgleich das Molekulargewicht bedeutend zugenommen hat. Der Vergleich der Molekularvolumina der Komplexe des zwei- und dreiwertigen Vanadins musste also einen Prüfstein dafür geben, ob diejenigen des zweiwertigen Vanadins Durchdringungskomplexe sind oder nicht. Die Versuche zeigten nun, dass bei ihrer Bildung keine besonders starke Kontraktion stattgefunden hatte. Der Abstand der Volumina der Ammoniakate zwei- und dreiwertiger Vanadinhalogenide voneinander war der normale. Das Volumen der Vanado-ammoniakate war ungefähr gleich dem der Nickelammoniakate, welche Feldvalenzverbindungen darstellen.

	Einwage g	Ver- drängte Flüss. g	d _{25°}	Mol.- Gew.	Mol.- Vol.	Σ Atom- Vol.	Prozent. Kontrakt.
VCl ₂	nach Roscoe		3,28	121,9	37,2	55,0	32,6
VCl ₃			3,00	157,3	52,4	78,0	32,8
VBr ₂	1,3787	0,2401	4,52	210,8	46,6	63,2	26,3
VBr ₃	0,7502	0,1407	4,20	290,7	69,0	90,3	23,6
VCl ₃ , 5,77 NH ₃	1,4553	0,7507	1,53	255,6	167,0	384,0	56,5
VCl ₃ , 3,0 NH ₃	1,4561	0,6385	1,80	208,5	115,8	250,5	53,8
VCl ₃ , 2NH ₃	2,1106	0,8256	2,01	191,5	95,3	193,0	49,5
VCl ₂ , 5,6 NH ₃	1,0426	0,5798	1,42	217,2	153,0	359,9	57,6
VCl ₂ , 2,24 NH ₃	0,3600	0,1366	2,07	160,1	77,4	166,0	53,4
VBr ₃ , 6,31 NH ₃	1,7117	0,6957	1,94	398,0	205,2	431,8	52,5
VBr ₃ , 3,4 NH ₃	2,3231	0,6908	2,65	348,5	131,5	264,5	50,3
VBr ₂ , 5,62 NH ₃	0,4688	0,1958	1,89	306,1	162,0	369,7	56,4
VBr ₂ , 2,4 NH ₃	0,5451	0,1542	2,78	251,6	90,5	184,6	51,0
VBr ₂ , 2,1 NH ₃	0,4588	0,1245	2,90	246,5	85,0	167,3	49,2

Als Atom- bzw. Molekelvolumen wurden verwendet:

$$V = 8,94 \quad Cl = 22,77 \quad Br = 27,11 \quad NH_3 = 57,5 \text{ cm}^3.$$

Die prozentuale Kontraktion wurde berechnet nach der Formel:

$$\text{proz. Kontrakt.} = 100 - \frac{\text{Molekelvolumen} \times 100}{\text{Summe der Atomvolumina.}}$$

¹⁾ W. Biltz, Z. anorg. Ch. 134, 125 (1924).

Um die Kontraktionen zu berechnen, war auch die Kenntnis der Dichten der freien Halogenide wünschenswert. Diejenige der Vanadinbromide war noch unbekannt, für die der Chloride benutzten wir die sehr exakten Werte von *Roseoc.* Als Pyknometerflüssigkeit diente uns für die Bromide Xylol von $D = 0,8598$ ($25/4^0$), für die Ammoniakate eine um 200^0 siedende Petroleumfraktion von $D = 0,7874$ ($25/4^0$). Die Methodik war die für Ammoniakate übliche.

Die obigen Daten geben zu folgenden Bemerkungen Anlass:

Vergleicht man die prozentuale Kontraktion der Halogenide von Vanadin, Eisen und Chrom in zwei- und dreiwertigem Zustand¹⁾, so ergibt sich folgende Tabelle:

	VCl ₂	VCl ₃	VBr ₂	VBr ₃	FeCl ₂	FeCl ₃
Proz. Kontrakt.	32,6	32,8	26,3	23,6	23,8	25,7
	FeBr ₂	CrCl ₂	CrCl ₃	CrBr ₂	CrBr ₃	
Proz. Kontrakt.	23,9	17,3	24,7	21,0	22,6	

Beim Vanadindi- und trichlorid ist die prozentuale Kontraktion fast die gleiche, beim Eisendi- und -trichlorid ebenfalls nur um 1,9% verschieden, beim Chromdi- und -trichlorid ist aber das höhere Chlorid um 5,4% stärker kontrahiert als das niedere. Beim Vanadin ist das Tribromid schwächer kontrahiert als das Dibromid, beim Chrom liegt die Sache umgekehrt. Schliesslich ist beim Vanadin das Dibromid viel schwächer kontrahiert als das Dichlorid, beim Eisen ist die Kontraktion von Dichlorid und Dibromid nahezu gleich, und beim Chrom zeigt das Dibromid deutlich stärkere Kontraktion als das Dichlorid. Der Gang schliesst sich also nicht der Reihe der Atomnummern an, die von Vanadin über Chrom zu Eisen führt, sondern das Chrom fällt aus dieser Reihe heraus. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Existenz der stabilen Chromiake hiermit zusammenhängt.

Aus den obigen Dichtewerten kann die Dichte von VCl₂, 6 NH₃ zu 1,3 und die von VBr₂, 6 NH₃ zu 1,7 extrapoliert werden. Es ergeben sich daraus die prozentualen Kontraktionen dieser Hexamine zu 56,8 und 54,9% und ihrer Molekularvolumina zu 172,5 bzw. 184,1. Diese Werte ordnen sich sehr gut in die Reihe der Nachbar-elemente ein, wie aus Tabelle Seite 1287 ersichtlich.

Die prozentuale Kontraktion der Hexamine mit gleichem Anion ist sehr ähnlich. Der bei den Chloriden etwas zu geringe Wert für die Vanadinverbindung dürfte auf die Unsicherheit der Extrapolation zu setzen sein. Bei den Bromiden findet eine geringe und regelmässige Steigerung vom Vanadin bis zum Nickel statt. Umgekehrt tritt bei den Chloriden wie bei den Bromiden ein Rückgang

¹⁾ Für die Dichten der Halogenide und Ammoniakate werden hier vielfach von W. Biltz, Z. anorg. Ch. **134**, 125 (1924) festgestellte Werte benutzt, für die Manganhalogenide solche von Baxter (*Landolt-Börnst.*).

des Molekularvolumens vom Vanadin bis zum Nickel ein. Bei den ammoniakfreien Chloriden und Bromiden zeigt sich für das Vanadin eine etwas höhere Kontraktion als bei den folgenden Elementen, die dann bei der Anlagerung des Ammoniaks wieder verschwindet. Es ist dies ein schönes Beispiel für den früher¹⁾ gefundenen Satz, dass die zusätzliche Kontraktion bei der Ammoniakatbildung um so geringer ist, je grösser sie bei der Bildung der ammoniakfreien Salze war.

	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
At.-Gew. des Metalls	51,0	52,02	54,93	55,84	58,97	58,68
Atomvolumen des Metalls . . .	8,94	7,33	7,52	7,10	6,70	6,67
Dichte der Chloride	3,28	2,88	2,98	3,16	3,37	3,52
Dichte der Bromide	4,52	4,36	4,39	4,62	4,85	5,10
Proz. Kontr. der Chloride . . .	31,6	19,3	20,3	23,8	26,2	29,5
Proz. Kontr. der Bromide . . .	26,1	21,0	20,7	23,9	25,9	28,8
Mol.-Vol. der Chloride	37,2	42,7	42,3	40,1	38,6	36,8
Mol.-Vol. der Bromide	46,6	48,6	49,0	46,7	45,1	43,3
Dichte der Cl ₂ -Hexammine . . .	1,3	1,39	1,37	1,43	1,48	1,47
deren Mol.-Vol.	172,5	161,8	166,2	160,3	156,9	157,9
deren proz. Kontr.	56,8	59,3	58,2	59,7	60,3	60,2
Dichte der Br ₂ -Hexammine . . .	1,7	1,72	1,78	1,81	1,88	1,89
deren Mol.-Vol.	184,1	182,8	177,6	175,5	171,6	169,8
deren proz. Kontr.	54,9	54,9	56,4	56,8	57,8	58,2

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass sich die Ammoniakate von Halogeniden des zweiwertigen Vanadins denen der anderen zweiwertigen Schwermetalle anschliessen und dass eine Ähnlichkeit mit den Chromiaken, die nach der Theorie von *Sidgwick* etwa hätte vermutet werden können, nicht besteht.

Bern, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ *F. Ephraim*, *Helv.* **7**, 303 (1924).

Sur la détermination microscopique du barbital et du dial au moyen du nitrate d'argent ammoniacal avec une étude cristallographique

par C. Strzyzowski et L. Déverin.

(7. X. 33.)

Lors d'une expertise toxicologique faite sur des viscères humains dans lesquels on a pu constater un hypnagogue de la série barbiturique, il paraissait intéressant d'établir comment se comporteraient le barbital ainsi que son congénère allylique: le dial, à l'égard du nitrate d'argent ammoniacal, et si à l'aide de ce réactif on pouvait microcristallographiquement non seulement caractériser, mais aussi différencier ces deux corps. Les expériences instituées dans cette direction ont donné les résultats suivants.

A. *Barbital* (acide diéthylbarbiturique ou véronal).

Les cristaux auxquels cet hypnotique donne naissance lorsqu'il est en contact, à chaud, avec du réactif précité, ressemblent à des octaèdres; leur apparition peut se réaliser encore avec des quantités voisines de 0,0005 gr. de barbital si l'on procède comme suit:

On dissout à chaud une petite fraction du résidu cristallin à identifier, par exemple 5 milligrammes dans 1 cm³ d'eau. De ce soluté on introduit 0,10 cm³ à 0,25 cm³ dans un tube-éprouvette long de 8 à 9 centimètres, large de 6 à 8 millimètres et très soigneusement nettoyé. Cela fait, on y ajoute le même volume (0,1 à 0,25 cm³) d'une solution fraîchement préparée¹⁾ de nitrate d'argent ammoniacal à 5 %.

Le tube, dont le liquide ne précipite point mais reste limpide, est placé dans un godet contenant de l'eau bouillante. Opérant ainsi à chaud on verra sous peu se produire un trouble puis un précipité blanc. Dès ce moment on laisse le tube se refroidir et examine le précipité argentique au microscope (oc. 4; obj. 7). La diéthylmalonylurée argentique présentera des cristaux d'aspect octaédrique, rappelant un peu l'oxalate de calcium de l'urine, comme cela ressort de la microphotographie ci-dessous obligeamment exécutée à l'Institut de Police Scientifique de Lausanne.

Préparée, au contraire, par précipitation spontanée à froid avec des solutions de barbital plus concentrées et du nitrate d'argent ammoniacal, *van Itallie* et *van der Veen*, qui ont étudié et décrit cette

¹⁾ Ce soluté se prépare de la façon suivante: on dissout 0,5 gr. de nitrate d'argent dans 8 cm³ d'eau, on ajoute la quantité strictement(!) nécessaire d'ammoniaque pour dissoudre le précipité formé et complète d'eau pour obtenir 10 cm³ de réactif.

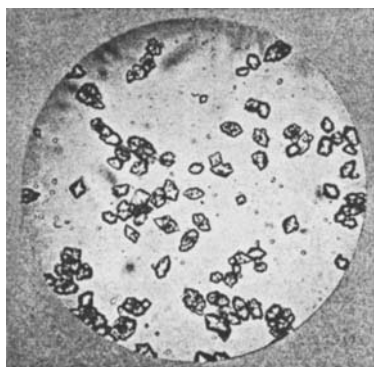


Fig. 1. Composé argentique du barbital. Gr. 250 fois.

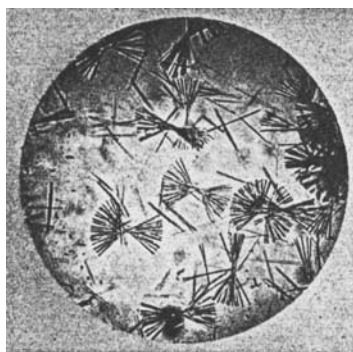


Fig. 2. Composé argentique du Dial «Ciba» (= allobarbitol de la Pharmacopée Helvétique V 1933) Gr. 200 fois.

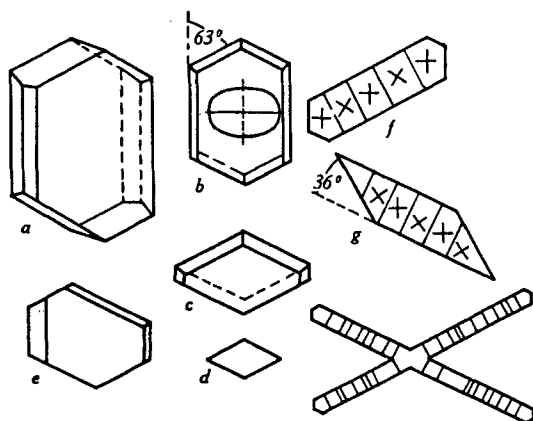


Fig. 3. Acide diallylbarbiturique = Dial.

combinaison argentique déjà en 1919, l'ont obtenue à l'état de cristaux du type prismatique¹⁾.

Comme cette dissemblance entre ces 2 types cristallins, dont l'un préparé à froid, l'autre à chaud, pourrait créer des doutes à l'égard de leur identité, j'ai soumis le cas à mon collègue, M. Déverin, qui a bien voulu en faire une étude cristallographique dont voici le résultat:

Sur le véronal-argent.

Les préparations de véronal-argent obtenues par M. *Strzyzowski* renferment ce composé à l'état de cristaux ne dépassant guère 0,009 mm. de diamètre. La plupart d'entre eux se présentent sous un habitus octaédrique contrastant avec l'habitus prismatique des cristaux décrits par *van Itallie* et *van der Veen*. En opérant selon les indications de ces auteurs et à diverses températures, j'ai obtenu des cristaux offrant les caractères géométriques et optiques décrits par eux. À côté de formes prismatiques, on en observe d'autres, où les faces de dôme {0kl} prennent un développement progressif aux dépens des pinacoïdes (100) et (010). Les observations faites sur ces formes de transition entre les cristaux du type prismatique et ceux du type octaédrique permettent de conclure que les formes qui dominent dans les préparations de M. *Strzyzowski* sont des combinaisons des hémiorthodômes {101} et {103} avec les faces du clinodôme noté (0kl) par les auteurs précités.

Les variations de faciès que présentent les cristaux de véronal-argent suivant les conditions dans lesquelles ils ont pris naissance sont telles qu'il peut y avoir doute sur l'identité des précipités cristallins obtenus à des températures différentes et à partir de solutions de concentrations diverses. Ces variations de faciès ne sont pas particulières au véronal-argent, mais communes à toutes les substances, et plus spécialement à celles qui, possédant une structure compliquée, ne réalisent, en général qu'imparfaitement des édifices cristallins de symétrie élevée. Il résulte de là que les descriptions, moins complètes que celle de *van Itallie* et *van der Veen*, que l'on donne des formes observées sur des cristaux microscopiques sont ordinairement insuffisantes: le fait qu'une substance se présente en prismes longs ou courts, en plaquettes rectangulaires, hexagonales ou rhombiques, ne dépend pas seulement de sa composition chimique, mais aussi des conditions dans lesquelles elle cristallise. Il est, par conséquent, indispensable pour identifier une substance cristalline, d'avoir recours au microscope polarisant, qui permet de faire des mesures d'angles et de déterminer les propriétés optiques du corps examiné.

Ainsi se trouve expliquée la possibilité de divers types sous lesquels les cristaux du barbital argentique peuvent se présenter.

B. *Dial* (acide diallylbarbiturique).

Quant au dial, moins soluble dans l'eau que le barbital, il produit — lorsqu'on dépose dans une éprouvette pareille à celle décrite pour le barbital, 0,25 cm³ de la solution de nitrate d'argent ammoniacal²⁾, puis, sans mélanger, 0,25 cm³ du soluté de dial (1 : 500) — un trouble au point de contact des deux liquides. Ainsi superposées,

¹⁾ *van Itallie* et *van der Veen*. Réactions microchimiques sur le véronal, le luminal et le proponal. J. pharm. chim. [7] 20, 337 (1919).

²⁾ Ce soluté se prépare de la façon suivante: on dissout 0,5 gr. de nitrate d'argent dans 8 cm³ d'eau, on ajoute la quantité strictement (!) nécessaire d'ammoniaque pour dissoudre le précipité formé et complète d'eau pour obtenir 10 cm³ de réactif.

on agite les deux couches avec une baguette effilée et on place, comme précédemment, le mélange pour 1 minute dans l'eau bouillante. Il en résultera l'apparition rapide d'un précipité floconneux qui, examiné au microscope (oc. 4, obj. 7) se présentera sous forme d'aiguilles isolées ou groupées en amas conjointement avec d'autres disposées en éventail double, comme cela ressort de la microphotographie ci-dessous exécutée par le même Institut que la précédente.

Comme on le voit le nitrate d'argent ammoniacal permet non seulement de caractériser, mais aussi de différencier ces deux hypnagogues ce qui peut être d'une certaine importance lors d'une identification toxicologique.

D'ailleurs en voici encore une étude approfondie à laquelle mon collègue, M. L. Déverin, a jugé utile de se livrer.

Note cristallographique sur le Dial et sur sa combinaison argentique.

Le précipité microcristallin obtenu par M. le Prof. *Strzyzowski* par l'action d'une solution ammoniacale du nitrate d'argent sur l'acide diallylbarbiturique se présente sous la forme de prismes aciculaires ordinairement groupés en croix et en gerbes. Le microscope polarisant montre que ces aiguilles ont une extinction *droite* et un allongement *positif*.

Dans l'espoir de préciser cette diagnose, j'ai cherché à obtenir la combinaison argentique du Dial en prismes plus gros en faisant varier les conditions de cristallisation. Comme le précipité est soluble dans l'ammoniaque, j'ai opéré dans des conditions tendant à retarder son départ. Sa volatilisation très lente dans une chambre de verre incomplètement fermée, à diverses températures, n'aboutit pas à une cristallisation ralentie: celle-ci débute brusquement à partir d'une concentration-limite en ammoniaque et progresse très rapidement. Les fins prismes formés se groupent en gerbes, comme je l'ai déjà dit, et très souvent en sphérolites atteignant 1 mm. de diamètre.

Il résulte de là que les formes observées caractérisent les conditions dans lesquelles la cristallisation se produit, plutôt que la nature de la substance qui cristallise.

L'étude d'une réaction microchimique ne comporte pas seulement celle de ses produits, mais aussi celle des corps qui entrent en réaction. Ma collaboration avec M. le Prof. *Strzyzowski* m'a fourni l'occasion d'étudier d'assez près l'acide diallylbarbiturique et de préciser la description qu'en a donné *W. Haas*¹⁾.

Le faciès des cristaux nés d'une solution aqueuse, ou faiblement ammoniacale, ou légèrement alcoolisée, est visible dans la figure 3 *a* ci-jointe. Dans les préparations observées, ces cristaux reposent presque toujours sur la face d'aplatissement dominant, que nous pouvons noter [100] et se présentent sous l'aspect schématisé en *b*: les arêtes culminantes font un angle de 63° avec les arêtes verticales; l'extinction est parallèle à celles-ci et l'allongement, négatif. La normale à [100] est voisine d'un des axes optiques, tous deux contenus dans un plan transversal à l'allongement.

L'accroissement des cristaux ne comporte pas l'apparition immédiate des arêtes verticales, de sorte que les individus peu développés se présentent sous des formes telles que *c* et *d*.

L'identification et l'orientation des individus de faciès aberrant comme *e* se fait facilement à l'aide du microscope polarisant. L'emploi systématique de toutes les ressources de cet instrument est indispensable pour faire comprendre les rapports des formes *f*, *g* et *h* avec les précédentes. Pour abrégier leur description, nous désignerons par [011] l'arête culminante de *b* qui fait un angle de 63° avec les arêtes verticales.

¹⁾ Mikrochemie, Emich-Festschrift (1930) Vp. 83.

L'existence des formes *f*, *g* et *h* s'explique par une hypertrophie de la direction d'allongement [011] ou [011]. Des macles polysynthétiques [041] divisent le cristal en tronçons dont l'orientation optique est indiquée par des croix. Le contour apparent de la forme *g* se compose des arêtes [011] et des traces de plans [041] qui font avec les arêtes des angles de 36°. La forme *h* est une association de *f* et de *g*. La présence d'ammoniaque dans la solution favorise le développement de ces formes maclées et allongées suivant [011].

Laboratoires de Minéralogie et de Toxicologie de l'Université de Lausanne.

Einige Reaktionen substituierter Cyclohexanone

von Robert Ernest Meyer.

(13. X. 33.)

Anderweitige synthetische Versuche führten mich zu einigen Reaktionen substituierter Cyclohexanone, über die kurz berichtet werden soll. Als Ausgangsmaterial diente

2-Chlor-cyclohexanon-(1).

Die Herstellung dieses Produktes haben zuerst *Bouveault* und *Chereau*¹⁾ und drei Jahre später *Kötz* und *Grethe*²⁾ beschrieben. Ich habe es aus Cyclohexanol hergestellt.

Eine Chlorierung von 265 g Cyclohexanol, durch kräftiges Rühren in 660 cm³ Wasser suspendiert, in Gegenwart von 400 g Calciumcarbonat bei 20—25°, hatte nach 9½ Stunden die theoretische Menge Chlor von 376 g absorbiert und ergab:

42 g Cyclohexanon,
geringe Mengen Cyclohexanol,
198 g 2-Chlor-cyclohexanon-(1), rein, Sdp. 7 mm 79°, Schmelzpunkt 22—23°,
d_{20/15°} = 1,161, n_{D 20°} = 1,4825, Ausbeute 56,6%.
63 g schwerere, höher chlorierte Produkte.

Die Ausbeute (in der die 42 g Cyclohexanon nicht berücksichtigt wurden) kann durch Veränderung der Chlorierungsbedingungen gewiss noch verbessert werden.

2,6-Dichlor-cyclohexanon-(1).

Aus den stärker chlorierten Nachläufen, die bei höherer Temperatur stark Chlorwasserstoff verloren, konnten 41 g eines bei 106° (7 mm) siedenden Produktes erhalten werden, d_{20/15°} = 1,2950, n_{D 20°} = 1,5034, das anfänglich auch im Kältegemisch nicht krystallisierte, das aber nach einigen Monaten erstarrte. Aus Petroläther (lange Nadeln) und Äther umkrystallisiert zeigte es den Schmelzpunkt 72—73°.

¹⁾ C. r. 142, 1086 (1906).

²⁾ J. pr. [2] 80, 487 (1909).

L'existence des formes *f*, *g* et *h* s'explique par une hypertrophie de la direction d'allongement [011] ou [011]. Des macles polysynthétiques [041] divisent le cristal en tronçons dont l'orientation optique est indiquée par des croix. Le contour apparent de la forme *g* se compose des arêtes [011] et des traces de plans [041] qui font avec les arêtes des angles de 36°. La forme *h* est une association de *f* et de *g*. La présence d'ammoniaque dans la solution favorise le développement de ces formes maclées et allongées suivant [011].

Laboratoires de Minéralogie et de Toxicologie de l'Université de Lausanne.

Einige Reaktionen substituierter Cyclohexanone

von Robert Ernest Meyer.

(13. X. 33.)

Anderweitige synthetische Versuche führten mich zu einigen Reaktionen substituierter Cyclohexanone, über die kurz berichtet werden soll. Als Ausgangsmaterial diente

2-Chlor-cyclohexanon-(1).

Die Herstellung dieses Produktes haben zuerst *Bouveault* und *Chereau*¹⁾ und drei Jahre später *Kötz* und *Grethe*²⁾ beschrieben. Ich habe es aus Cyclohexanol hergestellt.

Eine Chlorierung von 265 g Cyclohexanol, durch kräftiges Rühren in 660 cm³ Wasser suspendiert, in Gegenwart von 400 g Calciumcarbonat bei 20—25°, hatte nach 9½ Stunden die theoretische Menge Chlor von 376 g absorbiert und ergab:

42 g Cyclohexanon,
geringe Mengen Cyclohexanol,
198 g 2-Chlor-cyclohexanon-(1), rein, Sdp. 7 mm 79°, Schmelzpunkt 22—23°,
d_{20/15°} = 1,161, n_{D 20°} = 1,4825, Ausbeute 56,6%.
63 g schwerere, höher chlorierte Produkte.

Die Ausbeute (in der die 42 g Cyclohexanon nicht berücksichtigt wurden) kann durch Veränderung der Chlorierungsbedingungen gewiss noch verbessert werden.

2,6-Dichlor-cyclohexanon-(1).

Aus den stärker chlorierten Nachläufen, die bei höherer Temperatur stark Chlorwasserstoff verloren, konnten 41 g eines bei 106° (7 mm) siedenden Produktes erhalten werden, d_{20/15°} = 1,2950, n_{D 20°} = 1,5034, das anfänglich auch im Kältegemisch nicht krystallisierte, das aber nach einigen Monaten erstarrte. Aus Petroläther (lange Nadeln) und Äther umkrystallisiert zeigte es den Schmelzpunkt 72—73°.

¹⁾ C. r. 142, 1086 (1906).

²⁾ J. pr. [2] 80, 487 (1909).

Durch Kochen mit Pottasche konnte das Chlor quantitativ entfernt werden:

0,1640 g Subst. 5 Stdn. mit 3 g reinem Kaliumcarbonat in 8 cm³ 50-proz. Alkohol gekocht ergaben 0,2838 g AgCl.

$C_6H_9OCl_2$ Ber. Cl 42,46 Gef. Cl 42,78%

A. 2-Cyan-cyclohexanon-(1).

Dieses Produkt wurde durch Umsetzung des Chlor-cyclohexanons mit Kaliumcyanid erhalten. Bei Verwendung von theoretischen Mengen erreichte die Ausbeute an Nitril nur rund 20% der Theorie. Es mussten mindestens zwei Mol Kaliumcyanid verwendet werden, um die Ausbeute wesentlich zu verbessern.

Zu 13,25 g Chlor-cyclohexanon, in 40 cm³ gewöhnlichem Alkohol gelöst, wurden rasch, unter etwas Kühlen mit Wasser, 19 g sehr fein gepulvertes Kaliumcyanid zugegeben. Die Mischung wurde 20 Minuten kräftig geschüttelt und dann unter öfterm Schütteln 40 Minuten zum Sieden erhitzt.

Darauf wurde das Produkt in einen Liter Eiswasser gegossen, unter dem Abzug vorsichtig mit 1 : 1 verdünnter Salzsäure auf Kongo angesäuert und in Äther aufgenommen. Durch Fraktionierung im Vakuum wurde erhalten: 1,5 g Vorlauf, 7,9 g Produkt (64% der Theorie), 2,9 g Rückstand. Nochmals destilliert war das Cyan-cyclohexanon ein hellgelbes Öl vom Sdp._{7 mm} 129—131° oder Sdp._{15 mm} 140—141°, mischbar mit allen gebräuchlichen Lösungsmitteln; es roch frisch destilliert noch ähnlich Cyclohexanon mit Nitrilgeruch, an der Luft trat rasch Geruch nach Blausäure und ein sehr heftiger und äusserst anhaftender Käsegeruch auf, wobei sich eine krystallisierte Substanz (Adipinsäure) abschied, etwas löslich in Sodalösung, leicht löslich in Lauge.

Wegen sehr leichter Oxydierbarkeit kleiner Mengen an der Luft waren die Kohlenstoffwerte bei der Analyse stets etwas zu tief, z. B.:

4,757 mg Subst. gaben 11,710 mg CO₂ und 3,210 mg H₂O

C_7H_9ON Ber. C 68,23 H 7,37%

Gef. „ 67,14 „ 7,55%

B. Eine Synthese der *n*-Pimelinsäure¹⁾.

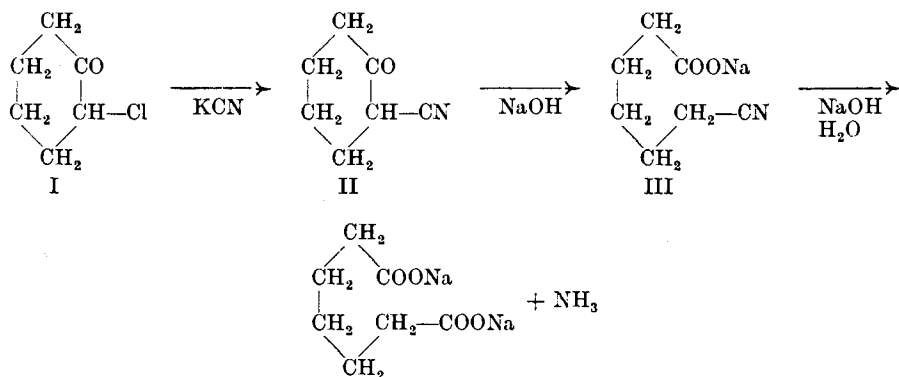
Die bisherige Darstellungsweise von Pimelinsäure (*n*-Heptan-1,7-disäure) durch Reduktion von kleinen Mengen Salicylsäure mit Natrium in heissem Amylalkohol wurde von *Einhorn* und *Lumsden*²⁾ so aufgefasst, dass eine Addition von vier Wasserstoffatomen die Salicylsäure in Cyclohexanon-(1)-carbonsäure-(2) über-

¹⁾ Über den Abschnitt B erschien eine kurze Mitteilung in den Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft, Thun 1932, 335.

²⁾ A. 286, 259 (1895).

führt, deren Kohlenstoffring danach durch die Wirkung der Lauge aufgespalten wird.

2-Cyan-cyclohexanon-(1) ist das synthetische Nitril der genannten Carbonsäure. Durch Einwirkung von Lauge geht es in Pimelinsäure über, wodurch die Auffassung von *Einhorn* und *Lumsden* über den Mechanismus ihrer Reaktion bekräftigt wird. Die neue Synthese, die erlaubt, Pimelinsäure rasch und in jeder beliebigen Menge herzustellen, verläuft wahrscheinlich über folgende Stufen, wozu aber gesagt werden muss, dass 6-Cyan-capronsäure (III) als Zwischenprodukt noch nicht einwandfrei gefasst werden konnte.



Darstellungsweise der Pimelinsäure.

1. 2,27 g Cyan-cyclohexanon wurden mit 30 cm³ 10-proz. Natronlauge unter Durchleiten von Dampf so lange gekocht, bis kein Ammoniak mehr entwich, was ca. 10 Stunden erforderte. Nach dem Ansäuern, Aufnehmen in Äther und Verdampfen des Lösungsmittels wurden 2,5 g Säure erhalten, die sofort erstarrte. Auf Ton mit einigen Tropfen Äther gewaschen schmolz sie bei 98—101°, einmal aus Wasser umkrystallisiert zeigte sie den richtigen Schmelzpunkt von 104—105°. Ausbeute (auf Cyan-cyclohexanon berechnet) = 84,7% d. Th.

2. Als beste Darstellungsmethode der Pimelinsäure erwies sich direktes Behandeln des Einwirkungsproduktes von Kaliumcyanid auf Chlor-cyclohexanon mit Lauge, ohne das Cyanid rein darzustellen. 13,25 g Chlorcyclohexanon wurden mit Kaliumcyanid ins Nitril übergeführt, wie im Abschnitt A angegeben wurde. Zu diesem Reaktionsgemisch wurden 45 g technische 30-proz. Natronlauge und 25 cm³ Wasser gegeben. Der Alkohol wurde mit Dampf weggeblasen und die Lösung darauf so lange gekocht, bis die Ammoniakentwicklung aufhörte, was nach 50 Stunden der Fall war. Darauf wurde die Lösung etwas verdünnt und mit Äther gewaschen. Die Pimelinsäure wurde dann unter dem Abzug mit Salzsäure gefällt und in Äther aufgenommen. Ausbeute 13,0 g = 81,2% der Theorie (auf das angewandte Chlor-cyclohexanon berechnet). Nach dem

Umkrystallisieren aus Wasser schmolz die Säure beim bekannten Schmelzpunkt von 104—105°.

0,1840 g Subst. verbrauchten 4,60 cm³ 0,5-n. KOH

0,1596 g Subst. verbrauchten 4,00 cm³ 0,5-n. KOH

C₇H₁₂O₄ Ber. Mol.-Gew. 160 Gef. Mol.-Gew. 160,0; 159,6

Quantitative Versuche zeigten, dass die Säure mit Dampf gar nicht flüchtig ist. 100 g bei 22° gesättigte wässrige Lösung enthielten 4,965 g Pimelinsäure.

C. Ein merkwürdiger Fall von Autoxydation.

Bei der Destillation des Cyan-cyclohexanons wurde beobachtet, dass nach dem Öffnen Hals und Rohr des Destillierkolbens sowie die Wände geleerter Vorlagen sich mit feinen Kryställchen bedeckten. Die Substanz löste sich in Soda und schmolz nach dem Aufstreichen auf Ton bei 140—145°. Sie war leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Benzol, Äther, Chloroform, unlöslich in Petroläther. Sie krystallisierte aus einem Gemisch von 9 Teilen Benzol und 1 Teil Alkohol in losen leichten Nadeln und zeigte schliesslich den Schmelzpunkt 149,5—150°. Um ein krystallisiertes Säureamid konnte es sich nicht handeln; denn die Substanz entwickelte beim Kochen mit Lauge keine Spur von Ammoniak und zeigte bei der Stickstoffprobe überhaupt keinen Stickstoff an. Eine Analyse ergab aus 0,0745 g Subst. 0,1352 g CO₂ und 0,0469 g H₂O, woraus sich 49,49% C und 7,04% H berechneten. Pimelinsäure lag nach diesen Daten auch nicht vor. Schmelzpunkt und Analyse stimmten aber auf Adipinsäure. Ber. für C₆H₁₀O₄ C = 49,29, H = 6,90%. Weitere Prüfung der Substanz zeigte, dass es sich tatsächlich um Adipinsäure handelte. Eine Mischprobe mit käuflicher Adipinsäure schmolz scharf bei 150°.

0,1747 g Subst. verbrauchten 4,75 cm³ 0,5-n. KOH.

C₆H₁₀O₄ Ber. Mol.-Gew. 146,1 Gef. Mol.-Gew. 147,2.

So unerwartet es schien, so erwies es sich doch als Tatsache, dass 2-Cyan-cyclohexanon-(1) an der Luft langsam in Adipinsäure überging.

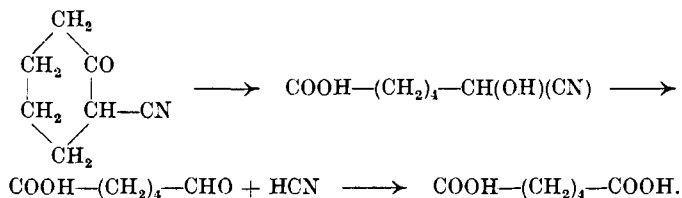
1 g Cyan-cyclohexanon, auf einem Uhrglas ausgebreitet und offen stehen gelassen, war nach drei Wochen eine Schicht von klebrigen Krystallen geworden, die, auf Ton getrocknet, 0,33 g ausmachten und den Schmelzpunkt 146—148° zeigten. Daneben entstand stets die Substanz, welche der Träger des auftretenden sehr anhaftenden Käsegeruches ist und die bis jetzt nicht identifiziert werden konnte. Bei den Proben von Cyan-cyclohexanon, die der Luft ausgesetzt waren, konnte Geruch nach Blausäure festgestellt werden. Eine kleine Probe in grossem Gefäss mit viel Luft verschlossen gehalten, roch beim Öffnen sehr stark nach Blausäure.

Neben der Oxydation durch den Luftsauerstoff ging demnach eine Abspaltung von Blausäure einher.

Da an dem bekannten Cyclohexen-(2)-on-(1) nicht beobachtet wurde, dass es sich an der Luft zu Adipinsäure oxydiert und eine solche Oxydation auch nicht denkbar wäre, so ist anzunehmen, dass die Ringsprengung durch Oxydation vor der Abspaltung der Blausäure vor sich gehe.

Der darauffolgende Verlauf der Umwandlung ist leicht zu verstehen. Die als Zwischenprodukt anzunehmende 6-Oxy-6-cyan-capronsäure zerfällt in Blausäure und einen Aldehyd, Hexanal-(6)-säure-(1), der seinerseits wieder der Oxydation durch den Luftsauerstoff unterliegt¹⁾.

Es darf angenommen werden, dass die Umwandlung über folgende Stufen verläuft:



Ecole de Chimie, Genève,
Anstalt für Anorganische Chemie, Basel.

Sur la capacité réactionnelle du groupement méthylque I.

Synthèse du 6,6'-dibenzoyl-indigo

par Louis Chardonnes.

(23. X. 33.)

On sait que les atomes d'hydrogène du groupe méthyle du 2,4-dinitro-toluène, grâce à l'influence des groupes négatifs NO_2 , placés en ortho et para, manifestent une certaine mobilité qui les rend capables de réagir, en présence de catalyseurs, soit avec le groupe carbonyle des aldéhydes aromatiques, soit avec le groupe nitrosyle des composés aromatiques nitrosés. Ainsi, *J. Thiele* et *R. Escalès*²⁾ ont condensé le 2,4-dinitro-toluène avec l'aldéhyde benzoïque, en présence de pipéridine, et ont obtenu le 2,4-dinitro-stilbène (I). *F. Sachs* et *R. Kempf*³⁾, en faisant réagir le 2,4-dinitro-toluène sur

¹⁾ α -Oxynitrile sind bekannt für ihre Spaltbarkeit in Blausäure und Aldehyde, vgl. z. B. *Erlenmeyer* und *Sigel*, B. 7, 1109 (1874).

²⁾ B. 34, 2842 (1901).

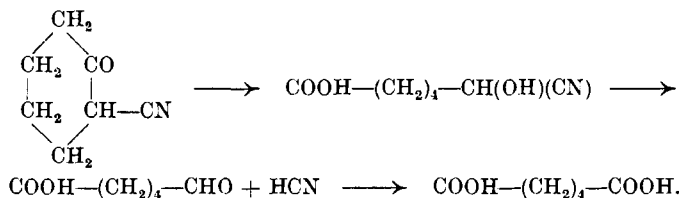
³⁾ B. 35, 1224 (1902).

Neben der Oxydation durch den Luftsauerstoff ging demnach eine Abspaltung von Blausäure einher.

Da an dem bekannten Cyclohexen-(2)-on-(1) nicht beobachtet wurde, dass es sich an der Luft zu Adipinsäure oxydiert und eine solche Oxydation auch nicht denkbar wäre, so ist anzunehmen, dass die Ringsprengung durch Oxydation vor der Abspaltung der Blausäure vor sich gehe.

Der darauffolgende Verlauf der Umwandlung ist leicht zu verstehen. Die als Zwischenprodukt anzunehmende 6-Oxy-6-cyan-capronsäure zerfällt in Blausäure und einen Aldehyd, Hexanal-(6)-säure-(1), der seinerseits wieder der Oxydation durch den Luftsauerstoff unterliegt¹⁾.

Es darf angenommen werden, dass die Umwandlung über folgende Stufen verläuft:



Ecole de Chimie, Genève,
Anstalt für Anorganische Chemie, Basel.

Sur la capacité réactionnelle du groupement méthylique I.

Synthèse du 6,6'-dibenzoyl-indigo

par Louis Chardonnes.

(23. X. 33.)

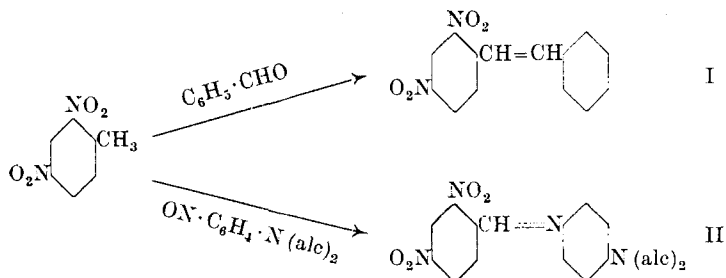
On sait que les atomes d'hydrogène du groupe méthyle du 2,4-dinitro-toluène, grâce à l'influence des groupes négatifs NO_2 , placés en ortho et para, manifestent une certaine mobilité qui les rend capables de réagir, en présence de catalyseurs, soit avec le groupe carbonyle des aldéhydes aromatiques, soit avec le groupe nitrosyle des composés aromatiques nitrosés. Ainsi, *J. Thiele* et *R. Escalès*²⁾ ont condensé le 2,4-dinitro-toluène avec l'aldéhyde benzoïque, en présence de pipéridine, et ont obtenu le 2,4-dinitro-stilbène (I). *F. Sachs* et *R. Kempf*³⁾, en faisant réagir le 2,4-dinitro-toluène sur

¹⁾ α -Oxynitrile sind bekannt für ihre Spaltbarkeit in Blausäure und Aldehyde, vgl. z. B. *Erlenmeyer* und *Sigel*, B. 7, 1109 (1874).

²⁾ B. 34, 2842 (1901).

³⁾ B. 35, 1224 (1902).

les p-nitroso-dialcoylanilines en milieu alcoolique en présence de carbonate de sodium ont obtenu des azométhines de formule II.



Le pouvoir activant sur les atomes d'hydrogène du groupe méthyle n'est d'ailleurs pas exclusivement propre aux groupes NO_2 . Comme *F. Ullmann* et *M. Gschwind*¹⁾ l'ont prouvé, les groupes CN , COOC_2H_5 , SO_2NH_2 , etc., sont susceptibles de remplacer un²⁾ des groupes NO_2 du 2,4-dinitro-toluène et de communiquer aux atomes d'hydrogène du groupe méthyle une mobilité suffisante pour leur permettre d'entrer en réaction avec le carbonyle des aldéhydes aromatiques. De même, *S. Reich* et *E. Lenz*³⁾ ont montré que le 2-nitro-4-cyano-toluène se condense avec la p-nitroso-diméthylaniline pour donner l'azométhine correspondante.

J'ai constaté que le groupement benzyle, lui aussi, favorise d'une manière semblable la réactivité des atomes d'hydrogène des groupements méthyliques.

En effet, la 4-méthyl-3-nitro-diphénylcétone (III), que l'on peut aussi formuler 2-nitro-4-benzoyl-toluène, et dont j'ai indiqué une méthode simple de préparation⁴⁾, se condense, soit avec l'aldéhyde benzoïque, en présence de pipéridine, pour donner le 2-nitro-4-benzoyl-stilbène (IV), soit avec les p-nitroso-diméthylaniline et p-nitroso-diéthylaniline, en milieu alcoolique, en présence de carbonate de sodium, pour donner les azométhines correspondantes (V) et (VI).

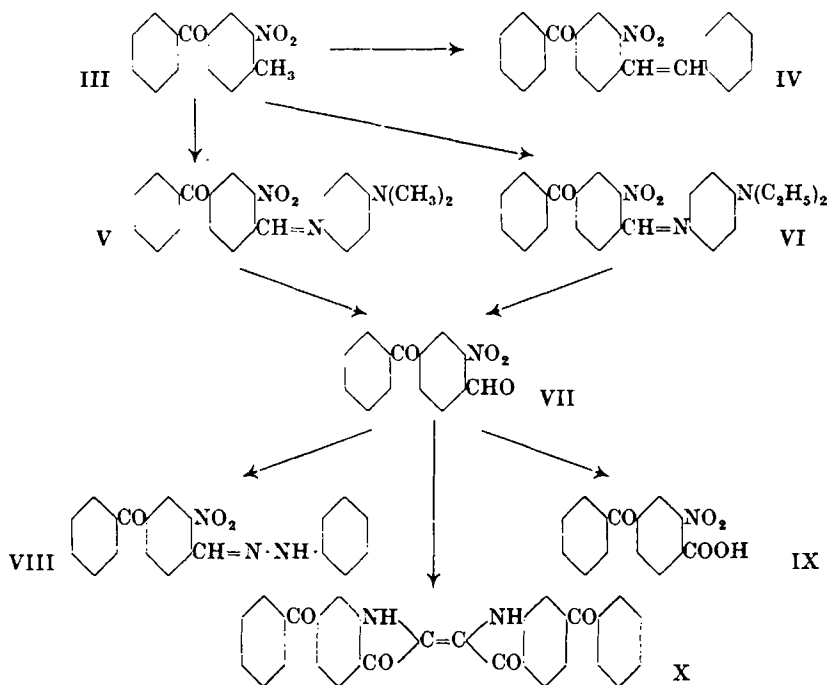
Sous l'action de l'acide chlorhydrique, ces deux azométhines s'hydrolysent en aldéhyde 2-nitro-4-benzoyl-benzoïque (VII), caractérisé par sa phénylhydrazone (VIII), et son produit d'oxydation: l'acide 3-nitro-diphénylcétone-4-carbonique (IX). Condensé avec l'acétone, par la méthode de *Baeyer*, cet aldéhyde donne le 6,6'-dibenzoyl-indigo (X). Le nouveau colorant est bleu vert, de teinte sensiblement plus claire que l'indigo; sa cuve alcaline est d'un beau bleu légèrement violacé.

¹⁾ B. 41, 2291 (1908).

²⁾ Il semble toutefois que la présence d'un groupe NO_2 au moins soit nécessaire. En effet, le 2,4-dicyano-toluène, p. ex., ne réagit pas avec l'aldéhyde benzoïque. Cf. *W. Borsche*, A. 386, 356 (1912).

³⁾ *Helv.* 3, 145 (1920).

⁴⁾ *Helv.* 12, 653 (1929).



Partie expérimentale.

2-Nitro-4-benzoyl-stilbène (IV).

Dans un petit ballon muni d'un tube réfrigérant on chauffe au bain de paraffine, pendant 6 heures, à 150—155°, un mélange de 3,5 gr. de 4-méthyl-3-nitro-diphénylcétone, 3 cm³ d'aldéhyde benzoïque et 10 gouttes de pipéridine. On verse le produit de la réaction, encore chaud, dans une capsule de porcelaine; puis, après refroidissement, on triture la masse pâteuse avec le moins possible d'un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther. Le 2-nitro-4-benzoyl-stilbène se sépare sous la forme d'un précipité cristallin jaune que l'on essore, lave tout d'abord avec très peu d'éther, puis à l'alcool, et sèche dans le vide sur le chlorure de calcium. Rendement: 2,1 gr.; p. de f. 101—102°. Après une cristallisation dans l'alcool, le produit est pur et fond à 120—121°.

Longues aiguilles jaunes, assez facilement solubles dans l'éther, peu solubles dans l'alcool bouillant, facilement à chaud dans l'acétone et l'acide acétique. La couleur de la solution dans l'acide sulfurique concentré est rouge orangé, vire peu à peu au jaune orangé et passe, sous l'action de la lumière, rapidement au brun.

4,909 mgr. subst. ont donné 13,770 mgr. CO₂ et 1,990 mgr. H₂O (Schoeller)

3,098 mgr. subst. ont donné 0,123 cm³ N₂ (21°, 763 mm)

C ₂₁ H ₁₅ O ₃ N	Calculé C 76,57	H 4,59	N 4,25%
Trouvé „	76,50	„ 4,53	„ 4,65%

p-Diméthylamino-anile de l'aldéhyde 2-nitro-4-benzoyl-benzoïque (V).

Dans un ballon à 3 tubulures de 2 litres de capacité, muni d'un appareil à agitation mécanique à soupape de mercure et d'un réfrigérant à reflux, on dissout 48 gr. de 4-méthyl-3-nitro-diphénylcétone dans 1300 cm³ d'alcool bouillant. On ajoute 33 gr. de p-nitroso-diméthylaniline et 25 gr. de carbonate de sodium sec et pulvérisé. Puis on chauffe sur le bain-marie, tout en agitant à la turbine, pendant 50 heures. Au bout d'une heure, la couleur primitivement jaune vert du mélange devient rouge brun foncé. Au bout de 20 heures, l'azométhine formée commence à se déposer. Après refroidissement, on essore le précipité, le lave avec peu d'alcool, puis à l'eau jusqu'à disparition de la réaction alcaline, et sèche à l'air. On obtient ainsi 34 gr. d'un produit cristallin violet foncé, de p. de f. 165°. Rendement: 45% de la théorie.

Des eaux-mères alcooliques on ne tire, par concentration, qu'un produit pâteux d'où l'on récupère difficilement de petites quantités de produit originel.

Après cristallisations répétées dans l'alcool, le benzène et l'acétone, l'azométhine se présente en prismes violets à éclat verdâtre, rouge violacé par transparence, fondant à 174—175°. Elle est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'éther, l'alcool et la ligroïne, assez soluble dans le benzène et l'acétone, très soluble dans le chloroforme et le nitrobenzène; elle cristallise dans l'alcool, la ligroïne, le benzène et l'acétone.

0,1470 gr. subst. ont donné 0,3831 gr. CO₂ et 0,0673 gr. H₂O

0,1327 gr. subst. ont donné 14,3 cm³ N₂ (21°, 698 mm.)

C₂₂H₁₉O₃N₃ Calculé C 70,74 H 5,13 N 11,26%

Trouvé „ 71,07 „ 5,12 „ 11,49%

p-Diéthylamino-anile de l'aldéhyde 2-nitro-4-benzoyl-benzoïque (VI).

On chauffe dans les mêmes conditions que dans l'exemple précédent 46 gr. de 4-méthyl-3-nitro-diphénylcétone, 33,5 gr. de p-nitroso-diéthylaniline, 25 gr. de carbonate de sodium sec et pulvérisé et 1200 cm³ d'alcool pendant 50 heures sur le bain-marie. On traite le produit de la réaction comme précédemment et on obtient 25 gr. d'un composé cristallin noir verdâtre, brun rouge à l'état pulvérisé, de p. de f. 141—143°. Rendement: 33% de la théorie.

Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, l'azométhine se présente sous la forme de prismes plats violet foncé, à éclat métallique gris d'acier, rouge brun par transparence, fondant à 146—147°. Elle est peu soluble dans l'éther, assez soluble dans l'alcool et la ligroïne, très facilement dans le benzène, l'acétone, le chloroforme et le nitrobenzène.

0,1619 gr. subst.	ont donné 0,4278 gr. CO ₂	et 0,0876 gr. H ₂ O
0,1667 gr. subst.	ont donné 17,0 cm ³ N ₂	(20°, 693,5 mm.)
C ₂₄ H ₂₃ O ₃ N ₃	Calculé C 71,79	H 5,77 N 10,47%
	Trouvé „ 72,06	„ 6,05 „ 10,84%

Aldéhyde 2-nitro-4-benzoyl-benzoïque (VII).

On l'obtient par hydrolyse des deux azométhines décrites ci-dessus.

1. Dans un flacon d'un demi-litre de capacité, muni d'un bouchon à l'émeri, on met en suspension 5 gr. de p-diméthylamino-anile de l'aldéhyde 2-nitro-4-benzoyl-benzoïque dans 200 cm³ de benzène préalablement chauffé à 60°; puis on ajoute, en deux portions, tout en agitant, un mélange de 40 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et de 60 cm³ d'eau. Au bout de quelques minutes d'agitation, la couche benzénique primitivement rouge devient jaune, tandis que l'acide chlorhydrique devient rose violacé. Après 2 à 3 heures d'agitation, on filtre le contenu du flacon de quelques traces de produit huileux, sépare la couche benzénique, agite encore deux fois avec du benzène frais, lave la solution benzénique à l'eau, puis avec une solution étendue de carbonate de sodium, puis de nouveau à l'eau, fait bouillir avec du noir animal, filtre et distille la majeure partie du benzène. Après évaporation dans le vide du benzène restant, on obtient 3,3 gr. d'aldéhyde brut se présentant en masse cristalline brun orangé de p. de f. 96—102°.

2. En opérant de même avec 5 gr. de p-diéthylamino-anile dissous dans 150 cm³ de benzène froid, on obtient 3 gr. d'aldéhyde brut de p. de f. 95°.

Le rendement dans les deux cas est presque quantitatif.

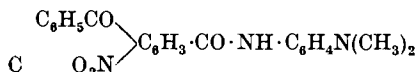
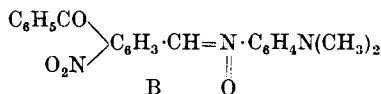
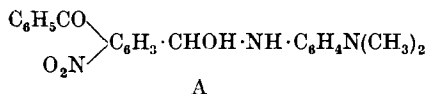
Après deux cristallisations dans beaucoup d'eau bouillante, l'aldéhyde se présente sous la forme de petites aiguilles faiblement jaunâtres fondant à 102,5—103°. Le produit est pratiquement insoluble dans l'eau froide, très peu dans l'eau bouillante, facilement soluble dans la ligroïne bouillante dans laquelle il cristallise par refroidissement, très facilement dans les autres solvants usuels. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est jaune.

0,2006 gr. subst.	ont donné 0,4850 gr. CO ₂	et 0,0699 gr. H ₂ O
0,3033 gr. subst.	ont donné 16,3 cm ³ N ₂	(20,5°, 694 mm.)
C ₁₄ H ₉ O ₄ N	Calculé C 65,86	H 3,56 N 5,49%
	Trouvé „ 65,94	„ 3,90 „ 5,71%

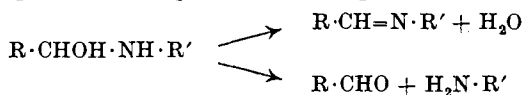
Remarque. En hydrolysant par l'acide chlorhydrique le p-diméthylamino-anile de l'aldéhyde-2-nitro-4-benzoyl-benzoïque en suspension benzénique, j'ai obtenu *une fois*, à côté de traces de l'aldéhyde cherché, une quantité assez notable d'un produit pâteux, de couleur brune, quasi insoluble dans le benzène et l'acide chlorhydrique froids, restant attaché aux parois du flacon. Après décantation du benzène et de l'acide chlorhydrique, et trituration avec une solution diluée de carbonate de sodium, le produit devient tout à fait solide. Après l'avoir essoré, lavé à l'eau et séché dans le vide, je l'ai purifié par cristallisations répétées dans l'alcool et l'acétone. Il se présente alors en aiguilles rouge

brun, fondant à 215°, peu solubles dans l'alcool, plus facilement dans l'acétone. Traité par l'acide chlorhydrique froid, le produit devient tout d'abord pâteux, puis se transforme, sans toutefois se dissoudre, en un chlorhydrate légèrement jaune que l'on peut cristalliser dans beaucoup d'acide chlorhydrique dilué chaud, mais qui, par contre, s'hydrolyse peu à peu si on le traite par l'eau bouillante. De la solution chlorhydrique chaude, neutralisée par l'ammoniaque, se précipite instantanément la base brun rouge inchangée.

On pouvait supposer que l'on était en présence de l'hydrate d'azométhine représenté par la formule A.



On sait en effet que de tels hydrates, ou leurs sels, se forment comme produits secondaires dans l'hydrolyse des azométhines en milieu acide¹⁾. Ces hydrates sont en général très instables et, pour la plupart, ne peuvent être isolés comme tels. Ils se transforment facilement par perte d'eau en les azométhines correspondantes, ou bien se scindent en aldéhyde d'une part et amine primaire d'autre part²⁾.



Or la base brun rouge que j'ai obtenue s'est révélée comme étant particulièrement stable. Un séchage prolongé à l'étuve à 110°, puis dans le vide sur du chlorure de calcium ne l'altère en aucune manière. D'autre part, les résultats d'analyse correspondent mieux à une formule contenant deux atomes d'hydrogène de moins. En conséquence, on pourrait attribuer au produit en question soit la constitution d'une C-[(2-nitro-4-benzoyl)-phényl]-N-[(4'-diméthylamino)-phényl]-nitro³⁾ représentée par la formule B, soit celle d'une p-diméthyl-amino-anilide de l'acide 3-nitro-diphénylcétone-4-carbonique représentée par la formule C. Quoiqu'il en soit, la formation de tels composés dans l'hydrolyse du p-diméthylamino-anile de l'aldéhyde 2-nitro-4-benzoyl-benzoïque me paraît difficilement explicable; et, étant donné, d'une part le peu de substance obtenue à l'état de pureté, d'autre part l'insuccès des tentatives faites en vue de reproduire cet essai, il resterait à prouver par synthèse la légitimité de mes suppositions.

I. 0,1900 gr. subst. ont donné 0,4735 gr. CO₂ et 0,0875 gr. H₂O
0,1380 gr. subst. ont donné 14,2 cm³ N₂ (18°, 697,5 mm.)

II. Microanalyses du Dr. Schoeller, Berlin.

4,960 mgr. subst. ont donné 12,310 mgr. CO₂ et 2,140 mgr. H₂O

4,613 mgr. subst. ont donné 11,445 mgr. CO₂ et 2,000 mgr. H₂O

3,201 mgr. subst. ont donné 0,305 cm³ N₂ (19°, 761 mm.)

3,361 mgr. subst. ont donné 0,316 cm³ N₂ (19,5°, 761 mm.)

C ₂₂ H ₂₁ O ₄ N ₃ (A)	Calculé	C 67,48	H 5,41	N 10,74%
C ₂₂ H ₁₉ O ₄ N ₃ (B ou C)		„ 67,84	„ 4,92	„ 10,80%
	Trouvé I.	„ 67,97	„ 5,15	„ 11,08%
	II.	„ 67,69; 67,67	„ 4,83; 4,85	„ 11,15; 10,99%

¹⁾ O. Dimroth et R. Zoeppritz, B. 35, 986 (1902).

²⁾ O. Dimroth et R. Zoeppritz, loc. cit.; A. Lowy et E. H. Balz, Am. Soc. 43, 342 (1921).

³⁾ Nomenclature d'après H. Staudinger et K. Miescher, Helv. 2, 554 (1919). On pourrait aussi formuler: N-éther p-diméthylamino-phénylique de la 2-nitro-4-benzoyl-benzaldoxime. Cf. e. g. F. Barrow et E. D. Griffiths, Soc. 119, 214 (1921).

Phénylhydrazone de l'aldéhyde 2-nitro-4-benzoyl-benzoïque (VIII).

On dissout 1,1 gr. d'aldéhyde 2-nitro-4-benzoyl-benzoïque brut dans le moins possible de benzène froid; puis on ajoute une solution de 1 gr. de phénylhydrazine dans quelques cm³ de benzène additionnés de quelques gouttes d'acide acétique glacial. Au bout de quelques minutes, la phénylhydrazone se dépose en flocons écarlates. On laisse reposer une nuit, essore le produit précipité et le sèche dans le vide. Rendement: 1,2 gr.

Après deux cristallisations dans l'alcool, la phénylhydrazone se présente en fines aiguilles rouges de p. de f. 206°. Elle est assez peu soluble dans l'éther et l'alcool, facilement dans le benzène, l'acide acétique, l'acétone et le chloroforme. Les solutions benzénique et étherée sont orangées, les autres sont rouges.

0,1427 gr. ont donné 16,4 cm³ N₂ (17°, 701 mm.)

C₂₀H₁₅O₃N₃ Calculé N 12,18%
 Trouvé „ 12,47%

Acide 3-nitro-diphénylcétone-4-carbonique (IX).

On obtient l'acide 3-nitro-diphénylcétone-4-carbonique par oxydation de l'aldéhyde 2-nitro-4-benzoyl-benzoïque soit au moyen d'anhydride chromique en milieu acétique soit au moyen de permanganate de potassium en solution aqueuse. La réaction est toujours incomplète et le rendement mauvais. De plus, le produit brut de l'oxydation est un mélange d'où l'on tire, par fractionnement dans l'eau et l'alcool dilué, des fractions plus solubles un acide impur fondant en se décomposant vers 260° et qui est vraisemblablement l'acide nitro-téréphtalique¹⁾, et des fractions moins solubles un produit fondant à 187—189° et qui est l'acide cherché.

On l'obtient aussi, dans des conditions qui ne sont pas meilleures, en soumettant à l'oxydation au permanganate de potassium, soit en milieu aqueux, soit en solution acétonique, la 4-méthyl-3-nitro-diphénylcétone.

L'acide 3-nitro-diphénylcétone-4-carbonique se présente en prismes plats, très faiblement jaunes, fondant à 187—189°, peu solubles dans l'eau, très facilement dans l'alcool.

4,826 mgr. subst. ont donné 10,945 mgr. CO₂ et 1,410 mgr. H₂O (Schoeller)

3,488 mgr. subst. ont donné 0,161 cm³ N₂ (23°, 763 mm.)

C₁₄H₉O₃N Calculé C 61,97 H 3,34 N 5,17%
 Trouvé „ 61,85 „ 3,27 „ 5,34%

6,6'-Dibenzoyl-indigo (X).

On dissout 3,3 gr. d'aldéhyde 2-nitro-4-benzoyl-benzoïque brut dans 130 cm³ d'acétone, ajoute 25 cm³ d'eau, filtre de quelques impuretés insolubles, et traite goutte à goutte par une solution de soude caustique à 1% jusqu'à coloration rouge violacé. On verse ensuite le mélange réactionnel dans 750 cm³ d'eau et ajoute encore 600 cm³ de solution de soude caustique à 1%. Le dibenzoyl-indigo se précipite en flocons bleu verdâtre. On laisse reposer quelques heures, essore le précipité, le lave à l'eau, puis à l'alcool bouillant, et sèche à 100°. On obtient ainsi 1,8 gr. d'une poudre bleu vert. Rendement: 60% de la théorie.

Le 6,6'-dibenzoyl-indigo est pratiquement insoluble dans l'alcool éthylique, l'acétone et l'alcool amylique, extrêmement peu dans l'acide acétique glacial, le chloroforme et le xylène, peu dans l'aniline

¹⁾ Point de fusion de l'acide nitro-téréphtalique pur: 262—263° (non corrigé); cf. R. Wegscheider, M. 21, 623 (1900).

et le nitrobenzène bouillants. Pour le purifier, on le cristallise dans le nitrobenzène, en prenant environ 300 à 320 cm³ de dissolvant pour 1 gr. de colorant. Le produit se présente alors en bâtonnets microscopiques bleu verdâtre qui commencent à fondre en se décomposant vers 355—360°. La solution dans l'acide sulfurique concentré est bleu sale. La solution dans la paraffine liquide chaude est bleu violacé par transparence, verte par réflexion. La cuve alcaline d'hydrosulfite est bleu violacé.

0,1919 gr. subst. ont donné 0,5358 gr. CO₂ et 0,0719 gr. H₂O

0,2031 gr. subst. ont donné 11,9 cm³ N₂ (20,5°, 695 mm.)

C₃₀H₁₈O₄N₂ Calculé C 76,57 H 3,86 N 5,96%

 Trouvé „ 76,15 „ 4,19 „ 6,23%

Les propriétés tinctoriales du 6,6'-dibenzoyl-indigo sont les suivantes¹⁾:

De sa cuve alcaline le colorant teint la laine et le coton assez faiblement en tons bleu vert. La teinture résiste mal au savonnage; la solidité au chlore est par contre assez bonne. La bromuration du colorant n'améliore pas ses propriétés tinctoriales.

Laboratoire de Chimie II de l'Université de Fribourg (Suisse).

Gleichgewichtsbeziehungen bei den schwerlöslichen basischen Salzen

(VI. Mitteilung über basische Salze²⁾)

von W. Feitknecht.

(23. X. 33.)

I. Einleitung.

Vor einiger Zeit wurde gezeigt, dass beim Zink unter geeigneten Bedingungen krystallisierte basische Salze definierter Zusammensetzung entstehen³⁾. Die Konstitution dieser Verbindungen konnte röntgenographisch aufgeklärt werden, und es zeigte sich, dass eine ganze Reihe basischer Salze anderer zweiwertiger Metalle ähnlich gebaut sind⁴⁾.

Neben diesen Verbindungen, die Hydroxyd und Metallsalz in stöchiometrischem Verhältnis enthalten, treten häufig Krystallarten wechselnder Zusammensetzung auf, deren Struktur ebenfalls in

¹⁾ Je tiens à remercier la Direction de la *Société pour l'Industrie chimique* à Bâle qui a bien voulu faire exécuter dans ses laboratoires les essais de teinture et de solidité.

²⁾ Die frühern Mitteilungen über diesen Gegenstand sind: I. *Helv.* **9**, 1018 (1926), II. **10**, 140 (1927), III. **13**, 1380 (1930). IV. **13**, 22 (1930), V. **16**, 428 (1933).

³⁾ *Helv.* **13**, 22 (1930).

⁴⁾ *Helv.* **16**, 428 (1933).

et le nitrobenzène bouillants. Pour le purifier, on le cristallise dans le nitrobenzène, en prenant environ 300 à 320 cm³ de dissolvant pour 1 gr. de colorant. Le produit se présente alors en bâtonnets microscopiques bleu verdâtre qui commencent à fondre en se décomposant vers 355—360°. La solution dans l'acide sulfurique concentré est bleu sale. La solution dans la paraffine liquide chaude est bleu violacé par transparence, verte par réflexion. La cuve alcaline d'hydrosulfite est bleu violacé.

0,1919 gr. subst. ont donné 0,5358 gr. CO₂ et 0,0719 gr. H₂O

0,2031 gr. subst. ont donné 11,9 cm³ N₂ (20,5°, 695 mm.)

C₃₀H₁₈O₄N₂ Calculé C 76,57 H 3,86 N 5,96%

 Trouvé „ 76,15 „ 4,19 „ 6,23%

Les propriétés tinctoriales du 6,6'-dibenzoyl-indigo sont les suivantes¹⁾:

De sa cuve alcaline le colorant teint la laine et le coton assez faiblement en tons bleu vert. La teinture résiste mal au savonnage; la solidité au chlore est par contre assez bonne. La bromuration du colorant n'améliore pas ses propriétés tinctoriales.

Laboratoire de Chimie II de l'Université de Fribourg (Suisse).

Gleichgewichtsbeziehungen bei den schwerlöslichen basischen Salzen

(VI. Mitteilung über basische Salze²⁾)

von W. Feitknecht.

(23. X. 33.)

I. Einleitung.

Vor einiger Zeit wurde gezeigt, dass beim Zink unter geeigneten Bedingungen krystallisierte basische Salze definierter Zusammensetzung entstehen³⁾. Die Konstitution dieser Verbindungen konnte röntgenographisch aufgeklärt werden, und es zeigte sich, dass eine ganze Reihe basischer Salze anderer zweiwertiger Metalle ähnlich gebaut sind⁴⁾.

Neben diesen Verbindungen, die Hydroxyd und Metallsalz in stöchiometrischem Verhältnis enthalten, treten häufig Krystallarten wechselnder Zusammensetzung auf, deren Struktur ebenfalls in

¹⁾ Je tiens à remercier la Direction de la *Société pour l'Industrie chimique* à Bâle qui a bien voulu faire exécuter dans ses laboratoires les essais de teinture et de solidité.

²⁾ Die frühern Mitteilungen über diesen Gegenstand sind: I. *Helv.* **9**, 1018 (1926), II. **10**, 140 (1927), III. **13**, 1380 (1930). IV. **13**, 22 (1930), V. **16**, 428 (1933).

³⁾ *Helv.* **13**, 22 (1930).

⁴⁾ *Helv.* **16**, 428 (1933).

bestimmten Grenzen variiert. Diese Produkte, die nur im festen Zustand auftreten und deren Bildung weitgehend topochemisch bedingt ist, sind vielfach metastabile Zwischenstufen, während bei stöchiometrischer Zusammensetzung Gleichgewichtsverbindungen vorliegen.

Zweifellos gehören die Fragen der Konstitution und Zusammensetzung und der Bildungs- und Reaktionsweise der basischen Salze zum interessanteren Teil der Chemie dieser Körperklasse. Es ist aber für die Bearbeitung des Gebietes von Wichtigkeit, die im Gleichgewichtszustand zu erwartenden Verhältnisse zu überblicken, was zu einer Erweiterung der bis dahin üblichen Gleichgewichtsbetrachtungen bei basischen Salzen nötigt.

Für ein System, bestehend aus Hydroxyd und Salzlösung ein und desselben Metalls, ergibt die Phasenregel, dass bei konstanter Temperatur Hydroxyd und basisches Salz nur bei einer ganz bestimmten Konzentration neben einander im Gleichgewicht existieren können. Enthält die Lösung noch eine weitere Komponente, so vermag die Phasenregel keine Aussagen mehr über die Gleichgewichtsbedingungen zu machen. Zu solchen Systemen gelangt man, wenn eine Metallsalzlösung mit einer zur vollständigen Fällung nicht genügenden Menge Alkalilauge versetzt wird. Der leichten Zugänglichkeit wegen, und weil sie auch für die analytische Chemie von einigem Interesse sind, sind solche Systeme neuerdings experimentell in Angriff genommen worden, und es sollen im folgenden die zu erwartenden Gleichgewichtsbeziehungen theoretisch abgeleitet und, soweit Versuchsmaterial vorliegt, geprüft werden. Über weiteres Versuchsmaterial wird bei späterer Gelegenheit ausführlicher berichtet werden.

II. Die basischen Salze als schwerlösliche Verbindungen.

Da sich die basischen Salze stöchiometrischer Zusammensetzung als Verbindungen definierter Struktur erweisen, scheint es berechtigt, sie wie andere schwerlösliche Verbindungen zu behandeln, d. h. zu versuchen, ob sich das Massenwirkungsgesetz in gleicher Weise anwenden lässt. Es ist ihnen dann ebenfalls ein Löslichkeitsprodukt zuzuschreiben: Bedingung, dass sie sich ausscheiden, ist, dass die Aktivität der sie aufbauenden Ionen in Lösung so gross wird, dass das Löslichkeitsprodukt überschritten ist.

Es ist verschiedentlich hervorgehoben worden, dass die basischen Salze zweiwertiger Metalle als solche nur im festen Zustand existieren und sich keine gleich zusammengesetzten Molekeln in Lösung befinden. Dies ist aber kein Hinderungsgrund für die vorgeschlagene Behandlungsweise, denn die Gleichung für das Löslichkeitsprodukt hat auch Gültigkeit, wenn die feste Verbindung in Lösung vollständig dissoziiert ist.

Ist die Zusammensetzung des basischen Salzes $\text{MeX}_2, x \text{ Me(OH)}_2$, dann lautet der Ausdruck für das Löslichkeitsprodukt:

$$L_B = [\text{aMe}']^{x+1} \cdot [\text{aX}']^2 \cdot [\text{aOH}']^{2x} \dots \dots \dots (1)$$

wobei $[\text{aMe}']$, $[\text{aX}']$, und $[\text{aOH}']$ die Aktivitäten der entsprechenden Ionen bedeuten. Durch diesen Ausdruck sind die Bedingungen für das Auftreten von basischem Salz festgelegt. Das Löslichkeitsprodukt kann als Mass für die Beständigkeit dienen, und zwar kommt ihm allgemeinere Bedeutung zu als der bis dahin hierfür benutzten, sich aus der Phasenregel ergebenden Umsetzungskonzentration. Wie erwähnt, ist seine Kenntnis auch von einigem Interesse für die analytische Chemie, und hierauf soll im folgenden zunächst kurz eingegangen werden.

III. Die Entstehung schwerlöslicher basischer Salze bei analytischen Fällungsreaktionen.

Nach den Lehrbüchern der analytischen Chemie werden aus den Lösungen der Salze zweiwertiger Metalle durch Alkalien die schwerlöslichen Hydroxyde ausgefällt. Arbeitet man mit einem Laugenüberschuss, so besteht der Niederschlag auch wirklich aus Hydroxyd. Zu gravimetrischen Bestimmungen werden diese Fällungen selten herangezogen, weil sie meistens Metallsalze oder Alkalien einschliessen und zudem schlecht filtrierbar sind.

Es ist deshalb versucht worden, die Hydroxydfällungen zur titrimetrischen Bestimmung dieser Metalle heranzuziehen. *Britton*¹⁾ hat von einer ganzen Reihe von Salzen die Veränderung der Hydroxylionenkonzentration während des Verlaufs der Titration potentiometrisch verfolgt. Es trat aber nicht, wie erwartet, ein Potentialsprung nach Zufügen der äquivalenten Laugenmenge ein. Die Hydroxylionenkonzentration stieg vielmehr vorher stark an, d. h. schon nachdem erst 75 % bis 95 % der berechneten Lauge hinzugegeben war, wobei die Lage des Umschlagspunktes mit der chemischen Natur der Salzlösung wechselte. *Britton* führte dieses Verhalten auf die Bildung basischer Salze wechselnder Zusammensetzung zurück.

Bei Magnesiumchloridlösung fand *Treadwell*²⁾, dass der Umschlagspunkt mit dem Äquivalentspunkt zusammenfällt; dass sich also Magnesium mit Lauge potentiometrisch bestimmen lässt.

Weiter haben *Kolthoff* und *Kameda*³⁾ in einer sehr sorgfältigen Arbeit die Veränderung der Hydroxylionenkonzentration von Zinksulfatlösungen beim Zufügen von Natronlauge verfolgt. Sie fanden den Umschlagspunkt abhängig von der Konzentration der Lösung. Die Zusammensetzung des bei ungenügendem Laugenzusatz gebildeten Niederschlags wurde analytisch ermittelt und entsprach der

¹⁾ Soc. 127, 2110, 2120, 2142, 2148, 2796, 2956 (1925).

²⁾ Helv. 13, 500 (1930).

³⁾ Am. Soc. 53, 832 (1931).

Formel $\text{ZnSO}_4 \cdot 3 \text{Zn(OH)}_2$, übereinstimmend mit derjenigen der auf andern Wege hergestellten basischen Sulfate.

Die stöchiometrische Zusammensetzung dieser durch Fällung erhaltenen basischen Salze wird vielfach, so auch von *Kolthoff* und *Kameda*, nicht als Beweis dafür anerkannt, dass es sich dabei um wohldefinierte Verbindungen handelt. Dieser Nachweis kann röntgenographisch erbracht werden. Es seien im folgenden kurz einige Ergebnisse von daraufhin untersuchten Niederschlägen angegeben.

Um die Produkte in möglichst wenig gealterten Zustand zu erhalten, wurde stets mit kleinen Mengen, ca. 20 cm^3 Lösung, gearbeitet. Zu der verdünnten Metallsalzlösung wurde rasch ca. ein Fünftel der zur vollständigen Fällung nötigen Menge Lauge hinzugefügt, der Niederschlag durch Zentrifugieren sofort von der Mutterlauge getrennt, kurz mit Wasser, dann mit Aceton gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet, hierauf in Markröhrchen eingefüllt und eine Röntgenaufnahme hergestellt.

Die Niederschläge in Zinksulfat- und Zinkchloridlösung geben schöne Röntgendiagramme, die identisch sind mit denen der basischen Salze, die durch langsame Hydrolyse, z. B. durch Umsetzung von Oxyd mit Salzlösung erhalten werden. Die schwache Linienverbreiterung lässt auf geringe Krystallgrösse oder kleine Gitterstörungen schliessen. Ganz analoge Ergebnisse wurden bei Mangansulfat, Cadmiumsulfat¹⁾ und Kobaltchlorid¹⁾ erhalten.

Dagegen zeigen die Niederschläge, die beim Zinknitrat und Zinkjodid, sowie beim Kobaltsulfat und Kobaltnitrat erhalten werden, sehr unvollkommen ausgebildete Gitter¹⁾.

Danach fallen also beim Versetzen einer Metallsalzlösung mit Lauge, je nach der chemischen Natur des Metallsalzes und der Konzentration der Lösung stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen definierter Struktur, oder Produkte mit wechselndem Hydroxydgehalt und unvollkommen gebautem Gitter aus. Die im zweiten Abschnitt vorgeschlagene Anwendung des Massenwirkungsgesetzes soll vorläufig nur bei der ersten Art der basischen Salze versucht werden.

IV. Bestimmung des Löslichkeitsproduktes basischer Salze.

*Britton*²⁾ hat versucht, aus der Hydroxylionenkonzentration bei beginnender Fällung das Löslichkeitsprodukt der Hydroxyde der zweiwertigen Metalle zu berechnen. Da die Konzentration, oder die hier einzusetzende Aktivität der Metallionen gleich der der Ausgangs-

¹⁾ Nach später zu veröffentlichenden Versuchen von *W. Gerber*, resp. *G. Fischer*.

²⁾ l. c.

lösung gesetzt werden kann und die Aktivität der Hydroxylionen aus den Potentialmessungen bekannt sind, lässt sich der Wert von

$$L_H = [aMe^{..}] \cdot [aOH']^2 \dots \dots \dots (2)$$

leicht bestimmen.

Vergleicht man die auf diese Weise von *Britton* erhaltenen Zahlen mit solchen anderer Autoren, so findet man Übereinstimmung einzig beim Magnesiumhydroxyd. In allen übrigen Fällen sind *Britton's* Löslichkeitsprodukte, soweit ein Vergleich möglich ist, um mindestens 4 bis 5 Zehnerpotenzen kleiner.

Britton hat sich damit begnügt, das Löslichkeitsprodukt aus Messungen bei einer einzigen Konzentration zu berechnen, ohne zu prüfen, ob Gleichung (2) unter den gegebenen Versuchsbedingungen auch wirklich gilt. Bei Zinksulfatlösungen ist dies von *Kolthoff* und *Kameda* in der schon erwähnten Arbeit geschehen.

In Tabelle 1 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt. Aus Kolonne 5 ist ersichtlich, dass $[aMe^{..}] [aOH']$ keineswegs konstant ist, sondern mit abnehmender Konzentration der Sulfatlösung einen deutlichen Gang zeigt.

Tabelle 1.

Konz. von ZnSO ₄	p _H	[aOH']	[aMe ^{..}] = [aSO ₄ '']	[aZn ^{..}] · [aOH'] ²	L (bas. Salz) = [aZn ^{..}] ⁵ · [aOH'] ⁶
0,01-n.	6,49	$3,08 \times 10^{-8}$	$0,42 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-18}$	$1,12 \times 10^{-57}$
0,05-n.	6,17	$1,48 \times 10^{-8}$	$1,17 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-18}$	$2,0 \times 10^{-57}$
0,25-n.	5,8	$0,63 \times 10^{-8}$	$2,52 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-18}$	$0,63 \times 10^{-57}$

Es ist nun oben gezeigt worden, dass bei Zinksulfat das erste Fällungsprodukt nicht aus Hydroxyd, sondern aus basischem Salz mit wohldefinierter Struktur besteht, und es ist aus diesem Grund leicht verständlich, dass es nach der angegebenen Methode nicht gelingt, ein konstantes Löslichkeitsprodukt für das Zinkhydroxyd zu berechnen. Dagegen können die Daten von *Kolthoff* und *Kameda* dazu dienen, das Löslichkeitsprodukt des basischen Zinksulfats in der im II. Abschnitt postulierten Weise zu berechnen.

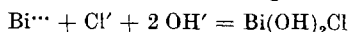
Bei der für das basische Sulfat ermittelten Zusammensetzung lautet der Ausdruck für das Löslichkeitsprodukt:

$$L_B = [aMe^{..}]^4 \cdot [aSO_4''] \cdot [aOH']^6 = [aMe^{..}]^5 \cdot [aOH']^6 \dots \dots (3)$$

da $[aSO_4''] = [aMe^{..}]$ gesetzt werden kann.

Die nach dieser Formel berechneten Werte sind in der letzten Kolonne der Tabelle 1 angegeben. Unter Berücksichtigung, dass die experimentell ermittelten Ionenaktivitäten, denen naturgemäss die Versuchsfehler anhaften, in der Formel in sehr hoher Potenz erscheinen, darf die Konstanz als befriedigend bezeichnet werden.

Schwerlösliche basische Salze sind vor allem auch bei Wismut und Antimon bekannt. Allerdings ist bei diesen die Zusammensetzung eine wesentlich einfachere. Aus den Zahlenangaben von *Jellinek* und *Kühn*¹⁾ lässt sich für basisches Wismutchlorid das Löslichkeitsprodukt berechnen. Aus der Reaktionsgleichung:



ergibt sich für das Löslichkeitsprodukt:

$$L_B = [\text{aBi}^{+++}] [\text{aCl}'] \cdot [\text{aOH}']^2 \dots \dots \dots (4)$$

Für die Berechnung von L_B ist es ohne Belang, dass $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$ unter Wasserabspaltung in BiOCl übergehen kann.

Die Aktivitäten der in Gleichung (4) vorkommenden Ionen lassen sich aus den Zahlenangaben der oben erwähnten Arbeit von *Jellinek* und *Kühn* berechnen. Sie sind in Tabelle 2 zusammengestellt und in der letzten Kolonne das daraus abgeleitete Löslichkeitsprodukt angegeben. Man erhält auch hier bei wechselnder Konzentration der Wismutlösung eine befriedigende Konstanz.

Tabelle 2.

$[\text{aBi}^{+++}]$	$[\text{aH}'] = [\text{aCl}']$	$[\text{aOH}']$	$L(\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}) = [\text{aBi}^{+++}] \cdot [\text{aCl}'] \cdot [\text{aOH}']^2$
$1,4 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-1}$	$2,8 \times 10^{-14}$	$2,74 \times 10^{-31}$
$1,5 \times 10^{-3}$	$5,4 \times 10^{-1}$	$1,3 \times 10^{-14}$	$1,37 \times 10^{-31}$
$2,0 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-1}$	$1,13 \times 10^{-14}$	$1,58 \times 10^{-31}$
$2,8 \times 10^{-3}$	$9,4 \times 10^{-1}$	$0,75 \times 10^{-14}$	$1,48 \times 10^{-31}$

Diese zwei Beispiele mögen genügen, um darzutun, dass sich bei basischen Salzen definierter Zusammensetzung das Massenwirkungsgesetz in der im II. Abschnitt postulierten Weise anwenden lässt.

V. Gleichgewicht zwischen Hydroxyd und basischem Salz.

Ausgehend vom Löslichkeitsprodukt kann man zu den Gleichgewichtsbedingungen für die Koexistenz von Hydroxyd und basischem Salz gelangen. Im Gleichgewicht muss die Aktivität der verschiedenen Ionen so sein, dass das Löslichkeitsprodukt der beiden Verbindungen gerade erreicht ist.

Bei einem basischen Salz eines zweiwertigen Metalls von der Zusammensetzung MeX_2 , $x \text{ Me}(\text{OH})_2$ im Gleichgewicht mit seinem Hydroxyd müssen demnach die beiden folgenden Bedingungen erfüllt sein:

$$[\text{aMe}^{++}]^{x+1} \cdot [\text{aOH}']^{2x} \cdot [\text{aX}']^2 = L_B$$

$$[\text{aMe}^{++}] \cdot [\text{aOH}']^2 = L_H$$

¹⁾ Z. physikal. Ch. **105**, 353 (1923).

Die zwei Gleichungen lassen sich zu einer zusammenziehen, wenn entweder die Metall- oder die Hydroxylionenaktivität eliminiert wird. Man erhält dann als Bedingung für das Gleichgewicht entweder:

$$\frac{[aX']^2}{[aOH']^2} = \frac{L_B}{L_H^{x+1}} = K_1 \dots \dots \dots (5)$$

$$[aMe''] \cdot [aX']^2 = \frac{L_B}{L_H^x} = K_2 \dots \dots \dots (6)$$

Gleichung (5) entspricht ganz der Beziehung, die das Gleichgewicht zwischen zwei schwerlöslichen Salzen, z. B. Erdalkalisulfat und -carbonat unter einer der beiden Anionen enthaltenden Lösung regelt. Auch in diesem Falle herrscht Gleichgewicht, wenn das Verhältnis der Aktivitäten der Anionen dem der Löslichkeitsprodukte entspricht.

Beziehung (6) führt für Lösungen, die reines Metallsalz enthalten, zum gleichen Resultat wie die Phasenregel, d. h. bei einer festgesetzten Temperatur tritt Gleichgewicht bei einer ganz bestimmten Konzentration ein.

VI. Berechnung des Löslichkeitsprodukts des Hydroxyds.

Die Beziehung (6) gestattet bei Kenntnis des Löslichkeitsprodukts des basischen Salzes und der Konzentration, bei der Hydroxyd und basisches Salz im Gleichgewicht sind, das Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds zu berechnen. In diesem Falle erhält man aus (6), da $[aMe''] = [aX']$ gesetzt werden kann:

$$L_H = \sqrt[x]{\frac{L_B}{[aMe''] \cdot [aX']^2}} = \sqrt[x]{\frac{L_B}{[aMe'']^3}} \dots \dots \dots (7)$$

Für eine Reihe von basischen Zinksalzen ist die Umsetzungskonzentration bei früherer Gelegenheit bestimmt worden¹⁾. Bei basischem Sulfat stellt sich das Gleichgewicht bei Verwendung von aktivem Oxyd in einer $7,5 \times 10^{-4}$ -m. Lösung ein. Nach Bray²⁾ ist der Aktivitätskoeffizient bei dieser Konzentration 0,73, man erhält also:

$$[aZn''] = [aSO_4''] = 5,47 \times 10^{-4}$$

Für das Löslichkeitsprodukt des basischen Zinksulfats wurde im vorhergehenden Abschnitt rund 1×10^{-57} gefunden. Wird dieser Wert in Gleichung (7) eingesetzt, so ergibt sich für das Löslichkeitsprodukt des Zinkhydroxyds, oder besser von aktivem Zinkoxyd:

$$L_H = \sqrt[3]{\frac{L_B}{[aZn'']^2}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-57}}{(5,47 \times 10^{-4})^2}} = 1,6 \times 10^{-17}$$

¹⁾ l. c.

²⁾ Am. Soc. 49, 2372 (1927).

Dies kommt sehr nahe an den Wert, den *Dietrich* und *Johnston*¹⁾ auf anderem Wege für das Löslichkeitsprodukt des stabilen krystallisierten Zinkhydroxyds, nämlich $3,3 \times 10^{-17}$ finden. Nach *Hüttig* und *Möldner*²⁾ ist der Gehalt an freier Energie von aktivem Zinkoxyd nur wenig verschieden von dem des stabilen krystallisierten Hydroxyds, was mit der gefundenen Übereinstimmung der Löslichkeitsprodukte der beiden im Einklang steht.

Von den andern Zinksalzen soll nur noch das Chlorid zur Berechnung des Löslichkeitsprodukts des Hydroxyds herangezogen werden. Zur Ermittlung des Löslichkeitsprodukts des basischen Salzes liegt nur eine Angabe von *Kolthoff* und *Kameda*³⁾ vor. Dem in der Arbeit wiedergegebenen Titrationsdiagramm ist zu entnehmen, dass die Ausfällung in Chloridlösung erst bei einem höhern p_H eintritt, als bei Sulfatlösung, und zwar in 0,05-m. Lösung bei 6,25. Eigene orientierende colorimetrische Messungen ergaben bei der gleichen Konzentration sogar einen noch höhern Wert für das p_H , nämlich ca. 6,5 bei 18°. Wird der Wert von *Kolthoff* und *Kameda* zur Berechnung benutzt, so ergibt sich unter Berücksichtigung der von *Scatchard* und *Tefft*⁴⁾ bestimmten Aktivität der Zinkchloridlösung das Löslichkeitsprodukt des basischen Chlorids zu $2,8 \times 10^{-73}$.

Als Konzentration, bei der Zinkhydroxyd und basisches Zinkchlorid im Gleichgewicht sind, wurde seinerzeit $2,0 \times 10^{-2}$ gefunden. Aus diesen Zahlen ergibt sich, unter Benutzung von Gleichung (7) für das Löslichkeitsprodukt des Zinkhydroxyds $1,95 \times 10^{-17}$, in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus dem Gleichgewicht mit basischem Sulfat gefundenen Wert.

Wird der oben erwähnte aus colorimetrischer Bestimmung gefundene Wert für das p_H , nämlich 6,5 bei 18°, der Berechnung zu Grunde gelegt, so ergibt sich für das Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds $2,5 \times 10^{-17}$.

Das zur Ermittlung des Gleichgewichts benutzte Zinkhydroxyd war, wie röntgenographisch festgestellt wurde, ein Gemenge von gealtertem α - und β -Hydroxyd, also ein etwas energiereicheres Produkt, als das beim Sulfat verwendete aktive Oxyd. Es ist in diesem Falle deshalb auch ein etwas grösseres Löslichkeitsprodukt zu erwarten.

VII. Deutung des Verlaufs der Titrationskurven beim Fällen von Metallsalzlösungen mit Lauge.

Auf Grund der vorhergehenden Ausführungen lässt sich ableiten und beurteilen, was bei der Fällung einer Metallsalzlösung

¹⁾ Am. Soc. 49, 1419 (1927).

²⁾ Z. anorg. Ch. 211, 368 (1923).

³⁾ l. c. Die von *Prytz*, Z. anorg. Ch. 200, 133 (1931) mitgeteilten Zahlen lassen sich für den vorliegenden Zweck nicht benutzen. Wie bei den Abschnitten VII und VIII gezeigt werden wird, liefern sie auch keinen einwandfreien Wert für das Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds.

⁴⁾ Am. Soc. 52, 2272, 1930).

mit Lauge eintreten kann. Bei einer bestimmten Lösung ist das Fällungsprodukt allein abhängig von der Konzentration und der Grösse des Löslichkeitsproduktes des Hydroxyds und des basischen Salzes.

Ist das Löslichkeitsprodukt des basischen Salzes im Verhältnis zu dem des Hydroxyds gross, so dass beim Zufügen von Hydroxylionen nur das Letztere erreicht werden kann, so fällt von Anfang an Hydroxyd aus. Der Umschlagpunkt der Titrationskurve fällt dann mit dem Äquivalentspunkt zusammen. In dieser Weise verhält sich zum Beispiel das Magnesiumchlorid. Es ist früher nachgewiesen worden¹⁾, dass sich basisches Magnesiumchlorid nur in Lösungen bildet, die konzentrierter als 2,5-n. sind, es muss demnach ein grosses Löslichkeitsprodukt haben. In Übereinstimmung damit fand *Treadwell*²⁾, dass sich Magnesiumchloridlösung mit Lauge gut potentiometrisch titrieren lässt.

Bei den meisten zweiwertigen Metallsalzen ist aber das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte von basischem Salz und Hydroxyd so, dass zuerst basisches Salz ausfällt. Im weitem Verlauf der Titration nehmen Metall- und Anionen ab, und entsprechend Gleichung (1) muss die Konzentration der Hydroxylionen steigen. Sobald sich die Konzentration der Ionen soweit verschoben hat, dass das durch Gleichung (5) festgelegte konstante Verhältnis von Anionen zu Hydroxylionen erreicht ist, muss, sofern sich das Gleichgewicht rasch einstellt, bei weiterm Zusatz von Lauge das basische Salz in Hydroxyd umwandeln. Da sich hierbei die Anionenkonzentration nicht wesentlich ändert, vermehrt sich die Hydroxylionenkonzentration ebenfalls nur wenig, bis das gesamte basische Salz umgesetzt ist.

Kennt man das Löslichkeitsprodukt vom basischen Salz und vom Hydroxyd, so lässt sich, unter der Voraussetzung, dass sich Gleichgewicht einstellt, der Verlauf einer Titrationskurve zum voraus berechnen. 1 und 2 der Fig. 1 stellen zwei solche theoretische Kurven dar. 2 entspricht der Titration einer 0,1-m. Zinksulfatlösung mit 0,2-n. Natronlauge, und 1 würde unter den gleichen Bedingungen erhalten werden, falls das basische Sulfat leichter zersetzlich wäre, nämlich ein Löslichkeitsprodukt von $10^{-54,5}$ hätte. Bei der Berechnung wurde die Verringerung der Ionenkonzentration mit fortschreitendem Laugenzusatz berücksichtigt und die Ionenaktivitäten der Mischungen aus den bekannten Aktivitäten entsprechend konzentrierter reiner Lösungen von Natrium- und Zinksulfat interpoliert.

Bei leicht zersetzlichem basischem Salz beginnt die Umwandlung schon lange bevor alle Metallionen ausgefällt sind, bei dem durch Kurve 1 veranschaulichten Beispiel nach Zusatz von ca. 52% der benötigten Lauge, wodurch ungefähr 70% der Metallionen ausge-

¹⁾ Feitknecht, Helv. 5, 1018 (1926).

²⁾ l. c.

schieden werden. Die Differenz zwischen diesen Zahlen gibt die Laugenmenge, die benötigt ist, um das basische Salz in Hydroxyd umzuwandeln, das entsprechende Kurvenstück wird demnach fast horizontal verlaufen. Der Rest der Metallionen fällt als Hydroxyd aus, und der letzte Kurvenast ergibt sich aus dessen Löslichkeitsprodukt. Kurve 1 gleicht schon weitgehend einer bei reiner Hydroxydfällung erhaltenen.

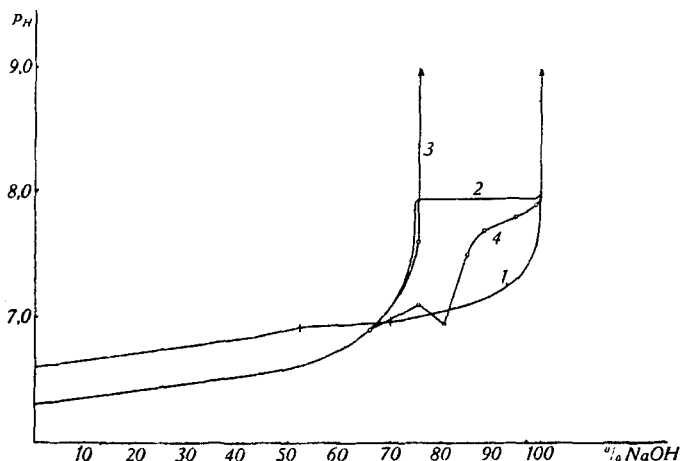


Fig. 1. 1 Theoretische Titrationskurve für 0,1-m. Salzlösung für die $L_B = 10^{-54,5}$ und $L_H = 1,6 \times 10^{-17}$, 2 theoretische Titrationskurve von 0,1-m. Zinksulfatlösung, 3 beobachtete Titrationskurve von 0,1-m. Zinksulfatlösung, 4 Kurvenverlauf 17 Tage nach der Fällung.

Bei dem beständigeren basischen Zinksulfat kann die Umsetzung erst beginnen, nachdem mehr als 99% der Zinkionen ausgefällt sind, das p_H schon auf ca. 8 gestiegen ist. Die beiden Kurvenäste treffen sich deshalb in einem Winkel von fast 90° und die Umwandlung ist erst beendet, nachdem fast alle Lauge zugesetzt ist.

Die experimentell erhaltenen Titrationskurven verlaufen, wie schon erwähnt, ganz anders; sie haben keinen Knickpunkt, und der Umschlagspunkt liegt zwischen dem Äquivalenzpunkt für basisches Salz und dem für Hydroxyd. Dies beruht offenbar darauf, dass sich das Gleichgewicht nicht wie vorausgesetzt rasch einstellt, das basische Salz wird vielmehr zunächst in der Lauge nicht umgewandelt. Unter dieser Annahme können auch die beobachteten Kurven gedeutet werden.

Bei den Salzen, bei denen der Umschlagspunkt mit dem Äquivalenzpunkt für basisches Salz zusammenfällt, haben wir es mit der Bildung beständiger basischer Salze mit kleinem Löslichkeitsprodukt zu tun; dazu gehören beispielsweise Zink- und Kobaltsulfat in nicht zu verdünnter Lösung.

Stimmt der Umschlagspunkt mit keinem stöchiometrisch zu sammengesetzten basischen Salz überein, so wird wie bei Kurve 1 nicht der gesamte Metallionengehalt der Lösung als basisches Salz gefällt. Die beobachtete Titrationskurve entsteht dadurch aus 1 dass das horizontale, der Umsetzung des basischen Salzes entsprechende Stück wegfällt. Es ergibt sich so ein praktisch glatter Kurvenverlauf, obschon zu Beginn basisches Salz und am Schluss Hydroxyd ausfällt. Aus der Lage des Umschlagspunktes lassen sich demnach keine einwandfreien Schlüsse über die Zusammensetzung der basischen Salze ziehen. Falls er nahe am Äquivalenzpunkt des Hydroxyd liegt, deutet dies auf Unbeständigkeit des basischen Salzes. Man kann deshalb auch nicht aus der Lage des Umschlagspunktes sichere Schlüsse über die Zusammensetzung des Bodenkörpers zu irgendeinem Zeitpunkt der Titration zu ziehen, wie das z. B. von Prytz¹ geschehen ist.

VIII. Bildung von höher basischen Zinksulfaten.

Falls die Annahme richtig ist, dass die Abweichung der in Wirklichkeit beobachteten Titrationskurven von den theoretisch berechneten auf die langsame Einstellung des Gleichgewichts zurückzuführen ist, so sollte man die berechneten praktisch erhalten können wenn das Gleichgewicht abgewartet wird. Es wurden zur Prüfung dieser Frage einige vorläufige Versuche ausgeführt, und es seien die Ergebnisse einer diesbezüglichen Versuchsreihe kurz mitgeteilt.

In einer Reihe von Reagensgläsern wurden 10 cm³ 0,1-m. Zinksulfatlösung abgefüllt, und diese mit verschiedenen grossen abgemessenen Mengen 0,2-n. Natronlauge gefällt. Aus diesen Mischungen wurden Proben von je 2 cm³ entnommen und das p_H colorimetrisch bestimmt. Als Indikatoren wurden hauptsächlich Bromthymolblau und Phenolrot benutzt. Zur Feststellung starker Alkalinität diente Phenolphthalein. Die Genauigkeit der gewählten p_H -Bestimmung genügt für den vorgesehenen Zweck vollkommen.

Die Mischungen wurden dann in den verkorkten Gläsern sich selbst überlassen, die morphologische Veränderung beobachtet und das p_H in grössern Zeitabschnitten neu ermittelt.

Die gleich nach der Fällung gemessenen Wasserstoffionenkonzentrationen ergeben Kurve 3, die ganz den bei potentiometrischer Titration beobachteten entspricht. Das p_H bei beginnender Fällung ist etwas höher, als für die gleiche Konzentration von Kolthoff und Kameda gefunden wurde, was wahrscheinlich auf einen geringen Salzfehler zurückzuführen ist. Da dieser in der ganzen Versuchsreihe ungefähr gleich gross ist, wurde er nicht berücksichtigt, und der Berechnung der Titrationskurve die dem beobachteten p_H von

¹) l. c.

6,3 zugehörige Hydroxylionenaktivität auch zur Berechnung der Kurve 2 zu Grunde gelegt.

Kurve 3 fällt fast genau mit dem ersten Ast der theoretisch berechneten zusammen, der Umschlagspunkt ist nur wenig nach höherem Laugengehalt verschoben. Die Lösungen mit mehr als 75% Laugenzusatz blieben einige Zeit stark alkalisch, nach einem Tag war dann das p_H beträchtlich gesunken und colorimetrisch leicht bestimmbar, es veränderte sich noch langsam weiter.

Die nach 17 Tagen beobachteten Werte ergaben Kurve 4. Diese liegt beträchtlich unterhalb der theoretisch berechneten. Der Grund für dieses abweichende Verhalten ergab sich aus der mikroskopischen und röntgenographischen Untersuchung des Bodenkörpers. Es zeigte sich nämlich, dass sich in Lösungen mit einem Laugenzusatz von 75% bis 85% nicht, wie erwartet, Gleichgewicht zwischen basischem Salz und Hydroxyd einstellte, dass sich vielmehr basische Salze von höherem Hydroxydgehalt bildeten. Diese geben *Debye-Scherrer*-Diagramme, die beträchtliche Unterschiede gegenüber dem des normalen basischen Sulfats aufweisen. Sie enthalten alle als intensivste Reflexe die sog. „Hydroxydringe“, es liegen also ebenfalls Strukturen mit dem früher diskutierten Schichtenbau vor. Bei Zusatz von 90% und mehr Natronlauge tritt, nach den *Debye-Scherrer*-Diagrammen zu schliessen, neben basischem Salz Zinkoxyd als wesentlicher Bestandteil im Bodensatz auf. Mikroskopisch ergibt sich, dass sich daneben auch eine oder mehrere der früher¹⁾ beschriebenen Hydroxydmodifikationen bilden können.

Im einzelnen scheinen die Verhältnisse recht verwickelt und mannigfaltig zu sein, und Form und Struktur der entstehenden Produkte sind nicht allein abhängig von der Konzentration und dem Mischungsverhältnis der Lösungen, sondern auch von weiteren Fällungsbedingungen wie z. B. der Geschwindigkeit und der Reihenfolge des Zusammengiessens. Die Bildung dieser höher basischen Salze ist demnach weitgehend topochemisch beeinflussbar, und es erklärt sich so, weshalb sie früher bei der Umsetzung von Oxyd in Sulfatlösung nicht beobachtet wurden. Zinkoxyd setzt sich nur zu normalem basischem Salz um, und es ist durchaus berechtigt, in der unter VI ausgeführten Weise aus der sich dabei einstellenden Gleichgewichtskonzentration das Löslichkeitsprodukt des Oxyds zu berechnen.

Das vorliegende Tatsachenmaterial lässt noch keine Schlüsse zu, ob es sich bei diesen höher basischen Zinksulfaten um eine kontinuierliche Mischungsreihe handelt, oder ob einzelne mehr oder weniger stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen entstehen. Das sekundäre Maximum der Kurve 4 könnte in diesem Sinne ge-

¹⁾ Feilkecht, Helv. 13, 314 (1930).

deutet werden, es ist aber auch möglich, dass es nur eine Folge der langsamen Einstellung des Gleichgewichts ist, denn nach früheren Erfahrungen sind die vorliegenden Systeme stark gehemmt. Die wenigen bis jetzt aufgenommenen *Debye-Scherrer*-Diagramme zeigen bei verschieden hergestellten Produkten deutliche Unterschiede, so dass auch im zweiten Falle eine Vielheit von Verbindungen vorliegen müsste. Aus dem letzten Knickpunkt der Kurve lässt sich nur schliessen, dass höher basisches Sulfat nicht mehr als etwa 6—7 Hydroxymolekeln auf eine Sulfatmolekel enthalten kann.

Ähnlich wie beim Sulfat liegen die Verhältnisse auch beim basischen Chlorid. Zudem kann sich höher basisches Chlorid auch bilden, wenn Zinkchloridlösung, die verdünnter als 0,02-m. ist, mit wenig Lauge versetzt wird. Auch beim Jodid sind höher basische Salze einwandfrei festgestellt worden, hier allerdings mehr als instabile Zwischenstufen, ähnlich wie seinerzeit bei den basischen Magnesiumchloriden¹⁾.

IX. Zusammenfassung.

1. Es kann auf röntgenographischem Wege gezeigt werden, dass sich beim Fällern von Salzlösungen zweiwertiger Metalle als erste Fällungsprodukte häufig wohldefinierte basische Salze ausscheiden. Diese lassen sich wie andere schwerlösliche Verbindungen behandeln und es kann ihnen ein bestimmtes Löslichkeitsprodukt zugeschrieben werden.

2. Aus Daten einer Arbeit von *Kolthoff* und *Kameda* lässt sich das Löslichkeitsprodukt von basischem Zinksulfat berechnen und seine Konstanz über ein ziemlich grosses Konzentrationsintervall nachweisen. Das Gleiche ergibt sich für das Löslichkeitsprodukt von basischem Wismutchlorid aus Zahlen von *Jellinek* und *Kühn*.

3. Es werden die Gleichgewichtsbedingungen für die Koexistenz von basischem Salz und Hydroxyd in Lösungen, die ein zweites leichtlösliches Salz mit gleichem Anion enthalten, abgeleitet.

4. Diese Gleichungen gestatten bei Kenntnis des Löslichkeitsprodukts des basischen Salzes und der Gleichgewichtskonzentration das Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds zu berechnen. In dieser Weise wird das Löslichkeitsprodukt von aktivem Zinkoxyd zu $1,6 \times 10^{-17}$ gefunden.

5. Es ist eine Frage der Grösse der Löslichkeitsprodukte von Hydroxyd und basischem Salz, ob beim Fällern einer Metallsalzlösung mit Lauge Hydroxyd oder basisches Salz ausfällt.

6. Die Titrationskurven, die beim Ausfällen von basischem Salz zu erwarten sind, werden unter der Voraussetzung, dass sich Gleichgewicht einstellt, an zwei Beispielen berechnet. Die praktisch beobachteten Kurven sind davon verschieden, können aber gedeutet

¹⁾ *Feitknecht*, *Helv.* **9**, 1018 (1926).

werden, wenn angenommen wird, dass das basische Salz sich im Laugenüberschuss nur langsam umsetzt. Aus der Lage des Umschlagspunkts lassen sich keine Schlüsse über die Zusammensetzung des ausgeschiedenen basischen Salzes ziehen.

7. Wird bei einer Fällungsreihe von Zinksulfat Gleichgewicht abgewartet, so sind in den Proben mit mehr als 75% Laugenzusatz die Hydroxyionenkonzentrationen kleiner als berechnet, weil sich, wie röntgenographisch festgestellt werden kann, höher basische Zinksulfate bilden. Diese können im Maximum 6—7 Molekeln Hydroxyd auf eine Molekel Sulfat enthalten. Höher basische Salze entstehen in ähnlicher Weise auch aus Zinkchloridlösungen. Sie besitzen wie die normalen basischen Salze ein Schichtengitter.

8. Die chemische Natur dieser höher basischen Salze ist noch nicht näher bekannt, und es sind Versuche zu deren Klärung im Gange.

Bern, Chemisches Institut der Universität.

De la sensibilité à la lumière des composés nitrés aromatiques II.

Dérivés péri du nitro-1-naphtalène

par Robert-E. Steiger.

(24. X. 33.)

Des études à paraître sous peu, portant sur les amides, les amides N-substituées, les éther-sels et les sels d'aniline des acides nitro-1-naphtalène-sulfonique-8 et méthyle-5-nitro-1-naphtalène-sulfonique-8 ont montré que tous ces composés nitrés sont instables à la lumière (lumière solaire directe ou diffuse, lumière électrique ordinaire).

La couleur qui se développe dans les solutions de ces corps à la suite des réactions photochimiques devient perceptible à l'œil au bout d'un temps différent pour chaque substance, variable suivant les conditions de l'essai (nature et intensité de la source lumineuse etc.). Si l'on prolonge la durée de l'exposition, ces solutions prennent des teintes de plus en plus intenses tant que le milieu reste limpide. A des temps uniformes, elles sont plus ou moins fortement colorées suivant la nature des composés mis en œuvre. Les solutions pyridiques deviennent très foncées, presque opaques; elles ne donnent des précipités qu'à des stades avancés de la réaction. Les solutions benzéniques peuvent rester relativement claires car les produits de réaction qui sont en général peu solubles dans le benzène se séparent souvent assez vite à l'état solide.

werden, wenn angenommen wird, dass das basische Salz sich im Laugenüberschuss nur langsam umsetzt. Aus der Lage des Umschlagspunkts lassen sich keine Schlüsse über die Zusammensetzung des ausgeschiedenen basischen Salzes ziehen.

7. Wird bei einer Fällungsreihe von Zinksulfat Gleichgewicht abgewartet, so sind in den Proben mit mehr als 75% Laugenzusatz die Hydroxyionenkonzentrationen kleiner als berechnet, weil sich, wie röntgenographisch festgestellt werden kann, höher basische Zinksulfate bilden. Diese können im Maximum 6—7 Molekeln Hydroxyd auf eine Molekel Sulfat enthalten. Höher basische Salze entstehen in ähnlicher Weise auch aus Zinkchloridlösungen. Sie besitzen wie die normalen basischen Salze ein Schichtengitter.

8. Die chemische Natur dieser höher basischen Salze ist noch nicht näher bekannt, und es sind Versuche zu deren Klärung im Gange.

Bern, Chemisches Institut der Universität.

De la sensibilité à la lumière des composés nitrés aromatiques II.

Dérivés péri du nitro-1-naphtalène

par Robert-E. Steiger.

(24. X. 33.)

Des études à paraître sous peu, portant sur les amides, les amides N-substituées, les éther-sels et les sels d'aniline des acides nitro-1-naphtalène-sulfonique-8 et méthyle-5-nitro-1-naphtalène-sulfonique-8 ont montré que tous ces composés nitrés sont instables à la lumière (lumière solaire directe ou diffuse, lumière électrique ordinaire).

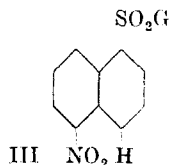
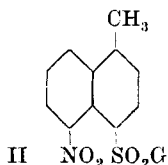
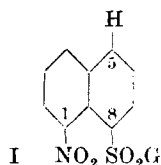
La couleur qui se développe dans les solutions de ces corps à la suite des réactions photochimiques devient perceptible à l'œil au bout d'un temps différent pour chaque substance, variable suivant les conditions de l'essai (nature et intensité de la source lumineuse etc.). Si l'on prolonge la durée de l'exposition, ces solutions prennent des teintes de plus en plus intenses tant que le milieu reste limpide. A des temps uniformes, elles sont plus ou moins fortement colorées suivant la nature des composés mis en œuvre. Les solutions pyridiques deviennent très foncées, presque opaques; elles ne donnent des précipités qu'à des stades avancés de la réaction. Les solutions benzéniques peuvent rester relativement claires car les produits de réaction qui sont en général peu solubles dans le benzène se séparent souvent assez vite à l'état solide.

Il a été établi que la sensibilité à la lumière des dérivés du nitro-1-naphtalène contenant un ensemble SO_2G en position 8 varie plus ou moins suivant a) la nature du dissolvant employé; b) la nature du groupement G

NH_2 ; NHR_1 ; NR_1R_2 ; OR_1 ; $\text{ON}(\text{H})_3\text{C}_6\text{H}_5$ (R_1 et R_2 = alcoyles ou aryles)

lié au chaînon sulfonyle; c) la nature de la partie de la molécule à laquelle sont attachés par les atomes de carbone péri les ensembles NO_2 et SO_2G entrant mutuellement en réaction sous l'effet de la lumière¹⁾.

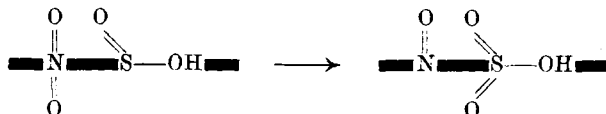
Ces composés nitrés s'altèrent déjà à l'état solide, les uns très fortement (teintes variées), les autres à peine. L'observation de ces intéressants phénomènes peut donner des indications précieuses sur l'orientation dans l'espace des atomes des deux groupements significatifs de leurs molécules.



Les dérivés (II) de l'acide méthyle-5-nitro-1-naphtalène-sulfonique-8 sont beaucoup plus photosensibles, à l'état dissous et à l'état solide, que les dérivés correspondants (I) de l'acide nitro-1-naphtalène-sulfonique-8.

Les dérivés (III) de l'acide nitro-1-naphtalène-sulfonique-5 dont il a été question dans le précédent article de cette série et ceux décrits maintenant contiennent un atome d'hydrogène en péri par rapport au groupe nitro²⁾. Ils subissent à l'état dissous des transformations sous l'influence de la lumière qui ne paraissent s'effectuer que très lentement.

¹⁾ Rappelons que *A. Reissert*, *B.* **55**, 863, 871 (1922) a observé que les acides nitro-naphtalène-sulfoniques péri se colorent à la lumière à l'état cristallisé. On peut supposer que ces composés subissent facilement une transposition moléculaire, du genre le plus simple imaginable, consistant en une migration d'un atome d'O vers le S qui n'est pas à son état d'oxydation maximum. La même réaction ne peut pas se produire chez les substances que nous avons examinées.



²⁾ Voir *R.-E. Steiger*, *Helv.* **16**, 793 (1933). — Une erreur s'est glissée dans le texte de cet article; lire à la page 795, ligne 1: ...atomes de ces molécules, ... au lieu de ...atomes de ces substituants. — Signalons aussi (voir p. 798) qu'un échantillon de méthyle-8-nitro-1-naphtalène un peu moins altéré par la lumière, obtenu depuis, fondait entre 66—67° (corr.).

Au cours de ces recherches s'étendant sur plusieurs années¹⁾ il avait été constaté que le nitro-1-naphtalène-sulfochlorure-8 (I; G = Cl) et encore davantage son dérivé méthylé 5 (II; G = Cl) sont instables à la lumière à l'état dissous et à l'état solide. Jusqu'alors tout laissait supposer que l'activité photochimique rencontrée chez les dérivés du nitro-1-naphtalène examinés était liée à la présence d'au moins un atome d'hydrogène dans le groupe G de l'ensemble SO₂G situé en position 8. Il convenait dès lors d'examiner de très près le comportement à la lumière de ces sulfochlorures. Une étude entreprise pour établir si les réactions observées étaient intramoléculaires ou bien d'une nature autre n'a pu être poussée au delà des essais préliminaires.

Il a été remarqué que la pyridine, dissolvant par excellence et milieu où les réactions photochimiques s'accomplissent en général avec le plus de rapidité, n'est pas sans action, surtout à la longue, sur les nitro-sulfochlorures péri. Assez régulièrement, des solutions de ces corps, contenues dans des tubes témoins conservés à l'abri de la lumière, se coloraient plus ou moins fortement suivant la provenance de la base employée et devenaient troubles. Le phénomène était plus apparent avec le nitro-1-naphtalène-sulfochlorure-5 qui fut examiné pour la comparaison. On était presque toujours à même de noter un échauffement rapide, suivi de la prise en masse de la liqueur lorsque celle-ci était suffisamment concentrée. Nous avons été ainsi amené à préparer les composés nitrés photosensibles décrits dans la partie expérimentale de ce travail.

Notes relatives à l'obtention des composés préparés.

1. On admet que lorsque le milieu ne renferme pas de composés hydroxylés les sulfochlorures aromatiques sont sans action aucune sur les bases tertiaires. Kauffmann et Vorländer²⁾ ont constaté que le benzène-sulfochlorure mis en présence de triméthylamine aqueuse réagit dans une faible mesure et donne ainsi un sel ammonium quaternaire qui fut isolé sous forme de son sel double avec le chlorure de platine. Cette réaction ne se produit pas lorsqu'on opère en milieu benzénique anhydre. Enfin, un peu plus tard, Wedekind et Schenk³⁾ ont signalé que le p-toluène-sulfochlorure se dissout dans la triéthylamine anhydre et peut en être récupéré intégralement après un contact de plusieurs heures.

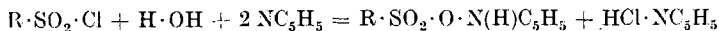
L'action sur les bases tertiaires et notamment sur la pyridine des nitro-sulfochlorures aromatiques, corps doués d'une assez grande aptitude réactionnelle, ne semble pas encore avoir fait l'objet d'un examen. La réaction signalée plus haut comme se produisant entre

¹⁾ Deux travaux de N. N. Vorozhtzov et K. A. Gribov, J. Gen. Chem. (U.R.S.S.), 2, 929, 939 (1932), où entre autres il est question de la sensibilité à la lumière de dérivés sulfonés du nitro-1-naphtalène, sont venus récemment à notre connaissance par les extraits publiés dans *Chemical Abstracts*, 27, 2440 (1933). Nous n'en continuerons pas moins des études annoncées dès 1930 (voir: *Helv.* 13, 173 (1930)). Jusqu'à cette date la grande sensibilité à la lumière des composés nitrés péri paraît avoir complètement échappé à beaucoup de chercheurs.

²⁾ M. Kauffmann et D. Vorländer, B. 43, 2741 (1910).

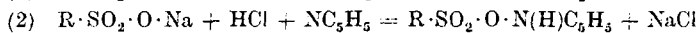
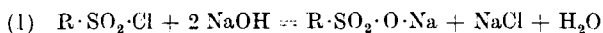
³⁾ E. Wedekind et D. Schenk, B. 44, 198 (1911).

des représentants de cette classe de corps et la pyridine est liée à la présence de petites quantités d'eau dans la base du commerce utilisée. Elle semble conduire ou à un mélange de chlorhydrate de pyridine et du sel de pyridine de l'acide sulfonique correspondant au sulfochlorure mis en œuvre



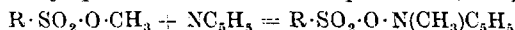
ou à un mélange, en proportions variables, de chlorure de pyridinium: $R \cdot SO_2 \cdot N(Cl)C_5H_5$, d'hydrate de pyridinium: $R \cdot SO_2 \cdot N(OH)C_5H_5$ et de chlorhydrate de pyridine. Quoi qu'il en soit, un lavage à la pyridine humidifiée ou mieux un traitement à l'alcool absolu chaud du produit solide déliquescant qui résulte de l'action du nitro-1-naphtalène-sulfochlorure-5 sur la pyridine fournit à l'état de grande pureté le sel de pyridine (encore inconnu) de l'acide nitro-1-naphtalène-sulfonique-5. La méthode se recommande par sa simplicité et son bon rendement.

Lorsqu'il s'agit de préparer le sel de pyridine de l'acide nitro-1-naphtalène-sulfonique-8, qui n'a pas encore été décrit, il vaut mieux opérer selon les données des équations suivantes:



Les sels de pyridine des acides nitro-naphtalène-sulfoniques peuvent donc être obtenus commodément par des voies autres que par neutralisation des acides libres.

2. L'éther méthylique de l'acide nitro-1-naphtalène-sulfonique-8 fixe aisément



une molécule de pyridine¹⁾ et fournit ainsi le nitro-1-naphtalène-sulfonate de N-méthyle-pyridinium-8 qui dérive du sel de pyridine dont il a été question plus haut par la substitution d'un groupe méthyle à l'hydrogène lié à l'azote.

3. Comme on le sait fort bien, les sulfochlorures aromatiques sont hydrolysés par les alcalis caustiques. En général, cette opération est effectuée à chaud et exige pour être complète un temps variable suivant la concentration en alcali, la réactivité du composé mis en œuvre et son état de division. Signalons que tout au moins dans quelques cas l'hydrolyse se produit presque instantanément à basse température si l'on ajoute la quantité théorique (2 mol) d'alcali dilué à une solution de nitro-sulfochlorure (1 mol) dans la pyridine. La réaction est fortement exothermique pour le nitro-naphtalène-sulfochlorure 1,8 et rappelle la décomposition des sels d'amines par les alcalis. On dilue la liqueur avec de l'eau et l'on chasse la pyridine en procédant à une concentration; le résidu de l'opération est un mélange de nitro-sulfonate alcalin et de chlorure alcalin que l'on sépare par cristallisation fractionnée. Nous avons ainsi préparé les nitro-naphtalène-sulfonates de potassium 1,5 et 1,8.

Les sels de pyridine et de potassium de l'acide nitro-1-naphtalène-sulfonique-5 (voir la formule III; $G = ON(H)C_5H_5$; OK) paraissent être stables à la lumière à l'état solide, s'ils sont parfaitement purs et secs, et ils ne subissent qu'une très lente transformation à l'état dissous. Les solutions pyridiques et aqueuses ne s'altèrent que très lentement lorsqu'on les soumet à l'action de la lumière diffuse du jour. Un changement de couleur ne devient nettement perceptible (en 1 à 2 heures) que si on les expose à la lumière solaire directe. Elles virent au brun si l'on prolonge bien au delà la durée de l'insolation.

¹⁾ Voir: *J. Ferns et A. Lapworth, Soc.* 101, 281 (1912).

Les autres composés préparés, qui sont de formule I avec $G = ON(H)C_5H_5; ON(CH_3)C_5H_5; OK$, sont très instables à la lumière. Ils ne se prêtent pas à une étude d'un caractère théorique en raison des propriétés défavorables qu'ils présentent. Les deux composés pyridinium sont fortement hygroscopiques. En dépit des précautions que l'on peut prendre, ils absorbent des quantités très appréciables d'humidité au cours des plus simples manipulations et nous avons dû renoncer à les faire analyser. Le sel de potassium contient de l'eau de constitution qui s'élimine mal, même à température élevée. Le sel de pyridine et le sel de potassium sont sans doute dissociés dans l'eau et les phénomènes laissent à désirer en netteté lorsqu'on opère dans ce dissolvant. On ne peut déduire du comportement du nitro-sulfonate de potassium 1,8 que le remplacement par des métaux de l'atome d'hydrogène de l'ensemble $SO_2 \cdot OH$ des acides nitro-naphtalène-sulfoniques péri donne véritablement des molécules photolabiles.

Les solutions aqueuses de ce sel de potassium virent rapidement au brun rouge, puis deviennent noires, opaques, à la lumière solaire. Les solutions pyridiques du nitro-sulfonate de pyridine 1,8 et de son dérivé N-méthylé deviennent déjà jaune pâle pendant qu'on les prépare à la lumière artificielle; elles se colorent en rose en quelques minutes si on les expose à la lumière diffuse, très faible, du jour et sont rouges après environ une demi-heure. Elles deviennent rouge intense en l'espace d'environ une minute lorsqu'on les soumet à l'action des rayons directs du soleil; elles deviennent presque opaques par la suite et des cristaux se déposent sur la paroi du verre.

Partie expérimentale.

Nitro-1-naphtalène-sulfonate de pyridine-5.

Ajouter 10 cm³ de pyridine humide du commerce à 2,72 gr. (0,01 mol) de nitro-1-naphtalène-sulfochlorure-5 pur (exempt d'isomère 1,8) qui s'y dissolvent immédiatement. La liqueur obtenue est jaune, elle s'échauffe fortement puis laisse déposer des cristaux du produit de la réaction. Diluer la suspension épaisse avec du benzène, la jeter sur un entonnoir de *Buchner*; essorer et laver rapidement le résidu au benzène (suction). Maintenir à l'ébullition, jusqu'à dissolution complète, une suspension de ce produit déliquescent (utilisé: 2,50 gr. de substance sèche) dans l'alcool absolu (40 cm³). La solution jaune pâle laisse déposer par refroidissement des cristaux du sel de pyridine. Agiter le liquide pendant toute la durée de la cristallisation. Essorer les cristaux. Les laver à fond à l'alcool absolu et les sécher rapidement dans le vide sur de l'acide sulfurique puis les conserver dans l'obscurité sur de l'alcali caustique solide (rendement: 1,56 gr.). Recristalliser ce produit, qui ne contient pas de chlore, dans l'alcool

absolu bouillant. Ce sel qui est jaune pâle est facilement soluble dans l'eau. Les alcalis caustiques libèrent la pyridine qu'il contient. On obtient le même produit lorsqu'on neutralise l'acide nitro-1-naphtalène-sulfonique-5 libre¹⁾ par cette base. Ce composé fond entre 194—195° (corr.). Il paraît être quelque peu hygroscopique ou se dissocier à l'air humide. Ses solutions aqueuses et pyridiques se colorent très lentement à la lumière solaire.

0,3322 gr. subst. ont consommé 10,00 cm³ de KOH 0,1-n. (phénolphtaléine)

Calculé pour 0,001 mol de C₁₅H₁₂O₅N₂S (332,17) : 10,00 cm³ de KOH 0,1-n.

Nitro-1-naphtalène-sulfonate de potassium-5.

Dissoudre 2,72 gr. (0,01 mol) de nitro-1-naphtalène-sulfochlorure-5 pur (exempt d'isomère 1,8) dans 10 cm³ de pyridine. La liqueur obtenue est jaune. La laisser refroidir si elle s'échauffe. Ajouter à la solution (ou suspension) 20,0 cm³ de KOH 1,0-n. (théorie). La diluer avec suffisamment d'eau et l'évaporer à sec sous pression réduite pour chasser la pyridine. Dissoudre le résidu cristallin qui est un mélange de sulfonate et de chlorure de potassium dans le moins d'eau bouillante possible. Ajouter du noir et filtrer chaud. Laisser refroidir à température ordinaire, glacer ensuite. Agiter le liquide pendant toute la durée de la cristallisation. Bien laver les cristaux à l'eau glacée et les sécher dans le vide sur du pentoxyde de phosphore. Rendement : 2,0 gr. (moyenne). Dissoudre ce produit dans 12 parties d'alcool chaud à 50 % en poids. Filtrer chaud après addition de noir. Jolie cristallisation. Bien laver les cristaux à l'alcool à 50 % et les sécher dans le vide à l'abri de la lumière sur de l'acide sulfurique puis sur du pentoxyde de phosphore. Les cristaux qui furent soumis à l'analyse ne contenaient pas d'eau de cristallisation (110°, P₂O₅, vide poussé).

6,097 mgr. subst. (+ K₂Cr₂O₇) ont donné 9,240 mgr. CO₂ et 1,180 mgr. H₂O

C₁₀H₆O₅NSK (291,22) Calculé C 41,20 H 2,08%

Trouvé „ 41,33 „ 2,17%

Ce sel est connu. *Erdmann* et *Süvern*²⁾ indiquent que suivant la concentration de la solution initiale on peut obtenir tantôt le sel anhydre ci-dessus, tantôt le produit contenant 1 molécule d'eau que *Cleve*³⁾ avait décrit avant eux.

Nitro-1-naphtalène-sulfonate de pyridine-8 (C₁₅H₁₂O₅N₂S).

Chauffer une suspension de 8,16 gr. (0,03 mol) de nitro-1-naphtalène-sulfochlorure-8 (pur, finement pulvérisé) dans 150 cm³ de soude caustique 1,0-n. (0,15 mol; excès 0,09 mol) dans un bain d'huile à environ 125°. Le sulfochlorure est entièrement dissous après

¹⁾ Chauffer à reflux une suspension de sulfochlorure dans 3 parties d'eau. Il n'est pas absolument nécessaire d'opérer l'hydrolyse en vase clos (130°) comme le recommandent *H. Erdmann* et *C. Süvern*, A. 275, 246 (1893).

²⁾ *H. Erdmann* et *C. Süvern*, A. 275, 246 (1893).

³⁾ *P.-T. Cleve*, Bl. [2]. 24, 508 (1875).

environ 5 minutes d'ébullition. Neutraliser l'excès d'alcali par 90 cm³ d'acide chlorhydrique 1,0-*n*. et filtrer après addition de noir. Ajouter au filtrat 35 cm³ d'HCl 1,0-*n*. (théorie: 30 cm³) et 6 cm³ de pyridine pure (excès), puis concentrer la liqueur à basse température sous pression réduite à un faible volume (environ 60 cm³). Cette solution laisse déposer par refroidissement (24 heures) dans la glacière (+5°) des aiguilles jaunes du sel de pyridine. Bien les laver sur le filtre à l'eau glacée, puis les sécher sur du pentoxyde de phosphore (5,00 gr.). Concentrer le filtrat et les eaux de lavage à un très faible volume (le chlorure de sodium doit rester en solution). Procéder comme auparavant. On obtient ainsi une seconde fraction de sel (1,96 gr.). Rendement total: 70% de la théorie. Purification: 6,73 gr. de produit brut furent dissous à chaud dans 101 gr. de pyridine pure (15 parties). La solution jaune fut filtrée après addition de noir et le poids de pyridine dans le filtrat fut porté à 135 gr. (20 p.). 269 gr. (40 parties) de benzène chaud (pur, exempt de thiophène) furent versés dans la solution réchauffée et la cristallisation fut amorcée sur le champ. Au cours de celle-ci, la suspension fut agitée énergiquement. Les cristaux déposés par refroidissement à température ordinaire furent recueillis sur un filtre, lavés à fond au benzène exempt de thiophène. Ils furent séchés, puis redissous dans de la pyridine en vue d'une purification en tout point pareille à la précédente. Les cristaux, qui sont blancs, doivent toujours être conservés à l'abri de la lumière sur du pentoxyde de phosphore et de l'alcali caustique solide (pas de vide). Récupéré: 5,30 gr. (la perte à chaque cristallisation est de 11%). Faire toutes ces opérations dans une pièce faiblement éclairée par une source lumineuse aussi éloignée que possible de la table de travail. Ce sel est très hygroscopique. Prélever le plus rapidement possible des échantillons de substance dans des tubes qui sont à sceller aussitôt. Le point de fusion semble être situé entre 165—167° (corr.).

Ce composé est très instable à la lumière. Les cristaux à peu près anhydres (tube scellé) brunissent à la lumière diffuse ou solaire. Ils se colorent presque instantanément en rouge s'ils ont absorbé davantage l'humidité. Les solutions pyridiques virent au rose en quelques minutes à la lumière diffuse du jour et sont rouges après environ une demi-heure, alors que les solutions aqueuses sont brun pâle et accusent généralement un trouble. Les solutions pyridiques soumises à l'action des rayons directs du soleil deviennent rouge intense en l'espace d'environ une minute et presque opaques par la suite. Elles laissent déposer le produit de la réaction photochimique.

Nitro-1-naphtalène-sulfonate de N-méthyle-pyridinium-8 (C₁₆H₁₄O₅N₂S)

Ajouter 10 cm³ (pas moins) de pyridine pure à une solution chaude de 1,34 gr. (0,005 mol) d'éther méthylique de l'acide nitro-1-

naphtalène-sulfonique-8¹⁾ dans 20 cm³ de benzène pur, exempt de sulfure de carbone et de thiophène. Le produit de la réaction commence à se séparer immédiatement. Rajouter du benzène à la suspension obtenue. Filtrer lorsque la cristallisation paraît être complète et laver les cristaux à fond au benzène. Le rendement est presque quantitatif. Faire toutes ces opérations à la lumière artificielle faible. Ce produit est très soluble dans l'eau (où il doit se dissoudre entièrement s'il est exempt d'éther non transformé). Il est pratiquement insoluble dans le benzène et n'est pas très soluble dans la pyridine. Il est très hygroscopique; il doit être conservé à l'abri de la lumière sur du pentoxyde de phosphore et de la soude caustique solide. On ne peut obtenir des valeurs à peu près concordantes pour le point de fusion que si l'on introduit le plus rapidement possible les échantillons de substance dans des tubes que l'on scelle aussitôt. Ce composé fond, semble-t-il, entre 162—164° (corr.) mais suinte toujours bien auparavant. Il s'altère rapidement à l'état à peu près anhydre (tube scellé) sous l'influence de la lumière diffuse du jour. Pour le comportement à la lumière de ses solutions pyridiques ou aqueuses, voir les indications approximatives données pour le nitro-sulfonate de pyridine 1,8.

Nitro-1-naphtalène-sulfonate de potassium-8.

Dans un ballon à fond rond de 200 cm³, muni d'un bouchon portant un thermomètre, introduire 2,72 gr. (0,01 mol) de nitro-1-naphtalène-sulfochlorure-8 pur et 32 cm³ de pyridine humide du commerce. Agiter afin d'activer la dissolution du sulfochlorure qui est rapide et complète à 16°. Peu de temps après, la liqueur vire au brun; elle se trouble, laisse déposer quelques cristaux jaunes et ne tarde pas à s'échauffer. Plonger alors aussitôt le ballon dans un mélange de glace et d'eau pour empêcher l'altération du produit de la réaction qui est rapide à température plus élevée (formation d'un composé de nature indéterminée). Dès que la température du mélange est tombée à +5°, ajouter 20 cm³ de KOH 1,0-n. (théorie) en ayant soin de bien agiter. Malgré le refroidissement extérieur opéré, la réaction est encore vive. La température monte à environ +25°. Faire toutes ces opérations ainsi que les suivantes à la lumière d'une lampe électrique de faible intensité. On obtient ainsi une liqueur rouge opaque qui contient du sulfonate et du chlorure de potassium. La diluer avec suffisamment d'eau et l'évaporer à sec sous pression réduite pour chasser toute la pyridine. Ajouter 20 cm³ d'eau au résidu et clarifier la liqueur, qui présente un fort louche, en l'agitant avec du noir. Le filtrat rouge est limpide. Glacer. Laver les cristaux déposés avec le moins possible d'eau glacée (ils

¹⁾ H. Erdmann et C. Süvern, A. **275**, 244 (1893).

y sont encore très solubles) puis avec passablement d'alcool à 95%. Rendement: 1,24 gr. — Agiter la solution chaude de ce produit dans 25 cm³ d'alcool à 75% en poids avec du noir qui adsorbe les impuretés colorées. Le filtrat jaune abandonne par refroidissement à température ordinaire des cristaux à peu près incolores. Les laver à l'alcool à 75% glacé; les sécher dans le vide à l'abri de la lumière sur de l'acide sulfurique puis sur du pentoxyde de phosphore. Ce sel contenait moins d'une demi molécule d'eau de cristallisation. Il jaunit et brunit fortement et ses solutions aqueuses virent rapidement au brun rouge puis deviennent noires, opaques, à la lumière solaire. En vue de l'analyse les cristaux furent desséchés à 200° (P₂O₅, vide poussé).

4,755 mgr. subst. (+ K₂Cr₂O₇) ont donné 7,215 mgr. CO₂ et 0,900 mgr. H₂O

C ₁₀ H ₆ O ₅ NSK (291,22)	Calculé C 41,20	H 2,08%
	Trouvé „ 41,38	„ 2,12%

Erdmann et *Süvern*¹⁾ indiquent que suivant le mode opératoire employé on peut obtenir l'un ou l'autre de deux sels contenant respectivement une ou deux et demi molécules d'eau de cristallisation.

Je tiens à exprimer à Monsieur *P. Lecomte du Noüy* mes vifs remerciements pour les grandes facilités qu'il m'a très aimablement accordées dans ses laboratoires au cours de cette année et le bienveillant intérêt qu'il me témoigne.

Paris, Institut Pasteur, Service de Biophysique Moléculaire.

Vielgliedrige heterocyclische Verbindungen I.

Das Cyclo-octamethylenimin, das Cyclo-pentadecamethylenimin, das Cyclo-hexadecamethylenimin und das Di-cyclopentadecamethylen-di-imin

von L. Ruzicka, M. W. Goldberg, M. Hürbin²⁾ und H. A. Boekenoogen³⁾.

(26. X. 33.)

Das höchstgliedrige bisher in der Literatur beschriebene cyclische Polymethylen-imin ist das achthgliedrige Cyclo-heptamethylenimin, das *A. Müller* und *P. Bleier*⁴⁾ bei der Reduktion von Cyclo-heptanon-isoxim mit Natrium und Alkohol sowie nach einer Cyclisierungsmethode, Kondensation von 1,7-Dibrom-n-heptan mit p-Toluol-sulfamid und Alkali, erhielten. Die Ausbeuten betrugen in beiden Fällen nur etwa 1%. Wir waren gleichzeitig³⁾ mit analogen Versuchen zur Herstellung noch höhergliedriger cyclischer Imine beschäftigt. Für die Gewinnung der 9-gliedrigen Verbindung gingen

¹⁾ *H. Erdmann* et *C. Süvern*, A. **275**, 240 (1893).

²⁾ Diss. E.T.H. Zürich 1933.

³⁾ Diss. Univ. Utrecht 1930.

⁴⁾ M. **56**, 391 (1930).

y sont encore très solubles) puis avec passablement d'alcool à 95%. Rendement: 1,24 gr. — Agiter la solution chaude de ce produit dans 25 cm³ d'alcool à 75% en poids avec du noir qui adsorbe les impuretés colorées. Le filtrat jaune abandonne par refroidissement à température ordinaire des cristaux à peu près incolores. Les laver à l'alcool à 75% glacé; les sécher dans le vide à l'abri de la lumière sur de l'acide sulfurique puis sur du pentoxyde de phosphore. Ce sel contenait moins d'une demi molécule d'eau de cristallisation. Il jaunit et brunit fortement et ses solutions aqueuses virent rapidement au brun rouge puis deviennent noires, opaques, à la lumière solaire. En vue de l'analyse les cristaux furent desséchés à 200° (P₂O₅, vide poussé).

4,755 mgr. subst. (+ K₂Cr₂O₇) ont donné 7,215 mgr. CO₂ et 0,900 mgr. H₂O

C ₁₀ H ₆ O ₅ NSK (291,22)	Calculé C 41,20	H 2,08%
	Trouvé „ 41,38	„ 2,12%

Erdmann et *Süvern*¹⁾ indiquent que suivant le mode opératoire employé on peut obtenir l'un ou l'autre de deux sels contenant respectivement une ou deux et demi molécules d'eau de cristallisation.

Je tiens à exprimer à Monsieur *P. Lecomte du Noüy* mes vifs remerciements pour les grandes facilités qu'il m'a très aimablement accordées dans ses laboratoires au cours de cette année et le bienveillant intérêt qu'il me témoigne.

Paris, Institut Pasteur, Service de Biophysique Moléculaire.

Vielgliedrige heterocyclische Verbindungen I.

Das Cyclo-octamethylenimin, das Cyclo-pentadecamethylenimin, das Cyclo-hexadecamethylenimin und das Di-cyclopentadecamethylen-di-imin

von L. Ruzicka, M. W. Goldberg, M. Hürbin²⁾ und H. A. Boekenoogen³⁾.

(26. X. 33.)

Das höchstgliedrige bisher in der Literatur beschriebene cyclische Polymethylen-imin ist das achthgliedrige Cyclo-heptamethylenimin, das *A. Müller* und *P. Bleier*⁴⁾ bei der Reduktion von Cyclo-heptanon-isoxim mit Natrium und Alkohol sowie nach einer Cyclisierungsmethode, Kondensation von 1,7-Dibrom-n-heptan mit p-Toluol-sulfamid und Alkali, erhielten. Die Ausbeuten betrugen in beiden Fällen nur etwa 1%. Wir waren gleichzeitig³⁾ mit analogen Versuchen zur Herstellung noch höhergliedriger cyclischer Imine beschäftigt. Für die Gewinnung der 9-gliedrigen Verbindung gingen

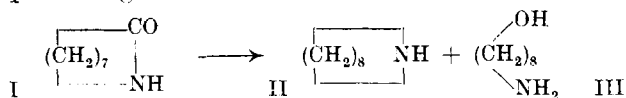
¹⁾ *H. Erdmann* et *C. Süvern*, A. **275**, 240 (1893).

²⁾ Diss. E.T.H. Zürich 1933.

³⁾ Diss. Univ. Utrecht 1930.

⁴⁾ M. **56**, 391 (1930).

wir vom Cyclo-octanon-isoxim aus, das entweder durch *Beckmann*-sche Umlagerung des Cyclo-octanonoxims oder durch Behandlung von Cyclo-octanon mit 1 Mol Stickstoffwasserstoffsäure nach dem Verfahren von *K. F. Schmidt*¹⁾ bereitet wurde. Die Reduktion des Cyclo-octanon-isoxims (I) mit Natrium und Alkohol lieferte als wasserdampf-flüchtiges Produkt



das gesuchte Cyclo-octamethylenimin (II) in mindestens 10-proz. Ausbeute. Zur Charakterisierung stellte man daraus das Chlorhydrat und das Pikrat her. Als mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges Reduktionsprodukt konnte 1-Amino-octan-8-ol (III) isoliert werden, entstanden durch reduktive Aufspaltung des Isoximrings.

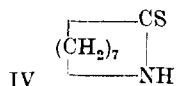
In folgender kleiner Tabelle haben wir die Dichten bei 20° der bekannten normalen cyclischen Kohlenwasserstoffe, Ketone und Imine zusammengestellt²⁾:

	8-Ring	9-Ring	10-Ring
Kohlenwasserstoff . . .	0,830	—	0,858 ³⁾
Keton	0,959	0,956 (?)	0,965
Imin	0,867 ⁴⁾	0,890	—

Man ersieht daraus, dass sich die Imine erwartungsgemäss den Kohlenwasserstoffen ähnlicher verhalten und wie diese in der Gegend des Neunringes noch einen starken Anstieg der Dichte aufweisen.

Um die Ausbeute an cyclischem Imin zu verbessern, versuchten wir die Reduktion des Cyclo-octanon-isoxims nach *Tafel*⁵⁾ elektrolitisch in schwefelsaurer Lösung durchzuführen, jedoch ohne Erfolg. Wir gingen daher dazu über, den Sauerstoff in den Isoximen durch Schwefel zu ersetzen und dann die Thio-isoxime zu reduzieren.

Cyclische Thio-isoxime sind in der Literatur bisher noch nicht beschrieben. Zu deren Darstellung arbeiteten wir zunächst nach dem von *K. Kindler*⁶⁾ für die Überführung von Säureamiden in Thioamide angegebenen Verfahren, durch Einwirkung von Phosphor-pentasulfid auf die Säureamide in Xylollösung unter Zusatz von Alkalisulfid. Es konnte so das Cyclo-octanon-thio-isoxim (IV) in



¹⁾ B. 57, 704 (1924); vgl. auch *Goldberg*, Diss. E.T.H. Zürich 1931, S. 27.

²⁾ Die Zahlen sind, wenn nichts anderes angegeben ist, der Abhandlung von *Ruzicka, Stoll, Huyser und Boekennoogen* in *Helv.* 13, 1152 (1930) entnommen.

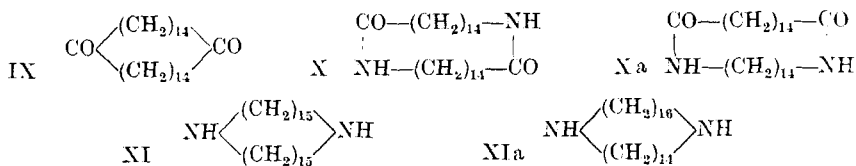
³⁾ *Hückel, Gercke und Gross*, B. 66, 563 (1933).

⁴⁾ *Müller und Bleier*, l. c.

⁵⁾ B. 33, 2209 (1900), 34, 3274 (1901).

⁶⁾ D.R.P. 385 376.

gewonnene Di-isoxim, dem im Falle eines symmetrischen Verlaufs der Reaktion die Formel X zukommen müsste, das entsprechende Dithio-isoxim hergestellt.



Es wäre aber auch möglich, dass die *Beckmann'sche* Umlagerung einseitig verläuft, und somit dem Di-isoxim die Formel Xa zukommen könnte, bzw. dass im Reaktionsprodukt ein Gemisch der beiden Formen X und Xa vorliege. Durch Reduktion des Dithio-isoxims mit Natrium und Amylalkohol wurde das Di-imin des 32-Ringes bereitet, das also der Formel XI oder XIa bzw. einem Gemisch beider entspricht.

Experimenteller Teil.

Cyclo-octanon-isoxim.

a) Durch *Beckmann'sche* Umlagerung des Oxims. Das Cyclo-octanon-oxim wurde in Portionen von 5 g mit je 10 cm³ Schwefelsäure (hergestellt durch Mischen von 4 Vol. konz. Säure und 1 Vol. Wasser) unter Umschütteln auf freier Flamme solange erhitzt, bis heftige Reaktion eintrat. Nach dem Aufhören derselben wurde das dunkelbraune Gemisch erkalten gelassen und dann auf Eis gegossen. Nach dem Übersättigen mit Natronlauge extrahierte man erschöpfend mit Äther. Der Extrakt siedete bei 119—122° (0,7 mm), bzw. 164—166° (14 mm). Der Schmelzpunkt des ganz erstarrenden Produkts lag bei 70—71° und nach dem Waschen mit Petroläther bei 72—73°. Die Ausbeute betrug 85—90%.

$d_4^{86} = 0,9981$, daraus ber. mit dem Temperaturkoeffizienten 0,0008 $d_4^{73} = 1,0087$.
 $n_D^{73} = 1,4889$, M_D Ber. für $C_8H_{15}ON = 40,55$, Gef. bei 73° = 40,37.

b) Aus Cyclo-octanon und Stickstoffwasserstoffsäure. Zu einem mit Eis gekühlten Gemisch von 50 cm³ konz. Schwefelsäure und 100 cm³ Benzol wurde unter Rühren eine Lösung von 7,5 g Stickstoffwasserstoffsäure (10% Überschuss) und 20 g Cyclo-octanon in 150 cm³ Benzol tropfenweise zugegeben. Nach dem Verdünnen mit Eis trennte man im Scheidetrichter die schwefelsaure Lösung ab, machte sie alkalisch und zog mit Chloroform aus. Bei der Destillation siedeten 16 g bei etwa 165° (13 mm) und bestanden aus dem Isoxim, und 6 g bei 200—210°, die sich in der Hauptsache als das Tetrazolderivat erwiesen (siehe unten). Das Isoxim war nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem unter a) beschriebenen

Präparat identisch. Es wurde auch ein Versuch unter Anwendung von Chlorwasserstoff¹⁾ als Kondensationsmittel ausgeführt. Dabei entstand kein Tetrazolderivat, es wurde nur Isoxim erhalten neben beträchtlichen Mengen unveränderten Ketons.

Cyclo-octanon-thio-isoxim.

a) Nach der Arbeitsweise von Kindler²⁾. 5,1 g Cyclo-octanon-isoxim in 25 cm³ Xylol gelöst wurden unter Rühren bei 80—85° mit 7,5 g fein gepulvertem Kaliumsulfid und dann mit 5 g Phosphorpentasulfid versetzt. Die Additionsverbindung setzt sich als klebrige Masse ab. Nach 1-stünd. Rühren wurde die Xylollösung abgehebert; den ungelösten Rückstand zog man unter Rühren bei 85° fünfmal mit je 25 cm³ Xylol aus. Nach dem Verdunsten des Xylols im Vakuum wurde der Rückstand (= 3,3 g) aus Benzin umkrystallisiert, wobei Verunreinigungen ungelöst bleiben. Man erhielt so eine etwa 50-proz. Ausbeute an Thio-isoxim, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren in Form farbloser bei 89° schmelzender Nadelchen gewonnen wurde.

3,613 mg Subst. gaben 8,10 mg CO₂ und 3,10 mg H₂O

C₈H₁₅NS Ber. C 61,07 H 9,62%

Gef. „ 61,15 „ 9,60%

b) Neue Vorschrift. 10 g Cyclo-octanon-isoxim wurden in 100 cm³ Xylol gelöst und unter Rühren mit 16 g Phosphorpentasulfid versetzt. Bei langsamem Erwärmen auf 100° scheidet sich eine grüne Schmiere ab. Nach 1½ Stunden fügte man Natronlauge zu und erhitzte bis alles in Lösung ging. Nach dem Abtrennen der Xylolschicht und Verdampfen des Lösungsmittels erhielt man durch Umkrystallisieren des Rückstandes aus Benzin 9,6 g Thio-isoxim von richtigem Schmelzpunkt.

Reduktion des Cyclo-octanon-isoxims mit Natrium und Alkohol zu Cyclo-octamethylenimin und 1-Amino-octan-8-ol.

Eine Lösung von 36 g Isoxim in 750 cm³ absolutem Alkohol liess man so rasch zu 75 g Natrium zulaufen, dass die Lösung stets kräftig siedete. Man erwärmte dann im Ölbad, bis alles Natrium in Lösung ging. Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Produkte mit Wasserdampf, Versetzen des Destillats mit Salzsäure und Eindampfen zur Trockne blieben 6 g festes Chlorhydrat des Cyclo-octamethylenimins zurück, das nach dem Umkrystallisieren aus Aceton farblose bei 153—155° schmelzende Nadelchen darstellt. Das Produkt ist sehr hygroskopisch, weshalb die Analyse nur schlecht stimmte.

C₈H₁₇N·HCl Ber. C 58,7 H 11,1%

Gef. „ 57,5 „ 11,2%

¹⁾ Goldberg, Diss. E.T.H. Zürich 1931, S. 27.

²⁾ A. 431, 209 (1923), D.R.P. 385 376.

Das aus dem Chlorhydrat mit Lauge abgeschiedene Cyclo-octamethylenimin siedete bei 69° (17 mm) sehr scharf, besitzt einen typischen unangenehmen Amingeruch und ist ebenfalls sehr hygroskopisch.

5,030 mg Subst. gaben 13,82 mg CO₂ und 5,96 mg H₂O

C ₈ H ₁₇ N	Ber. C 75,51	H 13,48%
Gef. „	74,93	„ 13,26%

$d_4^{20} = 0,8905$, $n_D^{20} = 1,4771$, M_p Ber. für C₈H₁₇N 40,54, Gef. 40,36

Pikrat. Durch Umsetzung des Chlorhydrats mit Natriumpikrat oder aus der freien Base mit Pikrinsäure hergestellt und aus Wasser oder wässrigem Methylalkohol umkrystallisiert schmilzt das Pikrat bei 148—149°.

4,048 mg Subst. gaben 7,03 mg CO₂ und 1,95 mg H₂O

C ₁₄ H ₂₀ O ₇ N ₄	Ber. C 47,3	H 5,6%
Gef. „	47,36	„ 5,40%

Der alkalische Rückstand von der Destillation der Reduktionsprodukte des Isoxims mit Wasserdampf wurde mit Äther ausgezogen. Bei der Destillation des so erhaltenen Produkts wurden zwei Fraktionen erhalten:

1) Sdp. 140—150° (14 mm), 2) 200—210° (1 mm)

Beide Fraktionen erstarrten bald. Die höhere, die wohl ein aus zwei Molekeln Ausgangskörper entstandenes Kondensationsprodukt enthielt, wurde nicht weiter untersucht. Sie schmolz nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 68—69°. Die tiefere Fraktion schmilzt bei 45°, besitzt einen unangenehmen Amingeruch und ist hygroskopisch. Die Analyse stimmte nur schlecht für das Amino-octanol.

C ₈ H ₁₉ ON	Ber. C 66,1	H 13,2%
Gef. „	64,0	„ 13,0%

In reiner Form wurden dagegen der Harnstoff und der Phenylharnstoff erhalten. Zur Gewinnung des ersteren erhitzte man eine wässrige Lösung des Chlorhydrats des Amino-octanols mit Kaliumcyanat 1½ Stunden am Wasserbade. Nach dem Erkalten setzten sich feine Nadelchen ab, die aus Essigester umkrystallisiert wurden. Der Schmelzpunkt des 8-Oxy-octyl-harnstoffs liegt bei 94°.

4,171 mg Subst. gaben 8,755 mg CO₂ und 3,94 mg H₂O

C ₉ H ₂₀ O ₂ N ₂	Ber. C 57,39	H 10,71%
Gef. „	57,25	„ 10,57%

Den α-(8-Oxy-octyl)-α'-phenyl-harnstoff bereite man durch kurzes Erwärmen des Amino-octanols mit Phenylisocyanat am Wasserbade, wobei die ganze Masse rasch erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol liegt der Schmelzpunkt bei 147—148°.

4,076 mg Subst. gaben 10,27 mg CO₂ und 2,82 mg H₂O

C ₂₂ H ₂₉ O ₃ N ₃	Ber. C 68,88	H 7,63%
Gef. „	68,72	„ 7,74%

Sowohl das cyclische Imin wie auch das Oxyamin bewirken Narkose und Zitterkrämpfe und schliesslich Tod durch Atemlähmung in etwa gleichen Dosen. Am isolierten

Froschherz wird eine Abnahme der Amplitude bei 1:1000 und Stillstand bei 1:100 in Diastole beobachtet. Am Darm zeigt sich Hemmung der Pendel bei 1:10000 (Papaverin 1:200000), wobei das cyclische Imin deutlich stärker als das Oxyamin wirkt.

Herstellung des Cyclo-octamethylenimins aus Cyclo-octanon-thio-isoxim.

Mit amalgamiertem Magnesium und feuchtem Äther oder mit amalgamiertem Aluminium und wässrigem Alkohol trat nur in ganz geringem Umfange Reduktion unter Schwefelwasserstoffentwicklung ein. Ebenso wenig waren Zinkstaub und Essigsäure für eine ergiebige Reduktion geeignet.

a) Reduktion mit Natrium in essigsaurer Lösung. 8 g Cyclo-octanon-thio-isoxim wurden in 1½ Liter absolutem Alkohol gelöst und dazu bei der Siedetemperatur allmählich 300 cm³ Eisessig und 55 g Natrium eingetragen, wobei die Reaktion des Gemisches stets sauer blieb. Den Alkohol destillierte man mit Wasserdampf ab, übersättigte den Rückstand mit Natronlauge und zog ihn mit Äther erschöpfend aus. Die ätherische Lösung schüttelte man mit Salzsäure. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung blieben 2,5 g unverändertes Thio-isoxim zurück. Den salzsauren Auszug machte man wieder alkalisch und nahm das abgeschiedene Amin in Petroläther auf. Beim Destillieren desselben siedeten 2,3 g bei etwa 60° (10 mm) und lieferten das oben beschriebene bei 148—149° schmelzende Pikrat des Cyclo-octamethylenimins.

b) Elektrolytische Reduktion. 5 g Cyclo-octanon-thio-isoxim wurden in 110 cm³ 55-proz. Schwefelsäure an einer gekühlten Bleikathode von etwa 90 cm² Oberfläche und unter Anwendung einer in 20-proz. Schwefelsäure sich befindenden Bleianode bei 30—32° mit 18 Ampère und 5 Volt während 5½ Stunden elektrolysiert. Dabei wurde nach den Angaben von *Tafel* verfahren, so z. B. das frische Bleiblech mit Sand abgerieben und zunächst abwechselnd als Kathode und Anode geschaltet. Bei den grösseren Versuchen wurden als Elektroden zylindrische Bleigefässe verwendet und durch eine Tonzelle voneinander getrennt. Zur Aufarbeitung verdünnte man die Kathodenflüssigkeit mit Wasser. Durch Schütteln mit Äther konnten nur Spuren organischer Substanz gewonnen werden. Die schwefelsaure Lösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Petroläther erschöpfend extrahiert. Beim Destillieren erhielt man 3,5 g Imin vom Sdp. 85—86° (28 mm), entsprechend 85% Ausbeute. Die Identifizierung mit den oben beschriebenen Präparaten geschah über das Pikrat.

Cyclo-pentadecanon-isoxim.

4 g Cyclo-pentadecanon-oxim wurden mit 10 cm³ Schwefelsäure (aus 4 Teilen konz. Schwefelsäure und 1 Teil Wasser) über freier

Flamme erhitzt, wobei die anfangs auftretende gelbe Farbe in Rot-orange und schliesslich in Braun übergeht. Sobald die rote Farbe verschwindet, ist die Umlagerung beendet. Längeres Erhitzen gibt schlechtere Ausbeuten, indem sich die Substanz unter Verkohlung zersetzt. Eine plötzlich eintretende heftige Reaktion, wie sie sonst für *Beckmann'sche* Umlagerungen oft charakteristisch ist, wurde nie beobachtet. Das Umlagerungsprodukt wurde auf Eis gegossen, mit Lauge übersättigt und mit Äther ausgezogen. Der Siedepunkt lag bei etwa 170° (0,2 mm) und der Schmelzpunkt des sofort erstarrenden Produkts (mindestens 90% Ausbeute) lag schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Aceton konstant bei 133—134°.

$C_{15}H_{29}ON$	Ber. C 75,24	H 12,19%
	Gef. „ 75,17	„ 12,04%

Cyclo-pentadecanon-thio-isoxim.

In einem Dreihalskolben mit Rührwerk wurden 10 g Cyclo-pentadecanon-isoxim in 70 cm³ Xylol gelöst und bei 80° mit 6 g pulverisiertem Phosphorpentasulfid versetzt. Nachdem man die Temperatur 1½ Stunden bei 80—90° hielt, wurde unter andauerndem Erwärmen und Rühren soviel Natronlauge zugesetzt, bis nach der Umsetzung der Phosphorverbindungen klare Lösung eintrat und deutlich alkalische Reaktion vorhanden war. Die Xylollösung wurde im Vakuum eingeeengt und durch Zusatz von Petroläther daraus das Exalton-thio-isoxim als zunächst schmieriger, teilweise krystallisierter Niederschlag ausgefällt. Das Produkt wurde abgenutscht, in wenig Benzol in der Wärme gelöst und Petroläther zugesetzt. Erst bei längerem Stehen und Reiben mit einem Glasstab gewann man aus dieser Lösung Krystalle. Nach noch zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzin erhielt man 6,3 g schwach gelbliches Produkt, das bei 103—104° schmolz (etwa 60% Ausbeute). Zur Analyse krystallisierte man noch zweimal aus wässrigem Aceton um. Die nun farblosen Krystalle schmolzen dann bei 104—105°.

3,451 mg Subst. gaben 8,94 mg CO₂ und 3,51 mg H₂O

$C_{15}H_{29}NS$	Ber. C 70,51	H 11,45%
	Gef. „ 70,65	„ 11,38%

Cyclo-pentadecamethylenimin.

2,3 g Cyclo-pentadecanon-thio-isoxim wurden unter starkem Sieden in einer Lösung von 150 cm³ absolutem Alkohol und 40 cm³ Eisessig durch Zugabe von 12 g Natrium in kleinen Stücken reduziert. Wichtig ist dabei ein kräftiges Rührwerk, da durch Ausscheidung von Natriumacetat ein dicker Brei gebildet wird. Nach dem Erkalten wurde der Alkohol mit Wasserdampf abdestilliert; den Rückstand versetzte man bis zur stark alkalischen Reaktion mit Natronlauge und zog ihn mit Äther aus. Der ätherischen Lösung wurde

durch mehrmaliges Schütteln mit verdünnter Salzsäure das Imin entzogen, dass dabei teilweise in die wässrige Lösung geht und teilweise flockig als Chlorhydrat suspendiert bleibt. Aus der abgetrennten ätherischen Lösung wurden nach Waschen mit Sodalösung 1,2 g Thio-isoxim regeneriert. Aus der salzsauren Lösung konnte durch Zusatz von Lauge und Ausziehen mit Äther das Imin gewonnen werden. Zur konzentrierten Ätherlösung setzte man etwas Aceton und verdünnte Salzsäure zu und verdampfte im Vakuum bei Zimmertemperatur zur Trockne. Der bald erstarrende Rückstand wurde abgenutscht und gut abgepresst. Nach dem Trocknen im Vakuum über Pentoxyd und festem Kaliumhydroxyd krystallisierte man aus Essigester um, wobei 0,8 g Chlorhydrat erhalten wurden. Nach nochmaligem Umlösen schmolz die Substanz unter Zersetzung unscharf bei 170—173° (nach Sintern von etwa 165° ab).

3,381 mg Subst. gaben 8,50 mg CO₂ und 3,67 mg H₂O

6,180 mg Subst. gaben 9343 cm³ N₂ (22°, 720 mm)

C₁₅H₃₂NCl Ber. C 68,78 H 12,30 N 6,2%

Gef. „ 68,57 „ 12,15 „ 6,08%

Da das Chlorhydrat in der Kälte in Wasser ziemlich schwer löslich ist, so wurde zur Erleichterung der physiologischen Prüfung noch das in Wasser leichter lösliche Acetat hergestellt. Man versetzte das Imin in ätherischer Lösung mit einem geringen Überschuss von Eisessig und verdunstete im Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxyd und Phosphor-pentoxyd. Der Rückstand ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Durch langsames Verdunsten einer Petrolätherlösung kann das Acetat in fester Form gewonnen werden. Der Schmelzpunkt war unscharf von 60—80°.

Durch Schütteln der Salze mit wässriger Natronlauge und Äther wurde das Cyclo-pentadecamethylenimin in Freiheit gesetzt. Die Base siedet bei 112—114° (0,05 mm) und wird sofort fest. Sie ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther, leicht löslich und wurde aus Aceton unter Zusatz von wenig Wasser zweimal umkrystallisiert, wonach der Schmelzpunkt konstant bei 48—49° lag.

3,658 mg Subst. gaben 10,69 mg CO₂ und 4,55 mg H₂O

6,180 mg Subst. gaben 0,343 cm³ N₂ (22°, 720 mm)

C₁₅H₃₁N Ber. C 80,0 H 13,8 N 6,2%

Gef. „ 79,70 „ 13,92 „ 6,08%

Das aus dem reinen umkrystallisierten Imin in alkoholischer Lösung hergestellte Pikrolonat schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 221—222° unter Zersetzung (nach vorhergehender Sinterung und Dunkelfärbung bei 215°). Das aus dem rohen Imin vor der Destillation hergestellte Pikrolonat besitzt den gleichen Schmelzpunkt und gibt mit dem ersteren Präparat keine Schmelzpunktsdepression.

Cyclo-hexadecanon-isoxim.

Zu einem mit Eis gekühlten Gemisch von 50 cm³ konz. Schwefelsäure und 150 cm³ Benzol wurde unter Rühren eine Lösung von 15,3 g Cyclo-hexadecanon und 2,9 g Stickstoffwasserstoffsäure in 150 cm³ Benzol zugetropft. Nach 15 Min. wurde mit Eis und Eiswasser versetzt und die Benzolschicht abgetrennt. Die mit Lauge gewaschene

Benzollösung enthält das ganze Reaktionsprodukt. Bei der Destillation siedeten etwa 16 g bei 171—178° (0,1 mm). Das ganz erstarrende Produkt lieferte beim Umkrystallisieren aus Aceton mindestens 14 g reines Isoxim vom Smp. 125—126°.

Cyclo-hexadecanon-thio-isoxim.

Durch geringe Abänderung der bei der Herstellung des Cyclopentadecanon-thio-isoxims eingehaltenen Bedingungen konnte hier die Ausbeute noch weiter gesteigert werden. 11,7 g Cyclo-hexadecanon-isoxim wurden in 120 cm³ Xylol mit 10,5 g Phosphor-pentasulfid bei 100° versetzt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Sonst wurde genau so, wie bei der erwähnten Vorschrift angegeben ist, gearbeitet. Durch Umkrystallisieren aus Benzin erhielt man 10 g Thio-isoxim vom Smp. 104—105° (85% Ausbeute).

3,269 mg Subst. gaben 8,59 mg CO₂ und 3,39 mg H₂O

C ₁₆ H ₃₁ NS	Ber. C 71,4	H 11,5%
	Gef. „ 71,66	„ 11,60%

Cyclo-hexadecamethylenimin.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Cyclo-hexadecanon-thio-isoxims in wässriger Schwefelsäure mussten die beim Cyclo-octanonderivat eingehaltenen Bedingungen der elektrolytischen Reduktion abgeändert werden. 9,6 g Cyclo-hexadecanon-thio-isoxim wurden in einer Lösung von 200 cm³ Alkohol und 50 cm³ Schwefelsäure (hergestellt durch Mischen von konz. Säure und Wasser im Verhältnis 1:3) in einem Bleigefäß als Kathode von etwa 200—250 cm² Oberfläche bei ca. 50° elektrolytisch reduziert. Als Anode wurde Blei in einer Tonzelle mit dem gleichen Elektrolyten verwendet. Gearbeitet wurde bei etwa 50°, 15 Ampère und 18—20 Volt. Die verbrauchte Schwefelsäure wurde von Zeit zu Zeit ersetzt. Nach 7 Stunden wird der Alkohol verdampft und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt, wobei kein unverändertes Thio-isoxim mehr erhalten wurde. Nach dem Übersättigen mit Natronlauge wurde das Imin in Äther aufgenommen und destilliert. Der Siedepunkt lag bei 126—130° (12 mm). Von dem vollständig erstarrenden Produkt wurden Derivate hergestellt.

Das Pikrolonat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 208—210° und besteht aus gelben Nadelchen.

3,078 mg Subst. gaben 0,394 cm³ N₂ (23°, 726 mm)

C ₂₆ H ₄₁ O ₅ N ₅	Ber. N 13,9	Gef. N 14,10%
---	-------------	---------------

Da das Acetat nicht krystallisierte, stellte man ein Tartrat her. 2 Mol Imin und 1 Mol Weinsäure wurden in wenig Methylalkohol heiss gelöst und mit Aceton versetzt. Das in der Kälte abgeschiedene Produkt schmolz nach dem Versetzen der heissen methylalkoholischen Lösung mit Aceton bei etwa 154°. Nach der Analyse besteht es aus einer Verbindung von fast 2 Mol Imin und 1 Mol Weinsäure. Es ist in kaltem Wasser zu etwa 1% mit schwach alkalischer Reaktion löslich.

Durch Schütteln des Tartrats mit Natronlauge und Äther setzte man das Imin in Freiheit. Es siedet bei 126—127° (0,2 mm), wird ganz fest und ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von Petroläther, worin es sich nur wenig löst. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton und wenig Wasser liegt der Schmelzpunkt bei 58—59°.

3,297 mg Subst. gaben 9,71 mg CO₂ und 4,07 mg H₂O

C ₁₆ H ₃₃ N	Ber. C 80,3	H 13,8%
	Gef. „ 80,32	„ 13,81%

Di-isoxim des Cyclo-triakontan-1,16-dions.

5 g Dioxim des Cyclo-triakontan-dions wurden mit 12 cm³ Schwefelsäure (4:1) über freier Flamme erhitzt, wobei allmählich Auflösung eintrat. Die zunächst rotorange gefärbte Flüssigkeit geht, wenn die Reaktion eingetreten ist, bald in ein schmutziges Braun über. Um ein farbloses Reaktionsprodukt zu erhalten, muss das Erwärmen dann sofort abgebrochen werden. Es wird auf Eis gegossen und das abgeschiedene feste Produkt filtriert. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Di-isoxim vom Smp. 178 bis 179° in etwa 85-proz. Ausbeute.

3,218 mg Subst. gaben 8,845 mg CO₂ und 3,556 mg H₂O

C ₃₀ H ₅₈ O ₂ N ₂	Ber. C 75,29	H 12,22%
	Gef. „ 74,96	„ 12,38%

Di-thio-isoxim des Cyclo-triakontan-1,16-dions.

Gearbeitet wurde unter Benützung der Vorschrift von *Kindler*. 4,1 g Di-isoxim wurden in 50 cm³ Xylol bei 80° unter starkem Rühren mit 2,4 g feingepulvertem Kaliumsulfid und nach 10 Min. mit 2 g ebenso gepulvertem Phosphorpentasulfid versetzt. Die Temperatur steigerte man auf 100° und heberte nach 1 Stunde die Xylollösung ab. Man digerierte den Rückstand noch sechsmal mit heissem Xylol. Die vereinigten Xylollösungen wurden heiss filtriert und dann im Vakuum auf 150 cm³ eingedampft. Beim Erkalten schieden sich 2,3 g des Di-thio-isoxims ab. Die Ausbeute schwankte bei einer Reihe von Versuchen zwischen 40 und 60%. Der Schmelzpunkt lag nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton bei 177°.

3,237 mg Subst. gaben 8,38 mg CO₂ und 3,30 mg H₂O

C ₃₀ H ₅₈ N ₂ S ₂	Ber. C 70,51	H 11,45%
	Gef. „ 70,60	„ 11,41%

Cyclo-di-pentadecamethylen-di-imin.

Die Reduktion der Di-thioverbindung mit Natrium in Eisessig-Alkohol, wie sie beim Cyclo-pentadecanon-thio-isoxim ausgeführt wurde, lieferte hier nur ganz schlechte Ergebnisse. Folgendes Verfahren erwies sich dagegen als geeignet. 3,7 g Di-thio-isoxim wurden

in 350 cm³ Amylalkohol und 50 cm³ Eisessig unter kräftigem Rühren zum Sieden erhitzt und nach und nach mit 14 g Natrium versetzt. Nach der Beendigung der Reaktion wurden die flüchtigen Produkte abdestilliert. Den Rückstand machte man mit Natronlauge alkalisch und zog ihn in der Hitze wiederholt mit Xylol aus. Aus der erkalteten Xylollösung schied sich die Hauptmenge des unangegriffenen Di-thio-isoxims aus. Der filtrierten kalten Xylollösung entzog man das gebildete Di-imin durch mehrmaliges Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure als Dichlorhydrat, das einen flockigen, hellbraunen Niederschlag darstellte. Die Xylollösung lieferte, zur Trockne verdampft, zusammen mit dem vorhin abfiltrierten Produkt 1,7 g Di-thioverbindung zurück. Die salzsaure Suspension des Dichlorhydrats verdampfte man zur Trockne, nahm den Rückstand in Methylalkohol auf und fällte durch Zusatz von Aceton das Dichlorhydrat aus. Dieses Umfällen wurde mehrmals wiederholt. Das schliesslich erhaltene immer noch schwach gefärbte Dichlorhydrat zersetzt sich oberhalb 260°, ohne zu schmelzen.

3,400 mg Subst. gaben 8,55 mg CO₂ und 3,75 mg H₂O

C ₃₀ H ₅₄ N ₂ Cl ₂	Ber. C 68,77	H 12,31%
	Gef. „ 68,58	„ 12,34%

Das aus 2 g rohem Dichlorhydrat durch Alkalizusatz frei gemachte Di-imin wurde in Äther aufgenommen, durch Kochen mit Tierkohle gereinigt, auf 20 cm³ eingedampft und mit Eisessig in geringem Überschuss versetzt. Das ausgefallene Diacetat bestand nach dem Umkrystallisieren aus Essigester aus schwach gefärbten Krystallen, die bei etwa 120° sehr unscharf schmolzen.

Das freie Di-imin geht bei einer Ölbadtemperatur von etwa 260° bei 0,15 mm über und erstarrt im Destillat sofort vollständig. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton und wenig Wasser schmelzen die Krystalle bei 62—63°.

5,550 mg Subst. gaben 16,252 mg CO₂ und 6,89 mg H₂O

C ₃₀ H ₆₂ N ₂	Ber. C 79,91	H 13,87%
	Gef. „ 79,86	„ 13,89%

Die Mikroanalysen wurden in der mikrochemischen Abteilung unseres Laboratoriums (Leitung Dr. M. Furter) ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgen. Technischen Hochschule Zürich.

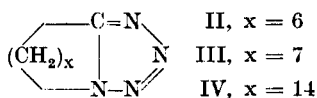
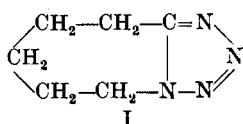
Vielgliedrige heterocyclische Verbindungen II¹⁾.

4,5-Cyclo-polymethylen-tetrazole und 2,3-Cyclo-polymethylen-chinoline

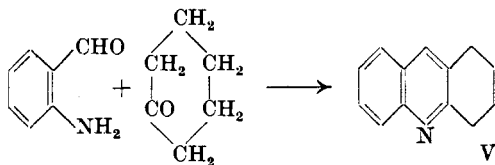
von L. Ruzicka, M. W. Goldberg und M. Hürbin.

(27. X. 33.)

K. F. Schmidt²⁾ erhielt bei der Umsetzung von Cyclo-hexanon mit überschüssiger Stickstoffwasserstoffsäure das 4,5-Cyclo-penta-methylen-tetrazol (I). Wir untersuchten, ob sich bei höhergliedrigen Ketonen die gleiche Kondensation durchführen lässt, um die ent-standenen Verbindungen auf ihre physiologischen Eigenschaften zu prüfen. Es konnten so in der Tat ausgehend vom Cyclo-heptanon, dem Cyclo-octanon und dem Cyclo-pentadecanon die entsprechenden 4,5-Polymethylen-tetrazole erhalten werden (Formeln II—IV), von denen II und IV gleich I krystallisiert sind, während III flüssig blieb, aber durch Destillation gereinigt werden konnte. Die Verbindungen II und III waren ähnlich wirksam wie das unter der Bezeichnung „Cardiazol“ als Arzneimittel angewandte I, ohne jedoch Vorteile vor demselben aufzuweisen. Das den 16-Ring enthaltende IV war dagegen physiologisch wenig wirksam.



Ferner wurde, analog der von Borsche³⁾ beschriebenen Kondensation von o-Amino-benzaldehyd mit Cyclo-hexanon zum Tetrahydro-acridin (V), die Umsetzung mit dem Cyclo-octanon und dem Cyclo-pentadecanon durchgeführt.



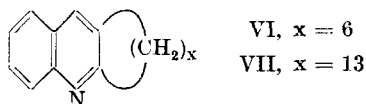
Die so erhaltenen Kondensationsprodukte VI und VII, das 2,3-Cyclo-hexamethylen-chinolin und 2,3-Cyclo-tridecamethylen-chinolin, sind fest, liessen sich aber nicht gut umkrystallisieren und wurden daher über das Pikrat oder Chlorhydrat gereinigt. Die Ver-

¹⁾ I. Mitt. Helv. 16, 1323 (1933).

²⁾ B. 57, 704 (1923).

³⁾ B. 41, 2206 (1908).

bindung VI zeigte deutliche Wirkung aufs Herz, während VII physiologisch ziemlich inaktiv war.



Experimenteller Teil.

Zur Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure und Schwefelsäure auf Cyclo-hexanon.

Es wurden unter Benützung der Literaturangaben¹⁾ verschiedene orientierende Vorversuche ausgeführt, bevor mit den höheren Ringketonen gearbeitet wurde. Die Angaben in den Patentschriften konnten dabei bestätigt werden. Das bei längerem Stehenlassen des Reaktionsgemisches entstehende, in der Patentschrift als „stickstoffreichere Verbindung, die bei ca. 180—190° (0,15 mm) destilliert und aus Essigester umkrystallisiert bei 90—91° schmilzt²⁾“ beschriebene Produkt³⁾ haben wir analysiert.

1,737 mg Subst. gaben 0,715 cm³ N₂ (21°, 728 mm)

C₆H₁₁N₅ Ber. N 45,7 Gef. N 45,84%

Die Analyse stimmt also auf eine um NH reichere Verbindung⁴⁾.

4,5-Cyclo-hexamethylen-tetrazol.

Eine Lösung von 12 g Cyclo-heptanon und 11,5 g Stickstoffwasserstoffsäure⁵⁾ in 280 cm³ Benzol wurden im Laufe von 45 Min. unter Eiskühlung und Rühren zu einem Gemisch von 60 cm³ konz. Schwefelsäure und 100 cm³ Benzol zugetropft. Die abgespaltene Stickstoffmenge betrug 2,7 Liter (ber. 2,4 Liter). Das bräunlich-grüne Reaktionsgemisch wurde mit Eis und Eiswasser verdünnt. In der abgetrennten Benzollösung war fast keine Substanz enthalten. Die schwefelsaure Lösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther erschöpfend extrahiert. Das vollständig krystallisierte Produkt siedete bei 135—140° (0,1 mm) und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Benzin bei 66—68°.

1,571 mg Subst. gaben 0,525 cm³ N₂ (20°, 715 mm)

C₆H₁₂N₄ Ber. N 36,8 Gef. N 36,68%

Die physiologische Allgemeinwirkung besteht in Erregung, beschleunigter Atmung, heftigen Krämpfen, Speichelfluss und schliesslich Tod durch Atmungslähmung. Das

¹⁾ Knoll A.-G. und K. F. Schmidt, D.R.P. 427858, 439041, 455585, Anmeld. K 98080, vgl. Frdl. 15, 221, 333, 16, 2862.

²⁾ D.R.P. 427858.

³⁾ Vgl. auch H. Steinmetz, Ch. Z. 52, 162 (1928).

⁴⁾ v. Braun und Heymons, B. 63, 502 (1930) beschreiben eine analoge Verbindung, hergestellt aus 1-Methyl-cyclohexanon.

⁵⁾ Die Benzollösung der Stickstoffwasserstoffsäure wurde bereitet nach der Vorschrift von v. Braun, A. 490, 125 (1931).

isolierte Froschherz zeigte von 1:1000 an Abnahme der Amplitude und bei 1% Stillstand in Systole. Am isolierten Darm wurde Hemmung der Pendel beobachtet von 1:100000 an wie bei Papaverin 1:100000.

4,5-Cyclo-heptamethylen-tetrazol.

Zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 5,2 g Stickstoffwasserstoffsäure (3 Mol) in 100 cm³ Benzol gemischt mit 20 cm³ konz. Schwefelsäure wurden unter Rühren 5 g Cyclo-octanon in etwas Benzol gelöst zugetropft. Der entwickelte Stickstoff betrug 990 cm³ (ber. 880 cm³). Aufgearbeitet wurde wie beim Hexamethylen-tetrazol. Die Hauptmenge (= 5,3 g) des Reaktionsprodukts siedete bei 130—140° (0,03 mm). Bei einer nochmaligen Destillation wurde eine bei 145—146° (0,1 mm) siedende grosse Mittelfraktion für die Analyse abgetrennt. Das Produkt erstarrte auch bei längerem Stehen nicht.

2,617 mg Subst. gaben 0,782 cm³ N₂ (21°, 733 mm)

C₈H₁₄N₄ Ber. N 33,7 Gef. N 33,45%

Das wasserunlösliche Öl erzeugte per os gegeben Erregung, Krämpfe und Lähmung, ähnlich wie Cardiazol. Die sehr rasch einsetzenden Krämpfe erschwerten sehr eine weitere Prüfung.

4,5-Cyclo-tetradecamethylen-tetrazol.

Zu einem Gemisch von 5,8 g Stickstoffwasserstoffsäure (5 Mol) in 150 cm³ Benzol und 30 cm³ konz. Schwefelsäure wurde unter Rühren bei 25° eine Lösung von 6 g Cyclo-pentadecanon in 50 cm³ Benzol innerhalb 20 Min. zugegeben. Nach 70 Min. waren 900 cm³ N₂ abgespalten. Die Lösung färbte sich dabei anfangs rot und war schliesslich dunkelviolet. Nach dem Versetzen mit Eis und Eiswasser befand sich die gesamte Substanz in Benzol. Die benzolische Lösung wurde mit Natronlauge gewaschen. Beim Übersättigen der sauren Lösung mit Natronlauge schied sich nur eine Spur harziger Substanz ab. Fast das ganze Reaktionsprodukt siedete bei 180 bis 185° (0,1 mm), wobei nur ein geringer Destillationsrückstand zurückblieb. Durch Aufnehmen in Aceton und Filtrieren konnten Spuren eines ungelösten Anteils abgetrennt werden. Nach dem Verdunsten der Acetonlösung wurde aus Benzin umkrystallisiert. In guter Ausbeute konnte dabei das Tetrazol vom Smp. 97—98° erhalten werden. Es ist in Wasser unlöslich.

2,917 mg Subst. gaben 0,559 cm³ N₂ (21°, 729 mm)

C₁₅H₂₈N₄ Ber. N 21,2 Gef. N 21,34%

Das Präparat erwies sich, per os verabreicht, bei Dosen von 2 g/kg als völlig wirkungslos.

Lässt man weniger Stickstoffwasserstoffsäure kürzere Zeit auf Exalton einwirken und kühlt mit Eis, so kann man die Bildung des Tetrazols zurückdrängen zugunsten von Isoxim. Das Gemisch von Isoxim und Tetrazol kann durch Krystallisieren aus Aceton ge-

trennt werden. Es scheidet sich zuerst das Isoxim aus, das nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem Präparat aus dem Cyclopentadecanon-oxim identisch war. Nach dem Abtrennen desselben, durch immer weiteres Konzentrieren und Stehenlassen der Acetonmutterlaugen, wird vollständig verdunstet und der Rückstand aus Benzin krystallisiert, wobei man leicht reines Tetrazol erhält.

2,3-Cyclo-hexamethylen-chinolin (2,3-Cyclo-octeno-chinolin).

20 g Cyclo-octanon und 9,4 g o-Amino-benzaldehyd wurden in 80 cm³ Alkohol mit 1 cm³ 10-proz. Natronlauge versetzt und über Nacht stehen gelassen. Aufgearbeitet wurde durch Versetzen mit Salzsäure und Abdestillieren des Alkohols mit Wasserdampf. Aus dem Rückstand zog man das überschüssige Cyclo-octanon mit Äther aus, machte alkalisch und nahm das Kondensationsprodukt ebenfalls in Äther auf. Es siedete bei 130—135° (0,1 mm). Die erhaltenen 15 g Destillat erstarrten vollständig, konnten aber nicht durch Umkrystallisieren gereinigt werden. Man löste daher in Äther und versetzte mit chlorwasserstoffhaltigem Äther, wobei das Chlorhydrat der Base ausfiel. Zum Umkrystallisieren wurde in Methylalkohol gelöst, Essigester zugefügt und dann der Methylalkohol grossenteils verdunstet. Der Schmelzpunkt des Chlorhydrats lag bei 200—202°.

3,409 mg Subst. gaben 9,056 mg CO ₂ und 2,191 mg H ₂ O
C ₁₅ H ₁₈ NCl Ber. C 72,7 H 7,33%
Gef. „ 72,45 „ 7,19%

Das aus der Base in methylalkoholischer Lösung bereitete Pikrat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel bei 212°.

Bei der physiologischen Prüfung trat am isolierten Froschherz schon von 1:10000 an systolischer Stillstand ein. Eine Vergrößerung der Amplitude war mit keiner Konzentration zu erreichen.

2,3-Cyclo-tridecamethylen-chinolin (2,3-Cyclo-pentadeceno-chinolin).

5 g o-Amino-benzaldehyd und 14 g Cyclo-pentadecanon wurden in 100 cm³ absolutem Alkohol und 2 cm³ 2-n. Natronlauge über Nacht stehen gelassen und dann noch 1 Stunde auf 50° erwärmt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure destillierte man den Alkohol mit Wasserdampf ab, nahm das überschüssige Keton in Äther auf, machte mit Lauge alkalisch und zog das Kondensationsprodukt mit Chloroform aus. Beim Destillieren des letzteren erhielt man 7,6 g völlig erstarrendes Produkt vom Sdp. 200—205° (0,15 mm). Es wurde daraus in alkoholischer Lösung das Pikrat hergestellt. Dasselbe schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 169—171°.

2,212 mg Subst. gaben 0,204 cm ³ N ₂ (23°, 729 mm)
C ₂₈ H ₃₄ O ₇ N ₄ Ber. N 10,4 Gef. N 10,26%

Das Pikrat wurde mit Ammoniak zerlegt und die erhaltene Base zweimal destilliert. Der Siedepunkt lag bei 197° (0,1 mm).

3,270 mg Subst. gaben 10,21 mg CO₂ und 2,98 mg H₂O

C ₂₂ H ₃₁ N	Ber. C 85,4	H 10,0%
	Gef. „ 85,16	„ 10,20%

Das Chlorhydrat, Sulfat und Phosphat sind in Wasser schwer löslich und erwiesen sich per os gegeben als physiologisch sehr wenig aktiv.

Die physiologischen Prüfungen verdanken wir dem pharmakologischen Laboratorium der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel. Die Mikroanalysen wurden in unserer mikrochemischen Abteilung (Leitung Dr. M. Furter) ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgen. Technischen Hochschule Zürich.

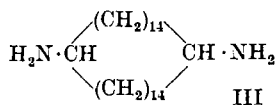
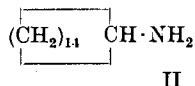
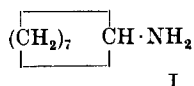
Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XXVI¹⁾.

Über vielgliedrige Cyclo-alkylamine

von L. Ruzicka, M. W. Goldberg und M. Hürbin.

(27. X. 33.)

Zur Untersuchung der physiologischen Eigenschaften wurden aus Oximen vielgliedriger Ketone durch Reduktion mit Natrium und Alkohol Amine hergestellt. Aus dem Cyclo-octanon-oxim wurde so das Cyclo-octyl-amin (I), aus dem Cyclo-pentadecanon-oxim das Cyclo-pentadecyl-amin (II) und aus dem Dioxim des Cyclotriakontan-1,16-dions das 1,16-Diamino-cyclo-triakontan (III) gewonnen.



Beim Cyclo-octylamin und dem Diamino-cyclo-triakontan wurden keine besonders erwähnenswerten physiologischen Wirkungen beobachtet. Das Cyclo-pentadecyl-amin zeigt starke Wirkung aufs isolierte Froschherz. Hierbei tritt aber Herzstillstand in Diastole ein, während dies bei den Herzmitteln wie Digitalis, Strophanthus usw. in Systole der Fall ist.

Experimenteller Teil.

Cyclo-octanon-oxim²⁾.

31 g Cyclo-octanon wurden in 150 cm³ Methylalkohol mit 26 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 35 g Natriumbicarbonat 3 Stunden

¹⁾ XXV. Mitt. Helv. **16**, 498 (1933).

²⁾ Die Bestimmungen der Mol.-Refr. (auch die des Exalton-oxims) sind von H. A. Boekennoogen ausgeführt worden.

Das Pikrat wurde mit Ammoniak zerlegt und die erhaltene Base zweimal destilliert. Der Siedepunkt lag bei 197° (0,1 mm).

3,270 mg Subst. gaben 10,21 mg CO₂ und 2,98 mg H₂O

C ₂₂ H ₃₁ N	Ber. C 85,4	H 10,0%
	Gef. „ 85,16	„ 10,20%

Das Chlorhydrat, Sulfat und Phosphat sind in Wasser schwer löslich und erwiesen sich per os gegeben als physiologisch sehr wenig aktiv.

Die physiologischen Prüfungen verdanken wir dem pharmakologischen Laboratorium der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel. Die Mikroanalysen wurden in unserer mikrochemischen Abteilung (Leitung Dr. M. Furter) ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgen. Technischen Hochschule Zürich.

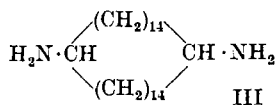
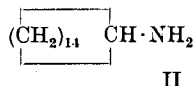
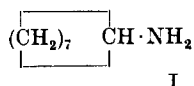
Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XXVI¹⁾.

Über vielgliedrige Cyclo-alkylamine

von L. Ruzicka, M. W. Goldberg und M. Hürbin.

(27. X. 33.)

Zur Untersuchung der physiologischen Eigenschaften wurden aus Oximen vielgliedriger Ketone durch Reduktion mit Natrium und Alkohol Amine hergestellt. Aus dem Cyclo-octanon-oxim wurde so das Cyclo-octyl-amin (I), aus dem Cyclo-pentadecanon-oxim das Cyclo-pentadecyl-amin (II) und aus dem Dioxim des Cyclotriakontan-1,16-dions das 1,16-Diamino-cyclo-triakontan (III) gewonnen.



Beim Cyclo-octylamin und dem Diamino-cyclo-triakontan wurden keine besonders erwähnenswerten physiologischen Wirkungen beobachtet. Das Cyclo-pentadecyl-amin zeigt starke Wirkung aufs isolierte Froschherz. Hierbei tritt aber Herzstillstand in Diastole ein, während dies bei den Herzmitteln wie Digitalis, Strophanthus usw. in Systole der Fall ist.

Experimenteller Teil.

Cyclo-octanon-oxim²⁾.

31 g Cyclo-octanon wurden in 150 cm³ Methylalkohol mit 26 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 35 g Natriumbicarbonat 3 Stunden

¹⁾ XXV. Mitt. Helv. **16**, 498 (1933).

²⁾ Die Bestimmungen der Mol.-Refr. (auch die des Exalton-oxims) sind von H. A. Boekennoogen ausgeführt worden.

gekocht. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde mit Äther ausgezogen und das erhaltene Oxim destilliert, wobei 31,5 bei 128—129° (14 mm) übergangen. Das Produkt erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei etwa 33°.

$d_4^{23} = 1,0226$, $d_4^{85} = 0,9751$, daraus ber. Δd pro 1° = 0,00077, $d_4^{20} = 1,025$ und $d_4^{80} = 0,979$
 $n_D^{21} = 1,5074$, $n_D^{90,5} = 1,4792$, daraus ber. Δn_D pro 1° = 0,00041, ferner $n_D^{20} = 1,50$
 und $n_D^{80} = 1,4834$,

M_D Ber. für $C_8H_{15}ON$ $[\bar{1}] = 41,42$, Gef. bei 20° = 41,05 und bei 80° = 41,22

Cyclo-octylamin.

7,3 g Cyclo-octanon-oxim wurden in 150 cm³ absolutem Alkohol gelöst und im Laufe einer Stunde am kochenden Wasserbade allmählich mit 12 g Natrium versetzt. Nach dem Zufügen von 250 cm³ Wasser destillierte man solange mit Wasserdampf, als das Destillat noch alkalische Reaktion zeigt. Nach dem Ansäuern der übergelassenen Lösung mit Salzsäure wurde am Dampfbade zur Trockne verdampft und der krystallisierte schwach gelbe Rückstand im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die erhaltenen 6,8 g rohes Chlorhydrat krystallisierte man aus Essigester unter Zusatz von wenig Alkohol um. Nochmaliges Umkrystallisieren aus Essigester lieferte glänzende Blättchen, die bei 244—245° unter Bräunung schmelzen, wobei teilweise Sublimierung stattfindet. Die Substanz scheint nicht hygroskopisch zu sein.

4,217 mg Subst. gaben 9,05 mg CO₂ und 4,26 mg H₂O

$C_8H_{18}NCl$	Ber. C 58,68	H 11,09%
Gef. „	58,54	„ 11,30%

Das freie Amin zieht an der Luft rasch Kohlendioxyd an. Es siedet bei etwa 80° (10 mm). Aus dem Rückstand der Destillation mit Wasserdampf von der Aufarbeitung kann durch Ausziehen mit Äther in geringer Menge ein bei etwa 120—130° (10 mm) siedendes basisches Öl erhalten werden, das ein öliges Chlorhydrat liefert und nicht weiter untersucht wurde.

Harnstoff. Beim Erhitzen molekularer Mengen Kaliumcyanat und Cyclo-octylamin-chlorhydrat in wässriger Lösung fällt der Harnstoff aus. Umkrystallisieren aus Wasser und Zusatz von wenig Alkohol ergab Blättchen vom Smp. 179—180° (korr.).

3,652 mg Subst. gaben 8,50 mg CO₂ und 3,50 mg H₂O

$C_8H_{18}ON_2$	Ber. C 63,47	H 10,66%
Gef. „	63,32	„ 10,72%

Die physiologische Allgemeinwirkung besteht in beschleunigter Atmung, Erregung, Krämpfen und Lähmung. Der Blutdruck wird nur wenig gesenkt; anästhetische, analgetische, antipyretische und diuretische Wirkungen wurden entweder überhaupt nicht oder nur in ganz geringem Masse beobachtet. Das isolierte Froschherz zeigte bei 1:10000 Abnahme der Amplitude und bei 1:1000 Stillstand in Diastole.

Cyclo-pentadecanon-oxim (Exalton-oxim).

10 g Exalton wurden mit 6 g Hydroxylamin-chlorhydrat, 8 g Natriumbicarbonat und 50 cm³ Methanol 4 Stunden gekocht. Nach dem Zusatz von 400 cm³ Wasser filtrierte man das ausgefallene Oxim ab und krystallisierte es aus wässrigem Methanol um. Der Schmelzpunkt lag nach dem Trocknen bei 75—76°.

$d_4^{80} = 0,9273$, $n_D^{80} = 1,4830$, M_D Ber. für C₁₅H₂₉ON $[\bar{\alpha}] = 73,75$, Gef. = 73,66

3,518 mg Subst. gaben 9,71 mg CO₂ und 3,78 mg H₂O

C ₁₅ H ₂₉ ON	Ber. C 75,3	H 12,1%
Gef. „	75,28	„ 12,03%

Cyclo-pentadecyl-amin.

9,7 g Exalton-oxim wurden in 200 cm³ absolutem Alkohol gelöst und bei Siedetemperatur innerhalb einer Stunde mit 10 g Natrium allmählich versetzt. Nach dem Erkalten fügte man Salzsäure bis zur sauren Reaktion zu und verdünnte mit Wasser. Den ausgefallenen schleimigen Niederschlag filtrierte man ab (9,5 g) und kochte ihn mit Äther aus. Der Ätherextrakt (5,2 g) enthielt ein Gemisch von unverändertem Oxim, Cyclo-pentadecanon und vielleicht auch Cyclo-pentadecanol. Die ätherunlösliche Substanz (3,7 g) bestand aus dem in Wasser schwerlöslichen Chlorhydrat des Cyclo-pentadecylamins. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, ziemlich gut dagegen in heissem und fällt daraus wie auch aus anderen Lösungen in gelatinöser Form wieder aus. Zur Reinigung wurde es zunächst aus der alkoholischen Lösung mit Äther gefällt und dann aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Essigester umgefällt. Beim Erhitzen sublimiert die Substanz teilweise gegen 300° unter Zurücklassung eines sich zersetzenden Rückstandes.

C ₁₅ H ₃₂ NCl	Ber. C 68,8	H 12,2%
Gef. „	69,0	„ 11,9%

Aus diesem Chlorhydrat wurde durch Behandeln mit Lauge das Amin in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Die daraus mit Chlorwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Weinsäure hergestellten Salze waren in Wasser schwer löslich, das Acetat und Citrat dagegen ziemlich leicht löslich. Zur Herstellung grösserer Mengen des Acetats erwärmte man das Chlorhydrat in absolut-alkoholischer Lösung mit 1 Mol krystallisiertem Natriumacetat, filtrierte vom abgeschiedenen Natriumchlorid ab und dampfte die Lösung ein. Den Rückstand, der aus dem Cyclo-pentadecyl-acetat besteht, krystallisierte man zweimal aus Essigester um, wonach er bei 137,5—138° (Sinterung von 135° ab) unter schwacher Bräunung schmolz und aus zu Büscheln angeordneten Nadeln bestand.

C ₁₇ H ₃₅ O ₂ N	Ber. C 71,51	H 12,36%
Gef. „	71,82	„ 12,34%

Es wurde aus dem Chlorhydrat auch eine geringe Menge Harnstoff hergestellt, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol bei 165° schmolz.

Die physiologische Allgemeinwirkung bestand in beschleunigter Atmung, Zuckungen und Lähmung. Anästhesie, Analgesie, Antipyrese und Diurese konnten nicht beobachtet werden. Am isolierten Darm wurde bei 1:100000 eine leichte Hemmung festgestellt. Das isolierte Froschherz zeigt schon bei 1:100000 Abnahme der Amplitude und bei 1:100000 Stillstand in Diastole. Der Blutdruck wird bei 1:100000 schwach gesenkt.

Dioxim des Cyclo-triakontan-1,16-dions.

10 g Diketon wurden mit 5 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 10 g kryst. Natriumacetat in 300 cm³ Alkohol einige Stunden gekocht. Das in der Kälte ausgefallene Produkt schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 141—142°.

1,16-Diamino-cyclo-triakontan.

10 g Dioxim wurden in 200 cm³ Amylalkohol unter Zugabe von 12 g Natrium in der Siedehitze reduziert. Nach dem Zusatz von Wasser säuerte man mit Salzsäure an und destillierte den Amylalkohol mit Wasserdampf ab. Die als Rückstand zurückbleibende Emulsion des Dichlorhydrats lieferte beim Ausziehen mit Äther etwa 1 g Diketon, das wohl bei der Behandlung von nicht reduziertem Dioxim mit Salzsäure regeneriert wurde. Die Emulsion wurde mit Lauge und Äther digeriert, wobei das Diamin in den Äther geht. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Salzsäure entstand ein flockig-schleimiger Niederschlag, der filtriert wurde und durch längeres Kochen mit 1½ Liter Alkohol gelöst werden konnte. Nach dem Einengen dieser Lösung auf etwa 0,5 Liter und Versetzen mit einigen Tropfen konz. Salzsäure fällt in der Kälte das krystallisierte Dichlorhydrat (6,7 g) aus. Das schwach rosa gefärbte Produkt wurde noch zweimal umkrystallisiert. Bei etwa 240° zersetzt es sich unter Dunkelfärbung und teilweiser Sublimierung.

3,190 mg Subst. gaben 8,03 mg CO₂ und 3,505 mg H₂O

C ₃₀ H ₆₄ N ₂ Cl ₂	Ber. C 68,77	H 12,31%
	Gef. „ 68,65	„ 12,30%

Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Diamins mit Eisessig in geringem Überschuss erhielt man das Diacetat als farblosen Niederschlag. Das aus Alkohol umkrystallisierte Produkt schmolz bei 178—179° nach vorhergehendem starken Sintern. Es zeigte keine ausgeprägten physiologischen Wirkungen.

Die physiologischen Prüfungen verdanken wir dem pharmakologischen Laboratorium der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel. Die Analysen wurden in unserer mikrochemischen Abteilung (Leitung Dr. M. Furter) ausgeführt.

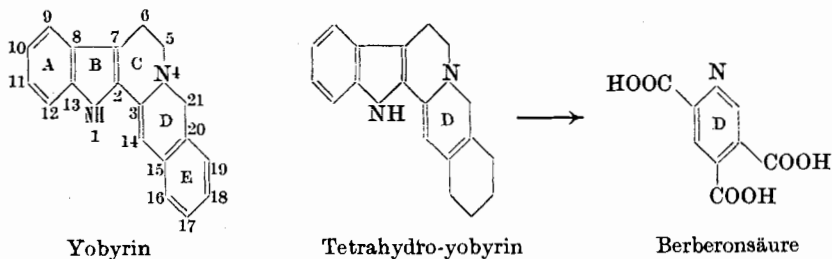
Organisch-chemisches Laboratorium des Eidg. Technischen Hochschule Zürich.

Über Yohimbin

von George Barger und Caesar Scholz.

(27. X. 33.)

Nachdem der von mehreren Autoren aus Yohimbin erhaltene Körper $C_{12}H_{10}N_2$ von uns als Harman¹⁾ identifiziert worden war, wandten wir uns der Konstitution von solchen Abbauprodukten zu, welche noch das gesamte Ringsystem des Alkaloides enthalten dürften. In erster Linie kam deshalb das von Mendlik und Wibaut²⁾ durch Erhitzen von Yohimbin mit Selenstaub erhaltene Yobyryin und die damit verwandten Verbindungen „Dihydro-yobyryin“ und „Keto-yobyryin“ in Frage. Hierbei stellte sich heraus, dass der erstgenannte Körper nicht die von seinen Entdeckern vorgeschlagene Formel $C_{19}H_{18}N_2$ besitzt, sondern um zwei Wasserstoffatome ärmer ist; somit ist das „Dihydro-yobyryin“ ($C_{19}H_{20}N_2$) als Tetrahydro-yobyryin zu bezeichnen. Diesen Unterschied von vier Wasserstoffatomen wollen wir gleich durch die Annahme erklären, dass ein Benzolkern E — welcher durch Oxydation des Yobyryins als Phthalsäure gefasst werden kann — im Tetrahydro-yobyryin tetrahydriert, im Yohimbin hexahydriert ist. Aus diesem Kern stammt auch sehr wahrscheinlich die bei der Oxydation des letzteren entstehende Bernsteinsäure.



Eventuell ist in den oben stehenden Formeln die Doppelbindung zwischen den Atomen 3 und 14 nach 5—6 zu verlegen³⁾.

Da die Ringe A, B und C schon von uns als Harman gefasst wurden, blieb noch der Ring D aufzuklären. Dies gelang uns neuerdings durch die Oxydation des Tetrahydro-yobyryins mit Salpeter-

¹⁾ Barger und Scholz, Soc. 1933, 614.

²⁾ Mendlik und Wibaut, R. 50, 91 (1931).

³⁾ Der Carbolinteil (1—13) ist nach dem Vorschlag von Perkin und Robinson beziffert; vgl. Soc. 115, 970 (1919).

säure, die Berberonsäure lieferte, wodurch zugleich die Angliederung von E bestimmt wird. In das so festgelegte Ringsystem lassen sich alle bisher näher bekannten Abbauprodukte mit Leichtigkeit einfügen, selbst das anfänglich recht rätselhaft scheinende Isochinolin, dessen Bildung in kleiner Menge bei der Zinkstaubdestillation des Yohimbins durch *Winterstein* und *Waller*¹⁾ beobachtet wurde; es entsteht aus D und E durch Sprengung von Ring C.

Vorzugsweise wird jedoch der Ring D gesprengt; so entsteht z. B. die 2,3-Dimethylbenzoesäure, welche *Mendlik* und *Wibaut*²⁾ durch Kalischmelze von Keto-yobyrin erhielten. Die zwei Methylgruppen entsprechen den Kohlenstoffatomen 14 und 21, die CO-Gruppe des Keto-yobyrins muss dann an Atom 16 oder 19 haften. Da das Keto-yobyrin noch sämtliche Kohlenstoffatome der Yohimboasäure enthält, entspricht die Ketogruppe offenbar der Carboxylgruppe dieser Säure, wie bereits *Wibaut* angenommen hatte. Das Keto-yobyrin muss wohl durch einen Ringschluss entstanden sein, am wahrscheinlichsten nach Atom 1, da *Mendlik* und *Wibaut*²⁾ aus Diacetyl-yohimbin kein Keto-yobyrin gewinnen konnten. Aus diesem Grund ziehen wir auch für die Haftstelle der Carboxylgruppe C-Atom 16 statt 19 vor. Ohne die Konstitution weiter zu begründen, kann man sagen, dass die Kalischmelze des Keto-yobyrins die Atome 14—22 als Dimethylbenzoesäure abtrennt und die Atome 1—13 das andere von *Mendlik* und *Wibaut*²⁾ gewonnene Produkt $C_{11}H_{10}O_2N_2$ liefern, welches offenbar ein Derivat des Norharmans ist. Diesen Abbau haben wir dadurch verfeinern können, indem wir das Keto-yobyrin durch Kaliumhydroxyd in Amylalkohol spalteten. Es lieferte uns dann sowohl die Hemellitylsäure, als auch Norharman selbst, wodurch sämtliche Atome des Keto-yobyrins identifiziert wurden. Bei der schon erwähnten Oxydation des Yobyrins mit Permanganat treten die Atome 14 und 21 in den Carboxylgruppen der Phthalsäure auf.

Bei den obigen Reaktionen bleibt das Kohlenstoffatom 14 am Ring E haften. Der Abbau kann aber auch so stattfinden, dass es von diesem Ring getrennt wird und an Ring C gebunden bleibt. So entsteht durch überhitzten Wasserdampf oder Kalischmelze aus Yohimbin resp. Yohimboasäure die m-Toluylsäure, welche augenscheinlich noch die ursprüngliche Carboxylgruppe, nicht aber das Atom 14 enthält. Letzterem begegnet man jedoch wieder im Harman, haftend an Ring C.

Die Bildung der angeführten Abbauprodukte — insbesondere der Berberonsäure — scheinen uns das Ringsystem des Yobyrins völlig zu sichern; es ist aber noch zu diskutieren, ob Yohimbin das-

¹⁾ Helv. **10**, 577 (1927).

²⁾ R. **50**, 91 (1931).

selbe Kohlenstoff-Stickstoff-Gerüst enthält. Möglicherweise entsteht das Yobyrin erst durch eine tiefgreifende, sekundäre Reaktion, da die Behandlung mit Selenstaub nicht immer eindeutige Resultate liefert (man denke an Cholesterin). Für das Tetrahydro-yobyrin, offenbar das primäre Produkt bei der Dehydrierung, stehen die Verhältnisse etwas günstiger. Wir erhielten es, ausser nach *Mendlik* und *Wibaut*¹⁾, auch bei der Kalischmelze der Yohimboasäure oder durch Behandlung derselben mit überhitztem Wasserdampf bei 300°. Auch scheinen *Barger* und *Field*²⁾ diese Substanz schon in Händen gehabt zu haben, als sie eine trockene Destillation von Yohimboasäure mit Calciumoxyd bei 4 mm Druck vornahmen, aus dessen Destillat sie mit Methylalkohol eine bei 167° schmelzende, schwache Base in farblosen Plättchen abtrennen konnten. Die angeführten Eigenschaften stimmen gut auf Tetrahydro-yobyrin.

Der Abbau des Yohimbins selbst hat — unter gemässigten Bedingungen — leider bisher recht wenige, fassbare Spaltprodukte geliefert. Wir wollen jedoch hervorheben, dass — entgegen der Angabe von *Spiegel* — wir im Yohimbin keine N-Methylgruppe nach *Herzig* und *Meyer* haben nachweisen können. Da aber das basische Stickstoffatom tertiär ist, so muss es zwei verschiedenen Ringen (C und D) angehören, was durchaus unserer Yobyrinformel entspricht. Bei den Oxydationen von Yohimbin haben wir bis jetzt nur die Bernsteinsäure fassen können, welche schon *Hahn* und *Just*³⁾ aus dem Diacetyl-yohimbin gewonnen hatten. Dieses dürftige Ergebnis scheint uns darauf zu beruhen, dass die Ringe C, D und E — worauf es ankommt — im Yohimbin völlig hydriert sind und ausserdem noch Substituenten tragen. So ist z. B. die Berberonsäure erst dann zu fassen, wenn der Ring D in teilweise dehydriertem Zustand vorliegt. Für die Feststellung der Lage der Hydroxylgruppe im Yohimbin werden vielleicht das Apo- und Deoxy-yohimbin⁴⁾ nützlich sein.

Zur besseren Übersicht fassen wir unsere Ansicht über den Ursprung der genauer beschriebenen Abbauprodukte des Yohimbins in nachstehender Tabelle zusammen. Wir beziffern darin das C-Atom der Carboxylgruppe mit 22, das der Methylgruppe mit 23.

Zum Schluss möchten wir darauf aufmerksam machen, dass man sich das Yohimbin aus je einer Molekel Tryptophan und Phenylalanin entstanden denken kann, in ähnlicher Weise wie sich der Berberintypus von zwei Molekeln Phenylalanin bzw. Tyrosin ableitet.

¹⁾ R. 50, 91 (1931).

²⁾ Soc. 107, 1029 (1915).

³⁾ B. 65, 717 (1932).

⁴⁾ *Barger* und *Field*, Soc. 123, 1038 (1923).

Substanz	Atome	Autoren
Oxycarbanil	1, 2, 8—13	<i>Warnat, B. 59, 2388 (1926);</i>
Oxalyl-anthranilsäure . .	1—3, 7—13	<i>Späth, Bretschneider, B. 63, 2997 (1930);</i> vgl. <i>Warnat, B. 59, 2388 (1926);</i>
6-Nitro-indazol-3-carbon- säure	1, 6—13	<i>Hahn, Just, B. 65, 717 (1932);</i>
3-Äthylindol	1, 2, 5—13	<i>Barger, Scholz, Soc. 1933, 614; vgl. diese</i> <i>Mitteilung;</i>
Indol-2-carbonsäure . .	1—3, 7—13	<i>Barger, Scholz, Soc. 1933, 614; vgl. diese</i> <i>Mitteilung; vgl. Warnat, B. 59, 2388</i> <i>(1926);</i>
Norharman	1—13	<i>Diese Mitteilung;</i>
C ₁₁ H ₁₀ O ₂ N ₂	1—13	<i>Mendlik, Wibaut, R. 50, 91 (1931);</i>
Harman	1—14	<i>Barger, Scholz, Soc. 1933, 614; vgl.</i> <i>Warnat, B. 60, 1118 (1927); Winterstein,</i> <i>Waller, Helv. 10, 577 (1927);</i>
Berberonsäure	2—4, 14—16, 19—21	<i>Diese Mitteilung;</i>
Isochinolin	3, 4, 14—21	<i>Winterstein, Waller, Helv. 10, 577 (1927);</i>
Bernsteinsäure	16—19	<i>Hahn, Just, B. 65, 717 (1932); vgl. diese</i> <i>Mitteilung;</i>
Phthalsäure	14—21	<i>Diese Mitteilung;</i>
m-Toluylsäure	15—22	<i>Diese Mitteilung;</i>
2,3-Dimethyl-benzoesäure	14—22	<i>Mendlik, Wibaut, R. 50, 91 (1931);</i>
Yobyrin	1—21	<i>Mendlik, Wibaut, R. 50, 91 (1931);</i>
Tetrahydro-yobyrin . .	1—21	<i>Mendlik, Wibaut, R. 50, 91 (1931); vgl.</i> <i>diese Mitteilung;</i>
Keto-yobyrin	1—22	<i>Mendlik, Wibaut, R. 50, 91 (1931);</i>
Yohimboasäure	1—22	<i>Winzheimer, Ber. Pharm. Ges. 12, 391</i> <i>(1902);</i>
Apo-yohimbin	1—23	<i>Barger, Field, Soc. 123, 1038 (1923);</i>
Deoxy-yohimbin	1—23	<i>Barger, Field, Soc. 123, 1038 (1923).</i>

Experimenteller Teil.

A. Destillation mit Selenstaub.

Da sich die Aufarbeitung und Trennung der drei Reaktionsprodukte von der *Wibaut'schen Methode*¹⁾ etwas unterscheiden, sei sie hier kurz wiedergegeben. Die Dehydrierung kann sowohl mit Yohimbin oder Yohimboasäure, als auch mit den Nebenalkaloiden — gewonnen aus den Hydrochloriden der Fabrikationsmutterlaugen — vorgenommen werden. Die sich von den verschiedenen Ausgangsmaterialien ergebenden Produkte sind identisch, jedoch sind die Ausbeuten bei den Nebenalkaloiden etwas geringer.

¹⁾ R. 50, 91 (1931).

Man erhitzt eine innige Mischung von 60 g Yohimboasäure und 45 g grauem Selenstaub in einem 400 cm³ fassenden Destillierkolben eine halbe Stunde im Metallbad auf 300°. Die zu Beginn sehr heftige Reaktion klingt bald zu einem gemässigten Sieden der geschmolzenen Masse ab, wobei selbst bei scharf getrockneter Substanz Wasser, neben Selenwasserstoff, in beträchtlichen Mengen entweicht. Nach beendiger Einwirkung lässt man abkühlen, zerstösst den glasharten Schmelzkuchen samt dem Kolben in einem Mörser zu Pulver, vermischt mit dem gleichen Volumen Sand, um ein Zusammenkleben der Substanz zu verhindern und extrahiert mit 700 cm³ Benzol im *Soxhlet* während 10 Stunden, wodurch das Tetrahydro-yobyrin und das Yobyrin vollständig, das Keto-yobyrin jedoch nur zum Teil entfernt wird. Um den Rückstand vom restlichen Keto-yobyrin zu befreien, schliesst man eine Extraktion mit 500 cm³ absolutem Alkohol an, die so lange fortgesetzt wird, bis das Lösungsmittel ohne Fluorescenz abfließt, was ungefähr weitere 10 Stunden erfordert. Dieser alkoholische Auszug wird direkt auf ein kleines Volumen eingengt, erkalten gelassen und das ausgeschiedene Keto-yobyrin durch Filtration gewonnen. Reinigung siehe unten.

Nach 12-stündigem Stehen des Benzol-Extraktes wurde von den ausgeschiedenen Krystallen — Yobyrin und Keto-yobyrin — abgesaugt, das Filtrat auf die Hälfte des Volumens eingengt und wiederum erkalten gelassen. Jedoch muss nun bald filtriert werden, da sich sonst neben dem Yobyrin und Keto-yobyrin auch das Tetrahydro-yobyrin auszuschcheiden beginnt. Hierauf wird das Filtrat bis zur Syrupdicke konzentriert und heiss mit 300 cm³ kochendem, 95-proz. Alkohol versetzt. Die sich beim Abkühlen ausscheidenden Krystallblättchen bestehen aus Tetrahydro-yobyrin; durch Einengen der Mutterlaugen lassen sich noch kleinere Mengen gewinnen. Zur Reinigung werden die noch stark gefärbten Krystalle im Hochvakuum (Badtemp. 200—210°) destilliert, wobei ein schwach gelbes Öl übergeht, das schnell krystallinisch erstarrt. Nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol werden feine, fast farblose Krystallblättchen erhalten. Zur Analyse wird noch dreimal aus absolutem Alkohol umgelöst und im Hochvakuum bei 100° über Phosphor-pentoxyd getrocknet, wobei allerdings bereits geringe Mengen sublimieren. Smp. 167°. Ausbeute: 14—15 g.

4,457 mg Subst. gaben 13,530 mg CO₂ und 2,970 mg H₂O

4,368 mg Subst. gaben 13,240 mg CO₂ und 2,900 mg H₂O

4,968 mg Subst. gaben 15,070 mg CO₂ und 3,260 mg H₂O

2,887 mg Subst. gaben 0,254 cm³ N₂ (23°, 765 mm)

3,057 mg Subst. gaben 0,270 cm³ N₂ (23°, 765 mm)

C₁₉H₂₀N₂ Ber. C 82,56

H 7,30

N 10,14%

Gef. „ 82,79; 82,67; 82,73 „ 7,46; 7,43; 7,34 „ 10,21; 10,25%

Das Gemisch der beiden anderen Abbauprodukte wird wie folgt getrennt: Das Yobyrin und das Keto-yobyrin aus dem Benzol-

Auszug und das unreine Keto-yobyrin aus dem alkoholischen Extrakt werden vereinigt, dann bei Siedehitze in so viel Eisessig aufgenommen, als gerade zur vollständigen Lösung notwendig ist und hierauf erkalten gelassen. Nach 24 Stunden wird vom auskrystallisierten Keto-yobyrin abgesaugt, das Filtrat auf die Hälfte des Volumens eingedampft und 3 mal 24 Stunden stehen gelassen. Es scheiden sich aber nur noch geringe Mengen an Keto-yobyrin ab, welche abfiltriert werden. Das bereits ziemlich reine Produkt wird nun noch zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, indem man die erhaltenen Lösungen immer auf die Hälfte einengt, da das Keto-yobyrin schwer in Alkohol löslich ist. Smp. ca. 330°, unter teilweiser Zersetzung, sowie Sublimation. Ausbeute: 1,5—2,0 g.

4,980 mg Subst. gaben	14,580 mg CO ₂ und	2,400 mg H ₂ O
3,222 mg Subst. gaben	0,255 cm ³ N ₂ (25°, 772 mm)	
C ₂₀ H ₁₆ ON ₂	Ber. C 79,97	H 5,37 N 9,33%
	Gef. „ 79,84	„ 5,39 „ 9,21%

Das dunkelolivgrüne essigsäure Filtrat, welches noch das Yobyrin enthält, wird nun mit Wasser in kleinen Portionen versetzt und stark geschüttelt. Bei dieser Operation scheiden sich zuerst schwarzgrüne, teerige Massen ab, die sich an den Wandungen des Kolbens festsetzen. Die Wasserzugabe wird solange fortgesetzt, bis die Lösung hellbraun ist, dann wird vom Teer abgegossen, mit verdünntem Ammoniak unter Kühlung alkalisch gemacht und stehen gelassen. Nach einigen Stunden filtrieren, waschen mit Wasser, trocknen im Exsikkator, Destillation im Hochvakuum (Badtemp. 225—230°) und je einmal aus Benzol und aus Alkohol umlösen. Smp. 218—219°. Ausbeute: 8—9 g.

4,650 mg Subst. gaben	14,285 mg CO ₂ und	2,460 mg H ₂ O
4,105 mg Subst. gaben	12,665 mg CO ₂ und	2,180 mg H ₂ O
4,115 mg Subst. gaben	12,700 mg CO ₂ und	2,125 mg H ₂ O
4,627 mg Subst. gaben	0,396 cm ³ N ₂ (18°, 755 mm)	
4,829 mg Subst. gaben	0,417 cm ³ N ₂ (19°, 756 mm)	
C ₁₉ H ₁₆ N ₂	Ber. C 83,78	H 5,93 N 10,29%
	Gef. „ 83,79; 84,14; 84,15	„ 5,92; 5,94; 5,78 „ 9,98; 10,06%

Die angeführten Ausbeuten beziehen sich auf die reinen Substanzen.

B. Methoxyl- und N-Methyl-Bestimmungen.

Yohimbin: Aus Alkohol umkrystallisiert. Über Phosphor-pentoxyd im Vakuum bei 100° getrocknet.

4,321 mg Subst. gaben bei 120—130°	2,605 mg AgJ
5,673 mg Subst. gaben bei 120—130°	3,735 mg AgJ
C ₂₁ H ₂₆ O ₃ N ₂	Ber. 1 CH ₃ 4,24 Gef. 3,86; 4,21%

Nachherige zweimalige Destillation der Jodwasserstoffsäure und Erhitzen auf 300° ergab keine AgJ-Fällung mehr.

Apo-yohimbin: Aus Methylalkohol umkrystallisiert und im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

4,340 mg Subst. gaben bei 120—130° 5,314 mg AgJ

$C_{21}H_{24}O_2N_2 \cdot CH_3OH$ Ber. 2 CH_3 8,16 Gef. 7,83%

23,030 mg Subst. bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet zeigen einen Gewichtsverlust von 2,144 mg.

$C_{21}H_{24}O_2N_2 \cdot CH_3OH$ Ber. 1 CH_3OH 8,70 Gef. 9,31%

Die Bestimmungen mit Yohimboasäure, Yobyrin, Tetrahydro-yobyrin und Keto-yobyrin fielen gänzlich negativ aus.

C. *Behandlung von Keto-yobyrin mit Kaliumhydroxyd in Amylalkohol.*

0,2 g Keto-yobyrin, 2 g festes Kaliumhydroxyd und 4 cm³ Amylalkohol werden in einem Metallbad (170—180°) zum schwachen Sieden erhitzt. Das Keto-yobyrin geht dabei langsam in Lösung; es benötigt ca. 7 Stunden. Nach weiteren 5 Stunden wird erkalten gelassen, mit 25 cm³ Wasser versetzt und die stark alkalische Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Die äther-amyalkoholische Lösung wird dreimal mit etwas 2-n. Natronlauge gewaschen, dann die vorhandenen basischen Anteile mit 2-n. Salzsäure ausgezogen und hierauf dieselben nach Zufügen von starker Natronlauge wiederum in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Kaliumcarbonat wird der Äther abgedampft, wobei der Rückstand in hellbraunen Nadeln krystallisiert. Nach einmaligem Umlösen aus Benzol und zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser und wenig Alkohol wird der Smp. bei 198° (Sintern 194°) gefunden.

4,135 mg Subst. gaben 11,895 mg CO₂ und 1,66 mg H₂O

2,508 mg Subst. gaben 0,361 cm³ N₂ (21°, 759 mm)

$C_{11}H_8N_2$ Ber. C 78,54 H 4,80 N 16,70%

Gef. „ 78,45 „ 4,49 „ 16,69%

Gemischt mit Norharman (Smp. 197—198°; Sintern 193°), welches aus Tryptophan und Formaldehyd nach der Methode C von Kermack, Perkin und Robinson¹⁾ synthetisiert worden war, zeigte der Schmelzpunkt keine Depression.

Beim Ansäuern der alkalisch-wässrigen Lösung fällt ein Niederschlag aus, der in Äther aufgenommen wird. Nach dem Entfernen des Äthers hinterbleibt ein zum Teil schön krystallisierter Rückstand, der zur Reinigung im Hochvakuum sublimiert wird. Bei 110—115° (Badtemp.) destilliert ein charakteristisch riechendes Öl über, das aber keine Buttersäure ist, weil nur schwer in Wasser löslich. Fast gleichzeitig sublimiert eine farblos krystallisierende Substanz, die zweimal aus Wasser und etwas Alkohol umkrystallisiert, dann einmal im Hochvakuum sublimiert und wiederum zweimal aus Wasser und etwas Methylalkohol umgelöst wird. Smp. 143—144°.

¹⁾ Soc. 119, 1620 (1921).

4,060 mg Subst. gaben 10,729 mg CO₂ und 2,48 mg H₂O

C₉H₁₀O₂ Ber. C 71,96 H 6,72%

Gef. „ 72,07 „ 6,84%

Die Säure dürfte also mit der Hemellitylsäure (2,3-Dimethylbenzoesäure) von *Mendlik* und *Wibaut*¹⁾ identisch sein.

D. Oxydation von Tetrahydro-yobyrin mit Salpetersäure.

3,0 g Tetrahydro-yobyrin werden mit 30 cm³ verdünnter Salpetersäure (gleiche Volumen konz. HNO₃ und Wasser) auf stark siedendem Wasserbad erhitzt. Die anfänglich heftige Reaktion muss zeitweilig durch Kühlung gemässigt werden. Bald tritt aber ruhiges Sieden ein, wobei sich die dunkelgefärbte Flüssigkeit langsam nach rötlich-braun aufhellt. Nach 24 Stunden wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad zur Syrupdicke eingeeengt, dreimal mit je 2—3 cm³ konz. Salpetersäure abgeraucht und zwecks möglichst weitgehender Entfernung der Salpetersäure zur Trockene eingedampft. Hierauf wird der erkaltete, hellbraune Rückstand 5—6 Mal mit je 5 cm³ kaltem Wasser gut verrührt, die wässrige Lösung jeweilig durch ein Filter abgesehen, das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft und während ca. 12 Stunden im Exsikkator über Kaliumhydroxyd aufbewahrt. Durch Verreiben mit 20 cm³ Aceton bringt man dann die klebrigen Anteile in Lösung, saugt das zurückbleibende hellgelbe Pulver ab und wäscht gut mit Aceton nach. Zwecks Überführung der so erhaltenen Säure (400—450 mg) in das Kaliumsalz wird dieselbe in 50 cm³ absolutem Alkohol gelöst, siedend solange mit 4—5-proz. alkoholischer Kalilauge versetzt, bis die alkalische Reaktion für einige Minuten bestehen bleibt, dann filtriert und mit absolutem Alkohol gewaschen. Der Niederschlag besteht aus einem Gemisch von Mono-, Di- und Trikaliumsalz, welche durch Lösen in 40-proz. Alkohol und Zufügen von genau bemessenen Mengen absoluten Alkohols infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit getrennt werden könnten, doch verfährt man besser wie folgt: Man löst das Gemisch der Kaliumsalze in 10 cm³ Wasser, versetzt solange mit 2-n. HCl bis Kongopapier violett-blau reagiert, lässt für einige Stunden stehen und filtriert dann die ausgeschiedenen Krystallnadeln des Monokaliumsalzes (350—400 mg) ab. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser unter Anwendung von etwas Tierkohle ist das Salz nahezu farblos. Hierauf wird es abermals in 10—15 cm³ Wasser gelöst, mit Salzsäure stark angesäuert und im Extraktor die freie Säure mit Äther ausgezogen. Trotzdem die Säure schwer in Äther löslich ist, ist die Extraktion nach etwa 12 Stunden quantitativ. Es wird zweimal aus Wasser umgelöst und so die Säure in farblosen, rhombenförmigen Krystallen erhalten. Smp. 249° unter Zersetzung (Bräunung bei 230°). Zur Analyse wird 2½ Stunden im Vakuum

¹⁾ R. 50, 91 (1931).

bei 130° über Phosphorpentoxyd getrocknet, zwecks Entfernung der 2 Mole Krystallwasser.

5,120 mg Subst. gaben 8,495 mg CO₂ und 1,170 mg H₂O
 3,665 mg Subst. gaben 0,219 cm³ N₂ (22°, 751 mm)
 $C_8H_5O_6N$ Ber. C 45,49 H 2,39 N 6,63%
 Gef. „ 45,26 „ 2,55 „ 6,83%

Diese Säure mit Zinkstaub destilliert ergab eine pyridinähnlich riechende Base. Die Analyse sprach für eine Pyridintricarbonsäure. Die Eigenschaft, in wässriger Lösung mit Ferrosulfat eine blutrote Färbung zu geben, verlangte eine α -Pyridincarbonsäure, und der Schmelzpunkt schliesslich liess nur noch die Wahl zwischen Berberonsäure und α -Carbocinchomeronsäure offen. Erstere Säure beschafften wir uns durch die Oxydation von Berberin mit Salpetersäure¹⁾; die Aufarbeitung geschah nach der oben beschriebenen Methode. Smp. 250° unter Zersetzung. Alle Eigenschaften der Berberonsäure waren identisch mit denen der Säure vom Smp. 249° und das Gemisch beider zeigte keine Depression des Schmelzpunktes. Die α -Carbocinchomeronsäure erhielten wir durch Oxydation von Chinin mit Kaliumpermanganat unter Anlehnung an die Methode von *Hoogewerff* und *van Dorp*²⁾. Aus Wasser umgelöst, quadratische Plättchen, Smp. 252° (Bräunung 200°). Sie ist viel schwerer löslich in Äther als die aus Tetrahydro-yobyrin erhaltene Pyridincarbonsäure; in Wasser hingegen bedeutend leichter als jene. Der Mischschmelzpunkt von Säure Smp. 249° und α -Carbocinchomeronsäure lag bei 240° und zeigte bei 208° schon deutliches Sintern. Nach allen beobachteten Eigenschaften — Löslichkeit, Schmelzpunkt, Krystallform, Kaliumsalze, usw. — zu urteilen liegt ohne Zweifel Berberonsäure als Oxydationsprodukt vor.

E. Oxydation von Yohimboasäure mit Salpetersäure.

4 g Yohimboasäure werden mit 40 cm³ verdünnter Salpetersäure (gleiches Volumen konz. HNO₃ und Wasser) übergossen — die Yohimboasäure geht rasch unter Selbsterwärmung in Lösung — und auf siedendem Wasserbad erhitzt. Am Anfang findet starke Gasentwicklung statt, die aber bereits nach einer Stunde sehr gemässigt ist. Nach 24 Stunden wird die rotbraune Lösung, welche kaum harzige Rückstände enthält, in einer Porzellanschale bei 100° eingedampft, zweimal mit wenig konz. Salpetersäure abgeraucht, der Rückstand siebenmal mit je 5 cm³ Wasser kalt gut verrührt, die wässrige Lösung jeweilig durch ein Filter abgegossen und auf dem Wasserbad zur Trockene eingengt. Zur Entfernung noch anwesender Salpetersäure, welche andernfalls zuviel harzige Produkte in Lösung bringt, wird das Restliche im Vakuumexsikkator für 12 Stunden über

¹⁾ *Weidel*, B. **12**, 410 (1879); *Fürth*, M. **2**, 416 (1881).

²⁾ A. **204**, 88 (1880).

Kaliumhydroxyd aufbewahrt. Hierauf wird in 15 cm³ kaltem Wasser gelöst, filtriert und die Lösung mit Äther über Nacht kontinuierlich extrahiert. Aus dem Äther schieden sich gefärbte Krystalle neben gelbem Öl ab. Es wurde filtriert, mit Äther gewaschen und die Krystalle zur Reinigung bei 150—160° (Badtemp.) im Hochvakuum sublimiert. Sublimat zeigt Fluoresceinreaktion. Nach einmaligem Umlösen aus 23-proz. Salpetersäure weist die Säure den Smp. 191—192° auf und gibt mit Bernsteinsäure gemischt keine Schmelzpunktsdepression. Andere Spaltprodukte konnten jedoch nicht gefasst werden.

F. *Kalischmelze der Yohimboasäure.*

10 g Yohimboasäure und 60 g festes Kaliumhydroxyd werden im Nickeltiegel bei 300° während 45 Minuten unter gutem Rühren geschmolzen; hierbei entweicht Ammoniak. Nach dem Erkalten wird in 300 cm³ Wasser gelöst, festes Ammoniumchlorid zugefügt, mit Äther gründlich ausgeschüttelt, letzterer abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Der ätherischen Lösung werden die basischen Anteile — sehr schwache Base; *Mayer* pos. — durch ca. 30-maliges Ausschütteln mit 2-n. HCl entzogen, darauf wird dieselbe getrocknet und der gelöste Neutralteil nach Entfernung des Äthers im Hochvakuum destilliert. Bei 90—100° (Badtemp.) geht ein farbloses bis gelbes Öl über, das Indolreaktionen zeigt. Es wird in Äther aufgenommen, nochmals mit 2-n. HCl und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und wieder im Hochvakuum bei 90° destilliert. Es scheiden sich stark fäkalartig riechende, fettig aussehende Krystalle ab, die den Smp. 36—37° aufweisen und mit 3-Äthylindol (36—37°) gemischt keine Depression zeigen. Dieses Indolderivat wird allerdings nur in geringen Mengen erhalten. Daneben erhält man auch noch das bereits von verschiedenen Autoren gefundene, aber in seiner Konstitution noch nicht sicher aufgeklärte Indolderivat vom Smp. 56°.

Die salzsaure Lösung der Basen wird alkalisiert und dieselben in Äther aufgenommen, welcher als Rückstand ein mit Krystallen durchsetztes Öl hinterlässt, das mit Methylalkohol verrieben wird. Nach einigem Stehen filtrieren, Krystalle dreimal aus Methylalkohol und etwas Wasser umlösen. Smp. 166°. Mischschmelzpunkt mit Tetrahydro-yobyrin (Smp. 167°) 166°.

Die mit Äther ausgeschüttelte dunkelbraune, alkalische Lösung wird nunmehr mit Salzsäure angesäuert, gründlich mit Äther ausgezogen, der Äther abdestilliert, der Rückstand in Natronlauge gelöst und dann noch anwesende Indolderivate mit Wasserdampf abgeblasen. Nach dem Abkühlen wird stark angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt, aus dem sich beim Stehen bereits eine „gelbe Säure“

abscheidet. Ätherlösung filtriert, aufgearbeitet und der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert.

1. Fraktion: 100—110° fast farbloses Öl, krystallisiert nach einigem Stehen. Umkrystallisiert aus Wasser. Smp. 106—107°. Gemischt mit m-Toluylsäure (Smp. 109°) keine Depression.

5,071 mg Subst. gaben 13,090 mg CO₂ und 2,740 mg H₂O

C₈H₈O₂ Ber. C 70,56 H 5,92%

Gef. „ 70,40 „ 6,05%

2. Fraktion: 110—125° Sublimation von Krystallen. Je einmal aus Wasser und aus Ligroin umgelöst. Smp. 203°. Mit einem authentischen Produkt von Indol-2-mono-carbonsäure gemischt, keine Depression des Schmelzpunktes.

5,217 mg Subst. gaben 12,900 mg CO₂ und 2,050 mg H₂O

3,127 mg Subst. gaben 0,236 cm³ N₂ (23°, 759 mm)

C₉H₇O₂N Ber. C 67,06 H 4,38 N 8,69%

Gef. „ 67,43 „ 4,40 „ 8,69%

Der Niederschlag der „gelben Säure“ wird im Hochvakuum destilliert (Badtemp. 180—200°), wobei ein bald fest werdendes Öl überging, das aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert den Smp. 166—167° zeigt.

5,021 mg Subst. gaben 13,685 mg CO₂ und 3,090 mg H₂O

3,150 mg Subst. gaben 0,243 cm³ N₂ (24°, 767 mm)

C₁₀H₁₁ON Ber. C 74,49 H 6,88 N 8,69%

Gef. „ 74,33 „ 6,89 „ 8,95%

Die berechnete Formel ist sehr wahrscheinlich zu verdoppeln, da wegen der stark sauren Eigenschaften der Substanz eine Carboxylgruppe vorliegen dürfte. Dann entspräche die Formel der Apo-yohimboasäure von *Barger* und *Field*¹⁾, deren Eigenschaften jedoch gänzlich verschieden sind. Möglicherweise handelt es sich hier um eine isomere Apo-yohimboasäure aus einem der Nebenalkaloide; doch da sie nur in geringen Mengen entstand, haben wir auf eine nähere Untersuchung vorläufig verzichtet.

G. Oxydation von Yobyrin mit Kaliumpermanganat.

1 g Yobyrin wird mit ziemlichem Überschuss an Salzsäure und 80 cm³ Wasser heiss in Lösung gebracht, um es nachher durch Fällen mit Natriumcarbonat in feine Verteilung zu bringen. Nun werden langsam 1,55 g Kaliumpermanganat (entsprechend 4 O) in 80 cm³ Wasser gelöst zur siedenden Aufschlammung gegeben, welche in etwa 2 Stunden alles Permanganat verbraucht. Hierauf wird heiss filtriert, der Niederschlag 2—3 Mal mit wässriger Kaliumcarbonatlösung ausgekocht, die gesammelten Filtrate nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der von der ätherischen Lösung hinterbleibende Rückstand — ein mit Krystallen durchsetztes Öl — wird einigemal mit wenig Äther übergossen, abgesaugt und die krystalline Masse im Hochvakuum fraktioniert.

¹⁾ Soc. 123, 1038 (1923).

Die Hauptfraktion sublimiert bei 120—170° in langen farblosen Nadeln; dieser Anteil wird dann ein zweites Mal sublimiert. Smp. 128°. Mischschmelzpunkt mit Phthalsäure-anhydrid (Smp. 131°) 130°. Fluoresceinreaktion stark positiv. Nach dem Umkrystallisieren des Sublimates aus heissem Wasser, Smp. 197° und mit Phthalsäure gemischt keine Depression.

Der Mangandioxydniederschlag wird in Wasser aufgeschlämmt, durch Schwefeldioxyd gelöst — es hinterbleibt ein weisser Niederschlag — mit sehr wenig Kaliumpermanganat das überschüssige Schwefeldioxyd zerstört, stark mit Natriumcarbonat alkalisiert und ausgeäthert. Der Rückstand des Ätherauszuges enthält als einzige fassbare Base unverändertes Yobyrin.

Auch an dieser Stelle möchten wir der Firma *Hoffmann-La Roche*, Basel, für die uns überlassene Yohimboasäure und die Hydrochloride der Nebenalkaloide unsern aufrichtigsten Dank aussprechen; ebenfalls der *Moray-Stiftung* der Universität Edinburgh für eine gewährte Unterstützung.

Medical Chemistry Dept., University of Edinburgh.

Der „temperaturunabhängige Faktor“ monomolekularer Reaktionen

von G. Salomon.

(28. X. 33.)

Bekanntlich beträgt der Faktor Z der *Arrhenius*'schen Gleichung

$$k = Z \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

bei Reaktionen erster Ordnung häufig 10^{14} . Vor einiger Zeit zeigten *Polanyi* und *Wigner*¹⁾, dass bei monomolekularen²⁾ Reaktionen Z gleich der „Atomfrequenz“ ν sein muss, also in der Grössenordnung 5×10^{12} bis 5×10^{13} sec.⁻¹. Der theoretischen Ableitung lag die Annahme zugrunde, dass keine Reaktion mit Elektronensprung vorliege, und dass die Molekel aus einem System gleichschwerer Atome bestehe. Für diesen Fall wurde bewiesen, dass die Amplituden benachbarter Atome voneinander unabhängig sind und die Reaktion eintritt, wenn sich die Gesamtschwingungen der Molekel auf eine Atombindung überlagern.

Zur Prüfung der Theorie wurden die Z -Werte einer Reihe Reaktionen erster Ordnung in Gasen und Lösung statistisch erfasst und gezeigt, dass bei der Mehrzahl der betrachteten Fälle $Z = 10^{13}$ bis 10^{15} betrug; immerhin blieb ein nicht zu vernachlässigender Pro-

¹⁾ *M. Polanyi* und *E. Wigner*, Z. physikal. Ch. [A] **139** (*Haber-Band*), 439 (1928).

²⁾ Mit „monomolekular“ werden diejenigen Reaktionen erster Ordnung bezeichnet, die ohne Wechselwirkung mit einer zweiten Molekel eintreten können. Über die Begrenzung dieses Begriffs siehe *L. S. Kassel*, *Kinetics of homogeneous Gas Reactions*, New York 1932.

Die Hauptfraktion sublimiert bei 120—170° in langen farblosen Nadeln; dieser Anteil wird dann ein zweites Mal sublimiert. Smp. 128°. Mischschmelzpunkt mit Phthalsäure-anhydrid (Smp. 131°) 130°. Fluoresceinreaktion stark positiv. Nach dem Umkrystallisieren des Sublimates aus heissem Wasser, Smp. 197° und mit Phthalsäure gemischt keine Depression.

Der Mangandioxydniederschlag wird in Wasser aufgeschlämmt, durch Schwefeldioxyd gelöst — es hinterbleibt ein weisser Niederschlag — mit sehr wenig Kaliumpermanganat das überschüssige Schwefeldioxyd zerstört, stark mit Natriumcarbonat alkalisiert und ausgeäthert. Der Rückstand des Ätherauszuges enthält als einzige fassbare Base unverändertes Yobyrin.

Auch an dieser Stelle möchten wir der Firma *Hoffmann-La Roche*, Basel, für die uns überlassene Yohimboasäure und die Hydrochloride der Nebenalkaloide unsern aufrichtigsten Dank aussprechen; ebenfalls der *Moray-Stiftung* der Universität Edinburgh für eine gewährte Unterstützung.

Medical Chemistry Dept., University of Edinburgh.

Der „temperaturunabhängige Faktor“ monomolekularer Reaktionen

von G. Salomon.

(28. X. 33.)

Bekanntlich beträgt der Faktor Z der *Arrhenius*'schen Gleichung

$$k = Z \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

bei Reaktionen erster Ordnung häufig 10^{14} . Vor einiger Zeit zeigten *Polanyi* und *Wigner*¹⁾, dass bei monomolekularen²⁾ Reaktionen Z gleich der „Atomfrequenz“ ν sein muss, also in der Grössenordnung 5×10^{12} bis 5×10^{13} sec.⁻¹. Der theoretischen Ableitung lag die Annahme zugrunde, dass keine Reaktion mit Elektronensprung vorliege, und dass die Molekel aus einem System gleichschwerer Atome bestehe. Für diesen Fall wurde bewiesen, dass die Amplituden benachbarter Atome voneinander unabhängig sind und die Reaktion eintritt, wenn sich die Gesamtschwingungen der Molekel auf eine Atombindung überlagern.

Zur Prüfung der Theorie wurden die Z -Werte einer Reihe Reaktionen erster Ordnung in Gasen und Lösung statistisch erfasst und gezeigt, dass bei der Mehrzahl der betrachteten Fälle $Z = 10^{13}$ bis 10^{15} betrug; immerhin blieb ein nicht zu vernachlässigender Pro-

¹⁾ *M. Polanyi* und *E. Wigner*, Z. physikal. Ch. [A] **139** (*Haber-Band*), 439 (1928).

²⁾ Mit „monomolekular“ werden diejenigen Reaktionen erster Ordnung bezeichnet, die ohne Wechselwirkung mit einer zweiten Molekel eintreten können. Über die Begrenzung dieses Begriffs siehe *L. S. Kassel*, *Kinetics of homogeneous Gas Reactions*, New York 1932.

zentsatz oberhalb und unterhalb dieser Werte. Eine Anzahl der statistisch erfassten Reaktionen besitzt jedoch, wie aus der folgenden Betrachtung hervorgeht, keinen monomolekularen Reaktionsmechanismus, während für andere monomolekulare Reaktionen Abweichungen von dem Wert $Z = 10^{14}$ zu erwarten sind.

Reaktionen in Lösung.

Verläuft eine Reaktion in Lösung nach der ersten Ordnung, so beweist dies nur, dass ein Teilvorgang langsamer eintritt als alle übrigen, keineswegs aber, dass keine Wechselwirkung zwischen der zerfallenden Molekel und dem Lösungsmittel (L.M.) besteht. Man wird aber mit einiger Wahrscheinlichkeit bei Reaktionen, die in verschiedenen L.M. mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen, bei denen also Z und E unverändert bleiben, annehmen können, dass es sich um wahrhaft monomolekulare Reaktionen handelt. Dies wurde meines Wissens bisher nur beim Stickstoffpentoxyd-Zerfall in einer begrenzten Anzahl von L.M. und in neuester Zeit beim Zerfall des Hexaphenyl-äthans in einer grossen Anzahl von L.M. nachgewiesen. In den übrigen Fällen ist ein mehr oder minder grosser Einfluss des L.M. wahrscheinlich. Es soll im folgenden untersucht werden, in welchem Umfang die Abweichungen von $Z = 10^{14}$ der theoretischen Deutung zugänglich sind.

Zerfällt eine komplizierte organische Molekel wie Triäthylsulfon-bromid, ein Xanthogensäurederivat oder ein quarternäres Ammoniumsalz, so wird es für den Eintritt der Zerfallsreaktion nicht genügen, dass eine Bindung die notwendige Dissoziationsenergie erhält. Man muss berücksichtigen, dass die Substituenten einen freien Schwingungsraum besitzen können und es für die Bildung der Reaktionsprodukte z. B. im Falle des p-Bromphenyl-dimethyl-allyl-ammoniumbromids wesentlich sein wird, welche Lage die einzelnen Substituenten zueinander einnehmen. Auch in einem inerten L.M. wäre für derartige Zerfalls- und Umlagerungsreaktionen ein sterischer Faktor zu erwarten. Die chemische Verschiedenheit der Substituenten macht übrigens a priori die Existenz eines wirklich inerten L. M. unwahrscheinlich. Eine der Gruppen wird immer befähigt sein, mit dem L.M. in Wechselwirkung zu treten.

Erst eine systematische Untersuchung könnte lehren, ob nachweisbare Unterschiede zwischen einem physikalischen Einfluss des L.M. — Komplexbildung, Leitfähigkeit, Dipolmoment, Löslichkeit — oder einer chemischen Wechselwirkung zwischen L.M. und zerfallender Molekel bestehen. An und für sich ist dies nicht wahrscheinlich, denn der Übergang von physikalischer zu chemischer Wirksamkeit ist ja kontinuierlich. Für alle Reaktionen, die in verschiedenen L.M. mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufen, ist a priori jeder Wert $1 < Z < 10^{14}$ möglich.

Tabelle 1.

Reaktionen, deren „temperaturunabhängiger Faktor“ vom Lösungsmittel abhängt.

	Anzahl der untersuchten Lösungsmittel	Z in Sek. ⁻¹ und zugeord. Wert v. E (kcal)			
		grösster Wert		kleinster Wert	
Zerfallsreaktionen:		Z	E	Z	E
Triäthyl-sulfin-bromid ¹⁾	7	$2,7 \times 10^{19}$	33,7	$4,9 \times 10^{15}$	27,7
Xanthogensäure ²⁾	9	1×10^{14}	19,0	$7,4 \times 10^3$	13,0
p-Bromphenyl-dimethyl-allyl- ammoniumbromid ³⁾	2	$1,6 \times 10^{17}$	30,4	5×10^{15}	28
Benzyl-xanthogensäure ⁴⁾	5	$4,8 \times 10^{12}$	19,0	$4,1 \times 10^5$	14,4
Umlagerungsreaktionen:					
Triazolderivate ⁵⁾	4	$1,7 \times 10^{17}$	27,6	$4,4 \times 10^7$	16,0
Chloramylamin ⁶⁾	3	2×10^9	20,8	$7,9 \times 10^4$	15,0

In Tabelle 1 sind Reaktionen, die in einer Anzahl L.M. untersucht wurden, zusammengefasst. Man sieht, dass für die gleiche Reaktion Z um 4—11 Zehnerpotenzen verschieden ist, obwohl nur eine verhältnismässig geringe Anzahl L.M. bei jeder Reaktion untersucht wurde.

Tabelle 2.

Halbwertszeit τ in Min. einer Reaktion erster Ordnung in Abhängigkeit von Z und E
T = 300°.

E (kcal)	Z in Sek. ⁻¹		
	10^{14}	10^{10}	10^5
30	$6,3 \times 10^5$	$6,3 \times 10^9$	1×10^{13}
25	$1,6 \times 10^2$	$1,6 \times 10^6$	$3,2 \times 10^9$
20	$3,2 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^2$	1×10^7
15	$8,0 \times 10^{-6}$	5,5	8×10^3
10	2×10^{-9}	4×10^{-5}	2
5	5×10^{-13}	5×10^{-9}	1×10^{-3}

Eine Regelmässigkeit ist in Tabelle 1 auffallend: Es sind den grossen Z-Werten grosse E-Werte zugeordnet, umgekehrt verlaufen die Reaktionen mit kleinem Z auch mit kleiner Aktivierungswärme. Diese Beobachtung, die andere Autoren⁷⁾ zu ziemlich weitgehenden

¹⁾ H. v. Halban, Z. physikal. Ch. **67**, 129 (1909).

²⁾ H. v. Halban, Z. physikal. Ch. **82**, 361 (1913); King und Dublon, Am. Soc. **54**, 2177 (1932).

³⁾ H. v. Halban, Z. physikal. Ch. **67**, 129 (1909).

⁴⁾ H. v. Halban und Hecht, Z. El. Ch. **24**, 65 (1918).

⁵⁾ Dimroth, A. **399**, 91 (1913).

⁶⁾ H. Freundlich und M. B. Richards, Z. physikal. Ch. **79**, 681 (1912), s. auch die folgende Arbeit.

⁷⁾ M. Magat, Z. physikal. Ch. [A] **162**, 432 (1932). Über eine ähnliche Begrenzung der Beobachtung bimolekularer Reaktionen s. M. J. Pollisar, Am. Soc. **54**, 3105 (1932).

Schlussfolgerungen veranlasste, beruht, wie Tabelle 2 lehrt, lediglich auf der Begrenzung der einer experimentellen Untersuchung zugänglichen Reaktion. Diese ist einerseits nur in einem durch das L.M. bedingten, engen Temperaturintervall möglich, andererseits können bei Anwendung der üblichen Methoden Reaktionen, deren Halbwertszeit $\tau < 2$ min. ist, kinetisch nicht mehr verfolgt werden. Man sieht, dass bei $T = 300^\circ$ Reaktionen mit $Z \approx 10^{14}$ und $E \leq 20$ kcal sehr schnell verlaufen, umgekehrt solche mit $Z < 10^5$ und $E \geq 25$ kcal praktisch nicht mehr nachweisbar sind. Um den Einfluss des L.M. auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu erfassen, ist es also notwendig, die kinetischen Messungen durch qualitative Beobachtung der in bestimmten L.M. extrem langsam bzw. in anderen L.M. extrem schnell verlaufenden Reaktionen zu ergänzen. Auch eine vor längerer Zeit von v. Halban¹⁾ mitgeteilte Regel, dass monomolekulare Reaktionen häufig eine grosse Aktivierungswärme besitzen, beruht auf der ausschliesslichen Betrachtung der kinetisch untersuchten Reaktionen.

Für eine ganze Gruppe von Reaktionen, nämlich den Zerfall von Triäthyl-sulfon-bromid in verschiedenen L.M. ist $Z > 10^{14}$. Diese Molekel, wie auch das in Tabelle 1 genannte Ammoniumsalz, besteht aus einem System ungleichschwerer Atome. Die Massenunterschiede

$$\sqrt{m_C} : \sqrt{m_S} = 3,46 : 5,65$$

und in anderen Fällen

$$\sqrt{m_{Cl}} : \sqrt{m_{Br}} : \sqrt{m_J} = 5,94 : 8,90 : 11,3$$

erscheinen hinreichend gross, um eine Steigerung in der Grössenordnung von Z zu verursachen. Eine systematische Prüfung etwa an den drei Halogenderivaten desselben Halogenalkylamins ist leicht durchführbar.

Für die meisten der in Tabelle 1 zusammengefassten Reaktionen ist ein monomolekularer Mechanismus denkbar. Die Tatsache, dass die Reaktionsgeschwindigkeit vom L.M. abhängt, steht hierzu nicht im Widerspruch. Wie oben erwähnt, ist es bei dem Zerfall einer komplizierten organischen Molekel schwer vorstellbar, dass die Reaktion nur durch das Zerreißen einer Bindung eingeleitet wird; es ist sehr viel wahrscheinlicher, dass eine ausgezeichnete räumliche Lage der Komponenten zueinander das Überschlagen einer Bindung in eine bestimmte Richtung begünstigt. Ein derartiger Mechanismus muss ähnlichen Gesetzmässigkeiten folgen, wie sie Polanyi und Eyring²⁾ für eine bimolekulare Reaktion abgeleitet haben. Nach dieser Vorstellung müssen bereits geringe Unterschiede

¹⁾ v. Halban, Z. physikal. Ch. **67**, 174 (1909).

²⁾ M. Polanyi, Naturwiss. **20**, 289 (1932). Siehe dort weitere Lit.

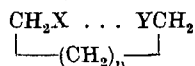
in der räumlichen Anordnung die Übergangswahrscheinlichkeit und Aktivierungswärme der Reaktion in der Grössenordnung verändern. Kleinere Unterschiede in der Aktivierungswärme der gleichen Reaktion in verschiedenen L.M. können auch dadurch entstehen, dass die mit der Anwendung der *Arrhenius*'schen Gleichung begangene Näherung für die einzelnen L.M. verschieden gross ist.

Reaktionen mit vorgelagertem Gleichgewicht.

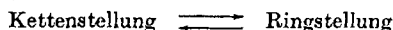
Dieser bisher nicht berücksichtigte Reaktionstyp erfordert eine spezielle statistische Betrachtung. Ist eine Verbindung



fähig, unter Reaktion der endständigen Atome $X-Y$ einen intramolekularen Ringschluss zu vollziehen, so kann die Reaktion offenbar nur dann eintreten, wenn die endständigen Gruppen



einander auf molekularen Wirkungsradius genähert sind. Bleibt die freie Drehbarkeit erhalten, so wird unter den möglichen Konfigurationen der CH_2 -Gruppen zueinander diese Stellung mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit eintreten. Befinden sich in einem statistischen Gleichgewicht:



von N Molekeln N_R in der Ringstellung, so wird nur ein Bruchteil von diesen N_{RA} im aktivierten Zustand vorliegen, also $Z = f(N_R \cdot N_{RA})$; ist $N = N_R$, so wird wieder $Z = 10^{14}$, sonst ist stets $Z < 10^{14}$. Ein Beispiel dieser Art, die Umwandlung von Halogenalkylaminen in cyklische Imine, wird in der folgenden Arbeit behandelt.

Ist für den Eintritt der in Tabelle 1 genannten Zerfallsreaktionen die räumliche Anordnung der Molekeln zueinander wesentlich, so ergibt sich die gleiche statistische Betrachtung wie für die Ringschlussreaktionen.

Monomolekulare Reaktionen.

Es sollen jetzt alle in Frage kommenden Reaktionen kurz erörtert werden.

a) Gasreaktionen. Eine Zusammenfassung der systematisch untersuchten Reaktionen wurde kürzlich von *Kassel* veröffentlicht¹⁾. Bekanntlich²⁾ ist für den Reaktionsverlauf bei kleinen Drucken die Zufuhrgeschwindigkeit der Energie massgebend. Oberhalb dieser für die einzelnen Reaktionen recht verschiedenen Druckgrenze findet

¹⁾ L. S. Kassel, *Kinetics of homogeneous Gas Reactions*. New York 1932, S. 181 ff.

²⁾ *Polanyi und Wigner*, 1. c.

man den von der Theorie geforderten Wert $Z = 10^{14}$. In Fig. 1 sind die Z -Werte für folgende Zerfallreaktionen eingezeichnet¹⁾:

N_2O_5 , $CH_3N=NCH_3$, $i-C_3H_7N=NC_3H_7-i$, $CH_3N=NC_3H_7$, $CH_3N=NNHCH_3$, NO_2Cl , N_2O , CH_3OCH_3 , $CH_3OC_2H_5$, $CH_3OC_3H_7$, $C_2H_5OC_2H_5$, $i-C_3H_7OC_3H_7-i$, C_2H_5CHO , $C_2H_5NH_2$, $C_2H_7NH_2$, $C_2H_4J_2$ ²⁾, $C_2H_5N_3$ ³⁾, C_2H_5Br ⁴⁾, N_2O_4 ⁵⁾.

Für die Umlagerung von Pinen zu Limonen¹⁾ ist der Wert $Z = 1,3 \times 10^{14}$ nur in der Grössenordnung gesichert. Der Zerfall folgt bei allen genannten Reaktionen einem wenig durchsichtigen Mechanismus, teilweise ist auch die Bildung bestimmter Reaktionsprodukte von den Versuchsbedingungen abhängig. Gerade bei den Reaktionen, deren $Z < 10^{14}$, verursachen die experimentellen und theoretischen Bedingungen besondere Schwierigkeiten. Dies ist insbesondere der Fall für NO_2Cl ⁶⁾, N_2O ⁶⁾ und den Zerfall der aliphatischen Amine⁷⁾.

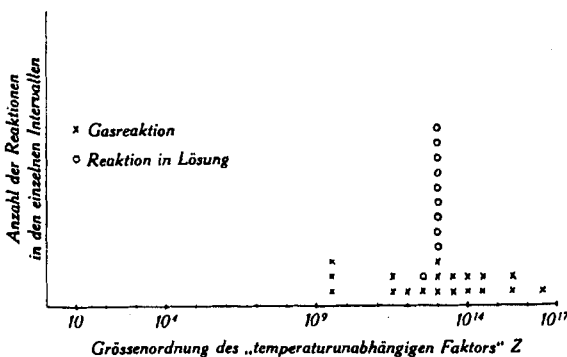


Fig. 1.

b) Reaktionen in Lösung. Für den Zerfall des Stickstoffpentoxyds in Äthylidenchlorid, Äthylenchlorid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Pentachloräthan, Brom und N_2O_4 fanden Eyring und Daniels⁸⁾ den Wert $Z = 10^{13}$. Nur bei hohen N_2O_5 -Konzentrationen, die einem osmotischen Druck von 75 Atm. entsprachen, verlief die Reaktion deutlich beschleunigt. Dagegen trat mit Äthyläther, Aceton-Jodlösung und Schwefelkohlenstoff chemische Reaktion ein; in Salpetersäure verursachte Solvatbildung eine erhebliche Reaktionshemmung, während in Propylenchlorid ohne ersichtlichen Grund eine um 4 kcal grössere Aktivierungswärme gefunden wurde.

¹⁾ L. S. Kassel, Kinetics of homogeneous Gas Reactions. New York 1932, S. 181 ff.

²⁾ L. B. Arnold jun. und G. B. Kistiakowsky, J. Chem. Phys. **1**, 166 (1933).

³⁾ J. A. Leermakers, Am. Soc. **55**, 2719 (1933).

⁴⁾ E. L. Vernon und F. Daniels, J. Am. Soc. **55**, 922 (1933).

⁵⁾ W. T. Richards und J. A. Reid, J. Chem. Phys. **1**, 114 (1933).

⁶⁾ L. S. Kassel, l. c.

⁷⁾ H. S. Taylor, J. phys. Chem. **36**, 670, 1960 (1932).

⁸⁾ Eyring und Daniels, Am. Soc. **52**, 1472 (1930).

Besonders günstige Ergebnisse erhielt Ziegler¹⁾, der den Zerfall des Hexaphenyl-äthans an dem Stickoxyd-Verbrauch des Triphenyl-methyls in 16 (!) L.M. verfolgte. In drei Fällen wurde bereits die Temperaturabhängigkeit untersucht: Chloroform $Z = 1 \times 10^{13}$, $E = 19,2$; Toluol $Z = 2 \times 10^{13}$, $E = 19,8$; Kohlenstofftetrachlorid $Z = 6,4 \times 10^{12}$, $E = 19$. In anderen L.M. sind den Geschwindigkeitsmessungen bei 0° zufolge gleichfalls nur sehr kleine Unterschiede von Z und E zu erwarten, die vielleicht mit verschiedenartiger Raumerfüllung²⁾ der zerfallenden Molekel zusammenhängen.

Für eine Reihe von Reaktionen³⁾ in Lösung findet man gleichfalls den Wert $Z = 10^{14}$. Aber diese sind entweder nur in einem L.M. untersucht, oder sie zeigen in anderen L.M. ausserhalb der Fehlergrenze liegende Abweichungen von $Z = 10^{14}$. Es bleibt ungewiss, ob in diesen Fällen das häufige Vorkommen des Wertes 10^{14} nicht aus den oben genannten Gründen auf einseitiger Auswahl des L.M. beruht. In Fig. 1 wurde daher nur der Stickstoffpentoxyd-Zerfall in 7 L.M. und der Hexaphenyl-äthan-Zerfall in 3 L.M. berücksichtigt.

Aus dem bisher bekannten Material gewinnt man folgenden Eindruck: Der von *Polanyi* und *Wigner* theoretisch begründete Wert für Z ist für Zerfalls- und Umlagerungsreaktionen solcher Molekeln, die aus ungefähr gleich schweren Atomen bestehen, streng gültig. Experimentell bestimmte Abweichungen lassen auf die Existenz eines sterischen Faktors oder Störung des monomolekularen Verlaufes schliessen.

Zusammenfassung.

1) Hängt die Geschwindigkeit einer Reaktion erster Ordnung vom Lösungsmittel ab, so ist ein beliebiger Wert des temperaturunabhängigen Faktors Z und der Aktivierungswärme E der *Arrhenius*-schen Gleichung

$$k = Z \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

möglich.

2) Berücksichtigt man die Umstände, die theoretisch oder experimentell Abweichungen bedingen können, so erweist sich der für monomolekulare Reaktionen von *Polanyi* und *Wigner* theoretisch begründete Wert $Z \simeq 10^{14}$ als experimentell bestätigt.

Herrn Professor *Th. W. Richards* und Herrn Professor *H. Freundlich* danke ich für liebenswürdiges Interesse an dieser Arbeit.

Berlin-Dahlem und Zürich, Organisch-chemisches
Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule.

¹⁾ *K. Ziegler, Ph. Orth und K. Weber, A. 504, 131 (1933).*

²⁾ *E. Hueckel, Z. Physik 83, 663 (1933).*

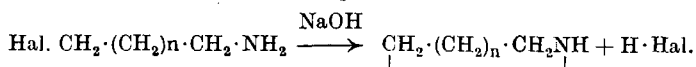
³⁾ *Christiansen und Kramers, Z. physikal. Ch. 104, 471 (1923).*

Zur Kenntnis der Ringbildungsleichtigkeit cyclischer Imine

von G. Salomon.

(28. X. 33.)

H. Freundlich und Mitarbeiter¹⁾ bestimmten die Bildungsgeschwindigkeit cyclischer Imine aus den homologen Halogenalkylaminen an einer charakteristischen Stufe dieser Reaktionen, der Halogenwasserstoffabspaltung:



Die Reaktionen verliefen stets nach der ersten Ordnung, die bisher bestimmten Geschwindigkeitskonstanten erstreckten sich über 6 Zehnerpotenzen. Sie wurden durch das Halogen, die Länge der Ketten, Einführung von Substituenten und besonders auch durch das Lösungsmittel sehr beeinflusst. Dagegen erwiesen sich die Reaktionen gegenüber Zusatz von Neutralsalzen in kleinen Mengen und „katalytisch“ wirksamen Verunreinigungen als weitgehend unempfindlich.

Da die Temperaturabhängigkeit häufig sehr genau bestimmt war, konnten die aus der *Arrhenius*'schen Gleichung

$$k = Z \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

berechneten geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren, Aktionskonstante *Z* und Aktivierungswärme *E*, verglichen werden. Eine Anzahl Regelmässigkeiten wurde erkennbar, über die im folgenden berichtet wird.

Einfluss der Kettenlänge.

Wir zeigten vor kurzem²⁾, dass die Ringschlussgeschwindigkeiten der drei- bis siebengliedrigen Amine Regelmässigkeiten zeigen, die einer von *Ruzicka*³⁾ entwickelten Theorie entsprechen. Nach dieser Vorstellung wird die Ringschlussgeschwindigkeit von zwei Faktoren bestimmt: der Näherungshäufigkeit der reagierenden Atomgruppen (Kurve *a*, Figur 1) und der „Ringspannung“ (Kurve *b*, Figur 1). Es erscheint zweckmässig, an Stelle der Spannung, die

¹⁾ Über die Kinetik der Umwandlung von Halogenalkylaminen in heterocyclische Verbindungen, *H. Freundlich* und *A. Krestovnikoff*, Z. physikal. Ch. **76**, 79 (1911); derselbe und *M. B. Richards*, ebenda **79**, 681 (1912); derselbe und *W. Neumann*, ebenda **87**, 69 (1914); derselbe und *H. Kroepelin*, ebenda **122**, 39 (1926); derselbe und *G. Salomon*, ebenda [A] **166**, 161 (1933).

²⁾ *H. Freundlich* und *G. Salomon*, B. **66**, 355 (1933).

³⁾ Helv. **9**, 230 ff. (1926).

ja erst dem gebildeten Ring eigen ist, den Begriff der Valenzablenkung zu verwenden. Aus dem Zusammentreffen der notwendigen Valenzablenkung bei der Bildung des Vierrings mit einer im Vergleich zur dreigliedrigen Kette kleineren Näherungshäufigkeit folgt die häufig beobachtete geringe Bildungsleichtigkeit des Vierrings (Kurve c, Figur 1). Wie Figur 2 lehrt, ist dies auch für die Bildung cyclischer Imine der Fall: Trimethylenimin entsteht wesentlich langsamer als Dimethylenimin, Pyrrolidin und Piperidin; die Bildung des Hexamethylenimins verläuft gleichfalls schneller, kann aber, wie später erörtert wird, nicht ohne weiteres mit den zuerst genannten Ringschlüssen verglichen werden.

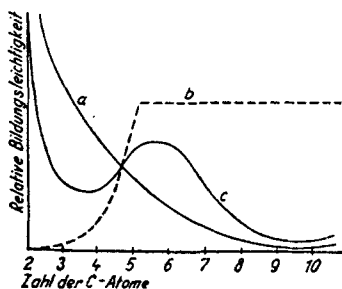


Fig. 1.

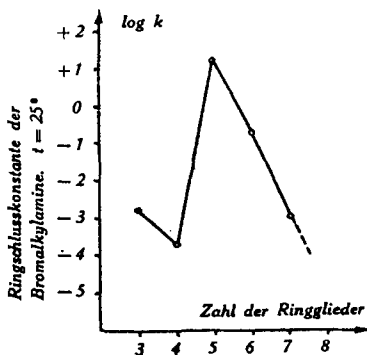


Fig. 2.

Es lag nahe, zu vermuten, dass die Valenzablenkung für die Bildung des drei- und viergliedrigen Ringes eine grössere Bildungsenergie erfordert und diese in einer erhöhten Aktivierungswärme (A.W.) zum Ausdruck kommt. In der Tat sind die in relativem Massstab in Fig. 3 dargestellten A.W. für die Bildung des drei- bis sechsgliedrigen Ringes ausserhalb der — gestrichelt eingezeichneten — Fehlergrenzen voneinander verschieden. Die Bildung des Dreiringes erfordert 7—8 kcal, die des Vierrings 5—6 kcal mehr als die des Fünfrings, während der Sechsring mit einer, innerhalb der Fehlergrenzen, gleichen Aktivierungsenergie wie der Fünfring gebildet wird. Man hätte erwarten können, dass der Unterschied der A.W. zwischen Drei- und Vierring grösser gefunden würde. Vielleicht kompensiert das Kraftfeld der benachbarten Atome bei den Halogenäthylaminen einen Teil der zur Valenzablenkung notwendigen Energie.

Der Wert des „temperaturunabhängigen Faktors“ Z ist durch das Zusammenwirken folgender Komponenten bestimmt: Nach Polanyi und Wigner¹⁾ ist bei monomolekularen Reaktionen $Z \cong 10^{14}$.

¹⁾ M. Polanyi und E. Wigner, Z. physikal. Ch. [A] (Haber-Band) **139**, 439 (1928).

Wie in der vorangehenden Arbeit erörtert wurde, sind jedoch bei Systemen, die schwere Atome enthalten, auch grössere Werte von Z zu erwarten. Die Ringschlussreaktion kann jedoch nur dann eintreten, wenn die reagierenden Atomgruppen einander auf molekularen Abstand genähert sind. Der Eintritt der Reaktion ist also von der Lage des statistischen Gleichgewichts Ringstellung \rightleftharpoons Kettenstellung abhängig. Dieses vorgelagerte Gleichgewicht bedingt eine eigenartige Verknüpfung des Z mit der A.W. Nur diejenigen in „Ringstellung“ befindlichen Molekeln können reagieren, die hinreichend aktiviert sind. Bei gleicher Häufigkeit der Ringstellung muss also die Reaktion mit der grösseren A.W. seltener eintreten. Umgekehrt genügen sehr geringe Änderungen — von der Grössenordnung 0,1 Å — in dem Abstand der reagierenden Atomgruppen, um den Wert der notwendigen A.W. exponentiell zu vergrössern. Eine kleine Verschiebung des statistischen Gleichgewichts in Richtung der Kettenstellung genügt also, um die Wahrscheinlichkeit der Reaktion sehr zu verringern.

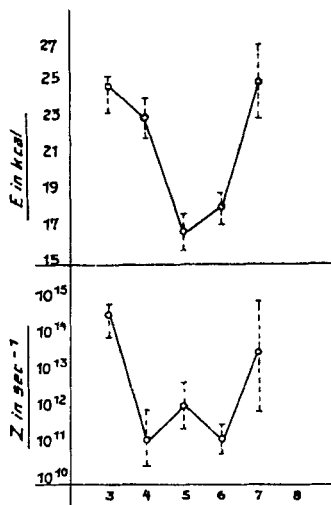


Fig. 3.

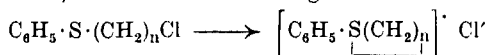
Die in Fig. 3 gleichfalls im relativen Masstab eingetragenen Werte für Z (in sec^{-1}) werden im folgenden mit der Anzahl der Ringglieder als Index bezeichnet.

Die geringere Bildungsgeschwindigkeit des Piperidins gegenüber der des Pyrrolidins ist, wie die Theorie verlangt, durch abnehmende Näherungshäufigkeit bedingt: Z_6 ist rund um eine Zehnerpotenz kleiner als Z_5 . Obwohl die reagierenden Atomgruppen der viergliedrigen Kette eine entsprechend grössere Näherungshäufigkeit besitzen (Kurve a, Fig. 1), ist Z_4 gleichfalls um eine Zehnerpotenz kleiner als Z_5 . Dies erklärt sich folgendermassen: Es ist ja E_4 um 5–6 kcal grösser als E_5 (Valenzablenkung! s. oben). Die um 5–6 kcal „heis-

seren“ Molekel kommen aber unter gleichen Versuchsbedingungen sehr viel seltener vor. Die durch Z_4 dargestellte Häufigkeit der in Ringstellung befindlichen und gleichzeitig hinreichend aktivierten Molekel ist daher geringer als bei der fünfgliedrigen Kette.

Nach der Theorie *Ruzicka's* soll die Näherungshäufigkeit für die dreigliedrige Kette besonders gross sein. Trotzdem bleibt der sehr hohe Wert von Z_3 überraschend. Formal ist in Fig. 3 $Z_3 = 10^3 \times Z_5$, aber die um 7—8 kcal „heisseren“ Molekeln müssen ja mindestens 10^3 -mal seltener sein, so dass vielleicht in Wirklichkeit die Näherungshäufigkeit von Z_3 10^6 -mal grösser als die von Z_5 ist. Das statistische Gleichgewicht ist also bei den Halogenäthylaminen vollständig zugunsten der Ringstellung verschoben. Halogenatom und Amino-Gruppe sind immer auf atomeren Wirkungsradius, etwa 1,5 Å, genähert. Dieser Abstand wird auch aus der rein geometrischen Betrachtung wahrscheinlich.

Auch bei einer ganz anders gearteten Ringschlussreaktion wurde $Z_3 = 10 \times Z_4$ gefunden. (*G. M. Bennett*¹⁾ und Mitarbeiter verfolgten die Reaktion:



in 50-proz. wässrigem Aceton an der Zunahme der Cl' -Ionenkonzentration. Aus den angegebenen Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich folgende Werte:

n	E (kcal)	Z (sec. ⁻¹)
4	23,4 ± 1	4 × 10 ¹¹
5	23,9	1 × 10 ¹⁰

Übrigens geht aus anderen Versuchen *Bennett's*²⁾ hervor, dass auch Ringe mit $n = 2, 3, 6$ —10 entstehen können, so dass diese — noch nicht beschriebene — Körperklasse gleichfalls zu einer systematischen Untersuchung der Ringbildungsleichtigkeit geeignet erscheint.

Nach der in Fig. 1 dargestellten Theorie *Ruzicka's* könnte man für die Bildung des Hexamethylenimins aus ζ -Halogenhexylamin erwarten, dass $E_7 \cong E_5$ und $Z_7 \ll Z_5$. Die leider bisher nur in der Grössenordnung bekannten Werte³⁾ lassen bereits erkennen, dass das Gegenteil der Fall ist. $Z_7 > Z_5$ und E_7 ist um 5—8 kcal grösser als E_5 . Man trifft also ceteris paribus die gleichen Verhältnisse wie für die Bildung des Dreirings: ein extrem günstiger Wert von Z , dem eine grosse A.W. entgegenwirkt⁴⁾. Man ist gezwungen anzu-

¹⁾ *G. M. Bennett, F. Heathcoat, A. N. Mosses, Soc. 1929, 2567.*

²⁾ *G. M. Bennett und A. N. Mosses, Soc. 1931, 2956.*

³⁾ Aus den Messungen von *Kroepelin* (l. c. IV) wurden die in Fig. 3 angegebenen Werte abgeschätzt. Da die Reaktionen ohne Abweichung nach der ersten Ordnung verliefen, ist das Auftreten einer bimolekularen Nebenreaktion bei den bisher gewählten Konzentrationen (~ 0,02-m.) ausgeschlossen. Die in Fig. 3 angegebenen weiten Fehlergrenzen wurden wegen der nicht hinreichend gesicherten Temperaturkonstanz der Messungen angenommen.

⁴⁾ In Fig. 2 liegen die log k -Werte für den Fünf-, Sechs- und Siebenring auf einer Geraden. Da die A.W. des Fünf- und Sechsrings von der des Siebenrings verschieden sind, trifft diese Geradlinigkeit natürlich nur zufällig für die zum Vergleich gewählte Temperatur zu.

nehmen, dass die freie Drehbarkeit nicht erhalten bleibt und das vorgelagerte Gleichgewicht verschoben ist. Wie später erörtert wird, ist diese Anomalie wahrscheinlich durch das Lösungsmittel bedingt.

Die A.W. wurden für δ -Brombutyl- und ε -Bromamylamin noch nicht gemessen. Es war notwendig, von den bekannten Werten der Chlorderivate auf die der Bromderivate zu extrapolieren. Nun verhält sich die Geschwindigkeitskonstante des ε -Chloramylamins zu der des ε -Bromamylamins und die des ζ -Chlorhexylamins zu der des ζ -Bromhexylamins wie 1:70. Es erscheint unbedenklich, diesen Unterschied auf die verringerte Bindungsfestigkeit der C-Br-Bindung gegenüber der C-Cl-Bindung zurückzuführen und den Bromderivaten eine entsprechend kleinere Aktivierungsenergie zuzuschreiben.

Immerhin wäre es denkbar, dass die grössere Masse der Bromderivate eine geringe Vergrösserung von Z zur Folge hat, also das Verhältnis 1:70 der Geschwindigkeitskonstanten nicht ausschliesslich durch den Unterschied der A.W. bedingt ist. Da jedoch die A.W. von Chlorbutylamin und Chloramylamin bereits wesentlich kleiner sind als die der Propyl- und Äthyl-derivate, ist die in Fig. 3 dargestellte Regelmässigkeit auch dann noch gesichert, wenn die A.W. des Brombutyl- und Bromamylamins sich nur um einen kleinen Betrag von der des Chlorderivats unterscheiden sollte. Dass die hohe Umlagerungsgeschwindigkeit des Jodamylamins auf geringer Bindungsfestigkeit des Halogens beruht, geht schon aus seiner sehr grossen chemischen Reaktionsfähigkeit hervor¹⁾.

In Tabelle 1 werden neben den A.W. die grössten beobachteten Abweichungen angegeben. Im allgemeinen sind die mitgeteilten Werte, soweit sie aus mehr als 2 Messpunkten (jedem Messpunkt liegen mindestens 2 übereinstimmende Versuchsreihen zugrunde) berechnet wurden, genauer als den angegebenen Fehlergrenzen entspricht, da diese von extrem schnell, beziehungsweise extrem langsam verlaufenden Reaktionen herrühren und bei den Mittelwertsbestimmungen nicht berücksichtigt wurden. An Stelle von Z in sec^{-1} ist die Häufigkeitszahl²⁾ $H = \log Z$ angegeben, um den Vergleich mit anderen Reaktionen erster Ordnung zu erleichtern.

Tabelle 1.

Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten der drei- bis siebengliedrigen Halogenalkylamine.

Halogenalkylamin	E in kcal	ΔE	H in sec^{-1}	ΔH	k_{25}^0 in Min.	Anzahl der Messpunkte
Bromäthylamin . .	$24,9 \pm 0,2$ — 1,6		14,8		0,036	4 ³⁾
Brompropylamin . .	$23,2 \pm 1$	1,7	11,4	3,4	0,0005	3 ⁴⁾
Chlorbutylamin . .	$19,4 \pm 1$		12,2	2,6	0,5	2 ⁵⁾
Brombutylamin . .	$\sim 16,8$	8	~ 12	$\sim 2,6$	~ 30	0 ⁴⁾
Chloramylamin . .	$20,9 \pm 0,7$		11,4	3,4	0,006	4 ⁵⁾
Bromamylamin . .	$\sim 18,3$	7	~ 11	$\sim 3,4$	0,5	1 ⁶⁾
Jodamylamin . .	~ 14		~ 11		~ 17	1 ⁶⁾
Bromhexylamin . .	25 ± 2	0	12—15		0,0015	2 ⁴⁾

¹⁾ J. v. Braun, B. **38**, 170 (1905).

²⁾ Landolt-Börnstein, II. Erg.-Bd., S. 1621.

³⁾ l. c. III und IV. ⁴⁾ l. c. IV.

⁵⁾ l. c. I.

⁶⁾ Freundlich und Bartels, Z. physikal. Ch. **51**, 177 (1922).

Einfluss von Substituenten.

Tabelle 2.

Einfluss der Substituenten auf Aktivierungswärme und Aktionskonstante der Ringschlussreaktionen.

Halogenalkylamin	E in kcal	ΔE	H in sec ⁻¹	ΔH	k_{25}^0 in Min.	Anzahl der Meßpunkte
a) Phenylgruppe						
$\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \dots$	27,5	$\left. \begin{array}{c} - 7 \\ \pm 7 \end{array} \right\}$	14,8	$\left. \begin{array}{c} - 1,8 \\ 13,0 \end{array} \right\}$	0,0005	0 ¹⁾
$\text{ClCH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \dots$	$20,6 \pm 1,5$?		0,4	6 ²⁾
$\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2 \dots$	~ 27		?		$\sim 0,0003$	0 ²⁾
$\text{BrCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \dots$	$24,9 \pm 0,2$	$\left. \begin{array}{c} \sim 10 \\ - 1,6 \end{array} \right\}$	14,8	$\left. \begin{array}{c} \sim 1,8 \\ \sim 13 \end{array} \right\}$	0,036	4 ³⁾
$\text{BrCH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \dots$	$\leq 14,6$				~ 400	0
$\text{BrCH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2 \dots$	$\leq 14,6$					
b) Methylgruppe						
$\text{ClCH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$	$19,4 \pm 1$	$\left. \begin{array}{c} + 3,6 \end{array} \right\}$	12,2	$\left. \begin{array}{c} + 1,4 \end{array} \right\}$	0,45	2 ⁴⁾
$\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}$ $(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2 \dots$	$23,0 \pm 1$		13,6		0,04	2 ⁵⁾
$\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \dots$					0,0005	0 ¹⁾
$\text{ClCH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \dots$					0,002	1 ²⁾
$\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2 \dots$					0,015	1 ²⁾

In Tabelle 2 sind die bisher bekannten Messungen zusammengefasst. Über den Einfluss der Phenylgruppe auf die Bildungseichtigkeit und Beständigkeit des Dimethylenimins haben wir kürzlich ausführlich berichtet⁶⁾. Man sieht, dass die zum Halogen α -ständige Phenylgruppe die Bindungsfestigkeit um 6—7 kcal erniedrigt. Diesem Unterschied in der A.W. entspräche eine 10^5 -mal grössere Reaktionsgeschwindigkeit des β -Phenyl- β -chloräthylamins (abgekürzt PhCl). Sie wurde aber nur 10^3 -mal grösser gefunden, weil das PhCl eine um mehr als 2 Zehnerpotenzen kleinere Aktionskonstante besitzt, das vorgelagerte Gleichgewicht liegt also viel ungünstiger. Anscheinend wird die Aminogruppe von der sauren Phenylgruppe angezogen und dadurch ihr Abstand zum Halogenatom vergrössert.

Während sich Chlor- und Bromderivat bei den nichtsubstituierten Aminen nur um 2—3 kcal in der Bindungsfestigkeit des Halogens unterscheiden, sind die A.W. des PhCl und des PhBr um mindestens 7 kcal verschieden. Bereits das Salz des PhBr zerfällt bei 0° in Wasser gelöst augenblicklich, während die wässrige Lösung des PhCl-Chlorhydrats bei dieser Temperatur erst nach Tagen eine Zersetzung zeigt. Wir führten die geringe Beständigkeit des PhBr-

¹⁾ Aus dem Bromderivat berechnet.

²⁾ l. c. V; ³⁾ l. c. III und IV; ⁴⁾ l. c. I.

⁵⁾ l. c. II, der l. c. V, Tab. 10 angegebene Wert beruht auf einem Druckfehler.

⁶⁾ l. c. V.

Bromhydrats auf das Zusammentreffen einer geringen Basenstärke mit einer kleinen mittleren Lebensdauer der dissoziierten Molekeln der freien Base zurück. Die Lebensdauer des PhBr liess sich nun auf folgendem Wege abschätzen:

Es wurde diejenige Temperatur ermittelt, bei der eine PhCl-Chlorhydratlösung augenblicklich zerfällt und die bei dieser Temperatur in der Grössenordnung bekannte Reaktionsgeschwindigkeit des PhCl der des PhBr bei 0° gleichgesetzt. Nimmt man wieder an, dass die Z-Werte von PhCl und PhBr wenig verschieden sind, so lässt sich der obere Grenzwert für die A.W. des PhBr aus diesen Daten berechnen. Die Zersetzung einer PhCl-Chlorhydratlösung verläuft gleichfalls mit $E = 21$ kcal, aber bei $t = 82^\circ$ erst mit $k = 0,057$ entsprechend einer Halbwertszeit von 12 min.; der Zerfall erfolgt vielleicht nicht streng nach der ersten Ordnung. Erst bei 100° zersetzt sich die Salzlösung sehr schnell, $k \sim 0,3$. Bei dieser Temperatur ist die mittlere Lebensdauer der freien PhCl-Base $\tau = 0,15$ sec. Für PhBr bei 0° wird also $\tau = 0,15$ sec. wahrscheinlich.

Nun erklärt sich auch zwanglos, warum *Wolfheim*¹⁾ das PhJ nicht darstellen konnte. Eine derartige Verbindung, in der die C-J-Bindung nur eine Festigkeit von 5—10 kcal besitzen würde, muss bereits in Gegenwart von Spuren Wasser spontan zerfallen. (Man vergleiche Tabelle 2 der vorangehenden Arbeit.)

Übrigens wurde das p_H einiger PhCl-Chlorhydratlösungen bei 25° mit der Chinhydronelektrode gemessen und hieraus die Dissoziationskonstante des PhCl zu $2\text{—}3 \times 10^{-8}$ berechnet, in guter Übereinstimmung mit dem früher²⁾ geschätzten Wert.

Aus der qualitativen Beschreibung des β -Chlor- α -phenyläthylamins kann man mit Sicherheit entnehmen, dass das Halogen sehr fest gebunden ist. Aufschlussreich wäre die Kenntnis von Z. Wird die Aminogruppe durch die Phenylgruppe angezogen, so muss das Z noch wesentlich kleiner sein als das des isomeren PhCl.

Über den Einfluss der Methylgruppen ist eine eindeutige Aussage noch nicht möglich. Bei der Bildung des α, α' -Dimethylpyrrolidins liegt das vorgelagerte Gleichgewicht anscheinend günstiger als bei der Bildung des nicht substituierten Fünfrings. Dagegen wurde die A.W. um etwa 3 kcal grösser gefunden; entweder erhöht also die α -ständige Methylgruppe die Bindungsfestigkeit des Halogens, oder die reagierenden Atomgruppen sind weiter voneinander entfernt.

Die bisher untersuchten Fälle sind in einer Hinsicht besonders lehrreich. Die Werte von A.W. und Aktionskonstanten wurden durch die Substituenten im entgegengesetzten Sinne verändert, die Wirkung der Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit also teilweise kompensiert. Man sieht, wie unzulänglich die Vergleiche der Geschwindigkeitskonstanten bleiben müssen. Würde aber durch die Einführung eines Substituenten Z begünstigt, also grösser, und E gleichfalls begünstigt, also kleiner, so muss eine derartige Reaktion sehr schnell verlaufen und daher häufig der kinetischen Be-

¹⁾ *Wolfheim*, B. 47, 1440 (1914).

²⁾ l. c. V.

trachtung nicht zugänglich sein. (Man vergleiche hierzu Tabelle 2 der vorangehenden Arbeit.)

Einfluss des Lösungsmittels.

In den vorangehenden Abschnitten wurde die Umlagerungsgeschwindigkeit der Amine in dem gleichen Lösungsmittel (L.M.), nämlich 0,1- bis 0,01-n. wässriger Natronlauge, verglichen. Es ist unbedenklich anzunehmen, dass eine etwa vorhandene Wechselwirkung zwischen L.M. und den reagierenden Atomgruppen stets im gleichen Umfang stattfindet, der Einfluss des L.M. für den relativen Vergleich im gleichen L.M. zunächst also vernachlässigt werden darf. Das chemische Verhalten der Aminbasen, ihre völlige Unempfindlichkeit gegen katalytische Einflüsse, gegen Neutralsalze in kleinen Mengen und die Unabhängigkeit der Reaktionen von der OH' -Ionenkonzentration machen jedoch wahrscheinlich, dass eine Wechselwirkung mit dem L.M. nicht besteht und die Cyclisation nicht nur nach der ersten Ordnung verläuft, sondern tatsächlich monomolekularen Charakter besitzt. Ein eindeutiger Beweis ist auf kinetischem Wege kaum durchführbar. Es besteht immer die Möglichkeit, dass die Molekelform die Lage des Gleichgewichts derart beeinflusst, dass an sich vorhandene Abweichungen vom theoretischen Wert $Z \cong 10^{14}$ kompensiert werden. Um also sicher zu gehen, dass das L.M. auf die reagierenden Atomgruppen keinen Einfluss hat, wäre es notwendig, die kinetischen Messungen durch spektroskopische Untersuchungen zu ergänzen. Wie unten näher erörtert wird, beruht der sehr grosse Einfluss des L.M. auf die Reaktionsgeschwindigkeit vielleicht nur auf einer Verschiebung des vorgelagerten Gleichgewichts.

In Tabelle 3 sind die bisher durchgeführten Messungen zusammengefasst. Wir wiesen bereits vor kurzem darauf hin¹⁾, dass die A.W. in verschiedenen organischen L.M. um den gleichen Betrag von etwa 5 kcal gegenüber wässrigem Alkali erniedrigt wird. Wir zeigten bei dieser Gelegenheit, dass die Grenzflächenreaktion des Bromäthylamins an Blutkohle²⁾ gleichfalls mit einer um 5 kcal kleineren (scheinbaren) A.W. verläuft. Übrigens ist dies auch für die heterogene Reaktion des PhCl an Carboraffin der Fall, worüber gelegentlich berichtet werden soll. Anscheinend sind die Atomgruppen in wässriger Lösung von Hydrathüllen umgeben, die einen gleichbleibenden Betrag der A.W. beanspruchen.

Für die Anwesenheit der Hydrathüllen spricht auch folgende Beobachtung: *Freundlich und Krestovnikoff*³⁾ untersuchten die Umlagerungsgeschwindigkeit des ϵ -Chloramylamins in Piperidin-Chlorhydrat in Abhängigkeit von der Natriumhydroxyd-Konzen-

¹⁾ H. *Freundlich* und G. *Salomon*, Z. physikal. Ch. [A] **166**, 179 (1933).

²⁾ H. *Freundlich* und F. *Juliusburger*, Z. physikal. Ch. [A] **146**, 321 (1930).

³⁾ l. c. I.

tration und von Neutralsalzen in grösserer Konzentration. Die Geschwindigkeitskonstante betrug in 0,04-n. Lauge bei 25° 0,006, in 2-n. Lauge hingegen 0,01. Den gleichen beschleunigenden Effekt hatten Zusätze von Kaliumchlorid, Kaliumrhodanid, Kaliumnitrat und Kaliumsulfat in 2-3-molarer Konzentration¹⁾. Für eine derartige Steigerung der Umlagerungsgeschwindigkeit um rund 60% genügt bereits eine Änderung der A.W. um 0,3 kcal. Es ist sehr wahrscheinlich, dass in Laugen und Salzlösungen von dieser Konzentration die Hydratbildung der Base um 5% gegenüber der in wässriger Lösung herabgesetzt wird.

Tabelle 3.

Einfluss des Lösungsmittels auf Aktivierungswärme und Aktionskonstante.

Lösungsmittel	Dipolmoment des reinen L.M. ⁷⁾ $\mu \times 10^{18}$ e.s. E.	<i>E</i> in kcal	ΔE	<i>H</i> in sec ⁻¹	ΔH	<i>k</i> _{25°} in Min.	Anzahl der Meß- punkte
a) ϵ -Chloramylamin \longrightarrow Piperidin-Chlorhydrat							
Wasser ²⁾	1,8	20,9 \pm 0,7		11,36		0,0061	4
Tetrachloräthan ³⁾ m. Wasser gesättigt.	1,8	14,5 \pm 0,5	6,4	6,06	5,3	0,0017	4
Nitrobenzol ³⁾ mit Wasser gesättigt.	3,8					0,0013	1
Alkohol (91,2 Vol.- Proz.) ²⁾	1,65					0,0010	1
Benzol ³⁾ mit Wasser gesättigt	0	15,2 \pm 1	5,7	4,95	6,4	0,00005	2
b) β -Bromäthylamin \longrightarrow Dimethylenimin-Bromhydrat							
Wasser ⁴⁾	1,8	24,9 \pm 0,2 — 1,6		14,8		0,035	4
75—100-proz. Me- thanol ⁵⁾	1,7	20,2 \pm 1	4,7	11,0	3,8	0,007	5
Blutkohle ⁶⁾	—	19,3 \pm 1,5	5,6	10,4	4,4	0,007	3

Die an Chloramylamin durchgeführten Messungen lassen erkennen, wie gross der Einfluss verschiedenartiger L.M. sein kann. Wieder kommt ihre Wirkung in einem Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten nur teilweise zum Ausdruck, weil die kleinere A.W. den kleinen *Z*-Werten entgegenwirkt. Im folgenden sei versucht, den Einfluss des L.M. auf Ringschlussreaktionen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zu betrachten. Ich bin mir bewusst, dass das vorhandene Material nicht ausreicht, um endgültige Schluss-

¹⁾ Der Vorgang ist nicht etwa als „Neutralsalzeffekt“, sondern als Änderung des L.M. zu verstehen. Die Salze, ebenso wie Lauge in molarer Konzentration zugesetzt, verändern den Zustand des L.M. derart, dass seine Wirksamkeit nicht mehr mit der einer verdünnten, wässrigen Lauge identisch ist.

²⁾ l. c. I; ³⁾ l. c. II; ⁴⁾ l. c. III und IV.

⁵⁾ l. c. IV, die l. c. Tab. 6 angegebenen Werte von *A* durchlaufen zwischen 25—100% Methanol ein Minimum, dies entsteht nur durch die formale Berechnung von *A*. Die l. c. angegebenen Geschwindigkeitskonstanten nehmen stetig mit wachsendem Methanolgehalt ab.

⁶⁾ l. c. V und *Freundlich* und *Juliusburger*, l. c.

⁷⁾ *Debye*, „Polare Molekeln“.

folgerungen zu ziehen, und dass von Fall zu Fall spezifische Einflüsse den gleich zu erörternden Effekt überdecken können. Es erscheint mir jedoch wünschenswert, diese Überlegungen hier schon anzustellen, da sie vielleicht von grundsätzlicher Bedeutung für die Behandlung von Ringschlussreaktionen sind.

Die freie Energie der gelösten Molekel ist von der des L.M. verschieden. Diese Energiedifferenz entspricht in ihrer physikalischen Bedeutung der Grenzflächenspannung einer Flüssigkeit gegen eine zweite Phase. Besitzen die gelösten Molekeln die Fähigkeit, verschiedene räumliche Lagen einzunehmen, so muss das System im statistischen Gleichgewicht den Zustand kleinster freier Energie anstreben. Die Molekel wird also diejenige räumliche Anordnung bevorzugt einnehmen, in der sie die kleinste Grenzfläche gegen das L.M. besitzt. Betrachten wir zunächst die Form einer vielgliedrigen Kohlenwasserstoffkette in einem ihr unähnlichen L.M. wie etwa Wasser, so wird leicht verständlich, dass die „Grenzflächenspannung“ der gelösten Molekel — wohlverstanden in der Lösung, nicht in der Grenzfläche — wesentlich kleiner ist bei einer kugelförmigen räumlichen Anordnung im Vergleich zu der einer gestreckten Kettenform. Mit der Kette können die Wassermolekeln auf beiden Seiten in Wechselwirkung treten, bei einer kugelförmigen Anordnung hingegen nur mit den aussenliegenden Atomgruppen. Eine Rechnung dieser Art, die sich auf den Vergleich von Fettsäuremolekeln mit verschiedener Kettenlänge bezieht, hat vor einiger Zeit *Langmuir*¹⁾ durchgeführt; aus ihr geht hervor, dass die zu erwartenden Unterschiede sehr gross sind. Auch ein kürzlich von *E. Hueckel*²⁾ mitgeteilter allgemeiner Ansatz über die Raumerfüllung der gelösten Molekeln scheint mir für die theoretische Behandlung des Problems geeignet.

Die Lage des vorgelagerten Gleichgewichts: Kettenstellung \rightleftharpoons Ringstellung, ist also durch das L.M. bestimmt. Ein vielgliedriges Halogenamin, in Wasser gelöst, wird sehr viel häufiger in Ringstellung vorkommen als in Benzol oder Hexan gelöst. Es besteht aber nicht nur eine Beziehung zwischen Raumerfüllung der Kettenmolekel und L.M., sondern — aus den gleichen thermodynamischen Gründen — hängt auch die räumliche Anordnung der gelösten Molekel im gleichen L.M. von der Länge der Kette ab. Man kann hier der Theorie *M. Stoll's*³⁾ folgen. Nach dieser Vorstellung besteht eine Beziehung zwischen der durch die Molekelform bedingten Raumerfüllung vielgliedriger Ringverbindungen und ihrer Bildungsleichtigkeit.

¹⁾ Colloid Symposium III (1925) ausführlich: *I. Langmuir* in *Colloid Chemistry* by *J. Alexander*, New York (1926).

²⁾ *E. Hueckel*, *Z. Physik* **83**, 663 (1933).

³⁾ *M. Stoll* und *G. Stoll-Comte*, *Helv.* **13**, 1185 (1930).

Das in Tabelle 3 zusammengefasste Material lässt bereits folgende Regelmässigkeiten erkennen: Der Wert von Z ist bei der Bildung von Piperidin-chlorhydrat in Tetrachloräthan 10^5 -mal, in Benzol sogar 10^6 -mal kleiner als in Wasser; entsprechend ist bei der Bildung des Dimethylenimin-bromhydrats das Z in Methanol 10^5 -mal kleiner als in Wasser. Die Ringstellung der gleichen Kette kommt demnach 10^5 — 10^6 -mal häufiger in Wasser als in organischem L.M. vor. Die Bildungsgeschwindigkeiten unterscheiden sich im gleichen Sinne, aber nicht ebenso stark. Sie stehen bei der Bildung des Piperidin-Chlorhydrats in Wasser:Tetrachloräthan:Benzol im Verhältnis 120:40:1; bei der des Dimethylenimin-bromhydrats in Wasser und Methanol im Verhältnis 5:1. Dies rührt daher, dass zwar im organischen L.M. die Ringschlussreaktion viel seltener möglich ist, dass sie aber andererseits, wie bereits erwähnt, eine um 5 kcal kleinere A.W. erfordert. Der hemmende Einfluss des organischen L.M. ist also teilweise kompensiert. Übrigens geht aus diesen Messungen eindeutig hervor, dass keine einfache Beziehung zwischen Dipolmoment des L.M. und Reaktionsgeschwindigkeit besteht.

Auch die in Fig. 3 dargestellten Bildungsbedingungen des Hexamethylenimins werden nun leichter verständlich. Die freie Drehbarkeit des in Wasser gelösten siebengliedrigenamins ist ganz oder teilweise aufgehoben. Die Näherungshäufigkeit der reagierenden Atomgruppen wird dadurch sehr viel grösser als die rein geometrische Betrachtung (Kurve *a*, Fig. 1) erwarten lässt. Die zur Bildung dieses spannungsfreien Rings notwendige A.W. ist grösser als die für die Bildung des Fünf- und Sechsrings erforderliche Energie. Nun besitzen gerade die räumlich gebauten Ringe mit kleiner Gliederzahl — etwa vom Sechsring bis zum Zwölfring — nach der Theorie *Stoll's* einen sehr geringen freien Schwingungsraum, und die Anordnung der Atome entspricht einer dichten Kugelpackung. Eine derartige Raumerfüllung der ringschliessenden Kettenmolekel kann zur Folge haben, dass der bei der Entstehung des Fünf- und Sechsrings günstigste Abstand der reagierenden Atomgruppen nicht erreicht wird. Eine geringe Erweiterung dieses atomaren Abstands bedingt aber bereits das Auftreten einer grösseren A.W.

Es sei erwähnt, dass auch die kürzlich mitgeteilten Ergebnisse *Ziegler's*¹⁾ meine Auffassung über den Einfluss des L.M. auf die Ringbildungsleichtigkeit stützen: Durch intramolekularen Ringschluss der Monolithiumverbindungen aliphatischer Nitrile entstanden vielgliedrige Ringketone. Auch *Ziegler* betont, dass in der Grössenordnung gleiche Ausbeuten von Ringverbindungen C_{15} und C_{17} bzw. C_{30} und C_{34} vom Wahrscheinlichkeitstheoretischen Standpunkt aus allein nicht verständlich sind. Nimmt man wieder an, dass das L.M. — in diesem Falle Äther — die freie Drehbarkeit der Ketten zu einem gewissen Betrag aufhebt, so wird der Ringschluss nur noch von der, zwischen C_{15} und C_{30} ähnlichen, Raumerfüllung abhängig.

¹⁾ K. Ziegler, H. Eberle und H. Ohlinger, A. 504, 94 (1933).

Freundlich und *Frl. Richards*¹⁾ fanden keinen Zusammenhang zwischen der Löslichkeit von ϵ -Chloramylamin oder Piperidin-chlorhydrat und der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch das L.M. Bekanntlich kann nach *van't Hoff* eine derartige Beziehung bestehen, wenn die Lage des Gleichgewichts durch das L.M. verschoben wird. Nach *v. Halban*²⁾ ist diese Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und L.M. auch dann möglich, wenn die Gegenreaktion (G.R.) so langsam verläuft, dass sie kinetisch nicht verfolgt werden kann und ein Gleichgewicht nicht nachweisbar ist. Es erscheint mir jedoch notwendig, dass die G.R. wenigstens in Zeiträumen von ähnlicher Grössenordnung eintritt, sonst verläuft eben die Umlagerung einseitig und der Begriff „Gleichgewicht“ besitzt nur thermodynamische, aber keine kinetische Bedeutung. Dies ist für die Piperidinbildung der Fall; die Base ist auch bei 600° abs. gegen Salzsäure beständig, die G.R. verläuft also in verdünnter Lösung bei 300° abs. unendlich langsam. Dagegen ist bei der Bildung gespannter Ringe, z. B. dem Dimethylenimin, Trimethylenimin und Styrolimin ein derartiger „gleichgewichtsverschiebender Einfluss“ des L.M. durchaus möglich, denn diese Imine werden durch Halogenwasserstoffsäure wieder in die Amine zurückverwandelt. Einen Hinweis auf den Einfluss der G.R. findet man im Sinken der Konstanten erster Ordnung mit fortschreitender Ringbildung. Bei der Dimethyleniminbildung in alkalischer Lösung³⁾ und in Methanollösung⁴⁾ und bei der Styroliminbildung⁵⁾ in wässrigem Alkali wurde dieser Effekt bereits beobachtet.

Zusammenfassung.

1) Aus den früher von *H. Freundlich* und Mitarbeitern bestimmten Ringschlussgeschwindigkeiten der Halogenalkylamine zu cyclischen Iminen wurden Aktivierungswärme und „temperatur-unabhängiger Faktor“ (Aktionskonstante) aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionen berechnet. Die Bildung der drei- und viergliedrigen Imine erfordert eine höhere Aktivierungswärme als die des Fünf- und Sechsrings.

2) Die Reaktion kann nur dann eintreten, wenn eine aktivierte Molekel sich in „Ringstellung“ befindet. Das statistische Gleichgewicht: Ringstellung \rightleftharpoons Kettenstellung kommt charakteristisch in der Aktionskonstanten zum Ausdruck.

3) Durch die Einführung der zum Halogen α -ständigen Phenylgruppe wird bei dem β -Phenyl- β -chlor(brom)äthylamin die Festigkeit der C—Cl-Bindung um 7 kcal, die der C—Br-Bindung sogar um mindestens 11 kcal erniedrigt.

4) Es wurde wahrscheinlich gemacht, dass aus thermodynamischen Gründen das statistische Gleichgewicht: Kettenstellung \rightleftharpoons Ringstellung vom Lösungsmittel abhängt. Die Ringstellung der gelösten Molekel soll immer dann überwiegen, wenn dieses von dem Lösungsmittel physikalisch sehr verschieden ist.

5) In Übereinstimmung mit dieser Theorie ist die Aktionskonstante dieser Ringschlussreaktionen in organischen Lösungsmitteln um 5—6 Zehnerpotenzen kleiner als in Wasser. Da die Aktivierungswärme durch das organische Lösungsmittel gleichfalls

¹⁾ l. c. II.

²⁾ Z. physikal. Ch. **67**, 129 (1909).

³⁾ l. c. III und IV.

⁴⁾ l. c. IV.

⁵⁾ l. c. V.

um 5 kcal erniedrigt wird, kommt der reaktionshemmende Einfluss des organischen Lösungsmittels in einem Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten weniger stark zum Ausdruck.

6) Auf den Begriff der „Ringstellung“ wurde die Theorie *M. Stolls* über die Raumerfüllung vielgliedriger Ringe angewandt. Das Auftreten einer grossen Aktivierungswärme bei der Bildung des Hexamethylenimins wurde mit Hilfe dieser Theorie auf ungünstige räumliche Anordnung der ringschliessenden Molekeln zurückgeführt.

Herrn Professor *H. Freundlich* in London danke ich für sein liebenswürdiges Interesse an dieser Arbeit und für wertvolle Ratschläge.

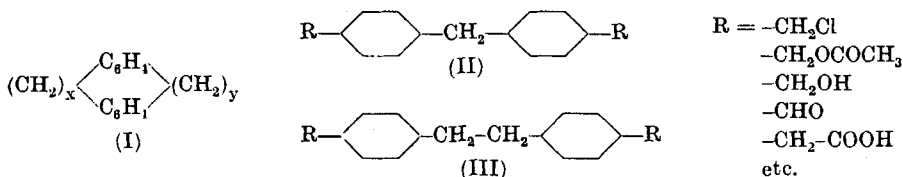
Berlin-Dahlem und Zürich, Organisch-chemisches
Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule.

Zur Kenntnis von di-parasubstituierten Derivaten des Diphenylmethans und Diphenyläthans

von *T. Reichstein* und *R. Oppenauer*.

(31. X. 33.)

Die nachfolgend beschriebenen Substanzen sollen als Ausgangskörper für Versuche zur Herstellung von Verbindungen dienen, die zwei Benzolkerne mit doppelter Verknüpfung in para-Stellung enthalten, z. B. vom Typus (I).



Die Spannungsverhältnisse sollten bei Körpern dieser Formel (I) für x und $y = 2$ ungefähr dem gewöhnlichen Kohlenstoff-4-Ring, für x und $y = 3$ ungefähr dem 6-Ring entsprechen, bei allerdings bedeutend erschwerter Bildungstendenz. Für $x = 1-2$ sollte ferner zu erwarten sein, dass auch bei relativ hohem y eine freie Drehbarkeit der beiden Benzolkerne aufgehoben ist, dass somit schon Derivate dieses Systems mit einem Substituenten in einem der beiden Benzolkerne in optisch aktiven Formen auftreten können.

Um das nötige Versuchsmaterial zu erhalten, wurden zunächst die zwei Di-chlormethyl-Derivate (II) und (III) ($\text{R} = -\text{CH}_2\text{Cl}$)

um 5 kcal erniedrigt wird, kommt der reaktionshemmende Einfluss des organischen Lösungsmittels in einem Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten weniger stark zum Ausdruck.

6) Auf den Begriff der „Ringstellung“ wurde die Theorie *M. Stolls* über die Raumerfüllung vielgliedriger Ringe angewandt. Das Auftreten einer grossen Aktivierungswärme bei der Bildung des Hexamethylenimins wurde mit Hilfe dieser Theorie auf ungünstige räumliche Anordnung der ringschliessenden Molekeln zurückgeführt.

Herrn Professor *H. Freundlich* in London danke ich für sein liebenswürdiges Interesse an dieser Arbeit und für wertvolle Ratschläge.

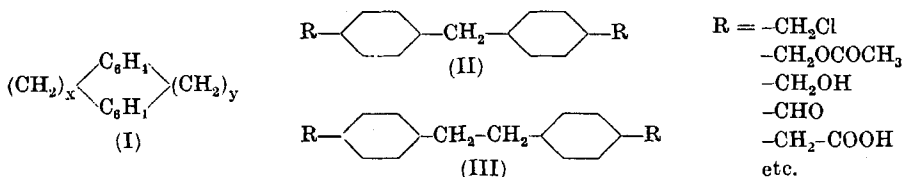
Berlin-Dahlem und Zürich, Organisch-chemisches
Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule.

Zur Kenntnis von di-parasubstituierten Derivaten des Diphenylmethans und Diphenyläthans

von *T. Reichstein* und *R. Oppenauer*.

(31. X. 33.)

Die nachfolgend beschriebenen Substanzen sollen als Ausgangskörper für Versuche zur Herstellung von Verbindungen dienen, die zwei Benzolkerne mit doppelter Verknüpfung in para-Stellung enthalten, z. B. vom Typus (I).



Die Spannungsverhältnisse sollten bei Körpern dieser Formel (I) für x und $y = 2$ ungefähr dem gewöhnlichen Kohlenstoff-4-Ring, für x und $y = 3$ ungefähr dem 6-Ring entsprechen, bei allerdings bedeutend erschwerter Bildungstendenz. Für $x = 1-2$ sollte ferner zu erwarten sein, dass auch bei relativ hohem y eine freie Drehbarkeit der beiden Benzolkerne aufgehoben ist, dass somit schon Derivate dieses Systems mit einem Substituenten in einem der beiden Benzolkerne in optisch aktiven Formen auftreten können.

Um das nötige Versuchsmaterial zu erhalten, wurden zunächst die zwei Di-chlormethyl-Derivate (II) und (III) ($\text{R} = -\text{CH}_2\text{Cl}$)

hergestellt, deren reaktionsfähige Chloratome die Überführung in je eine Reihe weiterer Verbindungen leicht macht. (Vgl. die oben angedeuteten Substituenten R).

Die erste Reihe (II) ist inzwischen auf analogem Wege von *Connerade*¹⁾ hergestellt worden, seine Angaben decken sich grösstenteils mit unseren Ergebnissen, so dass wir auf diese nur kurz eingehen.

Das als Ausgangsmaterial dafür dienende 4,4'-Di-chlormethyl-diphenylmethan (II, R = —CH₂Cl) wurde bereits von *Weiler*²⁾ aus Benzylchlorid mit Formaldehyd bzw. Methylal und Schwefelsäure hergestellt, aber seine Konstitution nicht bewiesen. Durch Eliminierung der Chloratome, wodurch das bekannte 4,4'-Dimethyl-diphenylmethan entstand, sowie durch Überführung der Chlormethyl- in Nitrilgruppen, die das bekannte 4,4'-Dicyan-diphenylmethan lieferte, konnte die Konstitution in obigem Sinne gesichert werden, in Übereinstimmung mit den von *Connerade* auf anderm Wege erzielten Resultaten. Ferner mussten die Ausbeuten noch verbessert werden, was durch Anwendung von 84-proz. Schwefelsäure bis zu einem gewissen Grade auch gelang. Es wurde weiter festgestellt, dass derselbe Körper sich auch als Nebenprodukt bei der Bereitung von p-Xylylen-chlorid aus Benzylchlorid, Trioxymethylen, Zinkchlorid und Salzsäure nach *Stephen*³⁾ resp. *Blanc*⁴⁾ bildet. Ob er nicht noch besser direkt aus Diphenylmethan nach diesen Methoden entsteht, muss noch geprüft werden.

Die beiden Chlormethylgruppen zeigen analoge Reaktionsbereitschaft, wie sie beim Benzylchlorid bekannt ist. Durch Kochen mit Natriumacetat in Eisessig wird das Glykol-acetat (II, R = —CH₂-OCOCH₃) und aus diesem durch alkalische Verseifung das Glykol (II, R = —CH₂OH) gewonnen, welches sich durch Oxydation in den Dialdehyd (II, R = CHO) überführen lässt; hierzu ist Stickstofftetroxyd nach *Cohen*⁵⁾ ganz besonders geeignet. Das aus dem Aldehyd bereitete Dioxim geht durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid in das auf anderem Wege⁶⁾ hergestellte Dinitril (II, R = CN) über, was zum Konstitutionsbeweis benutzt wurde. Im Gegensatz zu *Connerade* konnten wir bei diesen Umsetzungen keine nennenswerte Polymerisation beobachten.

Für die Bereitung der zweiten Reihe (III) diente als Ausgangskörper das Dibenzyl (III, R = H), das sich leicht aus Benzylchlorid und Magnesium bereiten lässt⁷⁾. Durch Behandlung mit Form-

¹⁾ Bull. Soc. Chim. Belgique **41**, 337 (1932); C. **1933**, I, 55.

²⁾ B. **7**, 1187 (1874). ³⁾ Soc. **117**, 510 (1920).

⁴⁾ Bl. [4] **33**, 313 (1923) (vgl. C. **1923**, I, 1571).

⁵⁾ Soc. **71**, 1056 (1897).

⁶⁾ *Schöpf*, B. **27**, 2325 (1894).

⁷⁾ *Bennett Turner*, Soc. **105**, 1061 (1914); *Späth*, M. **34**, 1992 (1913).

aldehyd oder Dichloräther nach *Stephen*¹⁾ resp. *Blanc*²⁾ lässt sich das 4,4'-Di-chlormethyl-diphenyläthan (III, R = —CH₂Cl) in Ausbeuten von ca. 45—50 % gewinnen. Die Konstitution wurde durch Reduktion bewiesen, wobei das bekannte 4,4'-Dimethyl-diphenyläthan erhalten wurde. Das Dichlormethylprodukt wurde denselben Reaktionen wie das niedere Homologe unterzogen, die ebenso glatt verliefen.

Hier wurde ferner noch das durch Einwirkung von Kaliumcyanid erhältliche Dinitril (III, R = —CH₂—CN) durch Verseifung in die Di-essigsäure (III, R = —CH₂COOH) übergeführt, und diese als Ceriumsalz³⁾ trocken destilliert. Dieser Versuch ergab kein Keton, sondern unter Decarboxylierung und teilweiser Dehydrierung nur 4,4'-Dimethyl-diphenylmethan und wenig 4,4'-Dimethyl-stilben. Cyclisierungsversuche sollen auf die Säuren mit —CH₂—CH₂—COOH-Gruppierung sowie auf andere Derivate ausgedehnt werden.

Experimenteller Teil.

4,4'-Di-chlormethyl-diphenylmethan.

(II, R = CH₂Cl).

Man schüttelt 200 g Benzylchlorid und 60 g Poly-oxymethylen mit 575 g 84proz. Schwefelsäure 3 Stunden auf der Maschine, wobei zu beachten ist, dass die Temperatur nicht über 20° steigt, andernfalls zeitweise gekühlt werden muss. Man versetzt das Reaktionsgemisch mit 1 Liter Eiswasser, gibt ½ Liter Äther hinzu und schüttelt aus.

Die ätherische Lösung wird mit Wasser und Soda gründlichst gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Aus dem zurückbleibenden Öl wird zunächst bei 12 mm das unveränderte Benzylchlorid abdestilliert, wobei ca. 100 g zurückgewonnen werden, Sdp._{12 mm} 68—70°. Der ölige Rückstand wird im Wurstkolben im Hochvakuum destilliert, das Dichlorid geht unter 0,3 mm bei 180—200° über und erstarrt rasch. Das Rohprodukt wird aus Benzin zweimal umkrystallisiert. Die in der Mutterlange verbleibenden Produkte wurden nicht näher untersucht, sie stellen nach *E. Connerade* Isomere dar. Der reine Körper bildet weisse, glänzende Blättchen, manchmal auch Nadeln, Smp. korr. 110°, Sdp._{0,2 mm} 180° unter geringer Zersetzung. Ausbeute 11,5 g Reinprodukt.

5,263 mg Subst. gaben 13,086 mg CO₂ und 2,510 mg H₂O

C₁₅H₁₄Cl₂ Ber. C 67,92 H 5,28 Cl 26,77%

Gef. „ 67,81 „ 5,30 „ 26,22%

¹⁾ Soc. 117, 510 (1920).

²⁾ Bl. [4] 33, 313 (1923), (vgl. C. 1923, I, 1571).

³⁾ Vgl. *Ruzicka* und Mitarbeiter, Helv. 9, 249 (1926); 11, 496 (1928).

Konstitutionsbeweis.

2 g Dichlorkörper wurden in 30 g Eisessig gelöst und unter wiederholter Zugabe von Zinkstaub 6 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser und Äther getrennt die Ätherlösung mit Salzsäure und verdünnter Lauge gewaschen getrocknet und durch Destillation vom Äther befreit. Der zurückbleibende Kohlenwasserstoff wurde zunächst im Vakuum destilliert und zur vollständigen Reinigung in Pentanlösung mit kalter konzentrierter Schwefelsäure gewaschen und zum Schluss über Natrium destilliert. Sdp. 12 mm 165° . Die Krystalle wurden noch aus wenig Methanol durch Ausfrieren bei -40° gereinigt. Smp. $28,5^{\circ}$. Eine Probe von 4,4'-Dimethyl-diphenylmethan, die durch Reduktion von 4,4'-Dimethyl-benzophenon gewonnen worden war, zeigte nach entsprechender Reinigung denselben Schmelzpunkt; ebenso die Mischprobe.

4,4'-Di-[acetoxyethyl]-diphenylmethan.

(II, R = $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$).

3,8 g obigen Dichlorkörpers und 4 g frisch geschmolzenes Kaliumacetat wurden in 30 cm^3 Eisessig 6 Stunden unter Rückfluss gekocht hierauf mit Wasser verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherischen Lösungen mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen und mit Sulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Öl, das bald erstarrte und aus Benzin umkrystallisiert weisse, glänzende Blättchen Smp. 50° lieferte. Ausbeute 4 g.

4,4'-Di-[oxymethyl]-diphenylmethan.

(III, R = CH_2OH).

4 g obigen Diacetates wurden mit der Lösung von 5 g Kaliumhydroxyd, 5 g Wasser und 65 g Alkohol 3 Stunden unter Rückfluss gekocht, hierauf der Alkohol abgedampft und der Rückstand mit Wasser versetzt. Das sofort fest ausfallende Glykol wurde aus Benzol umkrystallisiert. Smp. 123° korr. Ausbeute 2,85 g Glykol aus 3,8 g Dichlorkörper = 82 %.

3,142 mg Subst. gaben 9,095 mg CO_2 und 1,985 mg H_2O

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$	Ber. C 78,95	H 7,02%
Gef. „	79,10	„ 7,00%

Diphenylmethan-4,4'-dialdehyd.

(II, R = CHO).

In einer Glasampulle wurden 2,85 g Glykol (II, R = CH_2OH) mit 25 cm^3 Chloroform übergossen, abgekühlt, nach Zugabe von ca. 3 g flüssigem Stickstofftetroxyd eingeschmolzen und 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die grüngefärbte Lösung

wurde hierauf durch Evakuieren vom Hauptüberschuss nitroser Gase befreit, dann mit viel Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen und mit Sulfat getrocknet. Der nach Abdestillieren des Chloroforms hinterbleibende feste Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert (Sdp. $0,2\text{ mm}$ 185°) und aus Benzin vom Sdp. $70\text{--}80^{\circ}$ umkrystallisiert. Schwach gelblich gefärbte Nadeln, Smp. $85,5\text{--}86^{\circ}$ kor., im evakuierten Röhrchen. Ausbeute $2,6\text{ g} = 93\%$. Der Körper oxydiert sich an der Luft langsam, wobei der Schmelzpunkt unscharf wird.

4,223 mg Subst. gaben $12,443\text{ mg CO}_2$ und $2,048\text{ mg H}_2\text{O}$

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$ Ber. C $80,36$ H $5,39\%$

Gef. „ $79,83$ „ $5,59\%$

Dioxim des Diphenylmethan-4,4'-dialdehyds.

$0,2\text{ g}$ Dialdehyd, 1 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 2 g Natriumacetat wurden in 50-proz. Alkohol $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt und hierauf längere Zeit in der Kälte stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Nadeln zeigten nach Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol einen Schmelzpunkt von 184° kor.

$1,704\text{ mg}$ Subst. gaben $0,185\text{ cm}^3\text{ N}_2$ (23° , 723 mm)

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. N $11,02$; Gef. N $11,91\%$

Dinitril der Diphenylmethan-4,4'-dicarbonsäure.

Obiges Dioxim wurde mit der zehnfachen Menge Acetanhydrid 2 Stunden unter Rückfluss gekocht, mit viel Wasser zersetzt und die ausfallende Krystallmasse aus Benzin umkrystallisiert. Smp. kor. 167° . Ein nach Schöpf¹⁾ bereitetes Vergleichsprodukt sowie die Mischprobe schmolzen gleich.

Dibenzyl.

Für grössere Ansätze hat sich die folgende Arbeitsweise bewährt. In einem Bromierungskolben von 1 Liter Inhalt, der mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehen ist, werden $9,6\text{ g}$ mit Jod aktivierte Magnesiumspäne mit 200 g absolutem Äther bedeckt und hierauf langsam die Lösung von 100 g frisch destilliertem Benzylchlorid in 300 g absolutem Äther zugetropft. Nach Verschwinden des Magnesiums wird noch 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt (andernfalls beim nachträglichen Abdampfen des Äthers explosionsartiges Reagieren eintreten kann) und hierauf der Äther unter Feuchtigkeitsabschluss abdestilliert und der Rückstand noch eine halbe Stunde auf dem kochenden Wasserbad erwärmt. Der halbfesten Masse wird der abdestillierte Äther wieder zugesetzt und hierauf mit Eis und verdünnter Salzsäure zerlegt. Die ätherische Lösung wird in üblicher Weise mit verdünnter Salzsäure, dann mit

¹⁾ B. 27, 2325 (1894).

Lauge gewaschen, getrocknet etc. Die Destillation im Vakuum ergibt 59 g Dibenzyl = 82% der Theorie, Sdp._{10 mm} 158°. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol unter starker Kühlung kann es leicht vollständig gereinigt werden, Smp. 51°.

4,4'-Di-chlormethyl-diphenyläthan.

(III, R = CH₂Cl).

a) 100 g Dibenzyl werden mit 85 g fein gepulvertem, wasserfreiem Zinkchlorid und 60 g Poly-oxymethylen auf dem Wasserbad bis eben zum Schmelzen erwärmt und unter ständigem Rühren trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Gleichzeitig wird das Wasserbad abgestellt, da die Reaktionswärme für das Fortschreiten der Umsetzung genügend ist, eventuell muss sogar leicht gekühlt werden, falls die Temperatur wesentlich über 50° steigen sollte. Nach einiger Zeit kann der Chlorwasserstoffstrom lebhafter gemacht werden, bis zur Beendigung der Absorption (ca. 8 Stunden). Die breiartige Reaktionsmasse wird mit 1 Liter Eiswasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösungen werden gründlichst mit Wasser und verdünnter Soda gewaschen (ansonst beim nachträglichen Destillieren Verharzung unter Chlorwasserstoff-Abspaltung eintritt), getrocknet und hierauf der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird unter 0,2 mm im Wurstkolben destilliert und die Fraktion von 170—215° aufgefangen, welche bald zu einer Krystallmasse erstarrt. Diese wird auf Ton möglichst abgepresst und hierauf aus Benzin umkrystallisiert. Ausbeute, nach einmaligem Umkrystallisieren 75 g = 48% der Theorie. Smp. 95—96° korr. Nach dreimaligem Umkrystallisieren zeigen die weissen Blättchen einen Schmelzpunkt von 97°. Der Siedepunkt unter 0,2 mm liegt bei 190°.

3,268 mg Subst. gaben 8,385 mg CO₂ und 1,725 mg H₂O

6,539 mg Subst. gaben 6,477 mg AgCl

C₁₆H₁₆Cl₂ Ber. C 68,82 H 5,74 Cl 25,44%

Gef. „ 69,98 „ 5,91 „ 24,50%

b) Darstellung mit Hilfe von Dichloräther („Rohöl“).

Am einfachsten bereitet man sich das „Rohöl“¹⁾ durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in käufliche 40-proz. Formaldehydlösung von 10°, bis die Lösung gesättigt ist. Es bilden sich zwei Schichten. Die untere wird abgetrennt und mit konz. Schwefelsäure gewaschen. Ausbeute ca. 300 g Öl aus 1 Liter Formaldehydlösung. Das Produkt greift die Schleimhäute äusserst stark an und kann zu unliebsamen Vergiftungserscheinungen führen.

100 g Dibenzyl werden mit 300 g „Rohöl“ und 42 g frisch geschmolzenem, feingepulvertem Zinkchlorid 9—10 Stunden bei 35° gerührt. Am Anfang muss gekühlt werden. Nach beendigter Reaktion haben sich zwei Schichten gebildet, es wird mit Eiswasser

¹⁾ Soc. 117, 510 (1920).

zerlegt und wie bei a) verarbeitet. Ausbeute 70 g = 45% der Theorie, mit denselben Eigenschaften. Ist die Reaktion nicht zu Ende gegangen, so destilliert unter 0,2 mm bei 150—170° das Monochlormethyl-Produkt über, das durch nochmalige Behandlung in den Dichlor-Körper verwandelt werden kann. Die öligen Nebenprodukte können durch Destillation nicht getrennt werden. Sie entstehen bei beiden Verfahren in ungefähr gleicher Menge und stellen wahrscheinlich Isomere dar.

Konstitutionsbeweis.

Der Dichlorkörper wurde analog dem niederen Homologen durch Kochen mit überschüssigem Zinkstaub in Eisessig reduziert, wobei zur Beschleunigung eine kleine Menge wässriger Kupfersulfatlösung zugegeben wurde. Der resultierende Kohlenwasserstoff wurde nach entsprechender Reinigung im Vakuum über Natrium destilliert und schmolz nach Umkrystallisieren aus Methanol bei 82°. Ein nach Moritz und Wolfenstein¹⁾ bereitetes Vergleichspräparat, sowie die Mischprobe schmolzen gleich.

Diacetat des 4,4'-Di-oxymethyl-diphenyläthans

(III, R = CH₂OCOCH₃).

Der Körper wurde wie das niedere Homologe in fast theoretischer Ausbeute erhalten. Farblose Blättchen aus Benzin, Smp. 123 korr.

4,4'-Di-[oxymethyl]-diphenyläthan

(III, R = CH₂OH).

Wie das niedere Homologe bereitet und aus Xylol umkrystallisiert. Smp. 161° korr. Sdp. 0,2 mm, ca. 195°. Die farblosen feinen Nadeln sind in Benzin, Benzol, Äther, Chloroform, Alkohol sehr schwer löslich, in Wasser fast unlöslich. Ausbeute: 76% der Theorie bezogen auf den Dichlorkörper.

3,343 mg Subst. gaben 9,75 mg CO₂ und 2,245 mg H₂O

C₁₆H₁₈O₂ Ber. C 79,34 H 7,44%

Gef. „ 79,54 „ 7,51%

Diphenyläthan-4,4'-dialdehyd.

(III, R = CHO).

5 g Glykol wurden in 40 cm³ Chloroform suspendiert, nach Abkühlen auf 0° mit 6 g Stickstofftetroxyd versetzt und eingeschmolzen. Das Glykol ging bald in Lösung und die Mischung färbte sich allmählich grün. Die Aufarbeitung geschah nach dreitägigem Stehen wie beim niederen Homologen. Aus Benzin (Sdp. 110—120°) umkrystallisiert bildet der Dialdehyd schwach gelblich gefärbte Nadeln,

¹⁾ B. 32, 2532 (1899).

die im evakuierten Röhrchen bei 126° schmelzen. Ausbeute 4,65 g = 92% der Theorie.

3.500 mg Subst. gaben 10,34 mg CO₂ und 1,795 mg H₂O

C₁₆H₁₄O₂ Ber. C 80,67 H 5,89%

Gef. „ 80,57 „ 5,74%

Di-nitril der Diphenyläthan-4,4'-di-essigsäure.

(III. R = CH₂CN).

15 g 4,4'-Dichlormethyl-diphenyläthan wurden in 70 g Alkohol gelöst und in der Siedehitze langsam mit 7,5 g Natriumcyanid in 7,5 g Wasser versetzt. Nach 4-stündigem Kochen unter Rückfluss wurde der Alkohol abgedampft, der Rückstand mit 100 g Wasser versetzt und die ausfallenden Krystalle abfiltriert. Zur Reinigung wurden sie mit etwas Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Beinahe farblose Nadeln, Smp. 130° korr. Ausbeute 12 g.

Cyclisierungsversuch.

Die 12 g Dinitril wurden zur Verseifung zunächst mit einer Mischung von 24 g Wasser und 16 g konz. Schwefelsäure ¼ Stunde gekocht, erkalten gelassen, abgesaugt und die feste Substanz hierauf mit einer Lösung von 20 g Ätzkali und 120 g Wasser 5 Stunden unter Rückfluss gekocht, worauf das meiste in Lösung gegangen war. Die abgekühlte und über Glasfilter gereinigte Lösung wurde mit überschüssiger 10-proz. Salzsäure gefällt. Die ausfallende Dicarbonsäure wurde mit Wasser gewaschen und in das Cersalz übergeführt. Zu diesem Zwecke wurde sie mit verdünnter Kalilauge bis zur neutralen Reaktion versetzt, wodurch Lösung eintrat, und diese in einen grossen Überschuss einer warmen Cernitratlösung unter energischem Rühren rasch eingegossen. Das ausfallende Cersalz, ein gelblichweisses Pulver, wurde abgesaugt, getrocknet und in Hartglaskolben im Vakuum bei einer Metallbadtemperatur bis 450° trocken destilliert. Die Aufarbeitung der Destillationsprodukte ergab kein fassbares Keton, sie bestanden zur Hauptsache aus 4,4'-Dimethyl-diphenyläthan, Smp. 82° und einer kleinen Menge 4,4'-Dimethyl-stilben, Smp. 184°.

Die Mikroanalysen wurden von Hrn. Dr. Furter, Hrn. H. Hösli und Frä. Ziegler ausgeführt.

Zürich, Institut für allgem. und anal. Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule.

Über Pseudoatome und isostere Verbindungen¹⁾.

(III. Mitteilung)²⁾.

Vergleichende Studien mit Benzol, Thiophen und Furan

von H. Erlenmeyer und Martin Leo.

(31. X. 33.)

In einer früheren Arbeit wurde gemeinsam mit *E. Berger* über ein gleichartiges Verhalten von Derivaten des Benzols, des Thiophens³⁾ und des Furans⁴⁾ bei immunologischen Versuchen berichtet. Dieser Befund ergänzte nur die zahlreich vorhandenen Angaben über die ausserordentliche Ähnlichkeit, die Verbindungen des Benzols, des Thiophens und z. T. auch des Furans in den Wirkungen zeigen⁵⁾. Auch rein chemisch lassen diese Stoffe ein sehr ähnliches Verhalten bei den verschiedensten Reaktionen und Substitutionen erkennen⁶⁾. Es liegt hier also ein für die Frage nach den Beziehungen von Wirkung und Struktur ausserordentlich interessantes Beispiel vor, indem sich in zahlreichen Versuchen eine ähnliche Wirkungsweise bzw. ein ähnliches Verhalten bei diesen Verbindungen feststellen lässt, wohingegen nicht ohne weiteres zu erkennen ist, welche Übereinstimmung in physikalischen Konstanten oder in der Struktur die Ähnlichkeit dieser Stoffe bedingt.

Während in den meisten, diesen Zusammenhängen gewidmeten Untersuchungen Verbindungen mit einer deutlichen Strukturverwandtschaft auf ihre Wirkung hin geprüft wurden, besteht hier die Möglichkeit, von strukturfremden Molekeln mit ähnlichen Wirkungen ausgehend, Erfahrungen zu sammeln über den Charakter, den eine strukturelle Verwandtschaft besitzen muss, damit die Molekel ähnliche Wirkungen zeigen.

Um weiteres Material für eine solche Diskussion in der Gruppe Benzol, Thiophen, Furan beizubringen, schien es uns noch interessant, das Verhalten dieser Stoffe als Lösungsmittel zu vergleichen, insbesondere die katalytische Wirkung, die sie als solche auf die Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Umsetzungen ausüben. Eine solche Untersuchung bedeutete einmal für diese Gruppe die Möglichkeit

¹⁾ Die Untersuchungen wurden mit Mitteln ausgeführt, die der *Aluminium-Fonds Neuhausen* zur Verfügung stellte. Wir möchten auch an dieser Stelle der Fonds-Kommission unsern aufrichtigsten Dank für diese Unterstützung aussprechen.

²⁾ II. Mitteilung, *Helv.* **16**, 897 (1933).

³⁾ *Helv.* **16**, 733 (1933).

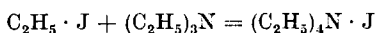
⁴⁾ Unveröffentlichte Versuche.

⁵⁾ Zusammenstellung loc. cit. S. 737.

⁶⁾ *F. Beilstein*, Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl., 3. Band, S. 737 (1897).

eines quantitativen Vergleichs einer Wirkung gegenüber den bisherigen, mehr qualitativen Feststellungen, und ergab zum anderen Material, um in der besonderen Frage der Abhängigkeit der katalytischen Eigenschaften eines Lösungsmittels von bestimmten physikalischen Konstanten die vorhandenen theoretischen Vorstellungen zu prüfen.

Dieser Frage nach Zusammenhängen zwischen dem Bau der Molekel und der katalytischen Wirkung als Lösungsmittel sind schon zahlreiche Arbeiten gewidmet worden. In letzter Zeit hat insbesondere *H. G. Grimm*¹⁾ systematische Untersuchungen über diesen Gegenstand ausgeführt. Er benutzt bei seinen Versuchen als chemische Umsetzung die zuerst von *Menschutkin* in diesem Zusammenhang verwandte Additionsreaktion:



Um eine Vergleichsmöglichkeit mit den Ergebnissen von *Grimm* zu haben, führten wir unsere Versuche mit Thiophen und Furan mit der gleichen Reaktion in einer ähnlichen Anordnung aus.

Äquivalente Mengen von Äthyljodid und von Triäthylamin²⁾ in dem Lösungsmittel werden getrennt in das \wedge gewinkelte Versuchsröhrchen eingeführt, das Versuchsröhrchen vorsichtig zugeschmolzen und das Ganze bis zum Versuchsbeginn unter starker Kühlung aufbewahrt. Zum Versuch wurden die Röhrchen in einem Thermostaten auf die gewünschte Versuchstemperatur gebracht und alsdann die Lösungen durch Schütteln vereinigt. Nach der gegebenen Zeit wurde die Reaktion durch Kühlen unterbrochen und der Inhalt des Röhrchens mit Hexan und Wasser behandelt. Wir haben dann ohne weitere Trennungsoption die Konzentration der entstandenen Jodionen potentiometrisch bestimmt. Wir prüften unsere Versuchsanordnungen mit Benzollösungen und erhielten hierbei Werte, die mit den von *Menschutkin* gefundenen ausgezeichnet übereinstimmen. Wie *H. Ruf*³⁾ in seiner Arbeit bemerkt, hat er mit einem besonders gereinigten Benzol etwas abweichende Werte erhalten, die bei dem hohen Reinheitsgrad des benutzten Benzols als gültig angesehen werden müssen.

1. Versuche mit Thiophen. In der ersten Versuchsserie wurde das synthetische Thiophen von *Kahlbaum* nochmals durch Destillation gereinigt. Das erhaltene Produkt zeigte:

$$n_{\text{D}}^{20,0} = 1,52874)$$

¹⁾ *H. G. Grimm, H. Ruf und H. Wolff, Z. physikal. Ch. [B.] 13, 301 (1931); vgl. Diss. H. Ruf, Würzburg 1931. Dort auch ältere Literatur.*

²⁾ Es wurden reine Präparate von *Kahlbaum* verwendet und durch Destillation im Vakuum gereinigt.

³⁾ *H. Ruf, l. c. S. 20 und S. 48.*

⁴⁾ *C. Knops* gibt an $n_{\text{D}}^{20,0} = 1,5285$, *A. 248, 214 (1888).*

Später ergab sich gelegentlich einer optischen Untersuchung¹⁾, dass dieses Thiophen schon bei 3500 ÅE beginnt zu absorbieren, während für reines Thiophen in der Literatur 2730 ÅE als Beginn der Absorption angegeben werden. Wir reinigten daher das Thiophen nochmals über die Quecksilberacetatverbindung und erhielten daraufhin ein Präparat, das die geforderten Absorptionsverhältnisse zeigte. Wir fanden $n_D^{20,0} = 1,5284$. Wie die Versuche zeigen, hat diese weitere Reinigung nur einen geringen Einfluss auf die gefundenen Werte der Reaktionsgeschwindigkeit.

In der folgenden Tabelle I bedeutet a die Anfangskonzentration, x die Menge des gebildeten $(C_2H_5)_4N \cdot J$ und t die Zeitdauer des Versuches in Minuten.

Tabelle I.

Für das Handelsthiophen entspricht a : 0,2842 Mol/L bzw. 56,83 cm³ 0,02-n. AgNO₃.

Für das Reinhthiophen entspricht a : 0,2892 Mol/L bzw. 56,93 cm³ 0,02-n. AgNO₃.

Temp.	t	cm ³ 0,02-n. AgNO ₃	$\frac{x}{a-x}$	k	Bemerkungen
70°	60	8,53	0,1766	0,01033	Handelsthiophen
70°	90	11,78	0,2615	0,01022	„
70°	150	17,14	0,4320	0,01013	„
70°	60	8,05	0,1647	0,00948	Reinthiophen
50°	60	3,53	0,0664	0,00390	Handelsthiophen
50°	90	4,90	0,0942	0,00368	„
50°	150	7,41	0,1499	0,00352	„
50°	60	3,14	0,0582	0,00332	Reinthiophen
87°	90	21,36	0,6030	0,02359	Handelsthiophen
87°	150	28,72	1,022	0,02398	„

Aus den Werten von k für verschiedene Temperaturen lässt sich nach der Gleichung:

$$E = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$$

die Aktivierungsenergie E und nach der Gleichung:

$$\ln \alpha = \ln k_1 + \frac{E}{RT_1}$$

die Aktionskonstante α ermitteln.

Die Rechnung ergibt:

Tabelle II.

$E_{87/70}$	= 12 230 gcal	α_{50°	= 298 000
$E_{70/50}$	= 11 150 gcal	α_{70°	= 285 000
$E_{87/50}$	= 11 620 gcal	α_{87°	= 295 000

Im Mittel: $E_{\text{Thiophen}} = 11 670$ gcal und $\alpha_{\text{Thiophen}} = 292 700$.

¹⁾ Hrn. cand. phil. P. Preiswerk sind wir für die Ausführung der optischen Messungen zu Dank verpflichtet.

2. Versuche mit Furan: Furan wurde nach den Angaben von *W. C. Wilson*¹⁾ aus Brenzschleimsäure hergestellt. Das Präparat zeigte direkt nach der Destillation einen Brechungskoeffizienten von

$$n_D^{20,0} = 1,42167^2)$$

Die Versuche wurden stets mit einem frisch destillierten Produkt ausgeführt. Tabelle III gibt die Ergebnisse wieder.

Tabelle III.

Temp.	<i>t</i>	cm ³ 0,02-n AgNO ₃	$\frac{x}{a-x}$	<i>k</i>
70°	60	3,76	0,0707	0,00415
70°	83	5,04	0,0973	0,00412
70°	150	8,47	0,1751	0,00411
60°	60	2,40	0,0441	0,00258
60°	91	3,51	0,0658	0,00255
60°	151	5,57	0,1087	0,00253
50°	150	3,41	0,0639	0,00150
50°	183	4,07	0,0772	0,00149

Die Werte für *E*, die Aktivierungsenergie und für α , die Aktionskonstante in der angegebenen Weise ermittelt, betragen für Furan:

Tabelle IV.

<i>E</i> _{70/60}	= 10 850 gcal	α_{50°	= 100 300
<i>E</i> _{70/50}	= 11 100 gcal	α_{60°	= 99 300
<i>E</i> _{60/50}	= 12 700 gcal	α_{70°	= 96 400
Mittelwert <i>E</i> _{Furan}	= 11 550 gcal	α_{Furan}	= 98 700

Vergleicht man die so erhaltenen Werte mit den Angaben von *H. G. Grimm* für Benzol, so ergibt sich folgende Zusammenstellung (Tab. V).

Tabelle V.

	Benzol	Thiophen	Furan
<i>k</i> _{70°}	0,0057	0,01023	0,00413
<i>E</i>	11 400	11 670	11 550
α	110 000	292 700	98 700

Die Reaktion verläuft in Thiophen bedeutend schneller als in Benzol und Furan. Es ist bemerkenswert, dass die in anderen Wirkungen beobachtete Ähnlichkeit Benzol-Thiophen hier in der kata-

¹⁾ Organic Syntheses, Sammelband I, 270 (1932).

²⁾ *C. P. Smyth* und *W. S. Walls* geben an $n_D^{20,0} = 1,42150$. Am. Soc. 54, 3231 (1932).

lytischen Beeinflussung der untersuchten Reaktion nicht in Erscheinung tritt. Die Aktivierungsenergie ist für alle drei Lösungsmittel praktisch die gleiche. Die Unterschiede in den Werten von k sind demnach in dem zweiten, die k -Werte bestimmenden Faktor, der Aktionskonstanten $\alpha^1)$ zu suchen. Sucht man nach Zusammenhängen zwischen diesen Daten und den physikalischen Konstanten der drei Stoffe unter besonderer Berücksichtigung der von anderen Autoren ausgesprochenen theoretischen Vorstellung, so lässt sich einmal feststellen, dass keine Beziehungen der Reaktionsgeschwindigkeiten (k) zu dem Dipolmoment (μ) der Lösungsmittel (Tab. VI) gefunden werden können, Beziehungen, wie sie besonders von *P. Walden*²⁾ vermutet worden sind.

Tabelle VI.

	Benzol	Thiophen	Furan
$k_{70^\circ} \times 10^4$	57	102,3	41,3
$\mu \times 10^{18}$	0	0,63	0,71

Auch ein deutlicher Einfluss der inneren Reibung, wie er zuerst von *van t' Hoff* angenommen worden ist³⁾, lässt sich nicht erkennen. Für das Furan musste der Wert der inneren Reibung erst bestimmt werden. Wir fanden:

Temperatur 20,0°. Durchlaufzeit für Furan $t = 196$ Sek.⁴⁾. Dichte: $D_4^{20} = 0,9378$ ⁵⁾. Durchlaufzeit für Wasser $t_0 = 468$ Sek.⁴⁾. Dichte: $D_4^{20} = 0,9982$. Reibungskoeffizient $\eta_0 = 0,0101$ ⁶⁾.

$$\eta = \eta_0 \cdot \frac{D_F \cdot t}{D_W \cdot t_0} = 0,00397.$$

Die Zusammenstellung der Werte ergibt folgendes Bild:

Tabelle VII.

	Benzol	Thiophen	Furan
$k_{70^\circ} \times 10^4$	57	102,3	41,3
$\eta \times 10^4$	64,4	66,3	39,7

¹⁾ Siehe *W. Hückel*, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Band 2, S. 230, Leipzig 1931.

²⁾ *P. Walden*, Elektrochemie nicht-wässriger Lösungsmittel, Leipzig 1924, S. 406.

³⁾ *van t' Hoff*, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, I, 210 ff. (1898).

⁴⁾ Mittelwert aus mehreren Versuchen.

⁵⁾ *C. P. Smyth* und *W. S. Walls*, Am. Soc. **54**, 3231 (1932).

⁶⁾ Abgerundeter Wert aus *Landolt-Börnstein*, Tabellen.

Auf Grund dieser Zusammenstellungen und der von anderen Autoren ermittelten Ergebnisse in dieser Frage wird man zu der Annahme geführt, dass die katalytische Wirkung der Lösungsmittel in keiner Weise sich irgendeiner physikalischen Konstante dieser Stoffe zuordnen lässt.

Neben diesen Wirkungen, bei denen Thiophen und Benzol sich sehr verschieden verhalten, gibt es aber nun unzweifelhaft eine Gruppe von Wirkungen, bei denen sich eine ausgesprochene Verwandtschaft der beiden Stoffe bzw. ihrer Derivate feststellen lässt. Es soll im folgenden versucht werden, diese Gruppe von Wirkungen, bei welchen eine Ähnlichkeit Benzol-Thiophen auftritt, gegenüber den Wirkungen, wo diese Ähnlichkeit fehlt, zu charakterisieren und sie auf Struktureigentümlichkeit der beiden Ringsysteme zurückzuführen.

Einen Weg hierzu bietet eine Zusammenstellung folgender Eigenschaften der beiden Stoffe. Zum Vergleich fügen wir noch womöglich die entsprechenden Werte von Furan hinzu.

1. Grösse und Form der flüssigen Molekel, gemessen nach Röntgenringen¹⁾:

	Benzol	Thiophen	Furan
<i>a</i>	5,8	5,6	5,4
<i>b</i>	5,9	5,7	5,55

2. Kristallographische Daten, gemessen bei $-170^{\circ 2)}$:

Benzol: System orthorhombisch $a = 7,34$ $b = 9,52$ $c = 6,74$
 $v = 471 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ $D = 1,099$

Thiophen: System tetragonal $a = 7,22$ $c = 9,54$
 $v = 498 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ $D = 1,11$

Die beiden Verbindungen können sich isomorph im Krystallgitter vertreten.

3. Parachor:

Benzol = 192,1 Thiophen = 187,4

4. Molekularrefraktion:

	Benzol	Thiophen	Furan
$M_D \dots =$	26,1	24,3	18,28

5. Siedepunkte von Derivaten (Fig. 1), wo *R* den Benzol- bzw. Thiophen-Rest bedeutet.

Verbindungen des Benzols: _____
 Verbindungen des Thiophens:○.....

¹⁾ J. Katz, Z. Physik **45**, 97 (1927).

²⁾ G. Bruni und G. Natta, Atti Acc. Lincei [6] **11**, 929, 1058 (1930); s. a. R. **43**, 860 (1929).

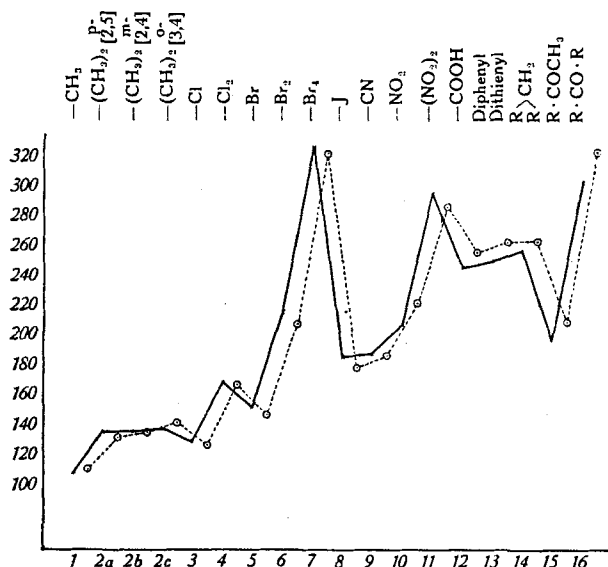


Fig. 1.

Insbesondere die aus der Fig. 1 sich ergebende Übereinstimmung in den Siedepunkten bei einer so grossen Zahl von Derivaten ist ausserordentlich auffallend und soll zum Ausgangspunkt der Überlegungen dienen, d. h. die Analyse der Faktoren geben, die die Ähnlichkeit bedingen. Der Siedepunkt einer Flüssigkeit kann als annäherndes Mass der zwischen den Molekeln herrschenden Kohäsionskräfte angesehen werden. Über die Natur dieser Kräfte geben neuere Untersuchungen von *F. London*¹⁾ Auskunft, die die ältere Theorie der Kohäsionskräfte von *Keesom* und *Debye* wesentlich ergänzen. Diese *London'sche* Theorie wird von *W. Hückel*²⁾ mit folgenden Worten gekennzeichnet:

„Der wesentlich neue Gesichtspunkt, der sich bei der von *London* mit Hilfe der neuen Quantentheorie gegebenen Entwicklung einer Theorie der Kohäsionskräfte ergibt, ist folgender: Wie bei der Einwirkung von Licht auf ein Molekül nicht nur der augenblickliche Zustand des Moleküls massgebend ist, sondern alle Zustände mitsprechen, die das Molekül annehmen kann, so sind auch bei der Einwirkung zweier Moleküle aufeinander alle möglichen Zustände der Moleküle massgebend.“

Dieses Feld, in dem sich alle möglichen Zustände der Molekel auswirken, ist eine für die Molekel sehr charakteristische Äusserung und ist für Benzol und Thiophen, wie die Übereinstimmung der Siedepunkte bei fast allen Derivaten zeigt, in einem seltenen Masse ähnlich. Die Untersuchungen von *London* lassen zudem erkennen,

¹⁾ Z. physikal. Ch. [B] 11, 222 (1930); Z. Physik 63, 245 (1930).

²⁾ W. Hückel, loc. cit., Bd. II, S. 119.

dass bei den Kräften dieses Feldes die gleichen Grössen der Molekel¹⁾ in Erscheinung treten wie in der Dispersionsformel²⁾.

Dieser Zusammenhang führt zu dem Schluss, dass es die Ähnlichkeit des Feldes ist, der bei den Molekeln Benzol und Thiophen die Ähnlichkeit der Kohäsionskräfte, d. i. der Siedepunkte, der Molekeldispersion und auch die isomorphe Vertretbarkeit im Krystallgitter entspricht.

Die Annahme einer solchen Feldähnlichkeit dient auch *H. G. Grimm* bei seinen umfassenden systematischen Studien über Pseudotome auf Grund des Hybridverschiebungssatzes, um die zwischen Molekeln bzw. Radikalen vorhandenen Übereinstimmungen bzw. Gesetzmässigkeiten in den erwähnten Eigenschaften zusammenzufassen³⁾. Bei einigen dieser Gruppen konnte auch noch mit Hilfe von langsamen Elektronen (*Ramsauer*-Effekt) die Ähnlichkeit des Feldes direkter verglichen werden⁴⁾.

Diese Studien legen es daher nahe, zu versuchen, auch Thiophen als ein Pseudobenzol aufzufassen, d. h. zu untersuchen, wie eine $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppe des Benzols sich als Pseudoschwefel formulieren lässt. Einen Versuch in dieser Richtung hat schon *A. Neuhaus*⁵⁾ unternommen, der die äusseren Elektronen der $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppe verteilt:

„Die Gesamtzahl der vorhandenen Elektronen beträgt: $1 + 4 + 4 + 1 = 10$. Da jedoch 4 Elektronen innerhalb der Gruppe in Gestalt der doppelten Bindung verbraucht werden, so bleiben für die äussere Hülle also ebenfalls 6 übrig.“

Hierdurch tritt die Ähnlichkeit zum Schwefel mit einer 2,8,6-Verteilung in Erscheinung. Möglicherweise muss nach der *E. Hückel*'schen⁶⁾ Benzolformel Schwefel nur eine $-\text{CH}-\text{CH}-$ Gruppe mit insgesamt 12 Elektronen vertreten, also $-\text{CH}-\text{CH}-$ in der Form $\overset{2}{\underset{2}{\text{C}}} \text{C} \text{C}$ als Pseudoschwefel geschrieben werden. Wichtig ist in diesem Zusammenhang nur noch die Feststellung, dass die, für die Dispersionsformel und die Formel der Kohäsionskräfte, wichtige Grösse der Resonanzspannung⁷⁾ für S und $\text{CH}\equiv\text{CH}$ gleich gross ist, aber verschieden für O ist. Die Werte betragen⁸⁾ für:

$$\text{HC}\equiv\text{CH} = 6,5 \text{ V}; \quad \text{S} = 6,5 \text{ V}; \quad \text{O} = 9,1 \text{ V}$$

¹⁾ In beiden Fällen gehen hauptsächlich die Werte für die Übergangswahrscheinlichkeit und die Übergangsfrequenzen in die Formel ein.

²⁾ Eine physikalische Untersuchung über diese Zusammenhänge bei Benzol, Thiophen und Furan erscheint in einer späteren Arbeit von Hrn. *P. Preiswerk*.

³⁾ Handbuch der Physik, Bd. 24, 519 (1927).

⁴⁾ *E. Brüche*, Ann. Physik [4] 81, 537 (1926); 82, 25, 912 (1927); 83, 1065 (1927); [5] 1, 93 (1929).

⁵⁾ Chemie der Erde 5, 548 (1930).

⁶⁾ Z. Physik 70, 204 (1931); 72, 310 (1931).

⁷⁾ Tritt auf als ein Hauptwert der Übergangsfrequenzen.

⁸⁾ *V. Henri*, Structure des molécules, S. 69 (1925).

Hierin lässt sich eine direkte Begründung sehen, warum ein Ersatz der $-\text{CH} : \text{CH}-$ Gruppe durch Schwefel eine so feldähnliche Molekel erzeugt, während der Ersatz der $-\text{CH} : \text{CH}-$ Gruppe durch Sauerstoff im Furan schon zu stärkeren Abweichungen führt.

Zusammenfassend lässt sich an Hand dieser Überlegungen feststellen, dass das Beispiel Benzol-Thiophen-Furan für die Frage nach Beziehungen zwischen Wirkungen und Struktur von besonderem Interesse ist, indem hier zwei Molekel, Benzol-Thiophen, in einer ausserordentlich seltenen Weise in ihrem „Feld“ übereinstimmen. Eine Prüfung der Wirkung dieser Stoffe bzw. ihrer Derivate führt dazu, eine Gruppe von Wirkungen zusammenzufassen, die im wesentlichen durch die Feldwirkung der Molekel bedingt sind. Dieser Gruppe von Wirkungen stehen dann andere Wirkungen — wie der in dieser Arbeit geprüfte Einfluss als Lösungsmittel — gegenüber, bei denen man vermuten darf, dass die speziellen Verhältnisse an bestimmten Gruppen der Molekel von ausschlaggebender Bedeutung sind. Ganz entsprechend wie das Feld der Kohäsionskräfte in der Wechselwirkung der Molekel mit dem Licht den optischen Dispersionserscheinungen entspricht, so darf man vermuten, dass diese spezifischen Resonanzwirkungen einzelner Gruppen in der Molekel optisch dem selektiven Absorptionsvermögen entsprechen. Weitere Untersuchungen werden zu zeigen haben, wie beim Beispiel Thiophen-Benzol die verschiedenen Wirkungen sich auf diese beiden, vermuteten Gruppen verteilen und wie weit diese Gruppen auch für andere „ähnliche“ Molekel ihre Bedeutung haben.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

Die Desacetyldigilanide A, B und C¹⁾.

(4. Mitteilung über Herzglucoside²⁾)

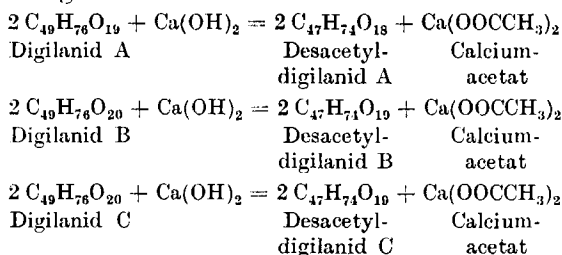
von Arthur Stoll und Walter Kreis.

(31. X. 33.)

1. Einleitung.

In vorangegangenen Mitteilungen³⁾ haben wir zwei Wege angegeben, auf denen man von den genuinen Digitalisglucosiden Digilanid A, B und C durch partielle Hydrolyse zu den bekannten Herzglucosiden Digitoxin bzw. Gitoxin und Digoxin gelangen kann. Beide Wege führen über wohl definierte, bis vor kurzem noch unbekannte Zwischenstufen, nämlich Acetyldigitoxin, Acetylgitoxin und Acetyldigoxin einerseits und die Desacetyldigilanide A, B und C andererseits.

Bei enzymatischem Abbau der Digilanide wird je 1 Molekel Glucose abgespalten unter Erhaltung der Acetylgruppe, die sehr wahrscheinlich an dem Digitoxoserest sitzt, der ursprünglich mit der Glucose verbunden ist. Bei darauffolgender schonender Hydrolyse mit verdünntem Alkali erfolgt unter Abspaltung der Acetylgruppe der Übergang zur Digitoxinstufe. Wird die schonende alkalische Behandlung mit den Digilaniden vorgenommen, so bleibt der Glucoserest erhalten, der leicht verseifbare Essigsäure-ester wird aufgespalten und man erhält die Desacetyldigilanide nach folgenden Gleichungen:



Die Darstellung und Beschreibung der so erhaltenen Desacetyldigilanide, ihre Spaltungsgleichungen und ihre enzymatische Umwandlung zu Digitoxin bzw. Gitoxin und Digoxin sollen in der vorliegenden Arbeit behandelt werden.

Bekanntlich verbrauchen die Digitalisglucoside vom Digitoxintypus gleich wie ihre Aglucone unter der Einwirkung von überschüs-

¹⁾ Vorläufige Mitteilungen, A. Stoll und W. Kreis, Verh. Schweiz. Naturforsch. Ges. **1932**, 331 und 435; A. Stoll, „Ein Gang durch biochemische Forschungsarbeiten“, Berlin 1933; A. Stoll und W. Kreis, Münchn. Med. Wochenschr. **80**, 723 (1933); C. r. **196**, 1742 (1933); Bull. Sci. pharmacol. **40**, 321 (1933).

²⁾ 2. Mitteilung vgl. Helv. **16**, 1049 (1933); 3. Mitteilung vgl. Z. physiol. Ch. **222**, 25 (1933).

³⁾ loc. cit.

siger Lauge Alkali, und zwar unter Öffnung eines primär vorhandenen Lactonrings. Diese für die Lactontitration verwendete Reaktion verläuft auch bei den Digitalisglucosiden so quantitativ, dass sie sehr gut zur Bestimmung der Molekelgrösse verwendet werden kann und dabei sehr brauchbare Werte liefert¹⁾. Als wir die Lactontitration mit den Digilaniden durchführten, so betrug der Laugenverbrauch das Doppelte von dem, was wir in bezug auf die Molekelgrösse der Glucoside erwarteten. Es musste ausser der Carboxylgruppe, die aus dem Lactonring frei gemacht wurde, durch die Einwirkung der Lauge noch eine andere saure Gruppe in molekulärem Verhältnis in Freiheit gesetzt worden sein, die alsdann einwandfrei für alle drei Digilanide in Form einer abgespaltenen Acetylgruppe nachgewiesen wurde²⁾.

Sorgfältige Untersuchungen haben ergeben, dass die Acetylesterguppe durch verdünnte Lauge leichter verseift wird als der Lactonring. Dieser Umstand ermöglicht den normalen Abbau der Digilanide bis zu den Glucosiden der Digitoxinstufe. Bei der Behandlung der Glucoside mit verdünnter Lauge, vorteilhaft Calciumhydroxyd, ist indessen damit zu rechnen, dass ein gewisser Teil des Erdalkalis doch zur Öffnung des Lactonrings verbraucht wird, so dass wir für die vollständige Entacetylierung mit einem Überschuss an Lauge von 25—30% gearbeitet haben. Wenn unter diesen Bedingungen Nebenreaktionen wie die Öffnung des Lactonrings und die Bildung von Isoverbindungen³⁾ nicht ganz auszuschliessen sind, so treten sie doch bestimmt quantitativ stark zurück. Ein krystallisiertes und einheitliches Desacetyl-Digilanid C-Präparat wurde nach ähnlicher Laugebehandlung, wie sie bei der Acetylabspaltung erforderlich ist, beim Ansäuern in ursprünglicher Form zurückgewonnen, was zeigt, dass eine nur milde Laugenbehandlung unter unseren Versuchsbedingungen noch nicht zu Isoverbindungen führt.

Wir haben unsere Rohprodukte trotzdem einer sorgfältigen Reinigung unterworfen, bis ihre physikalischen Eigenschaften sich nicht mehr änderten. Bei den bisher nur in amorphem Zustand erhaltenen Desacetyldigilaniden A und B sind die Reinheitskriterien nicht so sicher, wie bei dem leicht und schön krystallisierenden Desacetyldigilanid C. Wir glauben indessen annehmen zu dürfen, dass alle unsere Desacetyldigilanidpräparate, die zur Analyse kamen, so rein sind, dass die analytischen Daten durch Beimischungen nicht mehr beeinflusst wurden. Bei der Erfahrung, dass Desacetyldigilanid A und besonders das daraus durch enzymatische Abspaltung der Glucose gewonnene Digitoxin bei der Elementaranalyse zu niedrige Kohlen-

¹⁾ Vgl. z. B. A. Windaus und Hermanns, B. **48**, 979 (1915).

²⁾ Siehe unsere 2. Mitteilung.

³⁾ Vgl. z. B. A. Windaus und Hermanns, B. **48**, 979 (1915) und W. A. Jacobs und Collins, J. Biol. Chem. **61**, 387 (1924).

stoffwerte liefert, begegnen wir einer Erscheinung, die auch andere Autoren¹⁾, die sich mit der Analyse von Digitoxinpräparaten beschäftigt haben, beobachteten. Diese Unstimmigkeit ist nicht auf eine Beimengung der sauerstoffreicheren Glucoside Gitoxin und Digoxin zurückzuführen. Wir sind ja schon von reiner A-Komponente ausgegangen, und die Identifizierung des Digitoxins ist einwandfrei durchgeführt durch Vergleich der physikalischen Eigenschaften, durch die quantitative Prüfung der Spaltungsgleichung und durch die charakteristische *Keller-Kiliani'sche* Farbreaktion des Aglucons Digitoxigenin²⁾, das aus diesem Digitoxinpräparat dargestellt wurde. Die zu tiefen C-Werte bei der Analyse unserer Digitoxinpräparate können auch nicht davon herrühren, dass aus Digilanid A die Glucose enzymatisch nicht vollständig abgespalten war; denn einmal begegneten wir schon früher niedrigen C-Werten bei Digilanid A³⁾ und in der vorliegenden Arbeit auch bei Desacetyldigilanid A (siehe dort) und dann konnten wir auf einem neuartigen Weg zeigen, dass unsere aus Desacetyldigilanid A enzymatisch gewonnenen Digitoxinpräparate frei von Glucose bzw. Digilanidobiose sind. Wir werden in einer späteren Arbeit auf diese Methode zurückkommen und hoffen, dann für die Anomalie der zu tiefen Kohlenstoffwerte bei schönst krystallisierten Digitoxinpräparaten eine Erklärung geben zu können.

Die Eigenschaften der Desacetyldigilanide. Es ist eine eigenartige Erscheinung, dass die 3 Digilanide A, B und C bei Entfernung der Acetylgruppe den Krystallismorphismus vollständig einbüßen. Wie oben bemerkt, ist nur noch Desacetyldigilanid C in krystallisierter, wenn auch ganz anderer Form als bei den Digilaniden, zu erhalten, während Desacetyldigilanid A und B bisher nur amorph vorliegen. Wir haben schon in vorangegangenen Arbeiten⁴⁾ darauf hingewiesen, dass das aus der Dig. purpurea gewonnene, mit Desacetyldigilanid A sehr wahrscheinlich identische Purpurea-glucosid A ebenfalls nur in amorpher Form gewonnen werden konnte, während die enzymatische Glucoseabspaltung nahezu quantitativ zur Bildung des schön krystallisierten Digitoxins führt.

Im Gegensatz zu den negativen Versuchen zur Trennung der 3 isomorphen Digilanide A, B und C auf Grund fraktionierter Krystallisation dürfte es relativ leicht gelingen, das in Alkoholen

¹⁾ So haben *Schmiedeberg* (Arch. exp. Path. Pharmacol. **3**, 39 (1874)) bei der Analyse von Digitoxin für C = 63,61% und H = 8,51% und *Kiliani* (Arch. Pharm. **234**, 482 (1896)) für seine späteren Digitoxinpräparate im Mittel für C = 63,53% und H = 8,41% angegeben, Werte, die bestimmt mit Digitoxinpräparaten gefunden worden waren und denen unsere Analysenzahlen nahekommen, im Mittel C = 63,48%, H = 8,24%. Auch *M. Cloetta* (Arch. exp. Path. Pharmacol. **88**, 119 (1920)), der wohl die reinsten Digitoxinpräparate in Händen hatte, fand gelegentlich gegenüber dem, was die Formel von *Windaus*, $C_{41}H_{64}O_{13}$, verlangt, etwas tiefe Werte, wenn auch die meisten seiner C-Werte mit der Theorie gut übereinstimmen, ebenso wie die Zahlen von *Windaus* (B. **58**, 2507 (1925)).

²⁾ Vgl. Helv. **16**, 1074 (1933).

³⁾ Helv. **16**, 1089 (1933).

⁴⁾ loc. cit.

schwer lösliche und leicht krystallisierende Desacetyldigilanid C aus dem Desacetyldigilanidgemisch (Gesamtpräparat) herauszu-krystallisieren. Wir haben diesen Versuch nicht für nötig erachtet, weil wir in der vorliegenden Untersuchung bei der Darstellung der Desacetyldigilanide von den reinen Digilaniden A, B oder C ausgingen, die auf bekannte Weise¹⁾ gewonnen worden waren.

Die Desacetyldigilanide zeigen selbstverständlich bei der *Keller-Kiliani*'schen Reaktion dieselben Farberscheinungen wie die dazugehörigen Digilanide. Ihre Löslichkeit ist gegenüber den Acetylverbindungen verschiedenartig verschoben. Ihr Schmelzpunkt, der ja eigentlich ein Zersetzungspunkt ist, liegt bei A und C etwas höher, bei B wenig tiefer als bei den Digilaniden. Die Substanzen behalten bei der vorsichtigen Alkalibehandlung, wie sie zur Verseifung der Acetylesterguppe nötig ist, ihre optische Aktivität, freilich unter quantitativen Verschiebungen, bei; sie drehen wie die entsprechenden Digilanide die Ebene des polarisierten Lichts nach rechts.

Die Lactontitration führen wir bei den Digitalisglucosiden im Gegensatz zu den Verfahren von *Windaus* und von *Jacobs*²⁾, bei welchen die Verseifung des Lactonringes durch längeres Kochen am Rückflusskühler durchgeführt wird, in Analogie zu unseren Angaben beim Scillaren A³⁾ bei gewöhnlicher Temperatur durch. Die wenn nötig warm bereiteten, alkoholischen oder alkoholisch-wässrigen Lösungen werden in der Kälte mit einem mindestens zweifachen Überschuss an 0,1-n. NaOH versetzt und nach 3-tägigem Stehen mit 0,1-n. HCl zurücktitriert. Es ist wesentlich, die Rücktitration ohne Erwärmen durchzuführen, da sonst Abweichungen auftreten, die wohl durch Rückbildung eines Lactonrings verursacht sind. Der Einfluss der Kohlensäure auf die Titration wird durch einen gleichzeitigen Blindversuch ermittelt. Alle 3 Desacetyldigilanide lieferten bei dieser Ausführungsart der Lactontitration, von der ein Beispiel im experimentellen Abschnitt bei Desacetyldigilanid A wiedergegeben ist, Werte für die Molekulargewichte, die mit den errechneten innerhalb sehr enger Fehlergrenzen übereinstimmten.

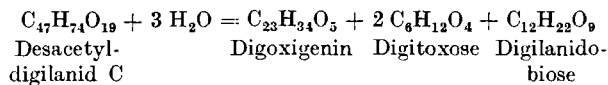
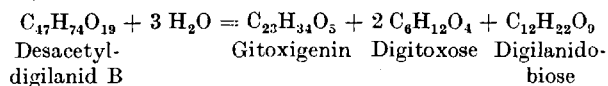
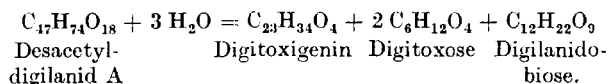
Bei der sauren Hydrolyse erreicht man bei ähnlicher Arbeitsweise, wie wir sie bei den Digilaniden⁴⁾ beschrieben haben, rascher als bei diesen vollständige Spaltung der Glucoside in die einzelnen Bausteine, die Aglucone, Digitoxose und Digilanidobiose. Sowohl die Aglucone wie die Zucker werden schon nach kurzer Hydrolyse leicht krystallisiert und rein erhalten, da die mit Säure schwer abspaltbare Acetylgruppe vorgängig beseitigt worden ist. Die Spaltung vollzieht sich nach folgenden Gleichungen:

¹⁾ Vgl. 2. Mitteilung über Herzglucoside.

²⁾ A. *Windaus* und *Hermanns*, B. **48**, 979 (1915), und W. A. *Jacobs*, J. Biol. Chem. **57**, 569 (1923).

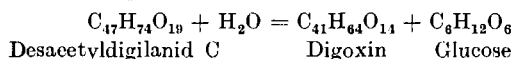
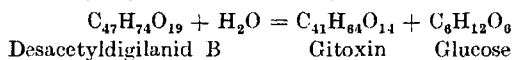
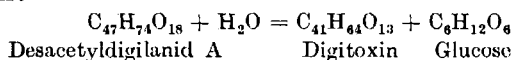
³⁾ Helv. **16**, 725 (1923).

⁴⁾ Vgl. 2. Mitteilung.



Die Zucker und die Aglucone wurden in gleicher Weise, wie in der zweiten Abhandlung über Herzglucoside beschrieben wurde, bestimmt und identifiziert.

Zur Überführung der Desacetyldigilanide in die wohl definierten glucosefreien Glucoside der Digitoxinstufe dienten Enzympräparate, die aus stark enzymhaltigen Digitalis purpurea-Blättern gewonnen waren. Es ist uns inzwischen gelungen, auch aus frischen Digitalis lanata-Blättern — im Gegensatz zu der getrockneten Droge des Handels, die sich als relativ enzymärmer erwies — sehr aktive glucosidspaltende Enzympräparate zu gewinnen. Die genauere Beschreibung unserer Enzymversuche mit Digilanidase und Digi-purpidase werden wir in einer besonderen Abhandlung¹⁾ wiedergeben. Im folgenden werden nur die Versuche beschrieben, wie sie für den präparativen enzymatischen Abbau der Desacetyldigilanide ausgeführt wurden. Der enzymatische Abbau verläuft nach folgenden Gleichungen:



Desacetyldigilanid A ($\text{C}_{47}\text{H}_{74}\text{O}_{18}$; Mol.-Gew. = 927) bildet ein weisses, mattes Pulver, das bei 258° (korr.) unter Zersetzung schmilzt. In Wasser ist es leichter löslich als Digilanid A, schwerer dagegen in absolutem Alkohol und Chloroform.

Das Desacetyldigilanid B ($\text{C}_{47}\text{H}_{74}\text{O}_{19}$; Mol.-Gew. = 943) konnte wie Desacetyldigilanid A bisher nur in amorphem Zustand erhalten werden, es bildet wie dieses ein mattes weisses Pulver, das bei 240° (korr.) unter Zersetzung schmilzt. Die B-Komponente ist durch die Entfernung der Acetylgruppe in allen geprüften organischen Lösungsmitteln wie Methanol, absolutem Alkohol, Chloroform und Äther schwerer löslich geworden.

Das Desacetyldigilanid C ($\text{C}_{47}\text{H}_{74}\text{O}_{19}$; Mol.-Gew. = 943) krystallisiert in einheitlichen, schön glänzenden rautenförmigen

¹⁾ Vgl. auch unsere 3. Mitteilung, loc. cit.

Blättchen, die wir in der folgenden Abhandlung zusammen mit andern krystallisierten Herzglucosiden abbilden werden. Die aus wasserhaltigem Methylalkohol gewonnenen Krystalle enthalten Krystalllösungsmittel, das sie auch an der Luft hartnäckig festhalten und deshalb nicht verwittern. Aus siedendem Methylalkohol scheidet sich die Substanz in fein krystallinem Zustand krystalllösungsmittelfrei ab. Wir begegneten ähnlichen Krystallmodifikationen beim Scillaren A¹). Das weisse, krystalllösungsmittelfreie Pulver schmilzt bei 265—268° (korr.) unter Zersetzung. Das Präparat ist in Wasser leichter löslich als Digilanid C, schwerer dagegen in Methanol und Äthylalkohol, äusserst schwer in Chloroform, praktisch unlöslich in Äther.

Die Wirkung auf das Herz haben die Glucoside beim Verlust der Acetylgruppe beibehalten. Die Toxicitätsbestimmungen im pharmakologischen Laboratorium von *E. Rothlin* ergaben vergleichsweise folgende Werte:

Letale Dosen pro kg Katze:

	Desacetyl- digilanide	Digilanide
A	0,337 mg	0,368 mg
B	0,369 „	0,346 „
C	0,228 „	0,255 „

Diese unverminderte Wirksamkeit der Desacetylverbindungen gegenüber den Digilaniden bestätigt, dass durch die gelinde alkalische Behandlung bei der Desacetylierung keine Isoverbindungen in erheblichen Mengen gebildet werden konnten, da letztere erfahrungsgemäss gegenüber den normalen, natürlichen Glucosiden in der Wirksamkeit sehr weit zurückstehen. Es ist unseres Wissens das erste Mal, dass es gelang, aus natürlichen Glucosiden mit rein chemischen Agentien ein Stück herauszuspalten, ohne die Wirksamkeit erheblich zu beeinträchtigen.

2. Desacetyldigilanid A.

a) Darstellung: In der zweiten Mitteilung ²⁾ über Herzglucoside gaben wir im Zusammenhang mit dem qualitativen Nachweis der Acetylgruppe in Digilanid A eine Vorschrift zur Darstellung von rohem Desacetyldigilanid A. Eine Lösung des Digilanids A in Methanol wurde mit der berechneten Menge einer titrierten wässrigen Lösung von Calciumhydroxyd versetzt und die Mischung 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur verschlossen aufbewahrt. Sie zeigte nun keine alkalische Reaktion mehr und die Titration der abgespaltenen, aus phosphorsaurer Lösung überdestillierten Essigsäure

¹⁾ Helv. 16, 713 und 724 (1933).

²⁾ loc. cit. S. 1090.

ergab eine Ausbeute von ca. 80% der Theorie an Acetyl. Es waren also nur etwa 80% des Kalkwassers zur Desacetylierung und Neutralisation der abgespaltenen Essigsäure verbraucht worden, während etwa 20% des Calciumhydroxyds für die Aufspaltung des im Aglucon vorhandenen Lactonrings und Neutralisation der so gebildeten Carboxylgruppe benötigt worden waren. Um die Abspaltung des gesamten Acetyls zu erreichen, wurde bei späteren Versuchen ein Überschuss von 25 bis 30% an Calciumhydroxyd verwendet; die Acetylgruppe war unter diesen Bedingungen bereits nach 3—4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur vollständig abgelöst.

5,2 g vakuumtrockenes Digilanid A lösten wir in 185 cm³ Methanol und versetzten diese Lösung mit 0,2525 g Calciumhydroxyd in 185 cm³ Wasser. Nach 3 1/2-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur neutralisierten wir mit 0,1-n. HCl und konnten dann dem geringen Säureverbrauch entnehmen, dass ein Teil des Kalkwassers zur Aufspaltung des Lactonrings aufgebraucht worden war. Wir haben vorgezogen, durch Laugenüberschuss eine vollständige Abspaltung des Acetyls zu erreichen und eventuell eine Beimischung von isomerem Desacetyldigilanid in Kauf zu nehmen, als unverändertes Digilanid A unseren Präparaten beigesellt zu finden.

Die neutrale Lösung wurde im Vakuum auf etwa 180 cm³ eingedampft. Die dabei wieder aufgetretene alkalische Reaktion wurde durch ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure neutralisiert. Das Glucosid schied sich in weisser amorpher Form aus und ergab nach dem Abfiltrieren und Trocknen eine Ausbeute von 4,17 g. Bei weiterem Einengen der wässrigen Mutterlauge im Vakuum bei tiefer Temperatur und Neutralhalten der Flüssigkeit schied sich eine zweite Fraktion der desacetylierten Substanz (0,46 g) aus. Eine erste Reinigung des Rohproduktes bestand darin, dass man es in fein zerriebenem Zustand mit 25 cm³ absolutem Alkohol auf dem Dampfbad einige Minuten auskochte und nach dem Abkühlen filtrierte. Der ungelöste Anteil, 4,4 g, wurde alsdann mit 55 cm³ einer Mischung von 5 Volumteilen Methanol und einem Teil Wasser in der Wärme aufgelöst. Beim Erkalten zeigte diese Lösung nur eine schwache Trübung, die man durch Filtration durch eine dünne Talkschiicht entfernte. In der so geklärten, farblosen Lösung erzeugten 45 cm³ hinzugefügtes Wasser eine dichte amorphe Ausscheidung. Nach 15stündigem Stehen wurde dieselbe abfiltriert und man erhielt nach dem Trocknen 3,2 g von umgefällter Substanz.

Durch Wiederholung dieser Umfällungsoperation wurde das Präparat noch etwas schwerer löslich, dann konnte keine wesentliche Änderung der physikalischen Eigenschaften mehr erzielt werden. Krystallisationsversuche unter verschiedenen Bedingungen, besonders auch solchen, die sich für die Krystallisation des Desacetyldigilanids C als günstig erwiesen hatten (s. dort) blieben bisher ohne Erfolg.

Sie werden indessen fortgesetzt. Wie in der Einleitung bemerkt, ist das Purpureaglucoſid A, das ſehr wahrſcheinlich mit Desacetyldigilanid A identisch iſt, biſher ebenfalls nur in amorphem Zuſtand erhalten worden. Der Mangel an Kryſtalliſationsfähigkeit beim Desacetyldigilanid A iſt alſo nicht einer beiläufigen Einwirkung von Alkali bei der Abspaltung der Acetylgruppe zuzuſchreiben, da das Purpureaglucoſid A mit Alkali nicht in Berührung kam.

Desacetyldigilanid A beginnt beim Erhitzen im Kapillarrohr bei 255° (korr.) zu ſintern und ſchmilzt bei 258° unter Zerſetzung, alſo 13° höher als Digilanid A. Ein Teil der Subſtanz löſt ſich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 3000 T. Waſſer, 20 T. Methanol und in 100 T. abſolutem Alkohol. In Chloroform löſt ſich Desacetyldigilanid A äüſſerſt ſchwer, in Äther iſt eſ praktiſch unlöſlich.

Zur Elementaranalyſe (Dr. Roth, Heidelberg) wurde Präparat I bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

4,271; 3,970 mg Subſt. gaben 9,43; 8,79 mg CO₂ und 2,98; 2,75 mg H₂O

Präparat II, anderer Darſtellung, wurde bei 80° im Hochvakuum zur Gewichts-konſtanz getrocknet.

3,423; 4,848 mg Subſt. gaben 7,58; 10,72 mg CO₂ und 2,485; 3,54 mg H₂O

C ₄₇ H ₇₄ O ₁₈	Ber.	C 60,87	H 8,05%
	Gef. I „	60,21; 60,38	„ 7,81; 7,75%
	II „	60,39; 60,31	„ 8,12; 8,17%

Auf die gefundenen, etwas zu tiefen Kohlenſtoſſwerte haben wir in der Einleitung bereits hingewieſen.

Lactontitration: I. 0,2832 g ſcharf getrocknete Subſtanz wurden gelöſt in 50 cm³ eines Gemiſches von 1 Vol. Methanol und 1 Vol. Waſſer und in der Kälte mit 25 cm³ 0,1-n. NaOH verſetzt. Die Löſung und ein Blindverſuchsanſatz mit gleichen Mengen blieben 3 Tage in gut verſchloſſenem Kölbchen bei Zimmertemperatur ſtehen. Dann verbrauchten bei der Titration in der Kälte die Verſuchslöſung 20,41 cm³ 0,1-n. HCl und die Kontrolllöſung ohne Subſtanz 23,45 cm³ 0,1-n. HCl. Die Differenz von 3,04 cm³ entſpricht dem Laugenverbrauch des Lactons. Als Indikator diente Phenolphthalein.

II. In analoger Weiſe verbrauchten 0,2250 g trockene Subſtanz 2,40 cm³ 0,1-n. NaOH.

C ₄₇ H ₇₄ O ₁₈	Ber.	Mol.-Gew. 927
	Gef. I „	„ 932
	II „	„ 936

Polarisation: Präparat I. 0,2643 g trockene Subſtanz gelöſt zu 25 cm³ 75-proz. Alkohol bei 20° (c = 1,057) drehten im 2 dm-Rohr um 0,22° nach rechts.

Präparat II. 0,2826 g trockene Subſtanz gelöſt zu 25 cm³ 75-proz. Alkohol bei 20° (c = 1,1304) drehten im 2 dm-Rohr um 0,23° nach rechts.

$$[\alpha]_D^{20} = \text{I.} + 10,4^{\circ}; \text{ II.} + 10,2^{\circ}.$$

b) Saure Hydrolyſe. 3,5690 g ſcharf getrocknetes Desacetyldigilanid A wurden fein gepulvert, in ein Gemiſch von 110 cm³ 95-proz. Alkohol und 100 cm³ 2-n. H₂SO₄ eingetragen und auf 40° erwärmt. Nach etwa 15 Minuten hatte ſich die Subſtanz vollſtändig gelöſt. Um die Hydrolyſe zu Ende zu führen, fügten wir nach 2-stündigem Stehen bei 40° 200 cm³ Waſſer von 40° hinzu und lieſſen über Nacht ſtehen. Das auſkryſtalliſierte Digitoxigenin filtrierten

wir ab (1. Agluconfraktion = 0,760 g, scharf getrocknet) und dampften das saure Filtrat nach weiterem Verweilen bei 40° im Vakuum auf 100 cm³ ein. Die ausgeschiedene zweite Agluconfraktion (0,573 g im Hochvakuum getrocknet) wurde nun abfiltriert. Den Rest des Aglucons erhielten wir durch Ausschütteln der verbleibenden Flüssigkeit mit Chloroform, Waschen des Chloroforms mit etwas Wasser und Eindampfen desselben im Vakuum zur Trockne (0,106 g). Die Gesamtausbeute an Aglucon betrug somit 1,439 g. Seine Identifizierung mit Digitoxigenin erfolgte in der früher beschriebenen Weise¹⁾.

C ₄₇ H ₇₄ O ₁₈	Ber. Aglucon (C ₂₃ H ₃₄ O ₄) =	40,39%
„	Gef. „	= 40,2 %.

Die vom Aglucon befreite saure wässrige Hydrolysenflüssigkeit, die die abgespaltenen Zucker enthält, verdünnten wir mit Wasser auf eine etwa 1-proz. Schwefelsäurekonzentration. Wir liessen sie nach Übersichten mit Toluol 2 Monate lang stehen und trennten und isolierten die Digitoxose und die Digilanidobiose, wie wir in unserer zweiten Mitteilung²⁾ beschrieben haben. Von der in Alkohol schwer löslichen Digilanidobiose erhielten wir 1,20 g, wovon 0,97 g (81%) in krystallisierter Form; an alkoholleichtlöslichem Zucker (Digitoxose) erhielten wir 1,08 g, die nach dem Eindampfen aus Essigester vollständig krystallisierten.

C ₄₇ H ₇₄ O ₁₈	Ber.	Digilanidobiose C ₁₂ H ₂₂ O ₆	33,48%
		Digitoxose (2 Mol) C ₆ H ₁₂ O ₄	31,95%
	Gef.	Digilanidobiose (roh)	33,6 %
		„ (kryst.)	27,2 %
		Digitoxose (kryst.)	30,2 %.

c) Enzymatische Hydrolyse, Überführung des Desacetyldigilanids A in Digitoxin. Bereitung des Enzympräparates. Wir verwendeten zur Abspaltung der Glucose aus den Desacetyldigilaniden ein Enzympräparat aus Blättern der Dig. purpurea, die sich für die enzymatische Spaltung der desacetylierten Glucoside sowohl wie des primär acetylfreien Purpureagluco-
sids A als besonders geeignet erwiesen hatten.

1 kg frische Blätter von Dig. purpurea wurden mit einer Steinwalzenmühle zu einem feinen Brei zerkleinert, mit 800 cm³ Alkohol innig vermischt und nach einer Stunde abgepresst. Den Pressrückstand rührten wir hierauf mit einer Mischung von 1200 cm³ Alkohol und 1200 cm³ Wasser eine Stunde lang, filtrierten, pressten ab und wiederholten die Alkohol-Wasserextraktion in gleicher Weise noch einmal. Durch diese gründliche Vorextraktion war das Blattmaterial praktisch glucosidfrei geworden und konnte für die Spaltung von 2 g Desacetyldigilanid A, das wir in einer Mischung von 1 l Wasser und 1 l Alkohol auflösten, dienen. Nach 3 1/2-tägigem Rühren

¹⁾ Helv. 16, 1091 (1933).

²⁾ Helv. 16, 1070 (1933).

bei gewöhnlicher Temperatur filtrierten wir ab und pressten den Rückstand nach portionenweisem Nachwaschen mit $\frac{1}{2}$ l 50-proz. Alkohol noch aus. Zur Extraktion des gebildeten Digitoxins schüttelten wir die durch Filtration geklärte Lösung 2mal mit je 500 cm³ Chloroform aus und wuschen die vereinigten Chloroformauszüge 2mal mit je 2 l Wasser durch Schütteln im Scheidetrichter. Die Chloroformlösung wurde nun im Vakuum zur Trockne verdampft und der erhaltene Rückstand mit 1 l Alkohol aufgenommen. Zur Entfernung von gerbstoffartigen Beimischungen versetzte man die Lösung mit einer fein verteilten Suspension von 15 g frisch hergestelltem alkalifreiem Bleihydroxyd in 1 l Wasser. Bei saurer Reaktion wurde mit Bicarbonatlösung neutralisiert. Nach 1-stündigem Rühren, Filtration und gründlichem Nachwaschen wurde das Filtrat im Vakuum auf die Hälfte des Volumens eingedampft, wobei sich der überwiegende Teil des Glucosids in krystallisierter Form ausschied. Die Krystalle wurden durch Filtration gewonnen, getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Nach nochmaligem Umkrystallisieren der Substanz aus Chloroform-Äther und hierauf aus verdünntem Alkohol stimmte dieselbe in sämtlichen Eigenschaften, im Aglucon- und Digitoxosegehalt und auch in der physiologischen Wirksamkeit mit dem Digitoxin der Literatur überein.

Polarisation. I. 0,5245 g Substanz, gelöst zu 25 cm³ Dioxan bei 20° drehten im 2 dm-Rohr die Polarisationssebene um 0,200° nach rechts.

II. 0,5325 g Substanz eines Vergleichspräparates, hergestellt aus käuflichem kryst. Digitoxin (*Merck*) durch mehrmaliges Umkrystallisieren nach den Angaben von *Cloetta* und von *Windaus*, gelöst zu 25 cm³ Dioxan bei 20°, drehten im 2 dm-Rohr die Polarisationssebene um 0,205° nach rechts.

I. Präparat bei vorstehendem Abbauersuch aus Desacetyldigilanid A erhalten.

$$[\alpha]_D^{20} = + 4,77^\circ \quad (c = 2,098).$$

II. Digitoxin-Vergleichspräparat

$$[\alpha]_D^{20} = + 4,81^\circ \quad (c = 2,130).$$

Elementaranalyse (Dr. H. Roth, Heidelberg).

I. bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

4,211; 4,328; 4,241 mg Subst. gaben 9,80; 10,06; 9,87 mg CO₂
und 3,12; 3,205; 3,13 mg H₂O,

II. bei 80° im Hochvakuum zur Konstanz getrocknet.

4,150; 4,139 mg Subst. gaben 9,67; 9,64 mg CO₂ und 3,02; 3,03 mg H₂O.

C ₄₁ H ₆₄ O ₁₃	Ber.	C 64,36	H 8,44%
	Gef. I „	63,47; 63,40; 63,67	„ 8,29; 8,29; 8,26%
	II „	63,54; 63,52	„ 8,14; 8,19%

Auf die von der Theorie abweichenden C-Werte wurde in der Einleitung hingewiesen.

3. Desacetyldigilanid B.

a) Die Darstellung des Desacetyldigilanids B geschah wie bei der A-Komponente. Eine Lösung von 2,8 g trockenem Digilanid B in 108 cm³ Methanol wurde mit einer Lösung von 0,136 g

Calciumhydroxyd, was einem Überschuss von ca. 30% entspricht, in 108 cm³ Wasser versetzt und während 3½ Stunden bei gewöhnlicher Temperatur verschlossen aufbewahrt. Hierauf neutralisierte man mit 0,1-n. HCl und filtrierte nach mehrstündigem Stehen von einer weissen Ausscheidung ab, die trocken 0,74 g wog. Das im Vakuum auf 50 cm³ eingedampfte Filtrat schied noch 1,0 g Substanz aus. Die vereinigten Rohprodukte, die etwa 65% der Theorie ausmachen, wurden mit 20 cm³ absolutem Alkohol fein verrieben und damit einige Minuten auf dem Dampfbade ausgekocht. Bei dieser Behandlung und eintägigem Stehen waren 1,6 g ungelöst geblieben, die nach dem Abfiltrieren in 35 cm³ einer Mischung von 5 Volumteilen Methanol und 1 Volumteil Wasser unter Erwärmen aufgelöst wurden. Nach dem Versetzen der durch Filtration von einer Trübung geklärten Lösung mit 25 cm³ Wasser schied sich die Substanz in amorpher Form grösstenteils aus. Nach 1-stündigem Stehen filtrierte man 1,02 g ab und wiederholte damit die Umfällung. Die Krystallisation von Desacetyldigilanid B ist uns bisher nicht gelungen, durch weitere Umfällungsoperationen konnten die Eigenschaften des Präparates nicht wesentlich verändert werden.

Das Desacetyldigilanid B schmilzt bei 240° (korr.) unter Zersetzung. Ein Teil der Substanz löst sich bei Zimmertemperatur in etwa 3500 T. Wasser, 60 T. Methanol und 500 T. absolutem Alkohol; in Chloroform löst sie sich äusserst schwer, in Äther ist sie unlöslich.

Polarisation. 0,2058 g trockene Subst. gelöst zu 25 cm³ 75-proz. Alkohol ($c = 0,8232$) bei 20° drehten im 2 dm-Rohr die Polarisationsebene um 0,335° nach rechts.

$$[\alpha]_D^{20} = + 20,4^{\circ}.$$

Elementaranalyse (Dr. H. Roth, Heidelberg). Bei 100° im Hochvakuum getrocknete Substanz.

4,486; 4,122 mg Subst. gaben 9,80; 9,005 mg CO₂ und 3,12; 2,86 mg H₂O.

C ₄₇ H ₇₄ O ₁₉	Ber. C 59,83	H 7,91%
	Gef. „ 59,58; 59,58	„ 7,78; 7,77%

Lactontitration. 0,1234 g Subst. verbrauchten 1,35 cm³ 0,1-n. NaOH.

C ₄₇ H ₇₄ O ₁₉	Ber. Mol.-Gew. 943
Gef. „ „	914.

Farbreaktion. Blaue Zone im Eisessig wie Desacetyldigilanid A und C, dagegen intensiv rote Zone unterhalb der Trennungsfläche in der Schwefelsäure.

b) Saure Hydrolyse von Desacetyldigilanid B. I. 0,505 g trockenes Desacetyldigilanid B wurden in einer Mischung von 48 cm³ Alkohol und 8 cm³ Wasser unter Erwärmen bis zu beginnendem Sieden aufgelöst, hierauf mit 40 cm³ 0,1-n. HCl versetzt und 30 Minuten auf dem Dampfbad am Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit 2 cm³ 2-n. NaOH neutralisiert und im Vakuum auf 30 cm³ eingengt. Die hierauf gebildete krystalline Ausscheidung wurde abfiltriert und wog hoch-

vakuumtrocken 0,1767 g. Man ergänzte das Filtrat durch Nachwaschen mit Wasser auf 50 cm³, versetzte es mit 0,50 cm³ 2-n. HCl und erwärmte 20 Minuten auf dem Dampfbad, wobei eine Trübung auftrat. Ohne davon abzufiltrieren, schüttelten wir die Suspension zunächst mit 50 und dann mit 20 cm³ Chloroform aus und wuschen die Chloroformauszüge im Scheidetrichter mit 25 cm³ Wasser, das wir der ersten wässrigen Lösung zufügten. Beim Verdampfen des Chloroforms im Vakuum zur Trockne erhielten wir 0,0303 g Rückstand, so dass die Gesamtausbeute an Aglucon 0,207 g betrug. Die Identifizierung des Aglucons mit Gitoxigenin erfolgte in gleicher Weise, wie wir sie schon bei der Hydrolyse von Digilanid B¹⁾ beschrieben haben.

Die saure wässrige Zuckerlösung neutralisierten wir nun mit 0,5 cm³ 2-n. NaOH, verdampften sie im Vakuum vollständig zur Trockne und vertrieben anhaftendes Wasser durch Digerieren mit Methylalkohol und mehrmaliges Eindampfen zur Trockne. Der Rückstand wurde hierauf einmal mit 30 und dann mit 20 cm³ kochendem Essigester digeriert. Der Essigesterauszug lieferte beim Eindampfen zunächst einen sirupösen Rückstand, der aber bald zu krystallisieren begann und nach wenigen Stunden krystallinisch erstarrt war. Die Ausbeute an dem in Essigester löslichen Zucker (Digitoxose) betrug 0,155 g. Der in Essigester unlösliche Rückstand, der sich aus einem Gemisch von Kochsalz und der in Essigester unlöslichen Digilanidobiose zusammensetzte, betrug 0,460 g. Die Kochsalzmenge berechnete sich zu 0,292 g, so dass das Disaccharid in der Menge von 0,168 g vorhanden sein musste. Wir haben in diesem Falle auf die Trennung der Biose von dem Kochsalz verzichtet und die Digilanidobiose in folgendem Versuch II identifiziert:

II. Wir hydrolysierten 0,4809 g getrocknetes Desacetyldigilanid B unter genau gleichen Bedingungen wie im vorhergehenden Versuch mit verdünnter Salzsäure. Zur Neutralisation nach vollendeter Hydrolyse verwendeten wir indessen an Stelle von Natronlauge eine filtrierte wässrige Lösung von Calciumhydroxyd und erreichten so, dass das gebildete Calciumchlorid nach dem Auflösen der Zuckerfraktion mit Alkohol in diesem verblieb, während die Digilanidobiose frei von Calciumsalz daraus krystallisierte.

Die vom Aglucon (1. Fraktion = 0,1498 g, 2. Fraktion, mit Chloroform ausgeschüttelt, = 0,0462 g, zusammen 0,1960 g trockene Substanz) befreite und mit Calciumhydroxyd neutralisierte Zuckerlösung dampften wir im Vakuum zur Trockne ein. Zum Abtreiben des in dem Zuckersyrup zurückbleibenden Wassers wurde dieser mit Methanol digeriert, worauf man das Lösungsmittel wiederum vollständig abdampfte. Die Extraktion der Digitoxose mit Essig-

¹⁾ Helv. 16, 1093 (1933).

ester aus dem zäh-sirupösen Calciumchlorid-Zuckergemisch gelang nur ganz unvollständig (0,030 g), so dass wir den Rückstand in 7—8 cm³ absolutem Alkohol auflösten. Beim Kratzen mit dem Glasstab an der Gefässwandung krystallisierten aus der anfangs etwas trüben Lösung im Laufe von 20 Stunden 0,125 g des Zuckers aus, der abfiltriert und als Digilanidobiose identifiziert wurde.

C ₄₇ H ₇₄ O ₁₉ Ber.:	Gitoxigenin C ₂₃ H ₃₄ O ₅	41,3%	
	Digitoxose (2 Mol.)	31,4%	
	Digilanidobiose	32,9%	
		I	II
Gef.:	Aglucon (Gitoxigenin)	41,0%	40,7%
	Digitoxose (kryst.)	30,7%	—
	Digilanidobiose (roh)	33,3%	—
	„ (kryst.)	—	26,0%

c) Enzymatische Hydrolyse, Darstellung von Gitoxin aus Desacetyldigilanid B. Wie bei der enzymatischen Spaltung der A-Komponente verwendeten wir für die Abspaltung der Glucose aus Desacetyldigilanid B ein Enzympräparat, das aus frischen Blättern der Dig. purpurea durch eine möglichst vollständige Vorextraktion der Purpurea-Glucoside gewonnen worden war. Der aus 500 g frischen Blättern von Dig. purpurea schliesslich gewonnene Presskuchen wurde in eine Lösung von 1 g Desacetyldigilanid B in 800 cm³ 50-proz. Alkohol eingetragen. Die Suspension blieb 3½ Tage unter öfterem Umrühren bei Zimmertemperatur stehen, wurde dann abfiltriert, nachgewaschen und abgepresst und das Filtrat in gleicher Weise wie beim entsprechenden Versuch mit der A-Komponente aufgearbeitet. Zweimaliges Ausschütteln der geklärten alkoholisch wässrigen Lösung mit je 260 cm³ Chloroform unter Zusatz von 65 cm³ gesättigter Kochsalzlösung entzog das Glucosid der wässrigen Phase vollständig. Die vereinigten Chloroformlösungen dampften wir im Vakuum zur Trockne und nahmen den Rückstand mit 500 cm³ Methanol auf. Eine feine wässrige Suspension (500 cm³) von einigen Gramm frisch dargestelltem alkalifreiem Bleihydroxyd nahm während 1-stündigem Rühren gerbstoffartige Beimischungen auf. Man filtrierte von der Bleihydroxydsuspension ab, dampfte das Filtrat im Vakuum auf etwa 350 cm³ ein und filtrierte schliesslich die beim Einengen sich ausscheidende Substanz (0,45 g) ab. Nach dem Zerreiben mit 5 cm³ Methylalkohol und längerem Stehen der Suspension blieben 0,30 g ungelöst, die wir nun in 75-proz. siedendem Alkohol in Lösung brachten; es waren davon 180 cm³, d. h. die 600-fache Menge, erforderlich. Die heiss filtrierte Lösung versetzten wir mit 180 cm³ Wasser, worauf das Gitoxin bald in feinen Kryställchen sich abzuscheiden begann. Nach 2-tägigem Stehen konnten 0,20 g schön krystallisiertes Gitoxin daraus gewonnen werden. Wir krystallisierten das Präparat in gleicher Weise und aus demselben Lösungsmittel nochmals um, es war dazu jetzt die 1000-fache

Menge von siedend heissem 75-proz. Alkohol notwendig. Diese geringe Löslichkeit in Alkohol ist für Gitoxin charakteristisch. Ein schön krystallisiertes Gitoxinpräparat des Handels brauchte zur vollständigen Auflösung ebenfalls die 1000-fache Menge von siedendem 75-proz. Alkohol. Die Krystallisationserscheinungen waren bei beiden Präparaten identisch. Sie stimmten auch im Schmelzpunkt und in der Farbreaktion überein.

*S. Smith*¹⁾ stellte für Gitoxin, das früher als optisch inaktiv gegolten hatte²⁾, ein schwaches optisches Drehvermögen fest, nämlich $[\alpha]_{5461}^{20} = +3,5^{\circ}$ ($c = 1,02$) in Pyridin.

Polarisation unseres Präparates aus Desacetyldigilanid B. 0,134 g trockene Substanz, gelöst zu 25 cm³ Pyridin ($c = 0,537$) bei 20° drehten im 2 dm-Rohr die Polarisationssebene um 0,038° (Mittel aus 10 Ablesungen) nach rechts bei einer Wellenlänge von $\lambda = 5461$.

$$[\alpha]_{5461}^{20} = +3,54^{\circ}.$$

Elementaranalyse (Dr. *H. Roth*, Heidelberg) eines bei 100° im Hochvakuum zur Konstanz getrockneten Präparates.

4,359; 3,962 mg Subst. gaben 10,01; 9,19 mg CO₂ und 3,15; 2,91 mg H₂O.

C ₄₁ H ₆₄ O ₁₄	Ber. C 63,05	H 8,26%
	Gef. „ 63,19; 63,30	„ 8,09; 8,22%.

4. Desacetyldigilanid C.

a) Darstellung. Die Reindarstellung von Desacetyldigilanid C wird dadurch bedeutend erleichtert, dass es im Gegensatz zu Desacetyldigilanid A und B leicht krystallisiert erhalten werden kann. 5,6 g getrocknetes Digilanid C lösten wir in 184 cm³ Methanol, versetzten mit überschüssigem Erdalkali, nämlich 0,271 g Calciumhydroxyd in 184 cm³ Wasser und liessen bei Zimmertemperatur 3 1/2 Stunden verschlossen stehen. Die alkalische Flüssigkeit wurde nach dem Zusatz von einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung mit 0,1-n. HCl neutralisiert und blieb einen Tag lang stehen. Die Ausscheidung der entacetylierten Substanz begann nur zögernd und es trat wohl infolge Schliessung des teilweise aufgespaltenen Lactonrings des Glucosids nach und nach wieder alkalische Reaktion auf, die mit 0,1-n. HCl neutralisiert wurde. Die erste Fraktion des rohen Desacetyldigilanid C betrug nach Abfiltrieren und Trocknen 2,96 g. Das Filtrat wurde im Vakuum auf etwa 1/4 eingengt, die wieder etwas alkalisch gewordene Flüssigkeit neutralisiert und schliesslich eine zweite Fraktion von 1,66 g durch Filtration abgetrennt. Die Gesamtausbeute an rohem Desacetyldigilanid C betrug somit 4,62 g.

Zur Reinigung wurde das Produkt in 100 cm³ heissem Methanol gelöst, die Lösung von einer leichten Trübung durch Filtration

¹⁾ *S. Smith*, Soc. 1931, 23.

²⁾ *M. Cloetta*, Arch. exp. Path. Pharmacol. 112, 261 (1926).

geklärt und hierauf etwa 10 Minuten lang auf dem Dampfbade erhitzt. Jetzt begann die Abscheidung eines fein krystallinischen, farblosen Produktes, die sich in der Siedehitze rasch vermehrte und nach ca. 10 Minuten beendet war. Nach dem Erkalten wurde filtriert und man erhielt so 2,95 g bereits reines Desacetyldigilanid C. Um es in schön ausgebildeten Krystallen zu gewinnen, lösten wir die Substanz in 100 cm³ einer Mischung von 5 Volumteilen Methanol und 1 Teil Wasser in der Siedehitze und liessen die Lösung nach dem Abfiltrieren von Filterfasern mehrere Tage stehen, bis sich das Präparat in einheitlichen, glänzenden, rautenförmigen Plättchen an der Glaswand ausgeschieden hatte. Die so erhaltenen Krystalle sind bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft und auch im Calciumchlorid-Exsikkator ohne Verwitterung lange haltbar, obschon sie etwa 10% Krystalllösungsmittel enthalten, das sie im Hochvakuum bei 100° rasch verlieren. Löst man hingegen die Krystalle in Methylalkohol und erhitzt die Lösung einige Zeit zum Sieden, dann scheidet sich daraus die Substanz wieder in Form eines fein krystallinen Niederschlags in krystalllösungsmittelfreier Form ab. Das Auftreten der beiden Krystallmodifikationen und die Überführbarkeit derselben ineinander erinnert an ähnliche Krystallisationsverhältnisse beim Scillaren A¹⁾.

Erhitzt man das krystalllösungsmittelfreie Desacetyldigilanid C im Kapillarrohr, so beginnt es von 235° (korr.) an sich langsam zu verfärben, um bei 255° (korr.) zusammenzusintern und bei 265—268° unter Zersetzung zu schmelzen. Ein Teil des Glucosids löst sich bei Zimmertemperatur in 5000—6000 T. Wasser, etwa 200 T. Methanol und 2500 T. Äthanol; äusserst schwer löst es sich in Chloroform und praktisch gar nicht in Äther.

Elementaranalyse. (Dr. H. Roth, Heidelberg.)

4,194 mg; 4,169 mg; 4,302 mg Subst. gaben 9,180 mg; 9,160 mg; 9,445 mg CO₂ und 2,925 mg; 2,905 mg; 3,025 mg H₂O.

C₄₇H₇₄O₁₉ Ber. C 59,83 H 7,91%
Gef. „ 59,70; 59,92; 59,88 „ 7,81; 7,80; 7,87%

Lactontitration.

Präp. I. 0,2694 g trockene Subst. verbrauchten 2,80 cm³ 0,1-n. Lauge.

Präp. II. 0,2711 g trockene Subst. verbrauchten 2,87 cm³ 0,1-n. Lauge.

C₄₇H₇₄O₁₉ Ber. Mol.-Gew. 943
Gef. I „ „ 960
II „ „ 945.

Polarisation. Präp. I. 0,271 g trockene Subst., gelöst zu 25 cm³ 75-proz. Alkohol (c = 1,084) bei 20° drehten im 2 dm-Rohr die Polarisationsebene um 0,26° nach rechts. Präp. II. 0,2672 g trockene Subst., gelöst zu 25 cm³ 75-proz. Alkohol (c = 1,0688) bei 20° drehten im 2 dm-Rohr die Polarisationsebene um 0,265° nach rechts.

[α]_D²⁰ I = + 12,0°; II = + 12,4°.

¹⁾ Helv. 16, 713 und 724 (1933).

b) Saure Hydrolyse von Desacetyldigilanid C. 1,0015 g krystallösungsmittelfreies Desacetyldigilanid C lösten wir in einer Mischung von 96 cm³ 95-proz. Alkohol und 16 cm³ Wasser unter Erwärmen auf und fügten 3,75 cm³ 2-n. HCl in 80 cm³ Wasser hinzu. Die Hydrolyse führten wir nun durch 30 Minuten langes Kochen am Rückflusskühler durch und wählten so die Verseifungsbedingungen, die *Smith*¹⁾ bei der Hydrolyse von Digoxin als günstig erkannt hat. Die Digitoxose soll bei der geringen Säurekonzentration von 0,14% HCl auch beim Kochen intakt bleiben.

Nach dem Erkalten neutralisierten wir mit 2-n. NaOH und engten die Lösung im Vakuum auf 70 cm³ ein. Das Aglucon, das wir, wie in unserer zweiten Mitteilung²⁾ angegeben, als Digoxigenin identifizierten, schied sich dabei in wohl ausgebildeten Prismen aus. Nach 20-stündigem Stehen filtrierten wir die Kryställchen ab und erhielten so als erste Fraktion 0,3745 g des im Hochvakuum bei 100° getrockneten Präparates. Das beim Nachwaschen der Agluconkrystalle mit Wasser auf 100 cm³ ergänzte Filtrat versetzten wir mit 1 cm³ 2-n. HCl und erhitzen 20 Minuten lang auf dem Dampfbad, worauf wir die abgekühlte Lösung mit 100 cm³ Chloroform ausschüttelten und die Chloroformlösung mit 40 cm³ Wasser wuschen, um in Chloroform übergegangene Digitoxose daraus zu entfernen. Die Chloroformlösung hinterliess nach dem Eindampfen im Vakuum zur Trockne als zweite Agluconfraktion 0,0314 g. Aglucongesamt-ausbeute = 0,4059 g. Die vereinigten, vom Aglucon befreiten wässrigen Lösungen wurden mit 2-n. NaOH neutralisiert und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Noch anhaftendes Wasser wurde aus dem Zuckersyrup durch 2-maliges Aufnehmen in Methanol und Wiedereindampfen zur Trockne entfernt. Man extrahierte hierauf die Digitoxose mit 60 cm³ heissem Essigester aus dem Rückstand und erhielt den Zucker nach Filtration der Lösung und Eindampfen im Vakuum zur Trockne so rein, dass er bald vollständig in krystallisierten Zustand überging. Der Zucker zeigte alle Merkmale der Digitoxose und wog 0,3068 g.

Der in Essigester ungelöste Anteil, 0,895 g, bestand aus einem Gemenge von Kochsalz und Digilanidobiose. Da sich die Menge des Kochsalzes aus der angewandten 2-n. HCl zu 0,555 g NaCl berechnen lässt, so musste das Gewicht der Digilanidobiose 0,340 g betragen. Wir haben die Trennung von Biose und Kochsalz wegen ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen der beiden Substanzen nicht durchgeführt, sondern die Digilanidobiose in einem zweiten Versuch mit 1,00 g Desacetyldigilanid C unter den gleichen Verseifungsbedingungen isoliert, wobei wir zur Neutralisation der Säure statt Natronlauge Calciumhydroxyd verwandten. Die neutrale, vom Aglucon (0,41 g) wie im ersten Versuch befreite Zuckerlösung wurde im

¹⁾ Soc. 1930, 509.

²⁾ Helv. 16, 1098 (1933).

Vakuum eingedampft und der Trockenrückstand durch mehrmaliges Aufnehmen mit Methanol und Eindampfen im Vakuum wasserfrei gemacht. Hierauf entfernten wir durch Behandeln mit 30 cm³ heissem Essigester einen Teil der Digitoxose und versetzten den ungelösten Anteil mit 15 cm³ absol. Alkohol. Über Nacht krystallisierte der grösste Teil des in Alkohol schwer löslichen Zuckers, der in allen Eigenschaften mit Digilanidobiose übereinstimmte, in einer Menge von 0,25 g aus.

C ₄₇ H ₇₄ O ₁₉	Ber.	Aglucon C ₂₃ H ₃₄ O ₅	41,3%
		Digitoxose 2 Mol.	31,4%
		Digilanidobiose	32,9%
Gef.	Aglucon	I.	40,6%
		II.	41,0%
	Digitoxose	I.	30,7%
		II.	nicht isoliert
	Digilanidobiose	I.	34% (roh)
		II.	25% (auskryst.)

c) Enzymatischer Abbau von Desacetyldigilanid C. Darstellung von Digoxin. Bei der Durchführung des enzymatischen Abbaus von Desacetyldigilanid C war es nicht notwendig, die als enzymatisches Agens angewandten Blätter der Dig. purpurea vorher durch Extraktion vollständig von den eigenen Glucosiden zu befreien, da in den Purpureablättern noch keine Glucoside aufgefunden wurden, die sich von Digoxigenin ableiten. Das schön und leicht krystallisierende Digoxin kann ohne Schwierigkeiten von den ja nur in sehr geringer Menge vorhandenen Purpureaglusiden abgetrennt werden.

Wir vermischten eine Lösung von 4 g Desacetyldigilanid C in 1600 cm³ 90-proz. Alkohol mit dem Blattbrei, der durch feines Zerkleinern mit einer Steinwalzenmühle von 2 Kilogramm frischen Blättern der Dig. purpurea hergestellt worden war und liessen den Ansatz während 3mal 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umrühren stehen. Durch den Wassergehalt der Blätter wird die Alkoholkonzentration auf etwa 50% verdünnt, so dass günstige Verhältnisse für die Lösung des Glucosids sowohl wie für die enzymatische Reaktion geschaffen waren. Nach dem Abfiltrieren der Flüssigkeit von der Blattsubstanz wurde noch mit 1600 cm³ 50-proz. Alkohol nachgewaschen und abgepresst. Wir setzten den zerteilten Presskuchen nochmals mit 1600 cm³ 50-proz. Alkohol an und pressten nach 15-stündigem Stehen abermals ab. Die vereinigten wässerig-alkoholischen Flüssigkeiten (5,7 l) neutralisierten wir mit 2-n. NaOH, wovon 9 cm³ genügten, filtrierten durch eine Talksicht und schüttelten das Filtrat hälftig je 2mal mit je 600 cm³ Chloroform aus, wobei die Schichtentrennung durch Zusatz von je 150 cm³ einer gesättigten Kochsalzlösung beschleunigt wurde. Die vereinigten Chloroformauszüge dampften wir nach Trocknen mit Natriumsulfat und Filtration im Vakuum zur Trockne, digerierten

den Abdampfückstand mit 500 cm³ Äther und filtrierten die Suspension nach mehrtägigem Stehen ab (9,5 g). Das Rohprodukt wurde nun in 2 l Methylalkohol aufgelöst und zur Entfernung gerbstoffartiger Substanzen mit einer feinen Suspension von 60 g frisch dargestelltem alkalifreiem Bleihydroxyd während 2 Stunden gerührt, wobei die allfällig noch saure Reaktion der Lösung durch Zusatz von Bicarbonat auf dem Neutralpunkt gehalten wurde. Der abfiltrierte Bleirückstand wurde mit 50-proz. Methylalkohol nachgewaschen und das gesamte Filtrat auf die Hälfte des Volumens eingedampft, wobei Trübung auftrat. Nach einigen Stunden begann die Krystallisation des rohen Digoxins, von der wir nach 3-tägigem Stehen abfiltrierten (2,6 g). Das Präparat wurde nun aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert, und als die Krystalle noch nicht ganz einheitlich schienen, die Krystallisation aus verdünntem Alkohol wiederholt, wobei wir ganz einheitliche trapezförmige Platten erhielten, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen im Calciumchlorid-Exsikkator bei 260—265° (korr.) schmolzen und in allen übrigen Eigenschaften mit dem von *Smith* beschriebenen Digoxin übereinstimmten. Die Krystalle zeigten an der Luft keine Verwitterungserscheinungen und verloren auch im Hochvakuum bei 100° nicht an Gewicht. Die *Keller-Kiliani'sche* Farbreaktion zeigte bei intensiver Blaufärbung der Eisessigschicht eine rein braune Zone der unterschichteten Schwefelsäure.

Elementaranalyse: (Dr. E. Wiedemann, Basel).

3,560 mg Subst. gaben 8,225 mg CO₂ und 2,605 mg H₂O

C₄₁H₆₄O₁₄ Ber. C 63,05 H 8,26%

Gef. „ 63,01 „ 8,19%

Lactontitration: 0,253 g Subst. verbrauchten 3,18 cm³ 0,1-n. Lauge.

C₄₁H₆₄O₁₄ Ber. Mol.-Gew. 781

Gef. „ „ 795

Polarisation: I. 0,38 g Subst., gelöst zu 25 cm³ Pyridin (c = 1,52) bei einer Wellenlänge von λ = 5461 bei 20° drehten im 2 dm-Rohr die Polarisationssebene um 0,40° nach rechts.

II. 0,3693 g eines andern Präparates, gelöst zu 25 cm³ Pyridin (c = 1,4772) drehten bei 20° bei einer Wellenlänge von λ = 5461 die Ebene des polarisierten Lichts um 0,39° nach rechts, beim Licht der D-Linie um 0,31° nach rechts.

I. $[\alpha]_{5461}^{20} = + 13,2^{\circ}$. II. $[\alpha]_{5461}^{20} = + 13,2^{\circ}$; $[\alpha]_D^{20} = + 10,5^{\circ}$.

*S. Smith*¹⁾ fand für Digoxin:

$[\alpha]_{5461}^{20} = + 13,3^{\circ}$ (c = 1,5).

Das aus Desacetyldigilanid C enzymatisch gewonnene Digoxin zeigte im physiologischen Versuch dieselbe Toxicität wie ein nach *S. Smith* gewonnenes Digoxinvergleichspräparat.

Basel, Wissenschaftliches Laboratorium der Chemischen Fabrik
vorm. *Sandoz*.

¹⁾ Soc. 1930, 508.

Elektrolyse von Acetaten in absolutem Methylalkohol

von Fr. Fichter und Robert Ernest Meyer.

(17. X. 33.)

1. Einleitung.

Zur Entscheidung über die Deutung der *Kolbe'schen* elektrochemischen Kohlenwasserstoffsynthese entweder durch Entladung der Anionen oder durch intermediäre Bildung von Peroxyden ist es wichtig, festzustellen, ob eine elektrochemische Oxydation im engeren Sinne unter Beteiligung von Sauerstoff stattfindet. Das lässt sich prüfen durch Versuche in wasserfreien Lösungen; denn in solchen ist bei geeigneter Wahl die Mitabscheidung von Sauerstoff ausgeschlossen oder in andern Fällen zum mindesten sehr erschwert. Die interessanten Versuche von *Stefan Goldschmidt* und *Friedrich Nagel*¹⁾ über Elektrolysen in flüssigem Ammoniak ergaben nun, dass z. B. Essigsäure bzw. Ammoniumacetat in diesem Lösungsmittel nur Stickstoff und Wasserstoff liefert. Die Erklärung wird man wohl darin suchen, dass im wesentlichen das Ammoniak den Stromtransport übernimmt. Zwar leitet reines flüssiges Ammoniak allein den Strom sehr wenig; die Verhältnisse liegen aber hier ganz ähnlich wie beim Wasser, das auch erst durch Zusatz von Elektrolyten zum guten Leiter wird, und bei dem wir trotzdem eine primäre Wasserzerersetzung²⁾ annehmen. Die Ionen des flüssigen Ammoniaks³⁾, NH_2' und H' oder NH_2' und NH_4' gehen an der Anode unmittelbar in Stickstoff und Ammoniak, an der Kathode in Wasserstoff (und Ammoniak) über. Ist die Konzentration des Elektrolyten und die Stromdichte genügend hoch, so werden, genau wie in wässriger Lösung, die Ionen des gelösten Elektrolyten mitentladen, im vorliegenden Fall also Acetanionen. Da nun kein Anzeichen einer Bildung von Äthan beobachtet wurde, so genügt offenbar die Entladung der Acetanionen an sich nicht zur *Kolbe'schen* Kohlenwasserstoffsynthese.

Eine andere Serie von Acetatelektrolysen in nicht wässriger Lösung hat *J. Salauze*⁴⁾ mit Methylalkohol durchgeführt. In diesem Lösungsmittel, das infolge seiner eigenen Oxydierbarkeit jeden Oxydationseffekt am Acetat auszuschliessen scheint, tritt die *Kolbe'sche* Kohlenwasserstoffsynthese leicht ein, und zwar mit Ausbeuten, die etwas über die in wässriger Lösung erzielten hinausgehen.

¹⁾ B. **64**, 1744 (1931).

²⁾ Fr. Förster, Elektrochemie wässr. Lösungen, III. Aufl., S. 342.

³⁾ M. C. del Boet, Helv. **16**, 566 (1933).

⁴⁾ Bl. [4] **37**, 522 (1925).

Wir unternahmen es nun, diese Versuche zu wiederholen und dabei die Möglichkeit einer Oxydation unter Mitbeteiligung von Sauerstoff genau zu prüfen.

2. Experimenteller Teil.

Um die Elektrolyse methylalkoholischer Lösungen mit der üblichen Versuchsanordnung in wässriger Lösung direkt zu vergleichen, wurden Parallelversuche im nämlichen Apparat angestellt, mit demselben Ausgangsmaterial, derselben Konzentration, derselben Stromdichte, derselben Zeitdauer und derselben Temperatur.

Wir massen zunächst die Kohlendioxydentwicklung.

Der Elektrolyt befand sich in einem starkwandigen Reagenzglas mit seitlichem Gasableitungsrohr, von etwa 70 cm³ Inhalt; die zentrale Platinanode, ein schmales Blech, besass insgesamt 2 cm² Oberfläche, die Kathode war ein der Wand anliegender spiralig gewundener Kupferdraht. In den Elektrolyten, der von aussen mit Wasser oder mit Eis gekühlt wurde, tauchte ein Thermometer und ein bis zum Boden reichendes Glasrohr: das letztere diente dazu, am Schluss durch einen Luftstrom (2 Stunden lang) den Rest des Kohlendioxyds herauszuziehen. Das entweichende Kohlendioxyd wurde getrocknet und in drei gewogenen Natronkalkröhren aufgefangen.

I. Elektrolyse in Methylalkohol. 2,7 g wasserfreies Natriumacetat, 20 g Eisessig (Smp. 16°), mit absolutem Methylalkohol (mit Natriummetall fertig entwässert, gibt mit Aluminiumäthylat¹⁾ auch nach Tagen keine Trübung) auf 100 cm³ aufgefüllt (0,33-n. in bezug auf Natriumacetat, etwa 3,3-n. in bezug auf Eisessig), Temperatur 25—26°, Coulombmeter 1,2013 g Cu in 120 Minuten entsprechend einer Stromstärke von 0,506 Amp. und einer anodischen Stromdichte von 0,25 Amp./cm², Strommenge 60,79 Amp.-Min. entsprechend 1,6629 g CO₂; gefunden 1,5638 g CO₂ oder 94,04% der Theorie.

II. Elektrolyse in Wasser. 2,7 g wasserfreies Natriumacetat, 20 g Eisessig, mit Wasser auf 100 cm³ aufgefüllt (0,33-n. NaC₂H₃O₂, 3,3-n. HC₂H₃O₂), Temp. 22—25°, Coulombmeter 1,1408 g Cu in 120 Minuten entsprechend einer Stromstärke von 0,481 Amp. oder einer anodischen Stromdichte von 0,24 Amp./cm², Strommenge 57,73 Amp.-Min. entsprechend 1,5794 g CO₂; gefunden 1,4631 g CO₂ oder 92,6% der Theorie.

Die Kohlendioxydausbeute²⁾ ist demnach in absolut methylalkoholischer Lösung etwas besser als in wässriger Lösung.

Zur Bestimmung der Äthanausbeute trennten wir Anoden- und Kathodenraum durch ein Säckchen aus Baumwollgewebe, um die Vorgänge an den beiden Elektroden gesondert zu beobachten. Infolge der grossen Löslichkeit von Kohlendioxyd und von Äthan in Methylalkohol³⁾ fanden sich indes diese beiden Gase auch auf der Kathodenseite in nicht unbeträchtlicher Menge.

III. 11,8 g wasserfreies Natriumacetat, 20 g Eisessig, mit absolutem Methylalkohol auf 100 cm³ aufgefüllt (1,44-n. NaC₂H₃O₂, 3,3-n. HC₂H₃O₂). Zunächst werden in einer Vorperiode 400—500 cm³ Gas entwickelt, um alle Luft aus der Apparatur zu

¹⁾ Dargestellt nach H. Meerwein und R. Schmidt, A. 444, 231 (1925); Probe auf Wasserfreiheit nach Henle, B. 53, 719 (1920).

²⁾ J. Salauze hat sie nicht bestimmt.

³⁾ 1 Vol. H₂O löst bei 20° 0,04724 Vol. C₂H₆ und 0,878 Vol. CO₂; 1 Vol. CH₃OH (99%) löst bei 22,5° 2,0235 Vol. C₂H₆ und bei 20° 4,205 Vol. CO₂.

verdrängen; darauf folgt die Haupt-Elektrolyse: Temperatur 20—22°, Coulombmeter 0,5788 g Cu in 54 Minuten entsprechend einer Stromstärke von 0,542 Amp. oder einer anodischen Stromdichte von 0,271 Amp./cm².

Das Anodengas wurde über 33-proz. Kalilauge aufgefangen; sein Volumen betrug, über reinem Wasser gemessen, 201,3 cm³ (20°, 737 mm) entsprechend 177,6 cm³ (0°, 760 mm, Trockenheit). Davon sind 0,2% Äthylen, 1,8% Sauerstoff, 0,3% Kohlenoxyd, somit 177,6—4,1 = 173,5 cm³ Äthan. Bei der Explosionsanalyse ergab sich das Verhältnis von Kontraktion zu Kohlendioxyd zu 1,32 und 1,31 statt 1,25. Man könnte demgemäss vermuten, dass das Äthan mit Wasserstoff von der Kathodenseite vermischt sei, doch gelang es uns nicht, solchen sicher (mit Hilfe der Palladiumsolpipette) nachzuweisen. Ein geringer Gehalt an Methan¹⁾ dürfte wohl das beobachtete Kontraktionsverhältnis erklären.

Das Kathodengas, über Wasser aufgefangen, mass 279,2 cm³ (20°, 737 mm) entsprechend 246,4 cm³ (0°, 760 mm, Trockenheit). In der Kalipipette wurden 10% verschluckt = 24,6 cm³ CO₂; der Rest, 221,8 cm³, enthielt laut Explosionsanalyse in 21,3 cm³ noch 1,7 cm³ Äthan, im ganzen also 17,7 cm³ C₂H₆; das übrige, 221,8—17,7 = 204,1 cm³, war Wasserstoff. Im Äthan erhielten wir im Anodenraum 173,5 cm³, im Kathodenraum 17,7 cm³, zusammen somit 191,2 cm³. Dem im Coulombmeter abgeschiedenen Kupfer entsprechen 204,5 cm³ Wasserstoff bzw. Äthan; die erhaltene Ausbeute an Wasserstoff, 204,1, macht 99,8% der Theorie aus.

Die Äthanausbeute beträgt 191,2 cm³ oder 93,5% der berechneten Menge, sie entspricht also fast genau der Kohlendioxydausbeute von Versuch I.

IV. 11,8 g wasserfreies Natriumacetat, 20 g Eisessig, mit Wasser auf 100 cm³ aufgefüllt (1,44-n. NaC₂H₃O₂, 3,3-n. HC₂H₃O₂) werden zunächst solange vorelektrolysiert (500 cm³ Gas), bis alle Luft völlig verdrängt ist. Dann folgt die Haupt-Elektrolyse: Temperatur 20°, Coulombmeter 0,6674 g Cu in 60 Minuten entsprechend einer Stromstärke von 0,563 Amp. oder einer anodischen Stromdichte von 0,281 Amp./cm².

Das Anodengas, über 33-proz. Kalilauge aufgefangen, besass, über Wasser gemessen, ein Volumen von 241,8 cm³ (18°, 740 mm) entsprechend 216,4 cm³ (0°, 760 mm, Trockenheit). Davon waren 1,5% Äthylen, 0,2% Sauerstoff (Kohlenoxyd fehlt), somit 216,4—3,7 = 212,7 cm³ Äthan. Bei der Explosionsanalyse fanden wir für das Verhältnis Kontraktion zu Kohlendioxyd 1,30 statt ber. 1,25; auch hier dürfte ein geringer Methangehalt die Abweichung veranlassen.

Das Kathodengas, über Wasser aufgefangen, mass 274,1 cm³ (17°, 737 mm) entsprechend 246,2 cm³ (0°, 760 mm, Trockenheit); es enthielt 3,4% = 8,4 cm³ Kohlendioxyd. Der Rest, 237,8 cm³, war fast reiner Wasserstoff mit 0,5 cm³ Äthan, durch die Bildung von Kohlendioxyd bei der Explosionsanalyse bestimmt; Wasserstoff somit 237,3 cm³.

Dem im Coulombmeter abgeschiedenen Kupfer entsprechen 235,5 cm³ Wasserstoff bzw. Äthan; die Ausbeute an Wasserstoff beträgt somit 100,9%.

Die Äthanausbeute (212,7 + 0,5 = 213,2 cm³) entspricht 90,5% der Theorie; sie liegt um 2% unter der Kohlendioxydausbeute von Versuch II.

3. Ergebnisse.

Wie man sieht, weist also die Elektrolyse in Methylalkohol eine um 1,4% höhere Ausbeute an Kohlendioxyd und eine um 3% höhere Ausbeute an Äthan auf. Das lässt sich leicht verstehen, wenn man

¹⁾ Vgl. die Experimente von S. N. Shukla und O. J. Walker, Faraday 27, 35 (1931).

bedenkt, dass das als Zwischenprodukt auftretende Di-acetylperoxyd (1 Mol.) in der wässrigen Lösung viel leichter verseift wird zur Persäure (1 Mol.), die ihrerseits zwar ebenfalls Kohlendioxyd abspaltet, aber nur 1 Mol. statt 2 Mol. aus dem Peroxyd, die jedoch im Gegensatz zum Peroxyd kein Äthan, sondern Äthylen (oder Methylalkohol) liefert. Diesen Überlegungen entspricht das Verhältnis der Verschlechterung der Ausbeute an Äthan und an Kohlendioxyd, sowie die Tatsache, dass bei Anwendung methylalkoholischer Lösungen nur 0,2% Äthylen im Anodengas enthalten sind, bei Anwendung der wässrigen Lösung aber 1,5%.

D. A. Fairweather und O. J. Walker¹⁾ beobachteten an platinieren Platinielektroden eine erhebliche Verschlechterung der Äthanausbeute in einer methylalkoholischen Lösung von Kaliumacetat und Essigsäure, sobald 5 oder 10% Wasser zugefügt wurden: bei 20% Wasserzusatz wurde kein Äthan mehr gebildet. Bekanntlich bekommt man in wässrigen Lösungen an platinieren Platinielektroden keine Peroxyde, z. B. keine Perschwefelsäure²⁾ — dieser Effekt der Platinierung macht sich im Methylalkohol nicht bemerkbar, tritt aber sofort auf, sobald man Wasser zugibt.

Aus den vorliegenden Versuchen lässt sich aber noch ein anderer wichtiger Schluss für die Beurteilung der Kolbe'schen Kohlenwasserstoffsynthese ziehen. Die Gasanalysen des Versuchs III, den wir mehrfach mit denselben Ergebnissen wiederholt haben, zeigen stets unverkennbar die Gegenwart von kleinen Mengen von Sauerstoff an. Es ist demnach möglich, auch in absolut-methylalkoholischer Lösung an der Anode Sauerstoff zu entwickeln und elektrochemische Oxydationen im engeren Sinne zu vollziehen, und die Hypothese, dass Peroxyde als Zwischenprodukte der Kolbe'schen Kohlenwasserstoffsynthese auftreten, wird durch diese Experimente in methylalkoholischer Lösung nicht widerlegt³⁾.

Übrigens lässt sich der Methylalkohol bei Anwendung von Salzen anderer Kationen weniger gut für die Kolbe'sche Synthese verwenden; während z. B. Magnesiumacetat in wässrig-essigsaurer Lösung unter ähnlichen Stromverhältnissen wie oben eine Äthanausbeute von 78% lieferte (neben 5,2 Volumen-Prozent Äthylen, 1,6 Volumen-Prozent Sauerstoff und 2,7 Volumen-Prozent Kohlenoxyd), gab Magnesiumacetat in Eisessig-Methylalkohol nur eine ganz untergeordnete Gasentwicklung an der Anode, 13,8 cm³ statt ber. 339,2 cm³, und im erhaltenen Gasgemisch liessen sich wohl Äthylen, Kohlenoxyd und Sauerstoff nachweisen, aber keine Spur von Äthan. Das Kathodengas war reiner Wasserstoff und wurde mit 92% Ausbeute erhalten.

Eine letzte Folgerung aus unseren Versuchen bezieht sich auf die Elektrolyse der Acetate in wässriger Lösung. Es fiel uns nämlich auf, dass wir bei Vergleichsversuchen eine bessere Äthanausbeute erzielten, wenn die Konzentration des Natriumacetats oder des

¹⁾ Soc. 1926, 3118.

²⁾ Fr. Förster, Elektrochemie wässr. Lösungen, III. Aufl., S. 838.

³⁾ Herr J. Salauze hat uns gelegentlich mitgeteilt, dass er unsere Peroxydhypothese für die zurzeit brauchbarste Hypothese zur Erklärung der Äthanbildung halte; ihm verdanken wir auch die Anregung zu den Versuchen mit Magnesiumacetat und zu weiteren später zu besprechenden Arbeiten.

Kaliumacetats ziemlich niedrig gehalten wurde, während man doch gerade das Gegenteil erwarten sollte. Nun enthält aber unser Elektrolyt eine erhebliche Menge Eisessig, der sich ebenfalls an der Elektrolyse beteiligt, entgegen der in der Literatur verbreiteten Ansicht, dass dazu die Salze der Fettsäuren unentbehrlich seien. Systematische Versuche, deren Einzelheiten hier nicht wiedergegeben werden, zeigten folgende Abhängigkeit der Äthanausbeute von der Kaliumacetatkonzentration, wobei der Elektrolyt stets das Volumen von 100 cm³ einnahm und durchweg auf dieses Volumen 20 g Eisessig enthielt.

KC ₂ H ₃ O ₂ -Konzentration	5,72-n.	1,44-n.	0,33-n.	0,02-n.	0 (20-proz. HC ₂ H ₃ O ₂)
C ₂ H ₆ -Ausbeute	77,5%	91,3%	86,4%	80,1%	76,2%

Bei Verminderung der erstangewandten höchsten Acetatkonzentration ergibt sich zunächst eine erhebliche Steigerung der Ausbeute. Von diesem Maximum bei 1,44-n. KC₂H₃O₂ an abwärts aber steigt die Ausbeute an Äthylen und an Sauerstoff, die bei der kaliumsalzfreien Essigsäure 5,6 Volumen-Prozent Äthylen und 3,7 Volumen-Prozent Sauerstoff erreicht. Mit jener salzfreien Essigsäurelösung wird aber immer noch eine Äthanausbeute erzielt, die ebenso hoch ist, wie die mit essigsaurer 5,7-n. KC₂H₃O₂-Lösung.

Vor wenigen Jahren hat *Friedrich Müller*¹⁾ gezeigt, dass konz. Propionsäurelösungen, die mit Schwefelsäure versetzt waren, unter anderem Propionsäure-äthylester und Äthylen lieferten, wie Kaliumpropionat, wobei allerdings der oxydative Abbau stark in den Vordergrund tritt. Es sind also auch die freien Fettsäuren durchaus befähigt, an der Anode dieselben Stoffe zu liefern, wie sie aus den Lösungen der entsprechenden Alkalisalze erhalten werden.

Eine ähnliche Feststellung machten in anderem Zusammenhang *D. A. Fairweather* und *O. J. Walker*²⁾, die aus 15-n. Essigsäure (etwa 90-proz.) über 60% Ausbeute an Äthan erhielten; der Zusatz von nur wenig Schwefelsäure (0,002-n.) lenkte die Reaktion aber sofort in die Bahn des Essigsäure-Abbaus.

Basel, Anstalt f. Anorganische Chemie, September 1933.

¹⁾ Z. El. Ch. **33**, 568 (1927).

²⁾ Soc. **1926**, 3119.

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 Altdorf le 2 septembre 1933 au Knabenschulhaus.

A. Partie administrative.

La séance est ouverte à 8 h. 30 par M. de Diesbach, président. L'assemblée approuve les propositions du trésorier concernant les cotisations et les abonnements au périodique qui restent sans changement. Elle fixe le lieu de la réunion d'hiver à Fribourg. Le président donne ensuite la parole à M. Fichter qui communique que le 9^{me} Congrès international de Chimie aura lieu à Madrid du 5 au 11 avril 1934 et engage vivement les chimistes suisses à y participer.

B. Partie scientifique.

Les communications suivantes furent présentées:

- 1^o Prof. Dr. A. Schönberg (Charlottenburg): Über freie Radikale mit einwertigem Schwefel.
- 2^o Dr. Th. Wagner-Jauregg (Heidelberg): Über eine neue Klasse von Naturfarbstoffen und das Vitamin B₂.
- 3^o Prof. Dr. F. Fichter (Bâle): Elektrolysen und chemische Parallelreaktionen.
- 4^o Dr. A. Georg (Genève): Quelques remarques sur l'activité optique des différents centres asymétriques dans les formes pyranoses, furanoses et à chaîne ouverte des sucres et de leurs dérivés.
- 5^o Dr. L. Chardonness (Fribourg): Le 6,6'-dibenzoyl-indigo.
- 6^o Prof. Dr. H. de Diesbach (Fribourg): Quelques dérivés de l'anthraflavone.
- 7^o Prof. Dr. W. D. Treadwell, L. Terebesi, A. Gyger, J. Hartnagel (Zurich): Zur Kenntnis der Reduktion der Tonerde mit Kohle.
- 8^o Dr. W. Feitknecht (Berne): Gleichgewichtsbeziehungen zwischen basischen Salzen und Hydroxyden.

Les communications de MM. R. E. Meyer, H. Emde, A. Winterstein et O. Schürch, M. Dominikiewicz et F. M. Schemjakin, annoncées au programme, n'ont pas été présentées.

La séance est close à 12 h. 30.

Le secrétaire: L. Chardonness.

Conseil de la Chimie suisse.

IXième Congrès international de Chimie pure et appliquée, Madrid, 5—11 avril 1934. Dernier délai pour les résumés le 31 janvier, pour les mémoires le 5 février, pour les inscriptions le 15 février 1934. Pour tous les renseignements ultérieurs s'adresser au soussigné.

Fr. Fichter,

69, Realpstrasse, Bâle.

Alphabetisches Verzeichnis der im Tauschverkehr gegen die *Helv. chim. acta* eingehenden Zeitschriften. — Liste des périodiques reçus en échange des *Helv. chim. acta*¹⁾

Abhandlungen der preussischen Akademie der Wissenschaften. (P)
 Actes de la Société jurassienne d'émulation.
 American Journal of Science.
 Anales de la Sociedad científica Argentina.
 Anales de la Sociedad Española de Física y Química.
 Angewandte Chemie, s. Zeitschrift für angewandte Chemie.
 Annales de chimie analytique et de chimie appliquée.
 Annales de l'Institut d'analyse physico-chimique (Leningrad).
 Annales de l'Institut du Platine (Leningrad).
 Annales de l'Institut Pasteur.
 Annales des mines. (B)
 Annali di chimica applicata.
 Archives Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles. (P)
 Arhiv za Hemiju i Farmaciju (Zagreb).
 Arkiv for Kemi, Mineralogi och Geologi.
 Atti della Reale Accademia dei Lincei.
 Atti della Reale Accademia di Scienze di Torino.
 Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
 Berichte über die Verhandlungen der Sächsischen Akademie der Wissenschaften. (P)
 Bolletino della Società ticinese di Scienze naturali.
 Brennstoffchemie.
 British Chemical Abstracts.
 Buletinul de Chimie pura si aplicata al societatii romane de chimie (Bukarest).
 Bulletin de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S.

Bulletin de la Murithienne.
 Bulletin de la Société chimique de Belgique.
 Bulletin de la Société chimique de France.
 Bulletin de la Société de chimie biologique.
 Bulletin de la Société industrielle de Rouen.
 Bulletin de la Société neuchâteloise des sciences naturelles.
 Bulletin de la Société vaudoise des sciences naturelles.
 Bulletin scientifique de l'Académie royale de Belgique.
 Chemiker-Zeitung (Köthen).
 Chemisch Weekblad.
 Chemisches Zentralblatt.
 Chimie et Industrie.
 Comptes rendus de l'Académie des Sciences (Paris).
 Danske Videnskabernes Selskab. (P)
 Die chemische Fabrik.
 Dissertationen Universität Illinois (Urbana).
 Fortschritte der Landwirtschaft. (B)
 Gazzetta chimica italiana.
 Giornale di chimica industriale ed applicata.
 Helvetica physica acta.
 Istituto Lombardo di Scienze e Lettere (Milano).
 Jahrbuch der St. Gallischen naturwissenschaftlichen Gesellschaft.
 Journal de Chimie physique.
 Journal de l'Ecole polytechnique (Paris).
 Journal de Pharmacie et de Chimie.
 Journal de Physique et le Radium. (P)
 Journal für allgemeine Chemie (Moskau).
 Journal für praktische Chemie.
 Journal of Industrial and Engineering Chemistry.

¹⁾ Vgl. *Helv.* 5, 407 (1922). Die Zeitschriften ohne nähere Bezeichnung sind in der chem. Anstalt der Universität Basel aufgestellt; P bedeutet Physikalisch-chemische Anstalt der Universität Basel, Klingelbergstrasse 80; B bedeutet Öffentliche Bibliothek, Schönbeinstrasse 20, Basel; G bedeutet Bibliothek der Ges. f. chem. Industrie, Klybeckstrasse 141, Basel; Z bedeutet Bibliothek des chem. Instituts der Universität Zürich, Rämistrasse 76, Zürich. — Die Zeitschriften stehen, soweit vorhanden, den Mitgliedern der Schweiz. chem. Gesellschaft auf Anfrage bei den Direktionen der genannten Institute zur Verfügung.

Journal of Industrial and Engineering Chemistry "Analytical Edition".
 Journal of Physical Chemistry. (P)
 Journal of the American Chemical Society.
 Journal of the Chemical Society (London).
 Journal of the Franklin Institute.
 Journal of the Indian Chemical Society.
 Journal of the Society of chemical Industry.
 Journal of the Society of Dyers and Colourists.
 Latvijas Universitātes Raksti (Riga).
 Memoirs and proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society.
 Memorie della Reale accademia d'Italia (Roma).
 Mikrochemie.
 Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmittelchemie und der Hygiene.
 Mitteilungen der Aargauischen Naturforschenden Gesellschaft.
 Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft des Kantons Glarus.
 Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft Luzern.
 Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft Schaffhausen.
 Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft Solothurn.
 Mitteilungen der Thurgauischen naturforschenden Gesellschaft.
 Monatshefte für Chemie, s. Sitzungsber. der Akademie der Wissenschaften in Wien.
 Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften Göttingen.
 Naturwissenschaftliche Zeitschrift „Lotos“ (Prag).
 Nova acta der Deutschen Akademie der Naturforscher (Halle).
 Pharmazeutische Zentralhalle. (G)
 Physikalische Zeitschrift. (P)
 Proceedings Akademie van Wetenschappen (Amsterdam).
 Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.

Proceedings of the Royal Institution of Great Britain. (P)
 Proceedings of the Royal Society of Edinburgh. (P)
 Proceedings of the United States National Museum.
 Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas.
 Revue générale de teinture, impression, blanchiment, apprêt « Tiba ». (Z)
 Revue générale des Matières colorantes.
 Revue de Métallurgie. (B)
 Revue des Produits chimiques. (G)
 Roczniki chemji (Warschau). (B)
 Roczniki farmacji (Warschau). (B)
 Schweizerische Apotheker-Zeitung. (B)
 Schweizerische medizinische Wochenschrift.
 Scientia.
 Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien, math.-naturw. Klasse.
 Sitzungsberichte der math.-naturw. Abteilung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.
 Sitzungsberichte der preussischen Akademie der Wissenschaften. (P)
 Tätigkeitsbericht der Naturforschenden Gesellschaft Baselland.
 Technik und Industrie und Schweizerische Chemiker-Zeitung.
 The Analyst.
 Transaction of the Faraday Society.
 Verhandlungen der Deutschen physikalischen Gesellschaft. (P)
 Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft Basel.
 Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft Graubünden.
 Verhandlungen der Schweizerischen naturforschenden Gesellschaft.
 Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft Zürich.
 Zeitschrift für angewandte Chemie.
 Zeitschrift für Elektrochemie.
 Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie. (P).

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1933.

Janvier.

1. *Abelin (I.)*. Über den Einfluss des höher jodierten bzw. bromierten Schilddrüsen-eiweisses auf den Stoffwechsel. — *Physiol. Institut. Univ. Bern.* — *Bioch. Z.* **257**, 213.
2. *Abelin (I.)* und *Parhon jr. (C.)*. Über die Anwendung des Dijod- und Dibromtyrosins bei der Hyperthyreose. — *Physiol. Institut. Univ. Bern.* — *Klin. Wochschr.* **11**, 1455 (1932).
3. *Asher (Doris)*. Weitere Isolierung des wachstumsfördernden Thymocrescins. — *Physiol. Institut. (Hallerianum) Univ. Bern.* — *Bioch. Z.* **257**, 209.
4. *Benoît (Louis)*. Cours de chimie. 1re partie: Chimie générale. — Lausanne (édité par l'Ecole Jawetz).
5. *Bloch (Alfred)*. Das Cholesterin bei der Liebermann-Burchard'schen Farbreaktion. — *Klin.-chem. Lab. von Dr. med. M. E. Bircher, Zürich.* — *Bioch. Z.* **257**, 171.
6. *Bosshard (M.)*. Ricerche intorno alle leghe binarie Al-Mn ricche di alluminio. — *Lab. ricerche Aluminium-Industrie A.-G., Neuhausen.* — *Alluminio* **1**, 361 (1932).
7. *Dubois (E.)* und *Schmid (J.)*. Vergasung von Kleinkoks in eingebauten Generatoren. — *Krefeld und Baden.* — *Gas- u. Wasserfach* **75**, 921 (1932).
8. *Fleming (Robert)*. Glutathione content of antianemic substances used in the treatment of pernicious anemia. — *Physiol. Lab. Univ. Geneva.* — *Biochem. J.* **26**, 461 (1932).
9. *Haenni (Paul-M.)*. Die Überzüge zum Korrosionsschutz bei Aluminiumlegierungen und „Alclad.“ — *Genf.* — *Congr. intern. Mines, Métallurg., Géol. appl., sect. Métallurg.* VI S.-Ber. **1930**, 575.
10. *Jovanovits (J.)*. Über die Quellung der kollagenen Hautfaser. Versuch zur Bestimmung des Beizwertes. — *Schweiz. Versuchsanst. f. Lederind., St. Gallen.* — *Collegium* **1932**, 761.
11. *Karrer (P.)*, *Euler (H. v.)*, *Hellström (H.)* und *Klussmann (E.)*. Zur Kenntnis der Oxydation des β -Carotins. — *Chem. Institut. Univ. Zürich und Stockholm.* — *Arkiv Kemi Mineral. Geol.* **11**, Abt. B, Nr. 3 (1932).
12. *Karrer (Walter)*. Die Fortschritte in der organischen Chemie 1929—1931. Naturstoffe meist unbekannter Konstitution. — *Riehen bei Basel.* — *Angew. Ch.* **46**, 37.
13. *Laar (J. J. van)*. Gefüllte Moleküle. — *Tavel sur Clarens.* — *Chem. Weekbl.* **29**, 587 (1932).
14. *Loewy (A.)* und *Cronheim (G.)*. Weitere Beiträge zur Chemie der Leberverfettung. — *Schweiz. Forschungsinstit. f. Hochgebirgsphysiologie u. Tuberkulose, Davos.* — *Bioch. Z.* **257**, 267.
15. *Ludany (G. v.)* und *Verzár (F.)*. Der Einfluss der Milz auf den Bilirubingehalt des Blutserums. Versuche über die Wirkung von Milzexstirpation, Milzkontraktion, Anämie und Asphyxie (Untersuchungen über den Bilirubinstoffwechsel II). — *Physiol. Institut. Univ. Basel.* — *Bioch. Z.* **257**, 130.
16. *Malowan (Siegfried Laurens)*. Einfluss der Luftverdünnung auf den Glutathiongehalt der Leber. — *Schweiz. Forschungsinstit. f. Hochgebirgsklima und Tuberkulose, Davos.* — *Bioch. Z.* **257**, 437.

17. *Pedrini (Felice)*. Über die Kondensation von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Methylbenzimidazol und Dehydracetsäure. Katalytische Hydrierung der Dehydracetsäure. — Diss. Basel (Prof. Rupe).
18. *Peierls (R.)*. Zur Theorie der Absorptionsspektren fester Körper. — Physikal. Institut. E. T. H. Zürich. — Ann. Physik [5] **13**, 905 (1932); vgl. Physik. Z. Sowjetunion **1**, 297 (1932).
19. *Peierls (R.)*. Zur Theorie des Diamagnetismus von Leitungselektronen. — Zürich. — Physik. Z. **33**, 864 (1932).
20. *Rosenthaler (L.)*. Über eine Vorrichtung zur Mikrosublimation. — Bern. — Apoth.-Ztg. **47**, 1358 (1932).
21. *Schläpfer (P.)* und *Morcom (A. R.)*. Beiträge zur Kenntnis der Verkokungsvorgänge. — Eidg. Materialprüfungsanst. E. T. H. Zürich, Bericht Nr. 62, und Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-Wasserfach. **12**, 373 (1932).
22. *Schläpfer (P.)* und *Mosca (C.)*. Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Jodpentoxyd-Oleumsuspensionen und Jod-Oleumlösungen für die Kohlenoxydbestimmung. — Zürich. — Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-Wasserfach. **12**, 205, 253, 286 (1932).
23. *Scholderer (H.)*. Das Verschwinden von in die Blutbahn injiziertem Bilirubin aus dieser und der Einfluss der Milz hierauf (Untersuchungen über den Bilirubinstoffwechsel III). — Physiol. Institut. Univ. Basel. — Bioch. Z. **257**, 137.
24. *Scholderer (H.)*. Untersuchungen über die Resorption von Bilirubin aus dem Darm (Untersuchungen über den Bilirubinstoffwechsel IV). — Ibid. **257**, 145.
25. *Stoll (Arthur)*. Ein Gang durch biochemische Forschungsarbeiten. — Basel (Berlin, J. Springer, 1933).
26. *Straumann (R.)*. Nachweis der Krystallstruktur an organischer Knochensubstanz. — Waldenburg. — Helv. phys. Acta **5**, 300 (1932).
27. *Thévenaz (W.)*. Die höheren Fettsäuren. Raymond Vidals neue Theorie ihrer Struktur. — Genf. — Chem. Trade J. **91**, 395 (1932).
28. *Verzár (F.)*, *Arvay (A. von)*, *Peter (J.)* und *Scholderer (H.)*. Serum-Bilirubin und Erythropoese im Hochgebirge (Untersuchungen über den Bilirubinstoffwechsel I). — Physiol. Institut. Univ. Basel und Hochalpin. Forschungsinstitut. Jungfrauoch. — Bioch. Z. **257**, 113.
29. *Zangger (Heinrich)*. Die Gasschutzfrage. — Bern (Verl. Huber, 1933).
30. *Zeerleder (A. von)* und *Zurbrugg (E.)*. Versuche über die Korrosion von Reinaluminium und seinen Legierungen. — Neuhausen. — Congr. intern. Mines, Métallurg., Géol. appl., sect. Métallurg. VI, S.-Ber. **1930**, 599.

Février.

31. *Abelin (I.)*. Über die quantitative Bestimmung des Thyroxingehaltes der Schilddrüse und der Schilddrüsenpräparate. — Physiol. Institut. Univ. Bern. — Arch. exptl. Path. Pharmacol. **168**, 722 (1932).
32. *Baur (Emil)*. Notiz zur Aminolyse der Asparaginsäure. — Physik.-chem. Lab. E. T. H. Zürich. — Helv. **16**, 88.
33. *Bistrzycky (A.)* und *Krause (G.)*. Studien in der Diphenyl-(naphtyl-1)-methan-Reihe. — Chem. Lab. I Univ. Freiburg, — Helv. **16**, 100.
34. *Briner (E.)* et *Biedermann (H.)*. Sur l'identité des propriétés de l'ozone produit par divers modes d'effluation de l'oxygène; point d'ébullition de l'ozone pur. — Lab. chim. techn. et théor. Univ. Genève. — Helv. **16**, 207.
35. *Briner (E.)* et *Biedermann (H.)*. Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation. IV. Ozonation de l'aldéhyde benzoïque à basse température. — Ibid. **16**, 213.

36. *Diesbach (Henri de) et Lempen (Hans)*. Etude sur les dérivés benzoylés de l'indigo. — Lab. de chimie II, Univ. Fribourg. — *Helv.* **16**, 148.
37. *Février (Charles)*. Beiträge zur Kenntnis der Inhaltsbestandteile von *Orthosiphon stamineus* Benth. — Diss. Basel (Prof. Casparis).
38. *Fierz-David (Hans Ed.)*. Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige (Pharmazeut. Tl. bearb. von *Max Dohrn*). Bd. 17. — Zürich (Berlin, J. Springer, 1932).
39. *Friedheim (Ernst A. H.)*. Ein natürliches, die Zellatmung katalysierendes Redox-System. — Pathol. Inst. Univ. Genf. — *Naturwiss.* **21**, 177.
40. *Georg (Alfred)*. Sur la synthèse du saccharose de Pictet et Vogel. — Lab. chim. org. Univ. Genève. — *Helv.* **16**, 130.
41. *Karrer (P.), Salomon (H.), Morf (R.) und Schöpp (K.)*. Zur Kenntnis des anti-skorbutischen Vitamins (Vitamin C, Ascorbinsäure). — *Chem. Institut. Univ. Zürich.* — *Bioch. Z.* **258**, 4.
42. *Karrer (P.), Salomon (H.), Schöpp (K.) und Morf (R.)*. Zur Kenntnis des anti-skorbutischen Vitamins (Vitamin C). Vorl. Mitt. — *Chem. Institut. Univ. Zürich.* *Helv.* **16**, 181.
43. *Klingstedt (F. W.)*. Ultraviolett-Absorptionsspektren einfacher Benzolderivate II. — *Physik.-chem. Institut. Univ. Zürich.* — *Z. physikal. Ch., Abt. B* **20**, 125.
44. *Kunz (J.)*. Neue Wege zur Scheidung der Erdalkali- und Alkali-ionen. — *Anst. f. anorg. Chemie Univ. Basel.* — *Helv.* **16**, 3.
45. *Leuthardt (Franz)* (mitbearbeitet von *Marianne Pfister*). Beobachtungen über die Lichtabsorption aliphatischer Carbonsäuren und Aminosäuren bei Gegenwart von Neutralsalzen. — *Physiol.-chem. Anst. Univ. Basel.* — *Helv.* **16**, 228.
46. *Mohler (Herm.)*. Die nephelometrische Sulfatbestimmung in Trinkwasser. — *Chem. Lab. Stadt Zürich.* — *Z. anal. Ch.* **92**, 15.
47. *Nowinski (Victor W.)*. Die Beziehungen zwischen Thymocrescin und Thyroxin beim Wachstum der Tiere. — *Physiol. Institut. (Hallerianum) Univ. Bern.* — *Bioch. Z.* **259**, 182.
48. *Pictet (Amé)*. Sur la synthèse du saccharose. — *Lab. chim. org. Univ. Genève.* — *Helv.* **16**, 144.
49. *Reichstein (T.) und Grüssner (A.)*. Die Konstitution der Methyl-uvinsäure. — *Institut. f. allgem. u. anal. Chemie E.T.H. Zürich.* — *Helv.* **16**, 6.
50. *Reichstein (T.) und Grüssner (A.)*. Synthese von 2,3- und 3,4-Dimethyl-furan. — *Ibid.* **16**, 28.
51. *Reichstein (T.) und Hirt (R.)*. Synthese von 4-Oxy-cumaronen und Synthese der Iso-tubasäure (Roten-säure). — *Ibid.* **16**, 121.
52. *Rothlin (E.)*. Zur Frage der pharmakologischen Identität der beiden Mutterkorn-alkaloide Ergotamin und Ergotoxin. — *Basel.* — *Klin. Wochschr.* **12**, 25.
53. *Ruggli (Paul) und Zimmermann (Arthur)*. Synthese eines Isatogens und Indoxyls der Benzo-dipyrrol-Reihe (10. Mitt. über Isatogene). — *Anst. f. organ. Chemie Univ. Basel.* — *Helv.* **16**, 69.
54. *Ruzicka (L.) und Schläpfer (P.)*. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XXII. Über die Verbrennungswärme bei hochgliedrigen Ringverbindungen. — *Organ.-chem. Lab. E.T.H. und Eidg. Materialprüfungsanst., Zürich.* — *Helv.* **16**, 162.
55. *Ruzicka (L.) und Thomann (G.)*. Polyterpene und Polyterpenoide LXXIX. Zur Konstitution des Cholesterins und der Gallensäuren. — *Organ.-chem. Lab. E.T.H. Zürich.* — *Helv.* **16**, 216.
56. *Ruzicka (L.), Waldmann (H.), Meier (Paul J.) und Hösl (H.)*. Polyterpene und Polyterpenoide LXXVIII. Beiträge zur Kenntnis der Lage der Carboxylgruppe und der Doppelbindungen bei der Abietinsäure. — *Ibid.* **16**, 169.

57. *Schmid (Alfred) und Senarclens (Gérard de)*. Refraktometrische Messungen zur Aufklärung der Polymerisation von Resolen. — Physik.-chem. Instit. Univ. Basel. — Helv. **16**, 10.
58. *Schmid (Alfred), Winkelmann (Willy) und Vögele (Paul)*. Abhängigkeiten des Potentials in fremdionigen Elektrolyten. Beitrag zur Frage der Potentialbildung. 3. u. 4. Mitt. — Ibid. **16**, 20, 22.
59. *Spaenhauer (Fritz)*. Krystallographische Untersuchungen am Hydrocinchonindihydrobromid, $C_{18}H_{21}ON_2 \cdot 2HBr$. — Mineral-petrogr. Instit. Univ. Basel. — Z. Kryst. Abt. A **83**, 113 (1932).
60. *Stoll (Arthur) und Wiedemann (Erwin)*. Die Zusammensetzung des Chlorophylls. 3. Mitt. über Chlorophyll. — Wissenschaftl. Lab. der Chem. Fabrik vorm. Sandoz, Basel. — Helv. **16**, 183.
61. *Trendwell (W. D.) und König (W.)*. — Über das Molekulargewicht, die Viskosität und Leitfähigkeit von hydratischer Kieselsäure. — Lab. f. anorg. Chemie E.T.H. Zürich. — Helv. **16**, 54.
62. *Urech (P.)*. Colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in Tonerdeprodukten. — Zentrallab. der Aluminiumindustrie A.-G., Neuhausen. — Z. anal. Ch. **92**, 81.
63. *Wunderly (K.)*. Über die Aminolyse der Asparaginsäure. — Physik.-chem. Instit. E.T.H. Zürich. — Helv. **16**, 80.

Le rédacteur de la liste bibliographique prie ses collègues, et tout particulièrement MM. les Professeurs directeurs de laboratoires, de bien vouloir lui faciliter sa tâche en lui faisant parvenir régulièrement et le plus rapidement possible un exemplaire de chacune des thèses de leurs élèves, avec l'indication de la date exacte (ou tout au moins du mois) de la parution.

MM. les auteurs dont les travaux auraient échappé à l'attention du rédacteur voudront bien lui donner connaissance de ce fait. Une liste complémentaire contenant ces travaux omis sera publiée à la fin de chaque année.

Alfred Georg, jun., Dr. ès sc., Avenue Dumas 18, Genève.

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).

La Nomenclatura chimica. Periodico mensile internazionale. Redattore Dott. *Giuseppe Siboni*, Calolciocorte (Bergamo). Anno III, N. 2, 3, 1933. Abbonamento annuo: Italia L. 12, Estero L. 15.

Revista Farmaceutica, fundada en 1858. Director: *Luis N. Pizzorno*, Bartolomé Mitre 2041, Buenos Aires, R. Argentina. Tomo 75, No 6, Junio 1933.

Untersuchungsmethoden zur Prüfung des Back- und Blähvermögens und des Treibdruckes von Steinkohlen, von Prof. Dr. *P. Schläpfer*, Zürich, Juli 1931; Untersuchungen über die Entgasung, das Bläh-, Back- und Treibvermögen von Steinkohlen, von Prof. Dr. *P. Schläpfer*, Zürich, August 1931; Studien über den Bläh- und Backvorgang bei der thermischen Behandlung von Steinkohlen, Bericht Nr. 55, von *P. Schläpfer* und *E. Müller*, Eidg. Materialprüfungsanstalt an der E. T. H. in Zürich, Juli 1931; Beiträge zur Kenntnis der Verkokungsvorgänge, Bericht Nr. 62, von *P. Schläpfer* und *A. R. Morcom*, Eidg. Materialprüfungsanstalt an der E. T. H. in Zürich, Januar 1933; Untersuchungen über die Bestimmung des freien Kalkes und des Kalziumhydroxydes in Zementklinkern, Zementen, Schlacken und abgebundenen hydraulischen Mörteln, Bericht Nr. 63, von *P. Schläpfer* und *R. Bukowski*, Eidg. Materialprüfungsanstalt an der E. T. H. in Zürich, Juni 1933; Instructions pour le revêtement superficiel des chaussées macadamisées; Zur Frage des Betriebes von Automobilmotoren mit Sauggas, Bericht Nr. 2, von Prof. Dr. *P. Schläpfer* und Dipl.-Ing. *H. Drotschmann*, Schweiz. Ges. f. das Studium der Motorbrennstoffe, 1933; Verkokungsmechanismus und Verkokungstechnik, von Prof. Dr. *P. Schläpfer*, Zürich, 1931; Über die Bewertung von Gaskohlen, Vortrag von Prof. Dr. *P. Schläpfer*, Zürich 1932; Korrosionserscheinungen im Innern von Warmwasserboilern und Rohrleitungen, von Prof. Dr. *P. Schläpfer*, 1932; Bemerkungen zu den neuen Qualitätsvorschriften für organische Strassenbaustoffe, die für Oberflächenbehandlung bestimmt sind, von Prof. Dr. *P. Schläpfer*, 1932; Über die Eigenschaften englischer Strassenteere, von Prof. Dr. *P. Schläpfer*, 1931; Herstellung und Verwendung inländischer organischer Strassenbaustoffe, von *P. Schläpfer*, Zürich 1932.

I Progressi dell'Industria chimica italiana nel I° Decennio di Regime fascista. Associazione italiana di Chimica, Roma. Raccolta di monografie curata da *Domenico Marotta*. Tipografia editrice „Italia“, Roma.

Aromastoffe. Kurzes Handbuch für die Aroma-, alkoholfreie Getränke-, Riechstoff- und Spirituosen-Industrie, von *Alfred Wagner*. Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff, Dresden-Blasewitz 1933. XV und 322 SS. Geh. RM. 20.—, Geb. RM. 21.50.
