Copyright 1944 by: Schweizerische chemische Gesellschaft, Basel — Société suisse de Chimie, Bâle — Società svizzera di chimica, Basilea. Nachdruck verboten. — Tous droits réservés. — Printed in Switzerland.

65. Über Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe.

(67. Mitteilung[1]).

Versuche zur Bereitung von Ätiocholandiol-(3α, 12β)-on-17 durch systematischen Abbau

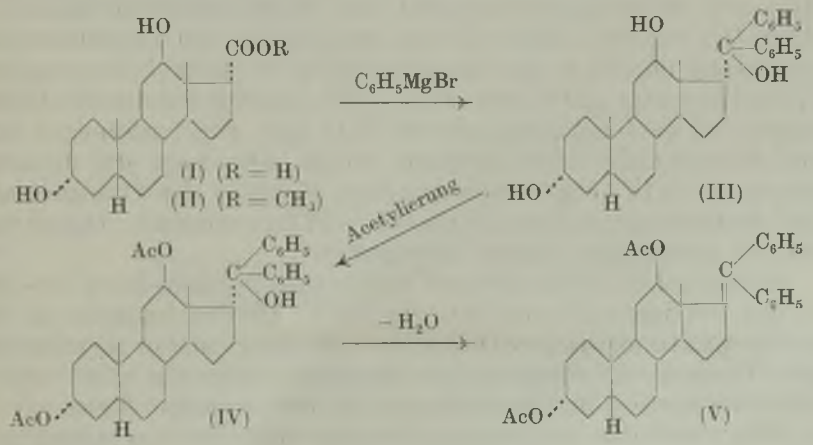
von **B. Koechlin** und **T. Reichstein.**

(18. II. 44.)

Ätiocholandiol-(3α, 12β)-on-(17) (XLII) und sein Diacetat (VII) wurden vor kurzem von *Reich* und *Reichstein*[2]) beschrieben, die das Diacetat (VII) durch energischen Abbau von Diacetyl-desoxycholsäure-methylester nach der Methode von *Ruzicka*[3]) gewannen. Die Ausbeuten waren aber recht schlecht, sodass nunmehr versucht wurde, den Stoff durch stufenweisen Abbau aus Pregnandiol-(3α, 12β)-on-(20) (XXXIV)[4]) oder Ätio-desoxycholsäure (I)[4]) zu bereiten.

Abbau über das Diphenyl-carbinol.

Ein vergeblicher Versuch, ausgehend von der Säure (I) über ihren Methylester (II), das Diphenyl-carbinol (III), sein Diacetat (IV) und das Diphenyläthylen (V) durch Ozonisierung des letzteren zum gesuchten Diacetat (VII) zu gelangen, ist bereits von *Reichstein* und *von Arx*[5]) beschrieben worden.



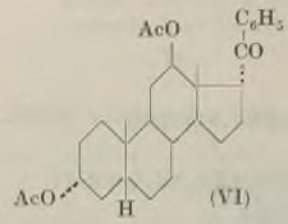
[1]) 66. Mitteilung vgl. *V. Wenner, T. Reichstein*, Helv. **27**, 24 (1944).

[2]) *H. Reich, T. Reichstein*, Helv. **26**, 2102 (1943).

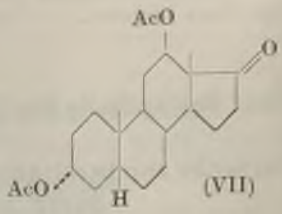
[3]) *L. Ruzicka, M. W. Goldberg, H. Brüngger*, Helv. **17**, 1389 (1934); *L. Ruzicka, M. W. Goldberg, J. Meyer, H. Brüngger, E. Eichenberger*, Helv. **17**, 1395 (1934); *L. Ruzicka, M. W. Goldberg*, Helv. **18**, 668 (1935).

[4]) *W. M. Hoehn, H. L. Mason*, Am. Soc. **60**, 1493 (1938).

[5]) *T. Reichstein, E. von Arx*, Helv. **23**, 747 (1940).



(VI)



(VII)

Da dieser Versuch mit relativ kleinen Substanzmengen durchgeführt werden musste und da andererseits die Methode nach den günstigen Resultaten von *Dalmer* und Mitarbeitern[1]) beim analogen Abbau der 3 α-Oxy-ätio-allocholansäure zum Androsteron recht aussichtsreich schien, haben wir die ersten drei Stufen wiederholt und dabei versucht, die Reinigung der Zwischenprodukte (IV) und (V), die ebenso wie (III) von *Reichstein* und *von Arx* nur als amorphe Harze erhalten wurden, auf chromatographischem Wege zu erreichen. Sie konnten jedoch wiederum nur in amorpher Form gewonnen werden, und die Trennung lieferte nur eine sehr geringe Menge eines krystallisierten Nebenproduktes, dessen Analyse auf ein Phenyl-[3,12-diacetoxy-ätio-cholanyl]-keton(VI) passte.

Aus diesem Grunde sollten zum Abbau andere Methoden geprüft werden, die für ähnliche Zwecke bereits mit Erfolg verwendet worden waren. Um das relativ kostbare Ausgangsmaterial zu schonen, haben wir sie jeweils zuerst an einfacheren Modellen nachgeprüft. Da bereits in diesen Vorversuchen teilweise andere Resultate erhalten wurden als die in der Literatur angegebenen, sollen sie kurz erwähnt werden.

Abbau über die Dimethyl-carbinole.

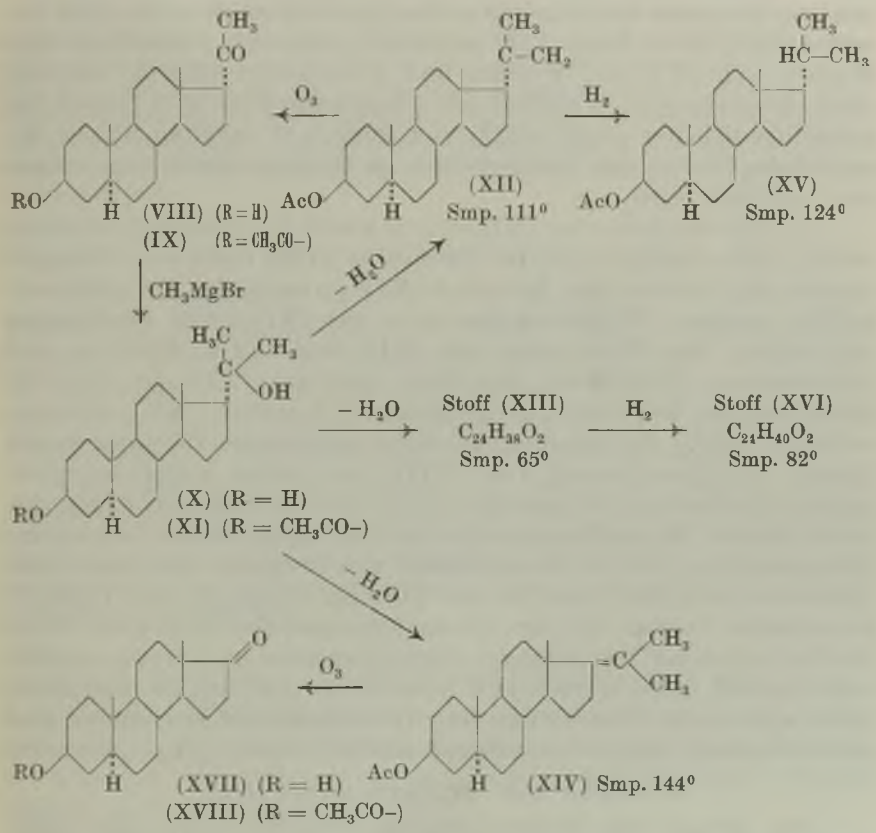
Butenandt und *Cobler*[2]) haben aus Allo-pregnanol-(3 β)-on-(20) (VIII) mit Methylmagnesiumjodid das 20-Methyl-allo-pregnandiol-(3 β,20) (X) bereitet. Beim Kochen mit Eisessig und anschliessender Acetylierung lieferte es zur Hauptsache das 20-Methyl-allo-pregnen-(17)-ol-(3 β)-acetat (XIV) vom Smp. 144°, daneben entstanden kleine Mengen von zwei Isomeren, die bei 111° bzw. 64,5° schmolzen und deren Konstitution offen gelassen wurde. Die Lage der Doppelbindung in (XIV) ergibt sich aus dem Resultat der Ozonisierung, wobei Androstanol-(3 β)-on-(17)-acetat (XVIII) entstand. Damit war auch der gewünschte Abbau durchgeführt.

Analog haben *Butenandt* und *Müller*[3]) das Pregnanol-(3 β)-on-(20) und das Pregnanol-(3 α)-on-(20) abgebaut. Hierbei konnten sie die Wasserabspaltung aus den Dimethyl-carbinolen (analog X) ebenfalls durch Kochen mit Eisessig und Essigsäure-anhydrid oder bereits durch Sublimation im Hochvakuum bei 80° bewerkstelligen.

Wir versuchten aus obigen Gründen zunächst den Abbau des Allo-pregnanol-(3 β)-on-(20) (VIII) nachzuarbeiten. Durch Umsetzung mit Methylmagnesiumbromid und anschliessende Acetylierung konnten das Dimethyl-carbinol (X) und sein Acetat (XI)

[1]) *O. Dalmer, F. v. Werder, H. Honigmann, K. Heyns*, B. **68**, 1814 (1935).
[2]) *A. Butenandt, H. Cobler*, Z. physiol. Ch. **234**, 218 (1935).
[3]) *A. Butenandt, G. Müller*, B. **71**, 191 (1938).

leicht in ausgezeichneter Ausbeute erhalten werden. Beim Verkochen von (XI) mit Eisessig trat auch Wasserabspaltung ein, doch entstand ein Gemisch, aus dem sich durch direkte Krystallisation als Hauptprodukt nicht das bei 144° schmelzende (XIV), sondern ein bei 111° schmelzendes Isomeres abschied, das mit dem einen von *Butenandt* und *Cobler* erhaltenen Nebenprodukt identisch sein dürfte und dem, wie unten erwähnt, die Formel (XII) zukommt. Die



chromatographische Trennung der Mutterlaugen gab noch eine kleine Menge von diesem Stoff, sodass seine Ausbeute total ca. 85 % betrug, daneben wurden noch etwa 10 % eines Isomeren (XIII) vom Smp. 65° gewonnen, das wahrscheinlich mit dem zweiten von *Butenandt* und *Cobler* beschriebenen Nebenprodukt identisch ist. Nur in Spuren konnten Krystalle vom Smp. 144° isoliert werden, die möglicherweise den gesuchten Stoff (XIV) darstellen. Durch Sublimation im Hochvakuum liess sich (XI) überhaupt nicht dehydratisieren, sondern ging bei 145° Badtemperatur völlig unzersetzt über. Eine teilweise Wasserabspaltung liess sich durch mehrmaliges Destillieren bei 12 mm

und 210° Badtemperatur erreichen, obgleich auch hierbei die Hauptmenge unzersetzt blieb. Nach Abtrennung des unveränderten Ausgangsmaterials wurde nur das Isomere (XII) vom Smp. 111° erhalten.

Da es uns also aus bisher unabgeklärten Gründen nicht gelang, das Ergebnis von *Butenandt* und *Cobler* zu reproduzieren[1]), versuchten wir andere Methoden zur Wasserabspaltung, die aber in keinem Fall reines (XIV) lieferten. Hingegen konnten die zwei anderen Isomeren leicht in reiner Form gewonnen werden. Das Isomere (XII) vom Smp. 111° entstand praktisch einheitlich beim Kochen von (XI) mit Pyridin und Phosphoroxychlorid, während durch zweistündiges Schütteln mit Phosphorpentoxyd in Benzol fast ausschliesslich der Stoff (XIII) vom Smp. 65° erhalten wurde, der auch beim Stehen mit Ameisensäure als Hauptprodukt, nur weniger rein, gebildet wird.

Die Konstitution von (XII) wurde durch Ozonisierung bewiesen, wobei Allo-pregnanol-(3 β)-on-(20)-acetat (IX) entstand. Dagegen konnte die Struktur des Isomeren (XIII) vom Smp. 65° nicht aufgeklärt werden. Möglicherweise ist es aus (XI) durch Umlagerung entstanden. Die Hydrierung von (XII) und (XIII) führt zu zwei verschiedenen Produkten, und zwar wird aus (XII) ein bei 124° schmelzendes 20-Methyl-allo-pregnanol-(3 β)-acetat (XV) erhalten, während (XIII) ein isomeres, bei 82° schmelzendes Dihydroprodukt liefert. Die Ozonisierung von (XIII) gab neben wenig amorphen sauren Anteilen zur Hauptsache (75 %) Neutralstoffe, aus denen sich durch direkte Krystallisation eine bei 186° schmelzende Verbindung abtrennen liess, die mit Semicarbazid nicht reagiert und deren Analysenwerte zwischen den für die Formeln $C_{24}H_{38}O_4$ und $C_{24}H_{40}O_5$ berechneten liegen. Bei der chromatographischen Reinigung dieses Stoffes und seiner Mutterlaugen über Aluminiumoxyd wurde er nicht mehr isoliert, dafür wurden zwei neue Stoffe erhalten, die möglicherweise erst durch Einwirkung von Aluminiumoxyd entstanden sind und deren Analysenwerte annähernd auf die Formel $C_{24}H_{38}O_4$ stimmen.

Versuche mit Sulfomonopersäure.

Der Abbau von 20-Keto-pregnanderivaten (XIX) mit Sulfomonopersäure nach *Baeyer* und *Villiger*[2]) ist besonders von *Marker* und Mitarbeitern[3])[4])[5])[6])[7]) beschrieben worden. Es sollen dabei neben

[1]) Möglicherweise wird der Verlauf der Wasserabspaltung mit Eisessig von kleinen Mengen unbekannter Katalysatoren beeinflusst.

[2]) *A. v. Baeyer, V. Villiger*, B. **32**, 3625 (1899).

[3]) *R. E. Marker, E. Rohrmann, H. M. Crooks, E. L. Wittle, E. M. Jones, D. L. Turner*, Am. Soc. **62**, 525 (1940).

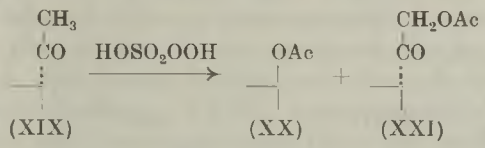
[4]) *R. E. Marker, E. Rohrmann, E. L. Wittle, H. M. Crooks*, Jr., *E. M. Jones*, Am. Soc. **62**. 650 (1940).

[5]) *R. E. Marker*, Am. Soc. **62**, 2543 (1940).

[6]) *R. E. Marker*, Am. Soc. **62**, 2621 (1940).

[7]) *R. E. Marker, D. L. Turner*, Am. Soc. **62**, 3003 (1940).

21-Acetoxy-20-keto-pregnanderivaten (XXI) auch die 17-Acetoxy-ätiocholanderivate (XX) entstehen.



Wir prüften die Methode am Allo-pregnanol-(3β)-on-(20)-acetat(IX), erhielten aber so geringe Ausbeuten, dass von der Übertragung der Reaktion auf (XXXV) abgesehen wurde. Ausserdem war zu befürchten, dass die lange Einwirkung des sehr stark sauren Reagens auf die 12-ständige Acetoxygruppe das Material anderweitig verändern würde. Ferner versuchten wir am Allo-pregnanol-(3β)-on-(20)-acetat(IX), ob die von *Böeseken*[1]) beschriebene Peressigsäure imstande ist, in ähnlicher Weise oxydierend einzuwirken, konnten aber keine Bedingungen finden, unter denen die Oxydation in der gewünschten Richtung verlief.

Einwirkung von Brom auf das Silbersalz der Ätiosäure.

Weiter versuchten wir, die von *Hundsdiecker*[2]) empfohlene Methode, die es ermöglicht, in Carbonsäuren durch Umsetzung ihrer Silbersalze mit Brom die Carboxylgruppe gegen Brom zu ersetzen, auf Ätiosäuren der Sterinreihe anzuwenden. *Prelog* und *Seiwerth*[3]), sowie *Ziegler* und Mitarbeiter[4]) hatten diese Methode mit Erfolg auf Verbindungen mit sekundär gebundenem Carboxyl ausgedehnt.

Einen Modellversuch führten wir mit dem Silbersalz der 3β-Acetoxy-ätio-allocholansäure[5]) durch, das sich aus der Säure leicht gewinnen liess. Die Umsetzung mit Brom erfolgte nach *Lüttringhaus* und *Schade*[6]) in Tetrachlorkohlenstoff. Trotz sorgfältiger Einhaltung der dort angegebenen Bedingungen erhielten wir jedoch fast 95% der Ätiosäure zurück. Neutrale Anteile entstanden nur in Spuren, sodass auch auf diese Abbaumethode verzichtet wurde.

Abbau der 17,21-Dibrom-pregnanone-(20).

Marker und Mitarbeiter[7])[8]) zeigten, dass sich Pregnanol-(3β)-on-(20)-acetat (XXII) durch Bromierung in das 17-Brom-keton (XXIII), sowie in das 17,21-Dibrom-keton (XXIV) überführen lässt. Analog reagiert auch Allo-pregnanon-(20)[9]).

---

[1]) *J. Böeseken, A. Kremer*, R. **50**, 827 (1931); **52**, 874 (1933); **55**, 786 (1936).

[2]) *C. Hundsdiecker, H. Hundsdiecker, E. Vogt*, D.R.P. 695062 (1935); C. **1937**, I. 2258; *H. Hundsdiecker, C. Hundsdiecker*, B. **75**, 291 (1942).

[3]) *V. Prelog, R. Seiwerth*, B. **74**, 1769 (1941).

[4]) *K. Ziegler, G. Schenk, E. W. Krockow*, Naturwiss. **29**, 390 (1941).

[5]) *O. Dalmer, F. v. Werder, H. Honigmann, K. Heyns*, B. **68**, 1814 (1935); *M. Steiger, T. Reichstein*, Helv. **20**, 1040 (1937).

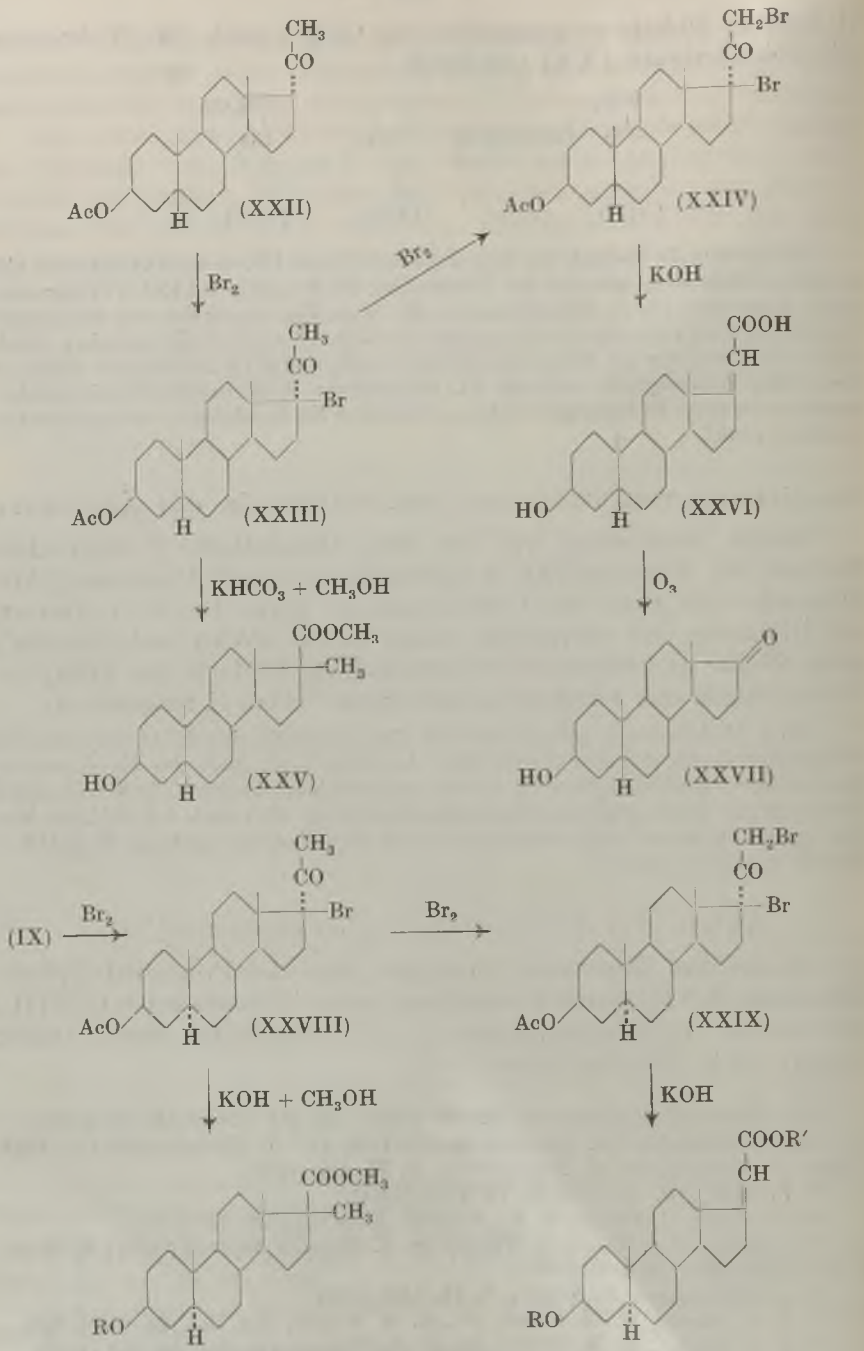
[6]) *A. Lüttringhaus, D. Schade*, B. **74**, 1565 (1941).

[7]) *R. E. Marker, H. M. Crooks*, Jr., *R. B. Wagner*, Am. Soc. **64**, 210 (1942).

[8]) *R. E. Marker, H. M. Crooks*, Jr., *R. B. Wagner*, Am. Soc. **64**, 213 (1942).

[9]) *R. E. Marker, H. M. Crooks*, Jr., *R. B. Wagner, A. C. Shabica, E. M. Jones, E. L. Wittbecker*, Am. Soc. **64**, 822 (1942).

Schweizer Spende - Bücherhilfe
Don Suisse - Aide par le Livre
Book Donations



(XXX) (R = H)
(XXXI) (R = CH_3CO–)

(XXXII) (R = R′ = H)
(XXXIII) (R = CH_3CO–; R′ = CH_3)

Durch Kochen mit Kaliumhydrogencarbonat in Methanol wird das Monobromderivat (XXIII) unter Umlagerung in den schwer verseifbaren 17-Methyl-(3 β)-oxy-ätio-cholansäure-methylester (XXV) übergeführt[1]). Das 17,21-Dibrom-pregnanol-(3 β)-on-(20)-acetat (XXIV) dagegen wird durch Kochen mit alkoholischer Lauge in die 3 β-Oxy-pregnen-(17)-säure (XXVI) umgewandelt[2]), deren Acetat durch Oxydation mit Chromsäure oder Ozon und anschliessende Verseifung das bekannte Ätio-cholanol-(3 β)-on-(17) (XXVII)[3]) lieferte. In ähnlicher Weise liessen sich auch Allo-pregnanon-(20) sowie Pregnen-(5)-ol-(3 β)-on-(20) zum Androstanon-(17)[4]) bzw. Androsten-(5)-ol-(3 β)-on-(17)[5]) abbauen. Umlagerungen entsprechend derjenigen von (XXIII) in (XXV) sind früher bereits von *Aston* und *Greenburg*[6]) beobachtet worden, während die Überführung von Dibromketonen in ungesättigte Säuren entsprechend (XXIV) in (XXVI) zuerst von *Faworski*[7]) beschrieben wurde.

Die Reaktionsfolge haben wir zunächst am Allo-pregnanol-(3 β)-on-(20)-acetat (IX) nachgeprüft. Das rohe Bromierungsprodukt, das offenbar ein Gemisch darstellte und wahrscheinlich das Monobromketon (XXVIII) und das Dibromketon (XXIX) enthielt, wurde mit alkoholischer Lauge gekocht und lieferte dabei neutrale und saure Produkte. Aus den ersteren wurde nach Acetylierung ein bei 200° schmelzendes gesättigtes Acetat erhalten, dessen Analyse annähernd auf die Formel $C_{24}H_{38}O_4$ stimmt, so dass vermutlich der Methylester (XXXI) vorliegt. Die sauren Anteile, die anscheinend (XXXII) enthielten, wurden methyliert und acetyliert und der rohe Acetylmethylester (XXXIII) mit Ozon abgebaut. Nach Verseifung liess sich krystallisiertes Androstanol-(3 β)-on-(17) (XVII) gewinnen. Die Ausbeute betrug allerdings nur etwa 7 % vom eingesetzten (IX).

Trotz der schlechten Ausbeute im Modellversuch wurde nun auch ein Abbau mit Pregnan-diol-(3 α, 12 β)-on-(20) (XXXIV)[8]) durchgeführt. Durch Bromierung des Diacetats (XXXV)[8]) mit 3 Mol Brom wurde ein Gemisch erhalten, das voraussichtlich das Monobromketon (XXXVII) und das Dibromketon (XXXVI) enthielt.

---

[1]) *R. E. Marker, R. B. Wagner*, Am. Soc. **64**, 216 (1942).

[2]) *R. E. Marker, H. M. Crooks*, Jr., *R. B. Wagner*, Am. Soc. **64**, 817 (1942).

[3]) *L. Ruzicka, M. W. Goldberg, J. Meyer, H, Brüngger, E. Eichenberger*, Helv. **17**, 1395 (1934); *T. Reichstein, A. Lardon*, Helv. **24**, 955 (1941).

[4]) *R. E. Marker, H. M. Crooks*, Jr., *R. B. Wagner, A. C. Shabica, E. M. Jones, E. L. Wittbecker*, Am. Soc. **64**, 822 (1942).

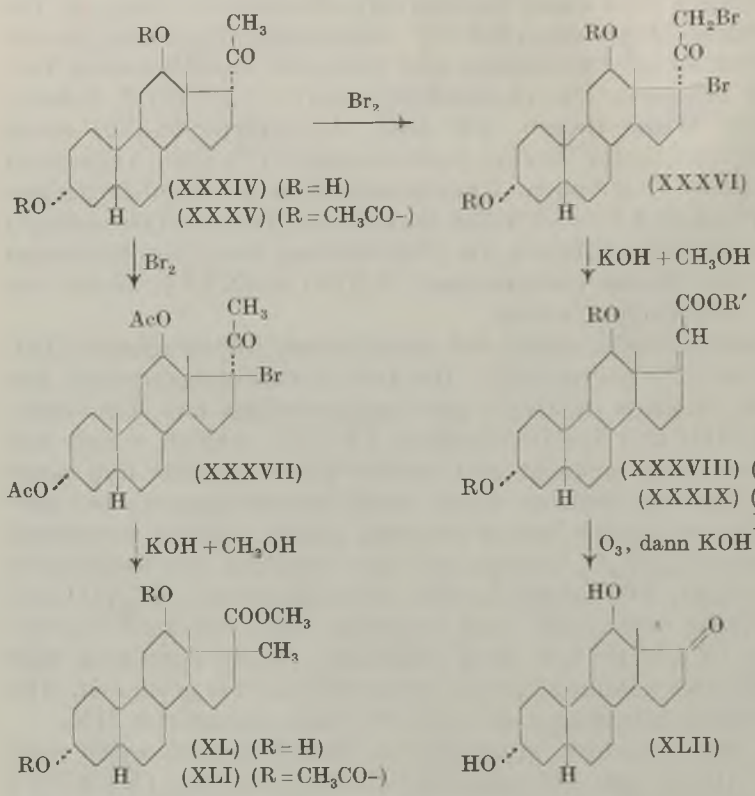
[5]) *R. E. Marker, H. M. Crooks*, Jr., *E. M. Jones, A. C. Shabica*, Am. Soc. **64**, 1276 (1942).

[6]) *J. G. Aston, R. B. Greenburg*, Am. Soc. **62**, 2590 (1940); vergl. auch die analoge Überführung von Chlorcyclohexanon in Cyclopentancarbonsäure, *A. Faworski, W. Boskowski*, ж. **46**, 1097 (1914); C. **1915**, I. 984.

[7]) *A. Faworski, A. Wanscheidt*, ж. **44**, 1339 (1912); C. **1913**, I. 1004; vgl. auch *A. Faworski*, J. pr. [2] **88**, 641 (1914).

[8]) *W. M. Hoehn, H. L. Mason*, Am. Soc. **60**, 1493 (1938).

Durch Kochen dieses Gemisches mit methylalkoholischer Kalilauge entstanden wieder neutrale und saure Produkte. Die neutralen Anteile lieferten nach Acetylierung Krystalle vom Smp. 163°, deren Analysenwerte mit der Formel (XL) ($C_{26}H_{40}O_6$) in Einklang stehen.



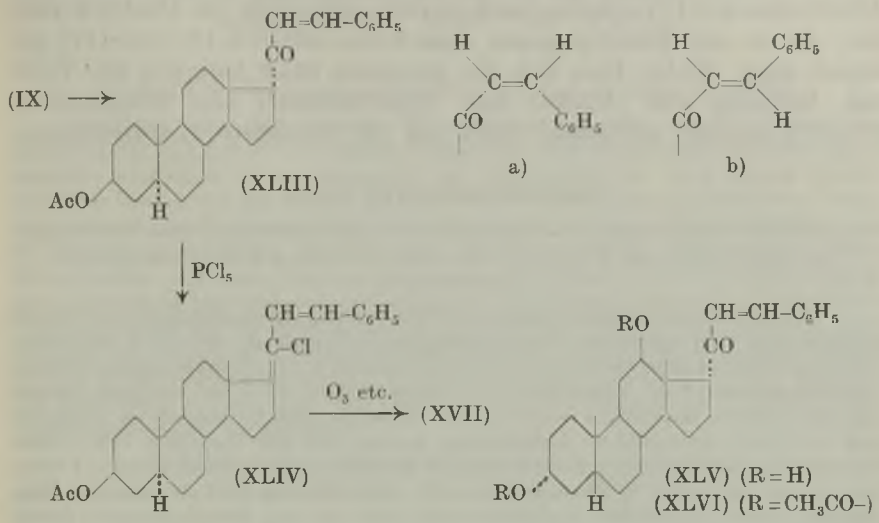
Die sauren Anteile, rohes (XXXVIII), wurden methyliert und acetyliert und das Rohprodukt (XXXIX) mit Ozon abgebaut. Nach alkalischer Verseifung, wobei offenbar auch gesättigte Säuren entfernt werden, wurden die neutralen Anteile (rohes XLII) acetyliert. Durch Chromatographie liess sich daraus reines 3α,12β-Diacetoxyätiocholanon-(17) (VII) isolieren, das nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem früher beschriebenen Präparat[1]) identisch war. Aus 807 mg (XXXIV) wurden 25 mg (VII) erhalten.

Abbau über die Enolchloride der 21-Benzalpregnanone-(20).

Da die Ausbeuten der obigen Methode nicht befriedigten, prüften wir einen neuen Weg, ausgehend von 21-Benzal-allo-pregnanol-(3β)-

[1]) *H. Reich, T. Reichstein*, Helv. **26**, 2102 (1943).

on-(20)-acetat (XLIII)[1]), das sich durch alkalische Kondensation von Allo-pregnanol-(3 β)-on-(20) (VIII) oder seinem Acetat (IX) mit Benzaldehyd und anschliessende Acetylierung leicht bereiten lässt.



Während *Marker* und *Wittle* nur ein solches Acetat vom Smp. 207° bis 209° beschrieben, erhielten wir ausser diesem noch ein zweites Isomeres vom Smp. 153°, das sogar meistens in überwiegender Menge entstand. Da es bei der Ozonisierung ebenso wie das höher schmelzende die bekannte 3 β-Acetoxy-ätio-allo-cholansäure liefert, glauben wir, dass cis-trans-Isomerie entsprechend den Formeln a) und b) vorliegt[2]). Durch zweistündiges Erwärmen von (XLIII) mit 1 Mol Phosphorpentachlorid in wenig Benzol entstand ein amorphes, chlorhaltiges Produkt, das wahrscheinlich das Enolchlorid (XLIV) enthielt und beim Abbau mit Ozon und anschliessender Verseifung Androstanol-(3 β)-on-(17) (XVII) in etwa 45 % Ausbeute lieferte. Die Ausbeute war zwar stark von den Bedingungen bei der Chlorierung abhängig, doch schien die Methode an sich brauchbar. Leider versagte sie bei der Übertragung auf das 21-Benzal-pregnan-diol-(3 α, 12 β)-on-(20)-diacetat (XLVI). Dieser bereits von *Hoehn* und *Mason*[3]) in amorphem Zustand bereitete Stoff konnte von uns in Krystallen vom Smp. 119° erhalten werden. Die Entstehung eines zweiten Isomeren wurde in diesem Falle nicht beobachtet. Durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Ozonisierung liess sich jedoch aus (XLVI) kein (VII) gewinnen.

---

[1]) *R. E. Marker, E. L. Wittle*, Am. Soc. **61**, 1329 (1939).

[2]) Isomerie an C_{17} ist natürlich auch möglich, wenn auch weniger wahrscheinlich.

[3]) *W. M. Hoehn, H. L. Mason*, Am. Soc. **60**, 1493 (1938).

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Fünf bekannte sowie eine neue Methode zum Abbau von Derivaten der Ätiocholansäure oder des Pregnanons-(20) zu Derivaten des Ätiocholanons-(17) wurden nachgeprüft, besonders im Hinblick darauf, ob sie zur Bereitung von Ätiocholan-diol-(3α,12β)-on-(17) geeignet sind. Bisher liess sich der genannte Stoff lediglich mit Hilfe der Methode von *Marker* und Mitarbeitern[1]) aus Pregnandiol-(3α,12β)-on-(20) gewinnen, doch war die Ausbeute unbefriedigend.

Experimenteller Teil.

Versuch zur Isolierung des Diphenyl-[3α,12β-diacetoxy-ätio-cholanyl]-carbinols (IV) und Diphenyl-[3α,12β-diacetoxy-ätio-cholenylen]-methens (V).

0,3 g Ätio-desoxycholsäure-methylester (II)[2]) wurden durch Abdampfen mit Benzol getrocknet, in 4 cm³ absolutem Benzol gelöst und in die siedende, aus 0,26 g Magnesium und 1,5 g Brombenzol in absolutem Äther bereitete Lösung von Phenylmagnesiumbromid einlaufen gelassen. Nach Abdestillieren des Äthers wurden noch 3 cm³ absoluten Benzols zugesetzt und die Mischung 6 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die wie bei *Reichstein* und *von Arx*[3]) durchgeführte Aufarbeitung lieferte nach der Verseifung 0,52 g rohes Carbinol (III), aus dem durch Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin (2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad) ebensoviel rohes Diacetat (IV) als hellgelbes Harz erhalten wurde. Das Produkt wurde über eine Säule von 15 g Aluminiumoxyd *(Merck,* standardisiert nach *Brockmann)*[4]) chromatographisch getrennt; zum Nachwaschen dienten für jede Fraktion 50 cm³ Lösungsmittel.

Die ersten mit Petroläther sowie Petroläther-Benzol-Gemischen bis zu einem Gehalt von 20% Benzol erhaltenen Eluate lieferten nur Diphenyl. Mit Petroläther-Benzol (1 : 1) wurden zwei Fraktionen erhalten (total ca. 40 mg), die aus Äther-Petroläther teilweise krystallisierten. Die Ausbeute an rohen Krystallen, die nach Reinigung bei 152—154° schmolzen, betrug 15 mg (vgl. weiter unten).

Die Hauptmenge des Diacetats (IV) (total 374 mg) wurde mit reinem Benzol sowie mit Benzol-Äther eluiert. Es stellte ein fast farbloses Harz dar, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Zur Wasserabspaltung wurden diese 374 mg mit 4 cm³ Eisessig 6 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung lieferte 360 mg rohes Äthylenderivat (V), das über 11 g Aluminiumoxyd chromatographisch getrennt wurde. Zum Nachwaschen dienten für jede Fraktion 40 cm³ Lösungsmittel.

Die ersten mit Petroläther-Benzol (bis zu einem Gehalt von 25% Benzol) eluierten Fraktionen lieferten aus Äther-Methanol wenig Krystalle (Blättchen und Nadeln), die bei ca. 115—120° schmolzen, deren Menge für eine völlige Reinigung aber nicht ausreichte. Einige weitere mit Petroläther-Benzol (7 : 3 und 6 : 4) abgelöste Fraktionen blieben amorph. Mit Petroläther-Benzol (1 : 1) wurden wieder 20 mg rohe Krystalle erhalten, die nach der Reinigung bei 152—153° schmolzen und mit dem oben erwähnten Produkt der ersten Chromatographie (vor der Verkochung mit Eisessig) identisch waren (vgl. weiter unten).

Die weiteren mit absolutem Benzol und Äther eluierten Anteile blieben amorph. Das gesuchte Äthylenderivat (V) konnte nicht in Krystallen erhalten werden.

---

[1]) *R. E. Marker, H. M. Crooks,* Jr., *R. B. Wagner,* Am. Soc. **64**, 817 (1942).
[2]) *H. L. Mason, W. M. Hoehn,* Am. Soc. **60**, 2824 (1938); **61**, 1614 (1939).
[3]) *T. Reichstein, E. von Arx,* Helv. **23**, 747 (1940).
[4]) Im folgenden abgekürzt zu *M.-B.*

Nebenprodukt (VI) (?). Die aus beiden Chromatographien mit Benzol-Petroläther (1 : 1) eluierten Krystalle schmolzen nach erneutem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther bei 152—153°. Zur Analyse wurde eine Stunde im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

3,784 mg Subst. gaben 10,319 mg CO_2 und 2,804 mg H_2O

$C_{30}H_{40}O_5$ (480,62) Ber. C 75,00 H 8,33%
Gef. „ 74,42 „ 8,29%

20-Methyl-allo-pregnandiol-(3 β, 20)-monoacetat-(3) (XI)[1]).

0,45 g mit wenig Jod aktivierte Magnesiumspäne wurden mit 20 cm³ absolutem Äther bedeckt und hierauf so viel Methylbromid (das eine Waschflasche mit konz. H_2SO_4 passierte) eingeleitet, bis das Magnesium fast völlig gelöst war. Nach kurzem Kochen wurde die Lösung von 408 mg Allo-pregnanol-(3 β)-on-(20)-acetat (IX)[2]) in 28 cm³ absolutem Benzol zulaufen gelassen, der Äther unter Feuchtigkeitsausschluss abdestilliert und die Benzollösung noch 3½ Stunden unter Rückfluss gekocht. Zum Zerlegen dienten 500 cm³ Äther und konz. wässrige Ammoniumchloridlösung. Das wie üblich isolierte rohe Neutralprodukt wurde in 5 cm³ absolutem Pyridin gelöst, mit 2,5 cm³ Essigsäureanhydrid versetzt und 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach üblicher Aufarbeitung wurden durch Umkrystallisieren aus Äther 350 mg farblose Nadeln erhalten, die sich bei 185—190° in sechseckige Tafeln umwandelten und bei 200—202° schmolzen. Die Mutterlauge (113 mg) gab noch tiefer schmelzende Krystalle. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 85° getrocknet.

3,766 mg Subst. gaben 10,566 mg CO_2 und 3,624 mg H_2O

$C_{24}H_{40}O_3$ (376,56) Ber. C 76,55 H 10,70%
Gef. „ 76,57 „ 10,77%

Wasserabspaltung mit Eisessig.

0,2 g 20-Methyl-allo-pregnandiol-(3 β, 20)-monoacetat-(3) (XI) wurden mit 4 cm³ reinstem Eisessig 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Äther gelöst, die Lösung mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und stark eingeengt. Nach Zusatz von Methanol krystallisierten 140 mg flache Nadeln vom Smp. 111—114°. Die Untersuchung dieses Isomeren (XII) wird weiter unten beschrieben.

Die verbleibende Mutterlauge wurde eingedampft und der Rückstand (60 mg) über 2 g Aluminiumoxyd *(M.-B.)* chromatographisch getrennt. Zum Nachwaschen dienten für jede Fraktion 5 cm³ tiefsiedender Petroläther, der in 12 Fraktionen das gesamte Material eluierte.

Die zweite Fraktion lieferte aus Methanol bei −10° 8 mg farblose Blättchen vom Smp. 62—66°. (Die Untersuchung dieses Isomeren (XIII) vgl. weiter unten.) Auch die dritte Fraktion gab noch etwas (XIII), das aber bereits höher schmelzende Anteile enthielt. Die Fraktionen 4—12 lieferten Gemische, die sich durch fraktionierte Krystallisation aus Äther-Methanol weitgehend trennen liessen. Neben den flachen Nadeln von (XII) vom Smp. ca. 111° wurden wenig kompakte Rhomboeder erhalten, die unscharf bis etwa 144° schmolzen und voraussichtlich das Isomere (XIV) darstellen, deren Menge aber für eine völlige Reinigung nicht ausreichte. Total wurden erhalten: etwa 85% (XII) vom Smp. 111—114°, etwa 11% (XIII) vom Smp. 62—66°, sowie Spuren von (XIV).

Thermische Wasserabspaltung.

Da 20-Methyl-allo-pregnan-diol-(3 β, 20)-monoacetat-(3) (XI) bei 150° Badtemperatur im Hochvakuum völlig unzersetzt destillierte, wurden 160 mg davon im leicht verengten Glasrohr bei 11 mm Druck und 210° Metallbadtemperatur destilliert. Das Destillat

[1]) Vgl. *A. Butenandt, H. Cobler*, Z. physiol. Ch. **234**, 218 (1935).
[2]) *A. Butenandt, L. Mamoli*, B. **67**, 1897 (1934).

lieferte beim Umkrystallisieren aus Äther eine reichliche Menge unverändertes Ausgangsmaterial, das einer erneuten Destillation unterworfen wurde. Dies wurde noch ein drittes Mal wiederholt. Aus den vereinigten ätherischen Mutterlaugen wurde durch Einengen noch weiteres Ausgangsmaterial abgetrennt und der verbleibende Rest (32 mg) über 1 g Aluminiumoxyd chromatographisch getrennt. Ausser wenig weiterem Ausgangsmaterial liessen sich dabei 25 mg des Isomeren (XII) vom Smp. 110—112° isolieren. Andere Stoffe wurden nicht gefunden.

Wasserabspaltung mit Phosphoroxychlorid und Pyridin. 20-Methyl-allo-pregnen-(20)-ol-(3 β)-acetat (XII).

0,1 g 20-Methyl-allo-pregnandiol-(3 β,20)-monoacetat-(3) (XI) wurden mit 3 cm³ absolutem Pyridin und 0,1 cm³ frisch destilliertem Phosphoroxychlorid 30 Minuten leicht gekocht (Ölbadtemp. 130°). Nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Salzsäure und Eis vermischt, mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung mehrmals mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Aus Äther-Methanol krystallisierten 90 mg farblose Blättchen vom Smp. 111 bis 114°. Auch durch chromatographische Reinigung wurde der Schmelzpunkt nicht schärfer. Zur Analyse und Drehung wurde im Hochvakuum bei 85° getrocknet. Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{15} = 0^0 \pm 2^0$ (c = 1,288 in Aceton).

12,872 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = 0{,}00^0 \pm 0{,}02^0$

3,010 mg Subst. gaben 8,858 mg CO_2 und 2,902 mg H_2O

$C_{24}H_{38}O_2$ (358,54) Ber. C 80,39 H 10,68%
Gef. „ 80.26 „ 10,79%

Das durch alkalische Verseifung und Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther erhaltene freie Methyl-allo-pregnen-(20)-ol-(3 β) wandelt sich beim Erwärmen bei 130—140° in Nadeln um, die bei 165° schmelzen.

Abbau mit Ozon. 43 mg 20-Methyl-allo-pregnen-(20)-ol-(3 β)-acetat (XII) vom Smp. 111—114° wurden in 5 cm³ Chloroform gelöst und in die Lösung bei −10° während 7 Minuten ein 4-proz. Ozonstrom (100 cm³ pro Minute) eingeleitet. Dann wurde etwas Eisessig zugesetzt, das Chloroform im Vakuum entfernt und der Rückstand nach Zusatz von etwas Zinkstaub unter Schütteln erwärmt, bis Kaliumjodidstärkepapier nicht mehr gebläut wurde. Nach Eindampfen im Vakuum wurde mit Wasser versetzt, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft.

Das so erhaltene Produkt wurde in üblicher Weise mit *Girard*'s Reagens T[1]) getrennt, wobei die Hauptmenge (30 mg) als Ketofraktion erhalten wurde. Kurzes Kochen derselben mit methylalkoholischer Kalilauge lieferte ein Neutralprodukt, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther bei 190—195° schmolz. Die Mischprobe mit Allopregnanol-(3 β)-on-(20) (VIII) gab keine Schmelzpunktserniedrigung. Durch Acetylierung wurde daraus noch das Acetat bereitet, das sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe als mit (IX) identisch erwies.

20-Methyl-allo-pregnanol-(3 β)-acetat (XV).

50 mg 20-Methyl-allo-pregnen-(20)-ol-(3 β)-acetat (XII) vom Smp. 111—114° wurden in 3 cm³ Eisessig in Gegenwart von 11 mg Platinoxyd hydriert. Nach 10 Minuten und einer Aufnahme von 5,3 cm³ (Ber. 5,5 cm³) war die Wasserstoffaufnahme beendet. Nach üblicher Aufarbeitung krystallisierte das Hydrierunsprodukt aus Äther-Methanol in farblosen Blättchen vom Smp. 124—125°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

3,485 mg Subst. gaben 10,230 mg CO_2 und 3,526 mg H_2O

$C_{24}H_{40}O_2$ (360,56) Ber. C 79,94 H 11,18%
Gef. „ 80,11 „ 11,32%

---

[1]) *A. Girard, G. Sandulesco*, Helv. 19, 1095 (1936).

Wasserabspaltung mit Phosphorpentoxyd. Isomeres (XIII).

88 mg 20-Methyl-allo-pregnandiol-(3β,20)-monoacetat-(3) (XI) wurden in 2 cm³ absolutem Benzol gelöst, mit 80 mg Phosphorpentoxyd versetzt und 2 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluss geschüttelt, wobei das Pentoxyd ein bräunliches, schlammiges Aussehen annahm. Hierauf wurde mit Wasser und Äther geschüttelt und die Benzol-Äther-Lösung mit Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Aus Äther-Methanol bei -10^0 wurden 75 mg Krystalle vom Smp. 62 bis 65^0 erhalten, der durch nochmaliges Umkrystallisieren auf 65—67^0 stieg. Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{16} = -57{,}2^0 \pm 1{,}5^0$ (c = 1,484 in Aceton).

14,834 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -0{,}84^0 \pm 0{,}02^0$.

Zur Analyse wurde 1 Stunde im Hochvakuum bei 45^0 getrocknet.

3,607 mg Subst. gaben 10,599 mg CO_2 und 3,499 mg H_2O

$C_{24}H_{38}O_2$ (358,54) Ber. C 80,39 H 10,68%
Gef. „ 80,19 „ 10,85%

Die Substanz gibt in wenig Chloroform gelöst auf Zusatz von Tetranitromethan eine deutliche Gelbfärbung.

Freie Oxy-Verbindung. 50 mg Acetat (XIII) vom Smp. 65—67^0 wurden mit 2,5 cm³ 4-proz. methylalkoholischer Kalilauge 15 Minuten unter Rückfluss gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung und Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther wurden farblose Nadeln erhalten, die nach einer Umwandlung gegen 140^0 bei 144—145^0 schmolzen. Durch Acetylierung lieferten sie das Acetat (XIII) vom Smp. 65—67^0 zurück.

Abbau des Acetats (XIII) mit Ozon. In die auf -10^0 abgekühlte Lösung von 280 mg Acetat (XIII) vom Smp. 65—67^0 in Chloroform wurde während 20 Minuten ein 4-proz. Ozonstrom von 100 cm³ pro Minute eingeleitet. Dann wurden 2 cm³ Eisessig zugegeben, das Chloroform im Vakuum entfernt, die verbleibende Eisessiglösung mit Zinkstaub versetzt und 15 Minuten unter Umschütteln auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Aufnehmen mit Äther wurde mehrmals mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Aus den Sodaauszügen liessen sich nur 60 mg amorphe, saure Produkte isolieren, die vernachlässigt wurden. Der Eindampfrückstand der neutralen Ätherlösung wog 231 mg und gab beim Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther 40 mg Krystalle, die roh bei 162—178^0 schmolzen. Mehrfaches Umkrystallisieren aus Aceton-Äther lieferte eine Spitzenfraktion vom Smp. 186—188^0 (feine Nadeln), die zur Analyse im Hochvakuum bei 75^0 getrocknet wurde.

3,712 mg Subst. gaben 9,724 mg CO_2 und 3,200 mg H_2O

$C_{24}H_{38}O_4$ (390,54) Ber. C 73,81 H 9,81%
$C_{24}H_{40}O_5$ (408,56) Ber. „ 70,55 „ 9,87%
Gef. „ 71,49 „ 9,65%

Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{17} = +22{,}1^0 \pm 3^0$ (c = 0,687 in Dioxan).

6,873 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = +0{,}145^0 \pm 0{,}02^0$.

Die rohen Krystalle reduzierten alkalische Silberdiamminlösung nicht und wurden nach 2-stündigem Kochen mit methanolischer Semicarbazid-Lösung unverändert zurückerhalten.

25 mg der rohen Krystalle vom Smp. 162—178^0 wurden hierauf über 0,75 g Aluminiumoxyd chromatographisch getrennt. Aus den mit Benzol-Petroläther (1 : 1) eluierbaren Anteilen wurde eine Substanz isoliert, die aus Äther-Petroläther in hexagonalen Tafeln vom Smp. 156—161^0 krystallisierte. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80^0 getrocknet.

3,288 mg Subst. gaben 8,938 mg CO_2 und 2,858 mg H_2O

$C_{24}H_{38}O_4$ (390,54) Ber. C 73,81 H 9,81%
Gef. „ 73,29 „ 9,61%

Die mit Benzol-Petroläther von steigendem Benzolgehalt sowie mit reinem Benzol eluierten Anteile lieferten nach Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther rhombische Nadeln vom Smp. 202—205°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

3,506 mg Subst. gaben 9,434 mg CO_2 und 3,012 mg H_2O

$C_{24}H_{38}O_4$ (390,54) Ber. C 73,81 H 9,81%
Gef. „ 73,43 „ 9,61%

Kleine Mengen derselben zwei Substanzen, die möglicherweise erst durch die Einwirkung des Al_2O_3 entstanden sind, wurden auch bei der Chromatographie der Mutterlaugen der Rohkrystalle isoliert.

Hydrierung des Monoacetats (XIII).

23 mg Monoacetat (XIII) vom Smp. 65—67° wurden mit Platinoxyd in Eisessig hydriert. Die für ein Mol berechnete Gasmenge war nach 30 Minuten aufgenommen, worauf die Absorption beendet war. Die übliche Aufarbeitung und Umkrystallisieren aus Methanol lieferte 6eckige Prismen, die bei 81—84° schmolzen. Die Substanz gab, in wenig Chloroform gelöst, auf Zusatz von Tetranitromethan keine Gelbfärbung. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 70° getrocknet.

3,614 mg Subst. gaben 10,575 mg CO_2 und 3,602 mg H_2O

$C_{24}H_{40}O_2$ (360,56) Ber. C 79,94 H 11,18%
Gef. „ 79,86 „ 11,15%

Silbersalz der 3β-Acetoxy-ätio-allo-cholansäure.

150 mg 3β-Acetoxy-ätio-allo-cholansäure[1]) vom Smp. 245—250° wurden in 2,5 cm³ Methanol suspendiert und mit 0,41 cm³ (= 1,1 Mol) frisch eingestellter wässriger 2-n. Ammoniak-Lösung versetzt, wobei vollständige Lösung eintrat. Dann wurden unter Schütteln 11 cm³ 0,1-n. Silbernitrat-Lösung (3 Mol) zulaufen gelassen, wobei das Silbersalz ausfiel. Es wurde nach kurzem Stehen bei 0° abgenutscht, mit Wasser, Methanol und Äther gewaschen und unter Lichtausschluss im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet.

Bromierung. Das Silbersalz wurde fein gepulvert und nochmals 2 Stunden im Hochvakuum bei 70° über Phosphorpentoxyd getrocknet, hierauf in 2 cm³ Tetrachlorkohlenstoff (zweimal über P_2O_5 destilliert) suspendiert und unter Feuchtigkeitsausschluss und Umschwenken innert 10 Minuten mit der Lösung von 0,02 cm³ trockenem Brom (2 Mol) in 0,5 cm³ Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Dann wurde noch 30 Minuten bei Zimmertemperatur geschüttelt und anschliessend 15 Minuten bis zum beginnenden Sieden erwärmt. Das Brom wurde dabei nicht völlig verbraucht, und es trat auch keine CO_2-Entwicklung ein. Hierauf wurde dekantiert, der Niederschlag 4mal mit Tetrachlorkohlenstoff ausgekocht und die filtrierte Lösung im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in viel Äther gelöst, die Lösung mit verdünnter Salzsäure gewaschen und hierauf durch oftmaliges Ausschütteln mit Sodalösung (es fällt dabei ein schwer lösliches Natriumsalz aus) in neutrale und saure Anteile getrennt. Die neutrale, mit Wasser gewaschene Ätherlösung hinterliess nach dem Trocknen und Eindampfen nur 18 mg Rückstand, der im Hochvakuum destilliert wurde. Die bei 80—100° Badtemperatur übergehenden Anteile krystallisierten aus Äther-Petroläther in Nadeln vom Smp. 117—119°. Die Ausbeute betrug nur 2 mg, sodass von einer weiteren Untersuchung abgesehen werden musste. Aus den Soda-Auszügen wurden durch Ansäuern und Ausschütteln mit Äther 122 mg 3β-Acetoxy-ätio-allo-cholansäure vom Smp. 250—252° erhalten.

Abbau von Allo-pregnanol-(3β)-on-(20) nach *Marker* und Mitarbeitern[2]).

0,5 g Allo-pregnanol-(3β)-on-(20)-acetat (IX) wurden in 10 cm³ Eisessig gelöst, mit 2 Tropfen 30 proz. HBr-Eisessig-Lösung versetzt und hierauf allmählich 3,1 cm³ molare Brom-Eisessig-Lösung (= 2,2 Mol Br_2) zugetropft. Etwa die Hälfte konnte so zugegeben werden, dass die Zugabe mit der Entfärbung Schritt hielt; für die Aufnahme des zweiten

[1]) *O. Dalmer, F. v. Werder, H. Honigmann, K. Heyns*, B. **68**, 1814 (1935).
[2]) *R. E. Marker, H. M. Crooks*, Jr., *R. B. Wagner*, Am. Soc. **64**, 817 (1942).

Mols musste langsam auf 40° erwärmt werden. Nach weiteren 15 Minuten wurde mit konz. Kaliumacetat-Lösung versetzt, bis Kongopapier nicht mehr gebläut wurde, im Vakuum stark eingeengt, mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Sodalösung und Wasser gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung lieferte nach starkem Einengen und Zusatz von Petroläther 550 mg Krystalle, die nach teilweiser Umlagerung bei 140° unscharf bis 174° schmolzen. Auf eine Reinigung wurde verzichtet.

Die 550 mg Krystalle und 150 mg Mutterlaugen wurden vereinigt und das Gemisch (enthaltend wahrscheinlich die Bromketone (XXVIII) und (XXIX)) mit 70 cm³ 5-proz. methylalkoholischer Kalilauge eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Dann wurde mit Wasser versetzt, das Methanol im Vakuum entfernt und die Suspension dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete Äther-Lösung hinterliess beim Eindampfen 154 mg Neutralteile. Die vereinigten Sodaauszüge und Waschwässer lieferten nach Ansäuern und Ausschütteln mit Äther 287 mg saure Anteile.

17-Methyl-3β-acetoxy-ätio-allo-cholansäure-methylester (XXXI).

Aus den 154 mg Neutralprodukt schieden sich nach längerem Stehen in wenig Äther farblose Nadeln ab, die bei 170—178° schmolzen. 20 mg dieser Krystalle (XXX) wurden mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin ½ Stunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das wie üblich isolierte Acetat krystallisierte aus Aceton-Äther in zu Drusen vereinigten Prismen vom Smp. 200—202°. Die Probe mit Tetranitromethan war negativ. Zur Analyse wurde eine Stunde im Hochvakuum bei 85° getrocknet.

3,108 mg Subst. gaben 8,470 mg CO_2 und 2,588 mg H_2O

$C_{24}H_{38}O_4$ (390,54)	Ber. C 73,75	H 9,81%
$C_{24}H_{36}O_4$ (388,53)	Ber. „ 74,19	„ 9,34%
	Gef. „ 74,38	„ 9,32%

Obwohl die gefundenen Werte besser auf die wasserstoffärmere Formel passen, glauben wir, dass $C_{24}H_{38}O_4$ richtig ist.

Verarbeitung der sauren Anteile. Die 287 mg rohe Säuren lieferten beim Umkrystallisieren aus Aceton-Äther 190 mg Krystalle, die zur Hauptsache bei 200—220° schmolzen, ein Rest verflüssigte sich erst bis 254°. Krystalle und Mutterlaugen wurden in 4 cm³ Methanol gelöst, bei 0° mit überschüssiger ätherischer Diazomethan-Lösung versetzt und nach kurzem Stehen eingedampft. Das Gemisch der so erhaltenen Methylester wurde mit 2 cm³ absolutem Pyridin und 1 cm³ Acetanhydrid 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die übliche Aufarbeitung lieferte 315 mg Methylesteracetat. Sie wurden in 6 cm³ absolutem Chloroform gelöst und bei −10° während 27 Minuten ein 4-proz. Ozonstrom (100 cm³ pro Minute) eingeleitet. Nach Zusatz von 2 cm³ Eisessig wurde das Chloroform im Vakuum entfernt, die verbleibende Eisessiglösung mit Zinkstaub versetzt und 15 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Hierauf wurde im Vakuum eingedampft, mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschene Ätherlösung wurde eingedampft und der Rückstand zur Verseifung 2 Stunden mit 3 cm³ 3-proz. methylalkoholischer Kalilauge gekocht. Die anschliessende Aufarbeitung lieferte 163 mg rohe (gesättigte) Säuren, sowie Neutralstoffe, die sofort im Molekularkolben bei 0,01 mm und 110—160° Badtemperatur destilliert wurden. Es hinterblieb ein beträchtlicher Rückstand. Aus dem Destillat (ca. 50 mg) schieden sich beim Umkrystallisieren aus Äther 10 mg Androstanol-(3β)-on-(17) vom Smp. 175° ab (Mischprobe). Die Mutterlauge lieferte noch etwas weniger reines Produkt. Ausbeute total 7,5%.

Abbau von Pregnandiol-(3α, 12β)-on-(20) nach der Methode von *Marker* und Mitarbeitern.

Ätio-cholandiol-(3α, 12β)-on-(17) (XLII) aus (XXXIV).

807 mg Pregnandiol-(3α, 12β)-on-(20)-diacetat (XXXV) vom Smp. 112° wurden in 13 cm³ Eisessig gelöst und analog wie (IX) bromiert, nur wurden insgesamt 3 Mol Brom

verwendet und nicht über 38° erwärmt. Die Aufarbeitung lieferte 1,26 g neutrale Bromketone (Gemisch von (XXXVI) und (XXXVII)), die nicht krystallisierten und sofort mit 40 cm³ 5-proz. methylalkoholischer Kalilauge eine Stunde unter Rückfluss gekocht wurden. Die Aufarbeitung lieferte 0,123 g Neutralteile sowie etwa 0,63 g Säuren.

17-Methyl-(3α, 12β)-diacetoxy-ätio-cholansäure-methylester (XLI).

Die teilweise krystallisierten Neutralteile (123 mg) wurden acetyliert und das in üblicher Weise isolierte Acetat über 3,75 g Aluminiumoxyd chromatographisch gereinigt. Die mit Petroläther-Benzol eluierten Anteile lieferten aus Äther-Petroläther Krystalle. Zur Reinigung wurde im Molekularkolben bei 0,04 mm und 170° Badtemperatur sublimiert und erneut aus Äther-Petroläther umkrystallisiert. Es resultierten 7,7 mg farblose Nadeln vom Smp. 163—165°, die mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung gaben. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 85° getrocknet.

3,684 mg Subst. gaben 9,370 mg CO_2 und 3,031 mg H_2O

$C_{26}H_{40}O_6$ (448,58) Ber. C 69,61 H 8,99%
Gef. „ 69,41 „ 9,21%

Verarbeitung der sauren Anteile. Die rohen Säuren wurden mit Diazomethan methyliert und das Gemisch der Methylester (638 mg) durch 3-stündiges Erwärmen mit 1,5 cm³ Essigsäure-anhydrid und 3 cm³ absolutem Pyridin auf dem siedenden Wasserbad acetyliert. Die Aufarbeitung lieferte 710 mg amorphes Acetat, das, wie oben beschrieben, ozonisiert wurde. Das nach reduktiver Spaltung mit Zinkstaub erhaltene rohe Ozonisierungsprodukt (680 mg) wurde eine Stunde mit 30 cm³ 3-proz. methylalkoholischer Kalilauge gekocht. Die Aufarbeitung lieferte hierauf 73 mg Neutralteile sowie 350 mg gesättigte, rohe Säuren. Die 73 mg Neutralteile krystallisierten nicht und wurden daher durch zweistündiges Erhitzen mit 0,5 cm³ Acetanhydrid und 1 cm³ absolutem Pyridin auf dem siedenden Wasserbad acetyliert. Die Aufarbeitung lieferte 98 mg rohes Diacetat, das über 3 g Aluminiumoxyd chromatographisch gereinigt wurde. Die mit Petroläther sowie mit Petroläther-Benzol (4 : 1) eluierten Anteile blieben ölig. Die mit Petroläther-Benzol-Gemischen von 30% Benzolgehalt an sowie mit reinem Benzol erhaltenen 11 Fraktionen (zusammen 63 mg) lieferten beim Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther 25 mg Ätiocholandiol-(3α, 12β)-on-(17)-diacetat (VII) vom Smp. 156—160°. (Ausbeute maximal 8%). Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther bildete das Material dicke Prismen vom Smp. 160—162° und zeigte die spez. Drehung $[\alpha]_D^{16} = +186{,}3^0 \pm 2^0$ (c = 0,989 in Aceton)

9,887 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = +1{,}84^0 \pm 0{,}02^0$.

Die Mischprobe mit dem genau gleich schmelzenden Präparat von *Reich* und *Reichstein*[1]) gab keine Schmelzpunktserniedrigung. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

3,564 mg Subst. gaben 9,239 mg CO_2 und 2,804 mg H_2O

$C_{23}H_{34}O_5$ (390,50) Ber. C 70,74 H 8,80%
Gef. „ 70,74 „ 8,78%

Isomere 21-Benzal-allo-pregnan-ol-(3β)-on-(20)-acetate (XLIII) a) und b).

Eine Lösung von 1 g Allo-pregnanol-(3β)-on-(20)-acetat (IX) in 50 cm³ absolutem Alkohol wurde mit 0,6 g frisch destilliertem Benzaldehyd (2 Mol) und hierauf langsam unter Umschwenken mit der Lösung von 0,5 g Natrium in 15 cm³ absolutem Alkohol versetzt und verschlossen 20 Stunden bei 20—30° stehen gelassen. Dann wurde mit Wasser versetzt, der Alkohol im Vakuum entfernt und die Suspension mit Äther ausgeschüttelt. Die mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung hinterliess beim Eindampfen einen Rückstand,

[1]) *H. Reich, T. Reichstein*, Helv. **26**, 2102 (1943).

aus dem sich mit Aceton-Äther leicht Krystalle erhalten liessen, die aber unscharf bei 100—110° schmolzen. Daher wurde die ganze Menge zur Acetylierung in 8 cm³ absolutem Pyridin gelöst, mit 3 cm³ Acetanhydrid versetzt und 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Eindampfen im Vakuum wurde in Äther gelöst, die Lösung mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Da der Rückstand nur schlecht schmelzende Krystalle lieferte, wurde die ganze Menge (1,25 g) chromatographisch über 30 g Aluminiumoxyd getrennt. Die ersten 22 mit Petroläther-Benzol sowie mit reinem Benzol eluierten Fraktionen lieferten beim Eindampfen total 950 mg Material, aus dem sich 480 mg Krystalle vom Smp. 149 bis 151° gewinnen liessen, sowie noch 250 mg tiefer schmelzende Krystalle. Die weiteren mit Benzol-Äther erhaltenen Fraktionen lieferten noch 252 mg Eindampfrückstand, aus dem 217 mg Krystalle vom Smp. 206—212° gewonnen wurden, die offenbar mit dem bekannten Isomeren[1]) identisch sind.

Tiefschmelzendes Isomeres. Das Produkt krystallisierte aus Äther-Petroläther meistens in gelbstichigen, hexagonalen Prismen vom Smp. 150—152°. Wird durch Zusatz von viel Petroläther rasch umkrystallisiert, so entstehen leicht sechseckige Blättchen, die nach einer Umwandlung bei 147° ebenfalls bei 150—152° schmelzen. Zur Analyse wurde im Molekularkolben bei 0,06 mm und 190° Badtemperatur sublimiert, aus Äther umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 85° getrocknet.

3,726 mg Subst. gaben 10,956 mg CO_2 und 2,985 mg H_2O
14,873 mg Subst., eine Stunde mit 1 cm³ 0,15-n. KOH in CH_3OH gekocht, verbrauchten 0,294 cm³ 0,1-n. KOH

$C_{30}H_{40}O_3$ (448,62)	Ber. C 80,32	H 8,98%	Äquiv.-Gew.	448,6
	Gef. „ 80,24	„ 8,96%	„	505,9

Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{16} = +56{,}5^0 \pm 1{,}5^0$ (c = 1,529 in Dioxan)

15,299 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = +0{,}865^0 \pm 0{,}02^0$.

Hochschmelzendes Isomeres. Dieser Stoff krystallisierte aus Benzol-Äther in hexagonalen Blättchen vom Smp. 211—214°. Die Ausbeute an reinen Krystallen betrug 200 mg. Zur Acetylbestimmung wurde wie oben verfahren.

13,300 mg Subst. verbrauchten 0,267 cm³ 0,1-n. KOH

$C_{30}H_{40}O_3$ (448,02) Äquiv.-Gew. Ber. 448,6 Äquiv.-Gew. Gef. 498,1

Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{16} = +75{,}5^0 \pm 2^0$ (c = 1,325 in Dioxan).

13,236 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = +1{,}00^0 \pm 0{,}02^0$.

Androstanol-(3β)-on-(17) (XVII) aus (XLIII).

Das Benzalderivat (XLIII) vom Smp. 211—214° blieb nach eintägigem Stehen in Pyridin und Thionylchlorid fast völlig unverändert. Auch nach zweistündigem Kochen mit Phosphortrichlorid und Pyridin wurden über 50% zurückerhalten. Eine Einwirkung liess sich, wie folgt, erzielen:

a) Aus Isomerem vom Smp. 150—152°. 100 mg 21-Benzal-allo-pregnanol-(3β)-on-(20)-acetat vom Smp. 150—152°, 0,2 cm³ absolutes Benzol und 55 mg Phosphorpentachlorid wurden zunächst bis zur völligen Lösung geschüttelt und anschliessend noch zwei Stunden auf 50° erwärmt. Hierauf wurde mit Eis zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung hinterliess beim Eindampfen 106 mg öligen Rückstand, der in Petroläther leicht löslich war.

Dieses Produkt (rohes XLIV) wurde in 3 cm³ Chloroform gelöst und, wie in den obigen Beispielen beschrieben, mit Ozon behandelt und anschliessend mit Zinkstaub in Eisessig reduktiv gespalten. Die Aufarbeitung ergab 36 mg Säuren und 58 mg Neutrales.

---

[1]) *R. E. Marker, E. L. Wittle*, Am. Soc. **61**, 1329 (1939).

Die alkalische Verseifung der Neutralteile lieferte 29 mg rohes Androstanol-(3β)-on-(17) (XVII), das aus Äther krystallisierte und sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit authentischem Material als identisch erwies.

b) Aus Isomerem vom Smp. 211—214°. 50 mg der isomeren Benzalverbindung vom Smp. 211—214° wurden ganz analog behandelt, nur wurde die Mischung mit PCl_5 ganz kurz auf 50° erwärmt, da hierbei bereits starke Braunfärbung eintrat. Bei der Aufarbeitung wurden nur 3 mg Androstanol-(3β)-on-(17) gewonnen.

21-Benzal-pregnan-diol-(3α, 12β)-on-(20)-diacetat (XLVI).

0,5 g Pregnandiol-(3α,12β)-on-(20) vom Smp. 171—172° wurden in 12 cm³ absolutem Alkohol gelöst, mit 0,25 g frisch destilliertem Benzaldehyd und dann allmählich unter Umschwenken mit der Lösung von 0,3 g Natrium in 7 cm³ absolutem Alkohol versetzt und verschlossen 18 Stunden bei 20° stehen gelassen. Die Aufarbeitung lieferte 710 mg Rohprodukt (XLV), das bei Zusatz von Äther fast vollständig krystallisierte. Die Krystalle schmolzen bei 213—215°. 0,7 g des Rohproduktes wurden zur Acetylierung mit 3 cm³ Pyridin und 1,5 cm³ Acetanhydrid 3 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die übliche Aufarbeitung lieferte 773 mg rohes Diacetat (XLVI). Nach grober chromatographischer Vorreinigung, wobei lediglich die Anteile, die sich von der Al_2O_3-Säule mit Benzol-Äther (9 : 1) nicht ablösen liessen, entfernt wurden, liess sich das Produkt aus wenig Methanol bei −10° krystallisieren. Die leicht gelbstichigen feinen Nadeln schmolzen bei 119—121°. Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{16} = +200{,}5^0 \pm 2^0$ (c = 1,254 in Dioxan).

12,534 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = +2{,}52^0 \pm 0{,}02^0$

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

3,576 mg Subst. gaben 9,891 mg CO_2 und 2,577 mg H_2O

$C_{32}H_{42}O_5$ (506,66) Ber. C 75,85 H 8,36%
Gef. „ 75,48 „ 8,06%

237 mg rohes Diacetat (XLVI) wurden, wie oben beschrieben, mit 112 mg PCl_5 in 0,4 cm³ Benzol geschüttelt, anschliessend allmählich auf 50° erwärmt und 30 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Die Aufarbeitung gab 263 mg chlorhaltiges Öl, das bei der Ozonisierung neben 85 mg sauren Anteilen 165 mg Neutrales lieferte. Letzteres gab bei der Trennung mit *Girard*'s Reagens 46 mg Ketone, die nachacetyliert und hierauf chromatographiert wurden. Es liessen sich dabei nur wenige mg unscharf bei 175—184° schmelzende Krystalle isolieren, die bei der Mischprobe mit (VII) eine starke Schmelzpunktserniedrigung gaben.

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (Leitung *W. Manser*), ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

66. Zur Kenntnis der Entropiewerte in homologen Reihen salzartiger fester Körper

von W. D. Treadwell und B. Mauderli.

(21. II. 44.)

Zur Berechnung chemischer Gleichgewichte steht ein umfangreiches Beobachtungsmaterial über Wärmetönungen zur Verfügung, während nur eine beschränkte Zahl von Entropiedaten vorhanden ist. Es besteht daher das Bedürfnis, von vielen chemischen Verbindungen zunächst einmal Näherungswerte der Entropie zu erhalten. Zur Lösung der gestellten Aufgabe schiene es vielleicht am nächstliegendsten, von den Formeln für die spez. Wärme fester Körper auszugehen und nach deren Abhängigkeit vom Gitterbau der betrachteten Salze zu fragen. Durch Bestimmung von:

$$\int_0^T \frac{c_v \, dT}{T}$$

müsste dann versucht werden, zu Näherungsformeln für die Entropie zu gelangen, in welchen eine gut bekannte Stoffeigenschaft der betrachteten Salze als unabhängige Variable auftritt. Hierzu müsste nun offenbar das Schwingungsspektrum der Atome des Körpers aus seinen elastischen Eigenschaften abgeleitet werden. Derartige Berechnungen hat *M. Blackman*[1]) mit einfachen Modellkörpern von Salzen durchgeführt. Hierbei zeigte es sich aber, dass schon mit dem einfachsten Modell eines kubischen Gitters diese Berechnungen äusserst kompliziert werden, so dass keine Hoffnung besteht, auf diesem Wege zu brauchbaren Näherungsformeln für die Entropie bestimmter Salze zu gelangen.

Viel aussichtsreicher ist der Weg über die Gasphase, indem wir näherungsweise die Entropie des Dampfes berechnen und von diesem Wert die Entropie der Kondensation zum Salz in Abzug bringen.

Dem Umstande entsprechend, dass die Entropie der Sublimation ebenso wie die Entropie der Verdampfung (*Trouton*'sche Regel) für Körper von ähnlicher Konstitution praktisch konstant ist, werden die Entropien der festen Körper weitgehend durch diejenigen Glieder der Entropieformeln des entsprechenden Dampfes bestimmt, in welchem das Molekulargewicht resp. die Konstitution des Körpers in der Form seines Trägheitsmomentes zum Ausdruck kommt. Auf diesem Wege hat *W. M. Latimer*[2]), ausgehend von der Entropie eines Gases, nach der Gleichung:

$$S = 3/2 \, R \ln M + S_0' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

---

[1]) Proc. Roy. Soc. [A] **148**, 365 (1935). [2]) Am. Soc. **43**, 818 (1921).

für einfach gebaute Salze die Näherungsformel:

$$S = 3/2\,R \ln (M_A + M_K) + S_0' \quad \ldots \ldots \quad 2)$$

vorgeschlagen.

Zur Ermittlung von S_0' in Gleichung (2) verwendet *Latimer* den gut bekannten Entropiewert von Kaliumchlorid $S_{KCl} = 19{,}70$ und setzt:

$$19{,}70 = 3/2\,R \cdot \ln 35{,}45 + 3/2\,R \cdot \ln 39{,}1 + 2\,S_0' \quad \ldots \ldots \quad 3)$$

woraus sich $S_0' = -0{,}94$ ergibt. Nun kann Gleichung (2) nach dem Muster von (3) zur Berechnung unbekannter Entropiewerte verwendet werden.

E. D. Eastman[1]) weist darauf hin, dass die in *Latimer*'s Formel vorkommende Konstante S_0' bei den verschiedenen Salzen merkliche Variationen aufweist. Er versucht, dieselben durch ein Zusatzglied von der Form $k \cdot \log M$ zu beseitigen, wobei k eine empirische Konstante und M das Molekulargewicht des Salzes darstellt.

Anknüpfend an die Überlegungen von *W. Schottky*[2]) hat *H. Zeise*[3]) eine zusammenhängende Darstellung der quantenstatistischen Berechnungen von Gasentropien mitgeteilt. Für die Entropie eines zweiatomigen, idealen Gases gilt nach *Zeise* die Gleichung:

$$S^0 = 2{,}303\,R \left(7/2 \log T + 3/2 \log M + \log I_0 + \log \frac{Z_E \cdot Z_K}{s} + 38{,}335 \right) \quad \ldots \quad 4)$$

Hierin bedeutet I_0 das Trägheitsmoment, Z_E die elektronische Zustandssumme, Z_K die Kernspin-Zustandssumme, s die Zahl der äquivalenten Orientierungsmöglichkeiten im Raum.

Z_E und Z_K sind durch folgende Beziehungen bestimmt:

$$Z_E = g_0^{(E)} = 4 + 2\,e^{-\frac{\Theta_E}{T}}, \text{ wobei } \Theta_E = \frac{h \cdot c \cdot \nu}{k} \quad \ldots \ldots \quad 5)$$

$$Z_K = (2\,i_1 + 1)\,(2\,i_2 + 1); \text{ für gleiche Kerne: } Z_K = (2\,i_1 + 1)^2 \quad \ldots \quad 6)$$

Durch den empirischen Ansatz von *Latimer* wird das erste, zweite und letzte Glied der theoretischen Gleichung (4) berücksichtigt. Das Glied mit dem Trägheitsmoment, $\log I_0$, liesse sich durch einen Zusatz von 2,303 R (log A + log K) + C′ berücksichtigen. Zu wenig Beachtung erfährt noch der „Strukturfaktor" des Salzes, der sich in einem deutlichen Gang der beiden Konstanten von *Latimer*'s Gleichung bemerkbar macht. Die vorkommenden kleinen Änderungen der Konstanten S_0' von Gleichung (1) rühren wohl zum grössten Teil von den Unterschieden in der Entropie der Sublimation der betrachteten Salze her, die dann besonders gross sein dürften, wenn beträchtliche Unterschiede in der Dampftension der betrachteten Salze bestehen.

---

[1]) Am. Soc. **45**, 80 (1923).

[2]) Physikal. Z. **22**, 1 (1921); siehe ferner *W. Schottky, H. Ulich* und *C. Wagner*, Thermodynamik, Berlin (1929), 252ff. [3]) Z. El. Ch. **39**, 767 (1933).

Damit die genannten Schwankungen der Konstanten möglichst klein bleiben, muss man offenbar die empirischen Ansätze für die Entropie jeweils auf homologe Salzreihen beschränken. Es war somit zu erwarten, dass sich mit *Latimer*'s Ansatz noch merklich genauere Entropiewerte berechnen lassen, wenn man auch im ersten Gliede von Gleichung (2) eine empirische Konstante einführt, die nur für eine homologe Salzreihe gelten soll. Beide Konstanten müssen dann jeweils aus zwei bekannten Gliedern einer Reihe ermittelt werden.

Wir setzen daher für die Entropie einer homologen Salzreihe:

$$S_{298} = a\,(\log K + \beta \cdot \log A) + b \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 7)$$

wobei a und b charakteristische Konstanten dieser Reihe sind. K bedeutet das Molekulargewicht des Kations, A dasjenige des Anions, β ist ein Wertigkeitsfaktor. Bei gleicher Wertigkeit von Anion und Kation wird $\beta = 1$. Bei einem 2,1-Salz, wie z. B. den Erdalkalihalogeniden, setzen wir $\beta = 2$. Stehen drei Entropiewerte einer Reihe zur Verfügung, so könnte auch β empirisch bestimmt werden.

Um die Konstanten a und b für eine homologe Reihe zu bestimmen, müssen je zwei Entropiewerte gegeben sein, worauf die übrigen Entropien der Reihe mit Hilfe der Gleichung (7) unter Annahme des gewählten Wertes von β berechnet werden können

In Fig. 1 sind die Entropiewerte von einigen homologen Reihen gegen die Summe der Logarithmen der Molgewichte von Anion und Kation im Sinne von Gleichung (7) aufgetragen. Wie man sieht, liegen die Entropiewerte der homologen Reihen mit nur geringen Abweichungen auf geraden Linien, welche durch ein charakteristisches Steigungsmass gekennzeichnet sind.

In Tabelle I sind die charakteristischen Konstanten der Entropiegeraden nach Gleichung (7) aufgeführt.

Tabelle I.

Konstanten der Entropiegeraden homologer Reihen nach Gleichung (7).

Homologe Reihe	a (Steigung)	b
CuJ—AgJ	17,703	– 46,354
Zn—Hg	17,422	– 22,412
NaF—KF	14,286	– 25,244
$MgCO_3$—$BaCO_3$	13,333	– 25,852
$CaSO_4$—$BaSO_4$	11,420	– 15,371
BeO—BaO	11,219	– 22,310
Be—Ba	9,855	– 5,849
B—Tl	9,687	– 7,811
NaCl—KCl	9,579	– 10,564
Li—Cs	9,394	– 0,109
NaBr—KBr	8,054	– 5,608
$BeCl_2$—$BaCl_2$	7,550	+ 2,698
Cu—Au	6,920	– 4,041
NaJ—KJ	3,913	+ 8,965

Wie die obige Tabelle zeigt, verlaufen die Geraden von CuJ—AgJ und Zn—Hg am steilsten. Auffallend gross ist die Neigung der Geraden NaF—KF. Die hierfür eingetragenen Entropien aus den Tabellen von *H. Miething*[1]) sind aber vielleicht noch mit kleinen Fehlern behaftet. Insbesondere scheint die Entropie von Natriumfluorid $S_{NaF} = 12{,}4$ etwas zu niedrig zu sein.

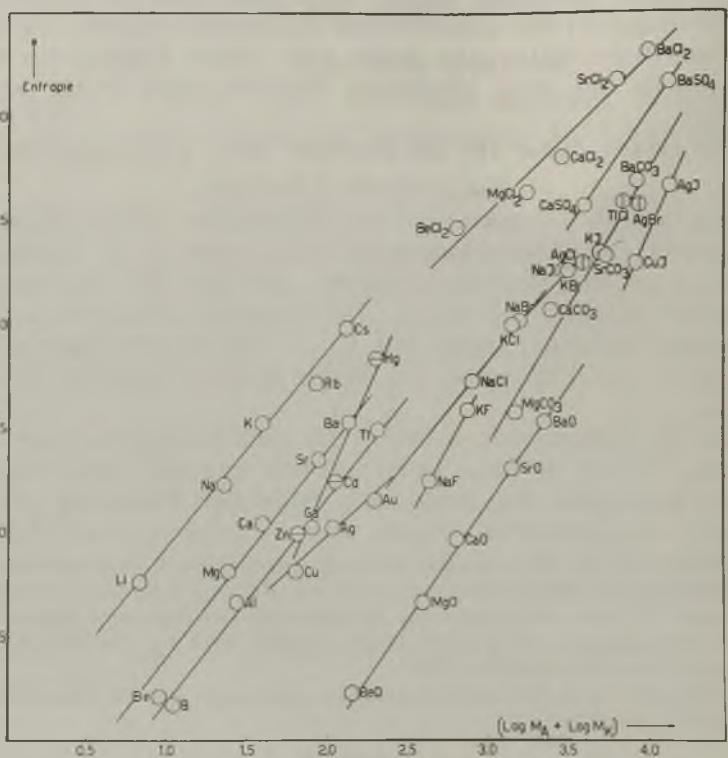


Fig. 1.

Dann folgen die Geraden der Erdalkalicarbonate, der Erdalkalisulfate und der Erdalkalioxyde. Die weiter folgenden Geraden zeigen eine merklich geringere Neigung: eine Gruppe mit ganz ähnlicher Neigung bilden Be—Ba, B—Tl, NaCl—KCl, Li—Cs.

Deutlich flacher verlaufen die Geraden von NaBr—KBr, $BeCl_2$—$BaCl_2$ und Cu—Au. Die gestrichelte Linie, welche die Entropiewerte von NaJ und KJ verbindet, verläuft offensichtlich zu flach und scheint darauf hinzudeuten, dass der von *Latimer*[2]) berechnete Entropiewert von KJ merklich zu niedrig ist.

Die Entropiewerte der Erdalkalichloride wurden aus den betreffenden Temperaturkoeffizienten der E.M.K.-Werte der Erdalkalichlorid-Ketten unter Zuziehung der bekannten Entropien der Erdalkalimetalle und des Chlors berechnet. Die übrigen Daten stammen aus den Zusammenstellungen von *H. Ulich*[3]) und *K. K. Kelley*[4]).

---

[1]) Abhdl. der Deutschen Bunsenges., Nr. 9 (1920).
[2]) Am. Soc. **43**, 818 (1921); ibid. **44**, 90 (1922).
[3]) Chemische Thermodynamik, Dresden (1930), S. 203ff.
[4]) Bur. of Mines, Bull. **394**, 35ff. (1936).

Durch die Einreihung von im weiteren Sinne vergleichbaren Salzen in die Geraden der homologen Reihen von Fig. 1 sollte es möglich sein, auch für jene wenigstens rohe Näherungswerte der Entropie zu erhalten. Betrachtet man so z. B. das Calciumcarbid als ein mit den Erdalkalioxyden vergleichbares polares System, so lässt sich für dasselbe aus Fig. 1 ein Entropiewert von 11,0 ablesen, während wir kürzlich[1]) aus den wenigen vorhandenen Daten über die spez. Wärme für die Entropie des Calciumcarbids den Wert von 10,77 berechnet haben.

Wird an Stelle von (log A + log K) der Logarithmus des Molekulargewichtes des Salzes, log M verwendet, so treten die Entropiegeraden der homologen Salzreihen in ähnlicher Weise, wenn auch nicht ganz so deutlich, in Erscheinung[2]). Auch aus theoretischen Erwägungen wählen wir (log A + log K) als unabhängige Veränderliche.

Es ist nun interessant zu beobachten, dass sich die Steigung der Geraden nach obiger Tabelle, welche durch die Konstante a gemessen wird, für eine Gruppe von Salzen näherungsweise aus der theoretischen Gleichung (4) ableiten lässt. Ohne Berücksichtigung des Trägheitsmomentes sollte die Steigung der Geraden nach Gleichung (4) $2{,}003 \times 3/2\ R = 6{,}87$ betragen.

Durch die Berücksichtigung des Gliedes mit dem Trägheitsmoment log I_0 wird die Konstante auf $a = 2{,}303 \times 5/2\ R = 11{,}34$ erhöht. In der Tat wird ein Steigungsmass von diesem Betrag bei den Carbonaten, Sulfaten und Oxyden der Erdalkalien beobachtet. Eine Steigung in der Nähe von 6,78 kommt bei der Reihe der einatomigen Metalle Cu—Au vor.

Auffallend sind die hohen a-Werte der Reihen CuJ—AgJ und Zn—Hg. Die a-Werte der unteren Hälfte unserer Tabelle im Betrage von 9,855 bis 6,920 zeigen nur relativ kleine Abweichungen von 6.87. Immerhin sind die Abweichungen gross genug, um als charakteristisch für die betreffenden Salzreihen bezeichnet zu werden.

Zusammenfassung.

Es wird die Abhängigkeit der Entropiewerte einfacher Salze von log Anion + log Kation diskutiert und gezeigt, dass die Entropien homologer Salzreihen gerade Linien bilden.

Das Steigungsmass der Entropiegeraden der Salzreihen kann aus der Entropiegleichung für ein zweiatomiges Gas in grober Näherung berechnet werden. Die Entropiegeraden der verschiedenen Salzreihen unterscheiden sich jedoch in charakteristischer Weise durch kleine Unterschiede in ihrem Steigungsmass.

Laboratorium für anorganische Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

---

[1]) Helv. **27**, 105 (1944).

[2]) Siehe *W. Hemmeler*, Diss. E.T.H., Zürich (1940).

67. Natrium-Spurenbestimmung durch Lösungsspektralanalyse

von F. Rohner.

(3. III. 44.)

Die direkte Anregung fester Substanzen zur Spektralanalyse bietet gegenüber der Lösungsspektralanalyse die Vorteile kleinen Arbeitsaufwandes und grosser Empfindlichkeit. Sie steht und fällt aber mit zwei Voraussetzungen. Einmal ist eine sehr weitgehende Homogenität der festen Analysensubstanz nötig, damit die nur Bruchteile von Milligrammen betragende Menge, die bei der Spektralanalyse verdampft, angeregt und damit analysiert wird, wirklich der Durchschnittszusammensetzung der Gesamtprobe entspricht. Zweitens müssen chemisch oder sonstwie analysierte Eichproben vorliegen, da eine Absolutauswertung von Spektralaufnahmen niemals möglich ist.

Bei der Lösungsspektralanalyse ist demgegenüber ideale Homogenität der Analysensubstanz gesichert; da meist bezüglich des zu bestimmenden Elements sehr verdünnte Lösungen zur Analyse kommen, liegt molekulare Dispersion vor. Ferner besteht die Möglichkeit, Eichlösungen aus höchstreinen Substanzen zu synthetisieren, so dass auch die Abhängigkeit von andern Analysenmethoden beim Arbeiten mit Lösungen dahinfällt.

Bei der kürzlich beschriebenen Natrium-Spurenbestimmung[1]) in Reinstaluminium lag die Aufgabestellung so, dass eine einfache, rasche und höchst empfindliche Bestimmungsmethode für Serienanalysen ausgearbeitet werden sollte. Diese Erfordernisse legten die Anwendung der direkten Spektralanalyse metallischer Proben nahe. Zur Bestimmung der Natrium-Gehalte der dazu nötigen Eichproben wurde eine lösungsspektralanalytische Methode entwickelt, nachdem verschiedene für diesen Zweck ausprobierte chemische Methoden versagt resp. unzuverlässige Werte ergeben hatten. Diese lösungsspektralanalytische Natrium-Bestimmung könnte dank ihrer Voraussetzungslosigkeit hinsichtlich Eichproben und Beschaffenheit der Analysensubstanz auch in vielen andern Fällen Anwendung finden und soll deshalb hier mitgeteilt werden.

I. Allgemeine Arbeitsvorschrift.

Analysensubstanzen beliebiger Art werden auf geeignete, ihrer Beschaffenheit angepasste Weise in Lösung gebracht. Selbstverständlich dürfen dabei nur weitgehend natriumfreie Reagenzien Verwendung finden. Am günstigsten sind für die Aufnahme schwach salzsaure Lösungen. Vor der Aufnahme wird ihnen eine bestimmte Menge Bariumchlorid zugegeben, um nachher die Spektrogramme über eine geeignete Barium-

[1]) *F. Rohner*, Helv. **27**, 268 (1944).

Bezugslinie auswerten zu können. Die günstigste Verdünnung der Analysenlösungen sowie die Menge des zuzusetzenden Bariumchlorids ist durch Vorversuche zu ermitteln. Wenn die höchstmögliche Empfindlichkeit erzielt werden soll, ist natürlich eine möglichst konzentrierte Lösung der Analysensubstanz anzustreben; hinsichtlich der benötigten Lösungsmenge bestehen praktisch keine Beschränkungen, da schon ein kleiner Bruchteil von 1 cm^3 zur Aufnahme genügt. Die Menge des zuzugebenden Bariumchlorids ist nach dem Grundsatz auszurichten, dass die Schwärzung der Barium-Bezugslinie von ähnlicher Grösse sein soll wie die Schwärzung der Natrium-Analysenlinie. Für Analysensubstanzen, die Barium enthalten, ist natürlich Barium als Bezugselement nicht brauchbar. Es wird aber in jedem Fall gelingen, ein anderes geeignetes Element zu finden.

Die Aufnahme der nach den Anweisungen des vorigen Abschnitts bereiteten Analysenlösungen wird in Anlehnung an die Methode von *Scheibe* und *Rivas*[1]) auf Kohle-Trägerelektroden durchgeführt; zur Anregung wird aber der hochfrequenzgezündete Abreissbogen[2]) verwendet. Als Trägerelektroden eignen sich z. B. die durch *Ruhstrat*, Göttingen, zu beziehenden Spektralkohlen von 4½ mm ⌀. Sie weisen minime Natrium-Spuren auf, die aber durch kurzes leeres Vorbrennen der Kohlen im Bogen beseitigt werden können. Die in einer Länge von 200 mm erhältlichen Kohlestäbe werden zu ca. 8 mm langen Stücken geschnitten, diese in geeignete Halter oder Hülsen gesteckt und in das spektralanalytische Wechselstativ[3]) eingespannt. Die Funkflächen der Kohlen sind zuvor mit einem sauberen Messer eben zu schaben; jedes Kohlepaar wird nur einmal verwendet. Die Kohlen werden nun in der Vorfunkposition des Wechselstativs 80 s zur Verflüchtigung der Natrium-Spuren vorgebrannt und darauf in Aufnahmeposition gedreht. Vorfunk- und Aufnahmeposition des Wechselstativs sind wie für die früher beschriebene Aufnahme metallischer Proben[4]) in Serie zu schalten. Der Bogen wird wie dort beschrieben mit 50 dem Wechselstrom des speisenden Netzes synchronisierten Zündungen pro Sekunde und 2 A Stromstärke betrieben. Die Lösung wird auf die Trägerelektroden mit einer Platindrahtöse aufgebracht: 0,6 mm starker Platindraht, am einen Ende zu einer Öse von 3 mm ⌀ umgebogen. Wird diese Öse in eine Lösung getaucht, so bleibt beim Herausziehen in der Öse ein Tropfen von konstantem (allerdings von der Viskosität der Lösung abhängigem) Volumen hängen. Dieser Tropfen kann auf der Kohle abgestreift werden, die ihn sofort aufsaugt. Es werden jeweils 2 Tropfen auf die untere und 2 Tropfen auf die obere Elektrode aufgebracht; dies 2mal, wobei dem Aufbringen jedesmal ein „Vorbogen" von 10 s Dauer bei geschlossenem Spektrographenverschluss folgt. Anschliessend wird dann der Verschluss geöffnet und 60 s exponiert. Während diesen 10 + 10 + 60 s wird zugleich schon das nächste Kohlepaar in Vorfunkposition des Wechselstativs 80 s vorgebrannt. Versuche mit synthetisierten Eichlösungen haben gezeigt, dass sich mit dieser Aufnahmeweise das Natrium in Lösungen mit 0,1 mg Na/100 cm^3 eben noch nachweisen lässt. Die auf die Trägerelektroden aufgebrachte Lösungsmenge beträgt maximal 0,02 g. Daraus ergibt sich die früher schon mitgeteilte, für diese Bogenanregung geltende Nachweisgrenze von 0,00002 mg Natrium.

Die aus höchstreinen Reagenzien zu synthetisierenden Eichlösungen sollen in der Zusammensetzung möglichst weitgehend den Analysenlösungen entsprechen. Abweichungen sind nur angängig, wenn durch Versuche festgestellt werden kann, dass sie auf die zur Auswertung heranzuziehenden Schwärzungsdifferenzen ohne Einfluss sind. Die Auswertung hat nach einer der gebräuchlichen Methoden über die Schwärzungsdifferenz Na I 5889,95 Å—Ba I 5853,7 Å zu geschehen.

II. Arbeitsweise zur Bestimmung von Natrium in Aluminium.

5 g Aluminium-Späne werden in einer Platinschale durch Übergiessen mit 100 cm^3 Salzsäure 1 : 1 und Aufstellen auf das Wasserbad gelöst und hierauf zur Vertreibung des

[1]) *Scheibe* und *Rivas*, Z. angew. Ch. **49**, 443 (1936).

[2]) *Pfeilsticker*, Z. El. Ch. **43**, 718 (1937); Z. Metallkde. **30**, 211 (1938).

[3]) *Zeerleder* und *Rohner*, Helv. **23**, 1287 (1940); Z. Aluminium **22**, 519 (1940); Spectrochim. Acta **1**, 400 (1940). [4]) *F. Rohner*, Helv. **27**, 268 (1944).

Salzsäureüberschusses bis zur Sirupdicke eingedampft. Dann wird in ein 100 cm³-Messkölbchen übergespült, 5 cm³ Bariumchlorid-Bezugslösung zupipettiert und auf 100 cm³ aufgefüllt. Die Barium-Bezugslösung enthält 50 g krystallisiertes Bariumchlorid im Liter. Die Analysenlösung wird nun nach der oben gegebenen Arbeitsvorschrift spektrographiert.

Die mitzuspektrographierenden Eichlösungen werden folgendermassen bereitet. Durch Lösen von 0,254 g analysenreinem Natriumchlorid und Auffüllen auf 1 Liter wird eine Stammlösung erhalten, die 10 mg Na pro 100 cm³ enthält. Von dieser Stammlösung pipettiert man 3 cm³, 5 cm³, 10 cm³, 20 cm³ je in ein 100 cm³-Messkölbchen. Durch Auffüllen auf 100 cm³ ergeben sich daraus Lösungen mit 0,3 mg Na/100 cm³, 0,5 mg Na/100 cm³, 1 mg Na/100 cm³, 2 mg Na/100 cm³. Wie unten noch zu zeigen sein wird, ist der relativ hohe Aluminium-Gehalt der Analysenlösungen von nicht zu vernachlässigendem Einfluss auf die Linienschwärzungen. Das Auffüllen — sowohl der Aluminiumchlorid-Stammlösung auf 1 Liter wie der Eichlösungen auf 100 cm³ — hat deshalb mit einer Lösung zu erfolgen, die die Eichlösungen weitmöglichst den Analysenlösungen angleicht. Diese Lösung wird folgendermassen bereitet. 100 g Reinstaluminium-Späne werden in Salzsäure 1 : 1 gelöst, unter Zugabe von einigen Tropfen Sublimatlösung zur Beförderung der Lösegeschwindigkeit. In die Lösung wird nun HCl-Gas eingeleitet und so das Aluminiumchlorid zu einem grossen Teil aus der Lösung ausgeschieden, hierauf abfiltriert und getrocknet. Das derart erhaltene Aluminiumchlorid ist spektralrein bezüglich Natrium, während beispielsweise Aluminium chloratum cryst. puriss. von *Schering-Kahlbaum A.G.* dieser Anforderung bei weitem nicht genügt. 500 g dieses Chlorids $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ löst man unter Zugabe von 20 cm³ konz. HCl auf 1 Liter. Jeder Eichlösung ist vor dem Auffüllen noch 5 cm³ Bariumchlorid-Bezugslösung zuzugeben.

Eine mit solchen Eichlösungen erhaltene Eichkurve ist in Fig. 1 wiedergegeben. Wenn die Eichlösungen statt mit salzsaurer Aluminiumchlorid-Lösung mit destilliertem Wasser bereitet wurden, ergaben sich beträchtlich intensivere Natrium- und Barium-Linien. Beim Aufbringen der Lösungen auf die Kohle-Trägerelektroden konnte schon

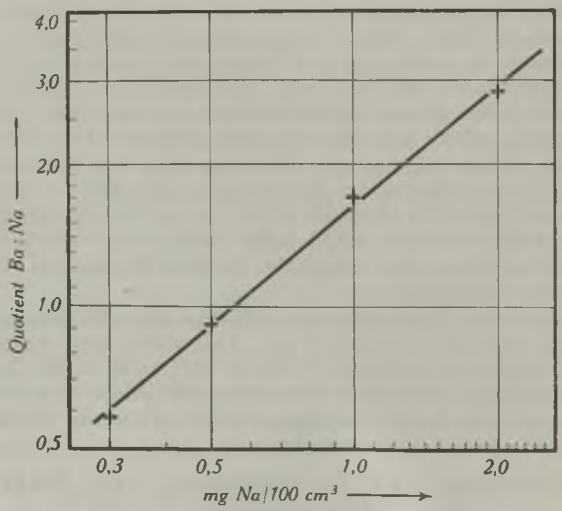


Fig. 1.

konstatiert werden, dass sie von diesen schneller aufgesogen wurden als die mit Aluminiumchlorid angesetzten Eichlösungen. Es braucht sich somit bei der Abschwächung der Natrium- und Barium-Linien keineswegs um einen direkten Einfluss des Aluminiums auf die Emission zu handeln. In den Schwärzungsdifferenzen ergibt sich, besonders bei niedrigen Natrium-Gehalten, ein Unterschied in dem Sinne, dass die Schwärzungsdifferenzen Na-Ba

(resp. die Quotienten Ba : Na) für mit Aluminiumchlorid angesetzte Eichlösungen etwas höher ausfallen. Es ist deshalb unerlässlich, die Eichlösungen in der beschriebenen Weise mit Aluminiumchlorid anzusetzen.

Die Bestimmung des Natriums in Aluminium gelingt mit dieser Arbeitsweise bis herunter zu 0,006 %, denn erst ab 0,3 mg Na/100 cm^3 werden auswertbare Schwärzungen der D-Linie des Natriums erhalten. Bei peinlich sauberem Arbeiten ist eine Genauigkeit von $\pm$ 5 % erzielbar. Bei direkter Aufnahme metallischer Proben nach der früher mitgeteilten Arbeitsvorschrift[1]) werden demgegenüber auswertbare Linienschwärzungen bis herunter zu 0,0005 % Na erhalten. Die Festlegung der Natrium-Gehalte der Standardproben für diese direkte spektralanalytische Bestimmung konnte also nur bis zu 0,006 % Na lösungsspektralanalytisch erfolgen. Bei den kleinern Gehalten bis zu 0,0005 % Na musste die Festlegung durch Extrapolation der bei direkter Aufnahme der metallischen Standardproben erhaltenen Eichkurve vorgenommen werden.

Zusammenfassung.

Es wird eine lösungspektralanalytische Methode zur Bestimmung von Natrium-Gehalten bis herunter zu 3 mg Na pro Liter mitgeteilt. Die Grösse der benötigten Lösungsmenge liegt unter 1 cm^3. Es wird auf Kohle-Trägerelektroden mit Abreissbogen-Anregung spektrographiert. Die Natrium-Bestimmung in festen Substanzen beliebiger Beschaffenheit ist möglich, sofern sie mit natriumfreien Reagenzien in Lösung gebracht werden können. Als Beispiel wird die Arbeitsweise zur Bestimmung von Natrium in Aluminium-Metall beschrieben. Die Vorteile gegenüber direkter Spektralanalyse der metallischen Proben bestehen in der leichten Beschaffung der Eichlösungen und der Voraussetzungslosigkeit hinsichtlich gleichmässiger Verteilung des Natriums im Metall; als Nachteile stehen demgegenüber die rund 10mal geringere Empfindlichkeit und der beträchtlich höhere Arbeitsaufwand.

Neuhausen, Forschungslaboratorium
der Aluminium-Industrie-A.G.

---

[1]) *F. Rohner*, Helv. **27**, 268 (1944).

68. Die Absorptionsspektren der allereinfachsten „Farbstoffe"

von G. Schwarzenbach, K. Lutz und E. Felder.

(17. III. 44.)

Die Erkenntnis des Resonanzzustandes (des Zwischenzustandes der Mesomerie) hat den Gedanken nahegelegt, dass nicht ein einzelnes Elektron, sondern eine ganze Gruppe solcher die Farbe mehratomiger Molekeln bedinge[1]). Allerdings sind wir noch weit von einer Theorie entfernt, welche die Lage und Intensität der Absorptionsbanden organischer Farbstoffe aus physikalischen Daten zu berechnen gestattete[2]). Man kann aber das grosse Tatsachenmaterial der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe nun neuartig, und wie wir glauben zweckmässiger ordnen. Auch hier ist *G. N. Lewis* mit einer Pionierarbeit vorangegangen[3]). Wie die Regeln einer derartig neuen empirischen Farbtheorie lauten könnten, ist dann auch von einem von uns angegeben worden[4]). Kurz darauf hat man von dritter Seite ganz ähnliche Gedanken geäussert[5]).

Die für die Lichtabsorption verantwortliche Gruppe von Elektronen setzt sich aus den π-Elektronen der zueinander konjugierten Doppelbindungen zusammen. Dazu gesellen sich oft die einsamen Elektronenpaare von N-, O-, S- und Halogen-Atomen, die als Mittel- oder Endglieder der Atomkette mit den konjugierten Doppelbindungen fungieren oder seitlich an dieser haften. Sind zwei Doppelbindungen oder Doppelbindungssysteme durch ein oder mehrere gesättigte C-Atome voneinander getrennt, so bilden sie zwei voneinander unabhängige chromophore Systeme[6]).

Von ungesättigten Verbindungen[7]) mit einer derart zusammengehörenden Gruppe von Elektronen lassen sich stets eine grössere Zahl mesomerer Grenzformeln schreiben. Diejenigen unter ihnen — es sind stets nur wenige — in welchen sämtliche Atome ein Elektronenoktett besitzen und einsame Elektronenpaare nur an N, O, S und Halogen auftreten, möchten wir als Normalformeln bezeichnen. Die andern Grenzformeln — es ist die weitaus grössere Zahl — entsprechen

---

[1]) *C. R. Bury*, Am. Soc. **57**, 2115 (1935); *B. Eistert*, Angew. Ch. **49**, 33 (1936). „Konstitution und Farbe", Habilitationsschrift, Heidelberg 1942.

[2]) Über diesbezügliche Versuche s. *A. Sklar*, J. chem. Physics **5**, 669 (1937); *Th. Förster*, Z. physikal. Ch. [B] **41**, 287 (1938); Z. El. Ch. **45**, 548, 566 (1939); **47**, 52 (1941); *A. Henrici*, Z. physikal. Ch. [B] **47**, 93 (1940).

[3]) *G. N. Lewis* und *M. Calvin*, Chem. Rev. **25**, 273 (1939).

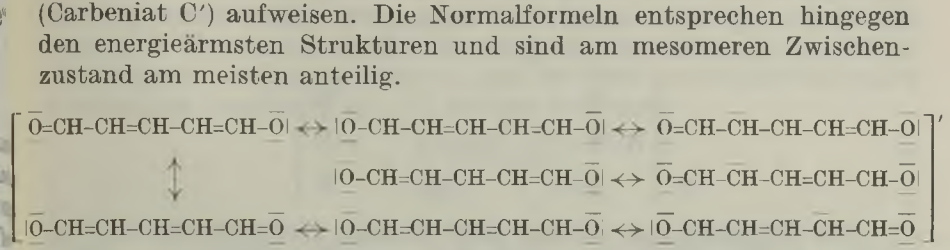
[4]) *G. Schwarzenbach*, Z. El. Ch. **47**, 40 (1941).

[5]) *L. G. S. Brooker* und Mitarbeiter, Am. Soc. **63**, 3193, 3203, 3214 (1941).

[6]) *M. Pestemer*, Z. El. Ch. **47**, 20 (1941); **49**, 361 (1943).

[7]) Wir möchten dabei Radikale und aromatische Kohlenwasserstoffe von der Betrachtung ausschliessen. Für letztere s. *E. Clar*, Die Chemie **56**, 293 (1943).

angeregten Zuständen, indem sie z. B. C-Atome mit Elektronenlücken (Carbenium C⁺) und solche mit einsamen Elektronenpaaren (Carbeniat C′) aufweisen. Die Normalformeln entsprechen hingegen den energieärmsten Strukturen und sind am mesomeren Zwischenzustand am meisten anteilig.



I Grenzformeln des Glutacondialdehyd-anions
(links die zwei Normalformeln, rechts 6 angeregte Strukturen).

Wir glauben nun, dass es zweckmässig ist, die Farbstoffe nach der Zahl ihrer gleichberechtigten Normalformeln einzuteilen, so dass wir die Zusammenstellung der Tabelle I erhalten. Zwischen den in dieser angeführten Grenztypen gibt es alle möglichen Übergänge. Bei den typischen Cyaninen sind die beiden Normalzustände a und b energetisch vollkommen gleichwertig. Lassen wir nun b gegenüber a langsam energiereicher werden, so werden wir langsam zum Polyentyp kommen, sobald b als stark angeregte Grenzstruktur zu betrachten sein wird.

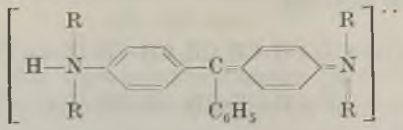
Tabelle I.

Zahl der gleichberechtigten Grenzformeln		Typ
1	(a)	Polyen-Typ
2	[X=(a)—X ↔ X—(b)=X]	Cyanin-Typ
3	[X, (a), X ↔ X, (b), X ↔ X, (c), X]	Fuchsin- und Auramin-Typ

A. Farbstoffe vom Polyen-Typ.

Die Verbindungen des Polyentyps besitzen nur eine einzige, bestimmte Normalformel. Sie sind also durch eine bestimmte Struktur angenähert richtig wiederzugeben. Zu ihnen gehören die ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, vor allem die Polyene und Carotinoide. Sie können auch Oxo-, Hydroxyl-, Amino- und andere Gruppen tragen, aber stets in einer solchen Anordnung, dass keine neuen Normalgrenzstrukturen möglich werden. Wir zählen zum Polyentyp auch das Fuchson und das Fuchsonimid, oder etwa das Anlagerungsprodukt von Säure an Malachitgrün mit dem Kation der Formel II.

Auch bei den Polyen-artigen gibt es also Ionen und Salze, so dass der Unterschied zwischen den Farbstoffen des Polyentyps und denjenigen des Cyanintyps nicht einfach als derjenige zwischen salzartigen und nichtsalzartigen Farbstoffen gedeutet werden kann[1]).

II 

Die Verbindungen mit nur einer einzigen Normalformel sind nie besonders tief gefärbt. Sie absorbieren im nahen Ultraviolett, sind gelb oder orange. Die Zahl der Doppelbindungen muss schon sehr gross sein, wenn eine rote oder blaue Farbe resultieren soll.

Bei den Diphenylpolyenen sind die Absorptionsspektren eingehend untersucht worden[2]). Dabei fand man, dass eine Gerade resultiert, wenn man die Lage des Maximums der langwelligsten Bande λ_P als Funktion der Quadratwurzel der Zahl der zueinander konjugierten Doppelbindungen n aufträgt. Somit gilt folgende Gleichung:

$$\lambda_P = k'_P \cdot \sqrt{n} + k''_P \qquad (1)$$

B. Farbstoffe vom Cyanin-Typ.

Erst bei den Substanzen mit zwei und mehr als zwei Normalgrenzstrukturen haben wir eigentliche Farbstoffe vor uns. Die Extinktionskoeffizienten sind hier viel höher als bei den Polyen-artigen und es braucht nur wenige Doppelbindungen, um die vorderste Absorptionsbande nach Grün, Rot oder Ultrarot zu schieben. Die Lichtabsorption bei den Cyaninen von der Struktur III ist besonders ein-

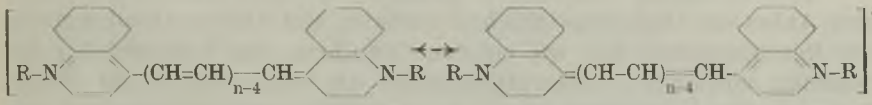
---

[1]) Wir halten es für wichtig festzustellen, dass die elektrische Ladung einer Partikel ebensowenig wie die elektrische Polarität der Bindungen etwas zu tun hat mit der Lichtabsorption. Man kann ja Sulfongruppen in die Farbstoffmolekel einführen oder positiv geladene Trialkylammoniumgruppen und damit den Ladungszustand verändern, ohne das absorptive Verhalten wesentlich zu beeinflussen. Deshalb halten wir es nicht für glücklich, das chromophore Verhalten von Gruppen mit positivierend, negativierend oder polarisierbar zu bezeichnen. Mit diesen Worten will man nämlich meistens andere als elektrische Gegensätzlichkeiten zum Ausdruck bringen. Prof. *Wizinger* z. B. bezeichnet als positivierend eine elektronenliefernde Gruppe (besser eine solche mit einsamen Elektronenpaaren, welche anteilig werden können) und mit negativierend eine elektronensaugende Gruppe (besser eine solche mit aufrichtbaren Doppelbindungen). Wenn er als polarisierbares System eine Kette mit konjugierten Doppelbindungen meint, so bedeutet seine Regel, eine Farbstoffmolekel bestehe aus positivierender und negativierender Gruppe an den Enden eines polarisierbaren Systems, die Forderung von zwei Normalgrenzformeln, die wir hier Farbstoffe vom Cyanin-Typ nennen. Unsere Farbregeln sind nur eine neue Form für Erkenntnisse, die von verschiedener Seite und zu verschiedenen Zeiten geäussert wurden. Wir glauben, dass diese neue Form klarer als die bisherigen ist und eben deshalb neue Perspektiven eröffnet.

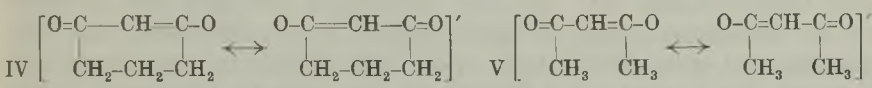
[2]) *K. W. Hausser, R. Kuhn* und Mitarbeiter, Z. physikal. Ch. [B] **29**, 363, 371, 378, 384, 391 (1935).

gehend untersucht worden[1]), und man hat dabei gefunden, dass jede neu hinzukommende Doppelbindung die vorderste Absorptionsbande um nahezu den immer gleichbleibenden Betrag von 800 Å nach längern Wellen verschiebt. Hier herrscht also Proportionalität zwischen der Lage der vordersten Bande λ_c und der Zahl der Doppelbindungen n selbst, im Gegensatz zu $\sqrt{n}$ bei den Polyenen:

$$\lambda_c = k'_c \cdot n + k''_c \qquad (2)$$



III Cyanin (n = Zahl der Doppelbindungen).



Zum Cyanin-Typ gehören viele der bekanntesten Farbstoffe, z. B. alle Triphenylmethanfarbstoffe mit zwei Auxochromen wie Malachitgrün und Benzaurin. Bei all den bekannten Substanzen dieser Art gehört aber ein Teil der Konjugationskette einem aromatischen Ringsystem an. Wir haben uns deshalb um die Spektren der allereinfachsten Cyanin-artigen interessiert, bei welchen zwischen den Auxochromen N oder O nur eine einfache aliphatische Kette mit 1 bis 3 Doppelbindungen liegt.

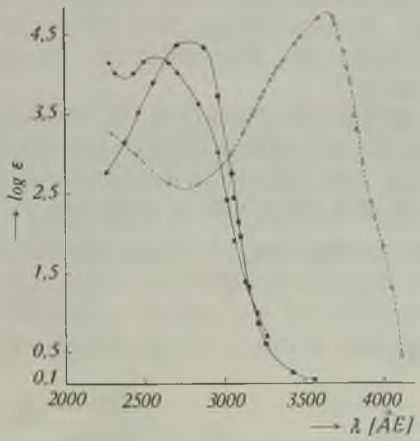
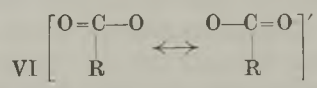


Fig. 1.
—▪— Dihydro-resorcin bei $p_H = 9{,}2$.
—•— Dihydro-resorcin bei $p_H = 4{,}1$.
—○— O=CH—CH=CH—CH=CH—ONa.

[1]) *N. J. Fischer* und *F. M. Hamer*, Proc. Roy. Soc. (London) [A] **154**, 703 (1936); [A] **163**, 138 (1937); *L. G. S. Brooker*, *G. H. Keyes* und *L. A. Smith*, Am. Soc. **59**, 67, 74 (1937).

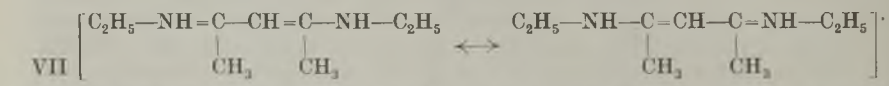
1. Die Fig. 1 zeigt das absorptive Verhalten von Glutacondialdehyd-anion (Formel I) und von Dihydro-resorcin. In alkalischer Lösung haben wir von letzterem das Anion mit der Konstitution IV vor uns. Es besitzt fast genau dasselbe Spektrum wie das Enolat des Acetylacetons[1]) (λ_c = 2900 Å, lg ε = 4,33), dem dasselbe absorbierende Elektronensystem eigen ist (Formel V). Der Ringschluss ist also hier ohne wesentlichen Einfluss auf die Lichtabsorption.

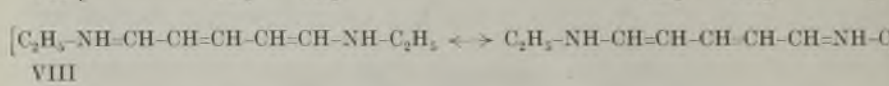
Der Übergang von diesen Anionen mit zwei Doppelbindungen zum Anion des Glutacondialdehyd-enolates, mit 3 Doppelbindungen in der Resonanzkette, hat, wie bei den Cyaninen, eine Verschiebung der scharfen vordersten Absorptionsbande um etwa 800 Å zur Folge. Nehmen wir umgekehrt eine –C=C-Gruppe weg, so gelangen wir zum Carboxylation VI. Aus den Messungen von *Ley* und *Arends*[2]) ist zu entnehmen, dass die langwelligste Absorptionsbande des Formiations bei etwa 2000 Å liegt. Auch beim Übergang von diesem einfachsten Glied zum nächst höhern ist demnach die Gleichung (2) erfüllt, indem schon die erste neu hinzukommende Doppelbindung die Verschiebung von etwa 800 Å bewirkt.

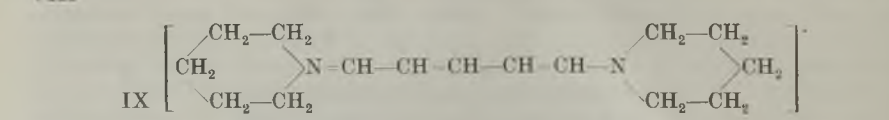


Dass das Dihydro-resorcin selbst (bei p_H = 4,1) bei kürzern Wellen absorbiert als das Salz, ist verständlich, da dieses nur eine einzige Normalformel besitzt und somit dem Polyentyp nahekommt. Den hypsochromen Farbumschlag beobachtet man ja auch beim Ansäuern von Lösungen des Malachitgrüns, Benzaurins oder Glutacondialdehyd-enolates[3]).

2. Die Fig. 2 enthält die Spektren der Salze mit den Kationen VII und VIII[4]). Auch hier beträgt die Verschiebung der Absorptionsbande beim Übergang vom Äthylimid des Acetylacetons zu demjenigen des Glutacondialdehydes etwa 800 Å (genauer 817).







[1]) *P. Grossmann*, Z. physikal. Ch. **109**, 305, 341 (1924).

[2]) *H. Ley* und *B. Arends*, Z. physikal. Ch. [B] **17**, 177 (1932).

[3]) *G. Schwarzenbach*, Z. El. Ch. **47**, 40 (1941).

[4]) Herstellung und Eigenschaften s. *G. Schwarzenbach* und *K. Lutz*, Helv. **23**, 1139 (1940).

Weiter enthält die Fig. 2 das Spektrum des Piperidin-glutacondialdehydderivates IX ([N, N′-Di-pentamethylen-1,7-diaza-heptatrien-(1,3,5)]-perchlorat[1])). Einer bekannten Regel entsprechend, wirkt auch hier die Dialkylaminogruppe bathochromer als eine Monoalkylaminogruppe.

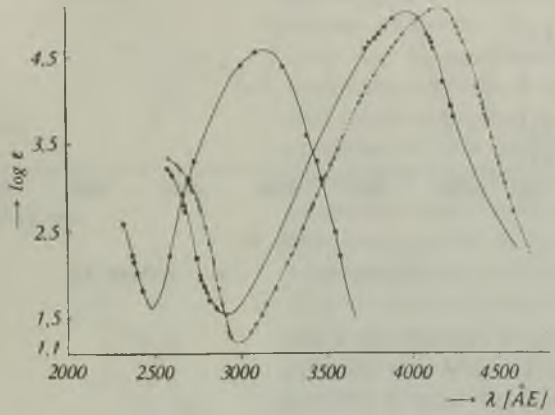
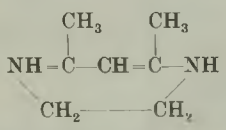


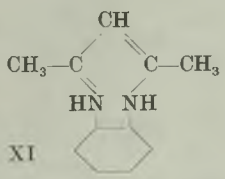
Fig. 2.

—•— Kation VII. —▫— Kation VIII. --o-- Kation IX.

3. In der Fig. 3 sind die Spektren zweier Substanzen wiedergegeben, bei welchen das Resonanzsystem der Formel VII einen Teil eines heterocyclischen Ringes bildet. Durch die Verbindung der beiden N-Atome der Resonanzkette durch eine Äthylengruppe (Formel X[2])) wird das Spektrum nur unwesentlich verändert. Es erscheint allerdings eine langwellige, aber sehr schwache Bande bei etwa 3900 Å. Vollkommen geändert wird hingegen die Lichtabsorption, wenn eine Phenylengruppe die Verbindung der beiden N-Atome bewerkstelligt (Formel XI)[3]). Die Absorption reicht hier mit der vordersten Bande weit ins sichtbare Spektralgebiet hinein, so dass die Lösungen des Salzes blauviolett erscheinen. Es kann sich wohl nur um eine Beeinflussung des Elektronensystems der Polymethinkette durch dasjenige des Benzolkernes handeln, welche sich so unerwartet äussert.



X



XI

[1]) *Th. Zincke*, A. **341**, 378 (1905).

[2]) Herstellung und Eigenschaften s. *G. Schwarzenbach* und *K. Lutz*, Helv. **23**, 1139 (1940).

[3]) *J. Thiele* und *G. Steimmig*, B. **40**, 955 (1907).

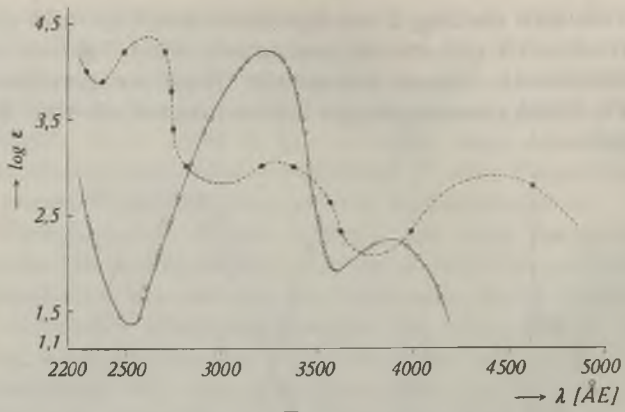


Fig. 3.

—o— Kation X. --•-- Kation XI.

4. Die Fig. 4 enthält die Spektren der drei Dianile mit den Kationen XII, XIII und XIV[1]), in welchen die Phenylaminogruppe als Auxochrom fungiert. Die Maxima der drei Verbindungen liegen hier 1300 Å auseinander. Wiederum erscheint die Gleichung (2) als erfüllt, wobei aber die Konstante k_c besonders gross ist. Derart äussert sich also hier der aus der Farbstoffchemie gut bekannte, besonders starke bathochrome Effekt der Phenylaminogruppe.

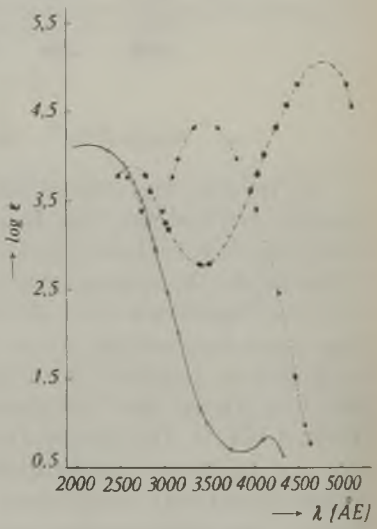
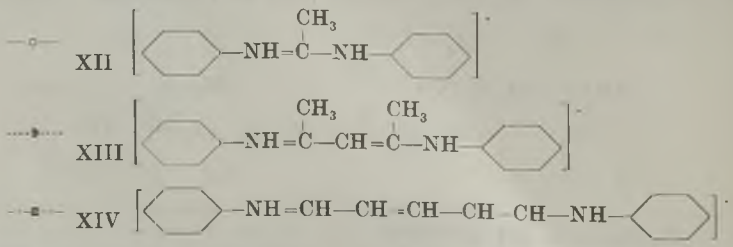


Fig. 4.



[1]) Herstellung und Eigenschaften s. *G. Schwarzenbach* und *K. Lutz*, Helv. **23**, 1139 (1940).

C. Farbstoffe mit drei Normalgrenzformeln.

1. Die Fig. 5 enthält die Spektren zweier Anionen mit den drei Grenzformeln XV bzw. XVI in den Dinatriumsalzen des Diacetylacetons und der Filicinsäure. Während die Fuchsinfarbstoffe drei gleichwertige Normalformeln besitzen, sind hier, wie beim Auramin, nur a und c identisch, während b davon abweicht. In b sind nur je zwei der Doppelbindungen zueinander konjugiert, so dass diese Formel denjenigen des Acetyl-acetonenolates (V) bzw. Dihydro-resorcinsalzes (IV) gleicht. In den Grenzformeln a und c haben wir dagegen drei zueinander konjugierte Doppelbindungen, und das mittelständige O-Atom erscheint lediglich als Substituent am Enolation des Glutacondialdehydes (I) bzw. seines cyclischen Analogons. Dieser Bastardnatur ist es vielleicht zuzuschreiben, dass das Salz der Filicinsäure zwei Absorptionsmaxima aufweist, die den Resonanzsystemen mit zwei und drei konjugierten Doppelbindungen entsprechen könnten. Die Öffnung des Ringes beim Übergang zum Dienolat des Diacetyl-acetons hat eine überraschend grosse Änderung der Absorption zur Folge. Das längerwellige Maximum erscheint eben nur noch angedeutet, während das kürzerwellige nach längern Wellen rückt und eine Erniedrigung und Verbreiterung erfährt. Wir möchten diese Erscheinung damit in Zusammenhang bringen, dass XV keine starre Partikel darstellt, was ein Überhandnehmen der Grenzform b aus statistischen Gründen bedingt.

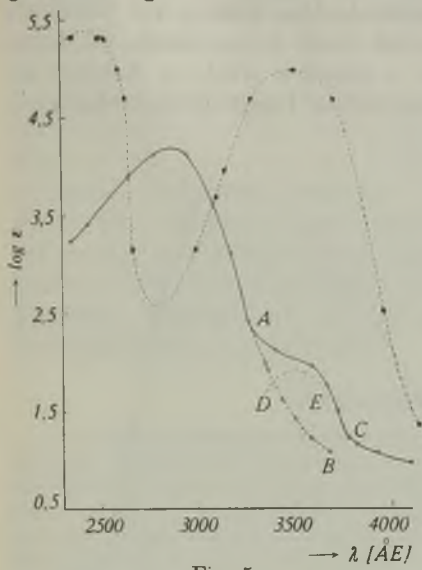
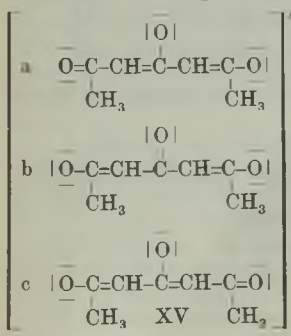
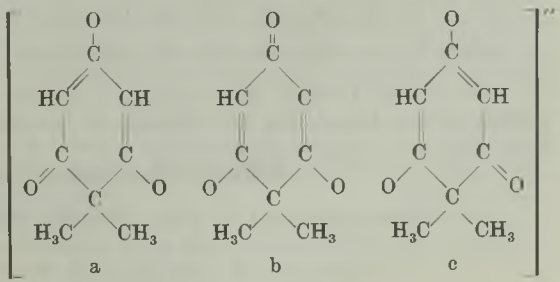


Fig. 5.
—o— Diacetyl-acetondinatriumsalz in Wasser.
—•— Filicinsäure in 0,01-n. NaOH.





XVI

2. Die letzte Fig. 6 zeigt das Spektrum des Anions vom Azapolymethin XVII[1]). Bis auf das mittelständige N-Atom ist es ein höheres Homologe des Glutacondialdehyd-anions. Die Gleichung (2) erlaubt die Berechnung der Lage der vordersten Bande des Ions $[O{=}(CH)_{11}{-}O]'$, da jede der drei hinzukommenden Doppelbindungen eine Verschiebung von 800 Å zur Folge hat, zu ca. 6000 Å. Der Ersatz der mittleren CH-Gruppe durch N wirkt also ziemlich stark hypsochrom, da durch diesen Ersatz die neue Grenzformel c möglich wird, in welcher die Molekel in zwei Resonanzketten von halber Länge geteilt erscheint.

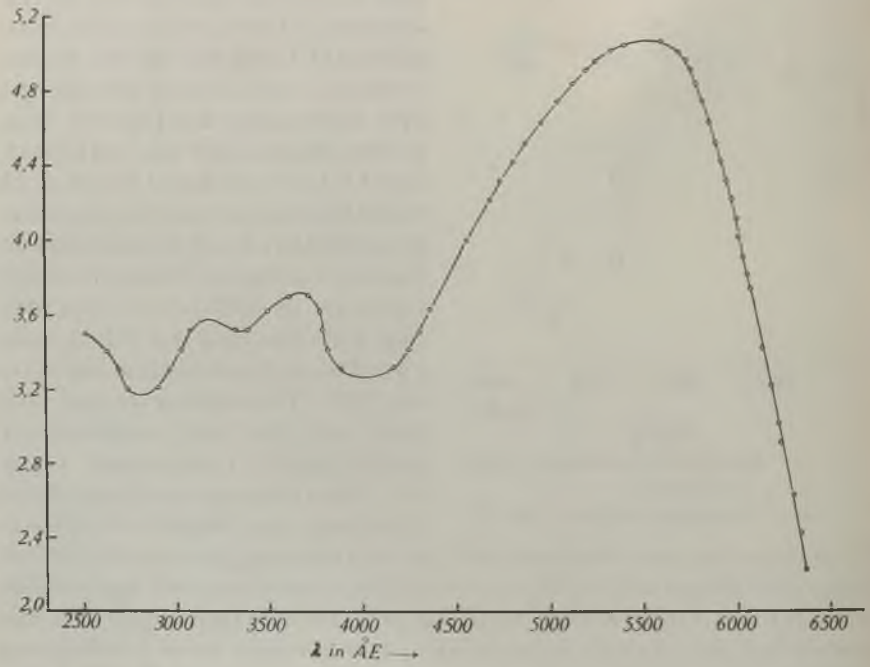


Fig. 6.

$$\text{XVII}\quad \left[\begin{array}{ll} \text{a} & O{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}N{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}O \\ \text{b} & O{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}N{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}O \\ \text{c} & O{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}N{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}O \end{array}\right]'$$

Den Herren Proff. *P. Karrer* und *H. v. Halban* möchten wir bestens für die Erlaubnis danken, Apparaturen ihrer Institute zu benützen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

[1]) *G. Schwarzenbach* und *R. Weber*, Helv. **25**, 1628 (1942).

69. Aufbau und zeitliche Reaktionen eines hochgereinigten Schwefelsols[1])

von **Wolfgang Pauli, Eduard Russer** und **Paul Balog.**

(3. III. 44.)

Unsere Versuche wurden in den Jahren 1935/36 an einer hydrophilen Schwefelsoltype, dem *Raffo*'schen Schwefelsol[2]) ausgeführt, das schon in den Arbeiten von *S. Odén*[3]), *H. Freundlich* und *P. Scholz*[4]), *A. Basset* und *R. G. Durrant*[5]) Verwendung fand. Dieses Sol, das durch die Umsetzung von Natriumthiosulfat mit Schwefelsäure aus der wenig beständigen Thioschwefelsäure entsteht, wurde für unsere Zwecke durch Elektrodialyse (ED) und Elektrodekantation (EDek) gereinigt, konzentriert und als strenges Acidoid (ausschliesslich $H^{\cdot}$ als Gegenionen) gewonnen[6]).

Experimenteller Teil.

A) Herstellung und Reinigung der Sole. Die *Raffo*'schen Schwefelsole wurden nach der folgenden Vorschrift von *Sven Odén*[3]) bereitet: „In 20 cm³ reine, konz. Schwefelsäure wurden im Laufe einer halben Stunde unter Rühren 60 cm³ einer 3-molaren (ca. 75%) Natriumthiosulfatlösung aus einer Bürette eintropfen gelassen, dann eine weitere halbe Stunde gerührt, mit 100 cm³ gesättigter Natriumchloridlösung gefällt, kurz zentrifugiert und das Zentrifugat in 1500 cm³ Wasser von 80° C unter kräftigem Schütteln gelöst". Diese Lösung wurde in den Elektrodialysator gefüllt. Von ungelöstem Schwefel wurde erst nach erfolgter Reinigung durch ED mittels Blaubandfilter abfiltriert. Anfangs wird mit niedrigen Spannungen 20—60 V gearbeitet, die nach einigen Tagen rasch auf 60—220 V gesteigert werden. Bei einem Elektrodenabstand von 10—15 cm fasste die Mittelzelle des Apparates 3 Liter. Bei den höheren Spannungen kam es zu ausgiebiger Schichtung, wobei alle 24 Stunden die Oberschichte erneuert oder wieder durchgemischt wurde. Die elektrischen Leitfähigkeiten der Oberschichte sowie des abgesetzten Sols wurden regelmässig gemessen, bis schliesslich das Verhältnis der beiden Werte den befriedigenden Reinheitsgrad des Sols anzeigte. Die Zahl der EDek musste 15—30 und mehr erreichen. Die Oberschichte wies schliesslich (wie das Sol) reinen Säurecharakter auf und zeigte auch beim Vergleich der $\varkappa$-Werte mit den $H^{\cdot}$-Bestimmungen — neben der Stärke der Säure und nahezu Gleichheit der Abweichungskoeffizienten $f_A \approx fa$ — durch die befriedigende Übereinstimmung die Abwesenheit von Salz an. Die Tabelle 1 gibt ein Bild der erzielten Reinheitsgrade. Sol 3A ist eine 10fach verdünnte Probe von unfertigem Sol 3, weiter durch 6 Tage ED von 30—70 V ansteigend, wobei ungenügende Schichtung nur mit Durchmischen, nicht mit Wasserersatz erfolgte. Es diente zu gewissen Vergleichen (s. u.).

---

[1]) Zugleich III. Mitteilung der Reihe: Aufbau hochgereinigter sulfidischer Sole. I. (Das As_2S_3-Sol) *Pauli* und *A. Laub*, Koll. Z. **78**, 295 (1937); II. (Das Sb_2S_3-Sol) *Pauli, W. Kölbl, A. Laub*, Koll. Z. **80**, 175 (1937).

[2]) *M. Raffo*, Koll. Z. **2**, 358 (1908).

[3]) *Sven Odén*, Der kolloide Schwefel, Nova Acta Upsala (IV) **3**, Nr. 4 (1913).

[4]) *H. Freundlich* und *P. Scholz*, Koll.-ch. Beih. **16**, 234 (1922).

[5]) *A. Basset* und *R. G. Durrant*, Soc. **1931**, 2919.

[6]) Übersicht der EDek *Pauli*, Helv. **25**, 137 (1942).

Tabelle 1.

Sol	1	2	2A	3	3A
S-Gehalt g/L	19,0	8,3	2,00	3,25	0,39
$\varkappa'$-Oberschichte · 10^5 . .	0,75	1,4	0,46	0,32	1,0
$\varkappa$-Sol · 10^5.	175,0	92,0	100,0	12,8	15,1
$\varkappa$-Sol/$\varkappa'$%	99,57	98,1	99,54	97,5	93,38

Aussehen der Schwefelsole: Aufsicht: gelb, bei Verdünnung etwas milchiger. Durchsicht: sehr schön orangegelb, ganz klar.

B) Bestimmung des S-Gehaltes der Sole. Je 5 cm³ Sol (Sol 1 und 2 10fach verdünnt) wurden mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff und ebensoviel Brom durch 2 Wochen in einer Schliffeprouvette stehen gelassen, dann durch vorsichtiges Erwärmen in heissem Wasser Brom und Schwefelkohlenstoff vertrieben, auf ca. 100—150 cm³ verdünnt, zum Sieden erhitzt und mit siedender Bariumchloridlösung gefällt. Die erhaltenen $BaSO_4$-Gewichte wurden auf Schwefel umgerechnet. Die Sole sind etwas lichtempfindlich.

C) Elektrische Leitfähigkeit der Schwefelsole. Sämtliche verwendeten Gefässe aus Jenaer Geräteglas. Messtemperatur 25° ± 0,01° C. Leitfähigkeits-Wasser $\varkappa = 1 \times 10^{-6}$ r. O. Anstieg der $\varkappa$-Werte mit dem Altern der Sole in Tabelle 2.

Tabelle 2.

Sol, S-Gehalt g/L	Tage nach ED	$\varkappa \cdot 10^4$ r. O.	Sol, S-Gehalt g/L	Tage nach ED	$\varkappa \cdot 10^4$ r. O.
1 unverdünnt, 19,0	0	16,8	2 10-fach verdünnt, 0,83	5	1,21
	1	17,5		9	1,32
	4	19,0		10	1,34
	12	21,7		24	1,64
				79	1,76
1 10fach verdünnt, 1,9	1	1,84	2A unverdünnt, 2,00	2	2,98
	4	2,03		39	3,36
	12	2,33	3 unverdünnt, 3,25	2	2,67
	82	3,44		39	3,05
2 unverdünnt, 8,3	0	9,2	3A unverdünnt, 0,39	0	1,51
	5	10,3		2	1,57
	12	11,3		4	1,58

Die $\varkappa$-Werte rein acidoider Kolloide können nach $\varkappa = \frac{n}{1000} f_\Lambda (u + v)$ zur Ableitung eines formalen H·-Wertes $H^\varkappa = n \cdot f_\Lambda = \frac{1000\,\varkappa}{u+v}$ dienen, worin f_Λ den mittleren Leitfähigkeitskoeffizienten darstellt und die Summe u + v erfahrungsgemäss mit genügender Näherung (für 25° C) 400 gleichgesetzt werden kann.

D) Konduktometrische H·-Titrationen. Dieses Verfahren, das als Mikromethode bei Kolloiden im Jahre 1924 eingeführt[1]) und dann für diesen Zweck weiter

[1]) *Pauli* und *A. Semler*, Koll. Z. **34**, 146 (1924).

vervollkommnet wurde, hatte sich uns in einer Reihe von Untersuchungen als überaus vielseitig bewährt.

a) Titrationen mit Natronlauge. Je 5 oder 10 cm³ Schwefelsol wurden mit einer ungefähr 10fach stärkeren (möglichst CO_2-freien) Natronlauge in einem besonderen Leitfähigkeitsgefäss[1]) mit aufgeschliffener Mikrobürette (in 0,01 cm³ geteilt) bei 25° ± 0,01° C titriert. Die Werte sind inbezug auf die Volumänderung korrigiert und die zugesetzte Lauge in Endkonzentrationen eingetragen. Die folgende Tabelle 3 enthält neben den vergleichsweise angeführten Werten von $\varkappa$ und dem abgeleiteten $H^{\varkappa}$ die mittels der Titration ermittelten Daten von c_H, welche das gesamte dabei reaktionszugängliche H· bedeuten, da sie dem Tiefpunkt der keinen weiteren Knick aufweisenden Kurve entsprechen.

Tabelle 3.

Sol (Tage nach der Herst.)	Verdünnung	Schwefelgehalt g/L	$\varkappa \times 10^4$ r. O.	$H^{\varkappa} \times 10^4 n$	$c_H \times 10^4 n$	$H^{\varkappa}/c_H$
1 (1)	unverdünnt	19,0	17,5	43	160	0,27
	10fach verdünnt	1,90	1,83	4,6	16	0,29
	50fach verdünnt	0,38	0,44	1,1	3,2	0,34
	250fach verdünnt	0,076	0,106	0,26	0,64	0,41
1 (82)	10fach verdünnt	1,9	3,43	8,6	16	0,54
2 (5)	unverdünnt	8,3	10,3	25	76	0,34
	10fach verdünnt	0,83	1,20	3,0	7,6	0,39
	100fach verdünnt	0,083	0,130	0,33	0,76	0,43
2 (79)	10fach verdünnt	0,83	1,75	4,4	7,6	0,58
2A (2)	unverdünnt	2,0	2,97	7,5	14,8	0,51
(39)	unverdünnt	2,0	3,35	8,4	14,4	0,58
3 (2)	unverdünnt	3,25	2,66	6,7	12,4	0,54
(39)	unverdünnt	3,25	3,04	7,6	12,4	0,61
3A (2)	unverdünnt	0,39	1,56	3,9	4,6	0,85

Zunächst sei an Hand der Fig. 1 auf die Unterschiede in den Titrationskurven mit der Verdünnung verwiesen, welche teils auf eine merkbare Verdünnungshydrolyse im Tiefbereich der Kurve, teils auf einen nicht ganz vermeidbaren Carbonatgehalt der hochverdünnten Laugenzusätze zurückgehen.

Beim Vergleich des titrierbaren Gesamt-H· mit dem in der Leitfähigkeit zum Ausdruck kommenden $H^{\varkappa}$, wie er auch in den Quotienten $H^{\varkappa}/c_H$ sinnfällig wird, erweist sich $H^{\varkappa}$ nur als ein unter Umständen kleiner Bruchteil des gesamten c_H. Im Falle einer starken Säure würde $H^{\varkappa}/c_H$ dem mittleren Leitfähigkeitskoeffizienten entsprechen, im Falle einer schwachen Säure und kleiner Ladungsdichte auf dem Kolloidion würde er praktisch den Dissoziationsgrad derselben darstellen.

Der Quotient $H^{\varkappa}/c_H$ steigt erwartungsgemäss mit der Verdünnung, ferner auch beträchtlich bei Konstanz von c_H mit dem Alter des Sols.

[1]) Abbildung *Pauli* und *Th. Schild*, Koll. Z. **72**, 165 (1935).

Zur Entscheidung der Frage nach der Natur des Quotienten $H^{\varkappa}/c_H$ wurden mit genügender Näherung die Werte für die Solleitfähigkeit im Tiefpunkt der Titrationskurve entnommen, in welchem das Gegenion $H^{\cdot}$ durch $Na^{\cdot}$ ersetzt ist. Aus dieser Leitfähigkeit kann, da hier $C_H = C_{Na}$ ist, ein dem $H^{\varkappa}$ analoger Wert für $Na^{\varkappa} = f_{\Lambda}\, c_{Na}$ abgeleitet werden.

Der Vergleich dieser Grössen ergab nun für die unverdünnten Schwefelsole, neben einer beiderseitigen Streuung, nur Unterschiede um wenige Prozente, so dass für diesen Fall eine praktische Übereinstimmung der mittleren Leitfähigkeitskoeffizienten von Säure und Natriumsalz besteht. Da bei schwachen Kolloidsäuren ein bedeutender Unterschied der f_{Λ}-Werte beim Übergang zum Kolloidsalz durch Neutralisation mit NaOH im Sinne einer starken Vergrösserung auftritt, wie dies z. B. für reinste acidoide Pflanzengummisole[1]) eingehend festgestellt wurde, darf das Verhalten der konzentrierten, acidoiden Schwefelsole nach den Abweichungskoeffizienten im wesentlichen auf eine genügend starke Säure als aufladenden Komplex bezogen werden.

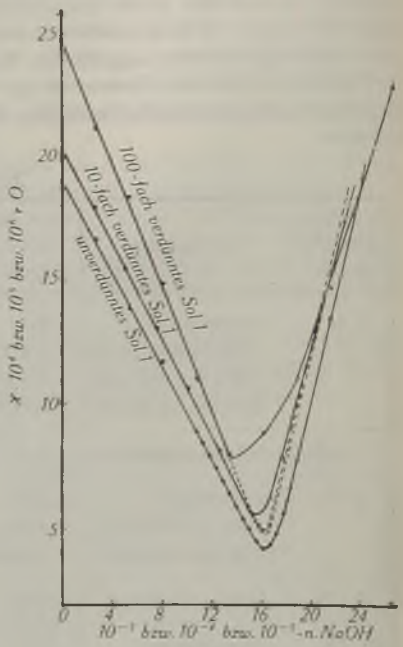


Fig. 1.
Titration des unverdünnten, 10fach und 100fach verdünnten Soles 1, vier Tage nach der Herstellung.

b) Titration mit Bariumhydroxyd. Die gesteigerte Inaktivierung und Anlagerung des Bariumions bewirkt in zahlreichen Fällen charakteristische Differenzen der Titrationskurven gegenüber denen mit Natronlauge. Dafür bieten die Untersuchungen an hochgereinigten Solen des As_2S_3[2]), Sb_2S_3[3]), von Pt mit aufladenden Chloro-[4]) oder mit Hydrokomplexen[5]) und anderseits von Pflanzengummisolen wie Gummi arabicum, Alginsäure besonders markante Beispiele. Unterschiede solcher Art fehlen vollständig beim Schwefelsol. Bariumhydroxyd steigert hier weder die schon von der Natronlauge erfassten $H^{\cdot}$, noch zeigt es eine Änderung der spitzwinkligen Kurvenform im tiefsten Kurvenbereich (Fig. 2). Erwartungsgemäss rückt nur der Tiefpunkt infolge der stärkeren Inaktivierung des $Ba^{\cdot\cdot}$ hinunter, jedoch ohne die mächtige horizontale Verflachung und Verschiebung, wie bei den Bariumhydroxyd-Titrationskurven der angeführten sulfidischen Sole von As und Sb oder der Pt-Zerstäubungssole.

Einen interessanten Nebenbefund bildet die besonders am verdünnten Schwefelsol erkennbare S-förmige Gestalt des absteigenden Schenkels der Bariumhydroxyd-Titrationskurve (Fig. 2), welche mit der gesteigerten $H^{\cdot}$-Aktivierung bei den noch nicht neutralisierten Gruppen zusammenhängt, da die Ausschaltung einer Anzahl aufladender Komplexe durch Anlagerung des $Ba^{\cdot\cdot}$ im Sinne einer Verdünnung der verbleibenden acidoiden Gruppen wirksam wird. Anschaulich zeigt auch der Vergleich der beigefügten

---

[1]) z. B. Alginsäuresol, *Pauli* und *L. Sternbach*, Koll. Z. **84**, 291 (1938).
[2]) *Pauli* und *A. Laub*, Koll. Z. **78**, 295 (1937).
[3]) *Pauli*, *W. Kölbl*, *A. Laub*, Koll. Z. **80**, 175 (1937).
[4]) *Pauli* und *Th. Schild*, Koll. Z. **72**, 165 (1935).
[5]) *Pauli* und *A. Baczewski*, M. **69**, 204 (1936).

Titrationskurven mit einer Schwefelsäure nahe der gleichen Leitfähigkeit wie die der Sole (Fig. 2), dass bei dieser in der hohen Verdünnung 10^{-3} bis 10^{-4}-n. das titrierte $H^{\cdot}$ mit dem aktiven nahe zusammenfällt, während die Sole mittels Titration etwa 3mal soviel $H^{\cdot}$ anzeigen, als ihrer Leitfähigkeit entsprechen würde.

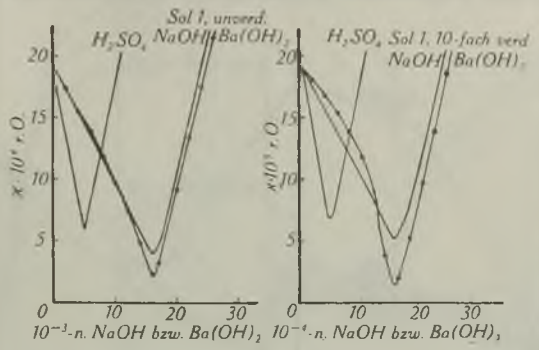


Fig. 2.

Vergleich der Titrationen des unverdünnten und 10fach verdünnten Soles 1 mittels Natronlauge und Bariumhydroxyd mit derjenigen von Schwefelsäure gleicher Leitfähigkeit.

c) Die folgende Fig. 3 bringt an einigen Beispielen die Wirkung des Zusatzes von Bariumchlorid, wobei die Verdrängung des inaktiven $H^{\cdot}$ aus dem Sol zu einem anfänglichen steilen Anstieg der konduktometrischen Titrationskurve führt, die mit einem Knickpunkt und dann sanfter sich erhebenden Verlauf den Abschluss der $H^{\cdot}$-Freisetzung anzeigt. Die anschliessenden Titrationen mit Natronlauge geben stets den gleichen $H^{\cdot}$-Wert wie das Sol vor dem $Ba^{\cdot\cdot}$-Zusatz.

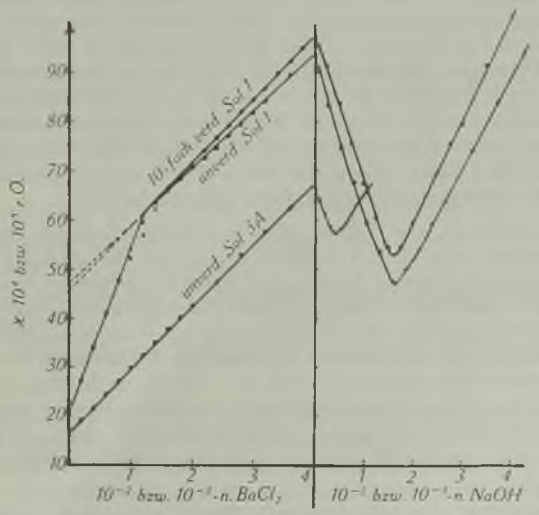


Fig. 3.

Vergleichende Titrationen von unverdünntem und 10fach verdünntem Sol 1 und des Soles 3a mit $BaCl_2$ und anschliessend Natronlauge.

Die Titrationen mit Zugabe von Kupfersulfat und Lanthannitrat verlaufen ähnlich derjenigen mit Bariumchlorid, wie die Fig. 4 erkennen lässt, und die anschliessende Titration mit Natronlauge ergibt auch hier die gleiche H·-Normalität, wie die direkte Laugentitration, falls man wie erforderlich den Beginn des (zufolge $Cu(OH)_2$- bzw. $La(OH)_3$-Bildung) sehr ausgedehnten Minimumgebietes zugrunde legt.

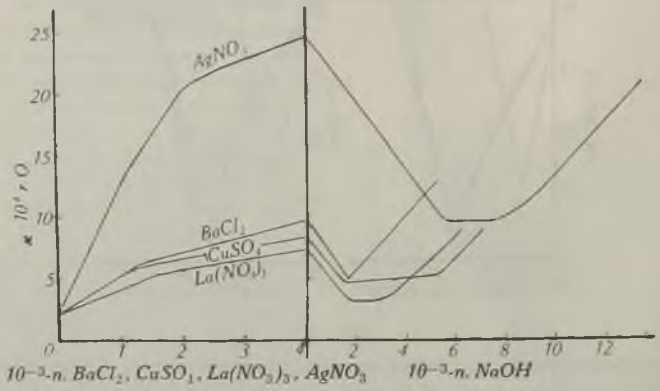


Fig. 4.
Titrationen von 10fach verdünntem Sol 1 mit $BaCl_2$, $CuSO_4$, $La(NO_3)_3$, $AgNO_3$, anschliessend mit Natronlauge.

d) Titrationen der Schwefelsole mit Silbernitrat oder Quecksilber(I)-nitrat, anschliessend mit Kaliumchlorid und dann mit Natronlauge.

Solche mehrgliedrige Titrationen können als konduktometrische „Kettentitrationen" bezeichnet werden. Anders als die bisherigen Salze reagieren Silber- oder Quecksilber(I)-nitrat mit den Schwefelsolen, deren Aussehen sich sofort nach dem ersten Zusatz verändert. Sie werden erst milchig trüb, dann immer tiefer braun und bilden schliesslich schwarzbraune, gummiartige, schmierige Flocken eines Gemisches von plastischem Schwefel und Silbersulfid, die durch Anheften an die Elektroden die Feststellung des Minimums erschweren und oft einen Wechsel der Elektroden erforderlich machen. Dazu treten noch gewisse Schwankungen in den Titrationskurven, da die Wechselwirkung zwischen Sol und diesen Salzen eine Zeitreaktion ist und die $\varkappa$-Werte bei Nichteinhaltung gleicher Titrationsgeschwindigkeit variieren können.

Die Titrationskurven von Silber- und Quecksilber(I)-nitrat sind einander sehr ähnlich, unterscheiden sich aber wesentlich von denen der anderen geprüften Salze (Fig. 4) durch einen viel steileren Anstieg, der durch die grösseren Mengen freigesetzter Säure hervorgerufen wird. Dieser lässt sich, nach Beseitigung des Überschusses an Silber- oder Quecksilber(I)-Salz mittels KCl-Titration, entweder mit Natronlauge konduktometrisch titrieren oder aus der spezifischen Leitfähigkeit des höchsten Punktes der Silber-(Quecksilber(I))-nitrat-Titrationskurven (Fig. 5) — als $\Delta\varkappa$ nach Abzug der auf die Silber-(Quecksilber(I))-nitrat-Überschüsse entfallenden Leitfähigkeit $\varkappa'$ — unter der Annahme einer Bildung starker Säuren (Salpeter- und Schwefelsäure) und $f_\Delta \sim 1$ berechnen. Die so abgeleitete Säurenormalität (H· ber. aus $\Delta\varkappa$) stimmt mit der titrierten (H· titr.) gut überein (Tabelle 4).

e) Zeitliche Einwirkung von Silbernitrat auf Schwefelsole. Für den näheren Einblick in die Konstitution unserer Sole erscheint es wichtig, den Verlauf der Reaktion mit Silbernitrat festzustellen. Zu diesem Zweck wurden je 50 cm³ Schwefelsol mit einer genauen Menge n. Silbernitratlösung in Jenaer Schliffeprouvetten gebracht

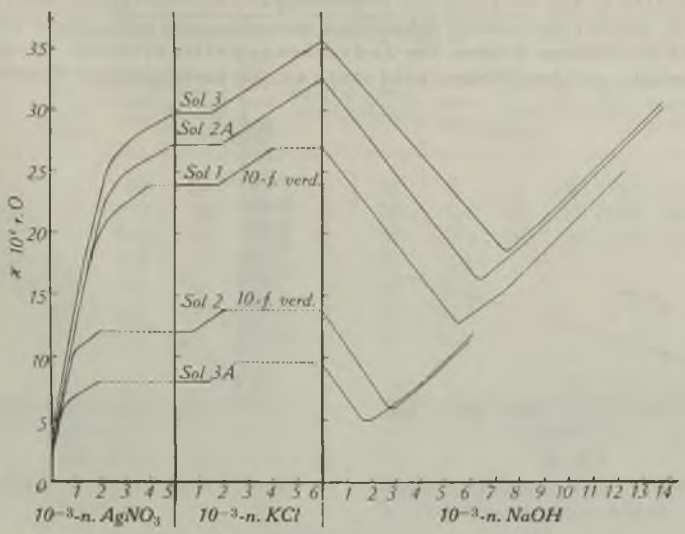


Fig. 5.

Kententitrationen der Schwefelsole mit $AgNO_3$, KCl und NaOH.

Tabelle 4*).

Sol	n. $AgNO_3$-Verbrauch	n. $AgNO_3$-Überschuss	***) $\varkappa'$ ber. des $AgNO_3$ Übersch.	$\varkappa$ gef. im Höchstpunkt	$\Delta\varkappa = \varkappa$ gef. $- \varkappa'$	****) n. $H^{\cdot}$ ber. aus $\Delta\varkappa$	n. $H^{\cdot}$ titr.
1**)	23	17	2,0	23,9	21,9	55	55
2**)	12	8	0,9	11,9	11,0	28	28
2 A	31	19	2,3	27,2	25,0	63	64
3	35	15	1,8	29,8	28,0	70	75
3 A	6	14	1,7	8,0	6,3	16	17

*) Sämtliche Werte mit 10^{-4} zu multiplizieren.

**) Sole 1 und 2 zehnfach verdünnt.

***) Die spez. Leitfähigkeit des Silbernitrat-Überschusses $\varkappa'$ für $u + v = 120$ berechnet.

****) Das „n. $H^{\cdot}$ berechnet" wurde aus $\Delta\varkappa$ für $u + v = 400$ abgeleitet.

und nach gewissen Zeitabschnitten in der 5 cm^3 Sol entsprechenden farblosen, wasserklaren Flüssigkeitsmenge (nach vorherigem Aufwirbeln und Wiederabsetzen des braunschwarzen Bodenkörpers) erst der Überschuss des Silbernitrates mit 0,1-n. KCl-Lösung und darauf die freigesetzte Säure mit 0,1-n. Natronlauge konduktometrisch titriert. Diese Titrationsergebnisse sind in der Tabelle 6 wiedergegeben, wobei die Anfangstitrationen mit Silbernitrat als 1 Stunde (ungefähre Dauer einer Titration) nach Zusatz angeführt sind. Eine graphische Darstellung des zeitabhängigen Silberverbrauches und der entstandenen Säure (gestrichelt) bringen die Figuren 6a und 6b Seite 592.

f) Zeitliche Einwirkung von Jodlösung auf Schwefelsole. Nach *H. Freundlich* und *P. Scholz*[1]) verbrauchen Schwefelsole momentan nur ganz geringe Mengen Jod, was wir auch bestätigen können. Der Jodverbrauch steigt jedoch, was bisher nicht beachtet wurde, mit dem Stehen sehr stark an, wie unsere weiteren Versuche lehrten.

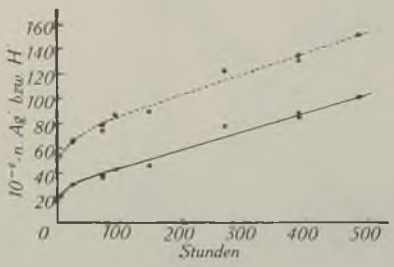


Fig. 6a.
$Ag^{\cdot}$-Verbrauch und entstandene Säure beim 10fach verdünnten Sol 1.

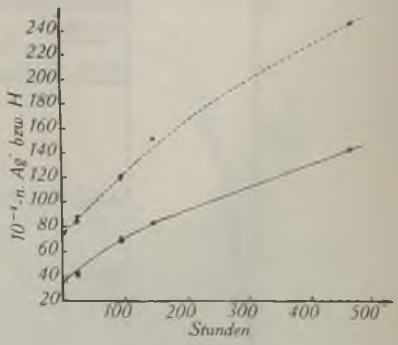


Fig. 6b.
$Ag^{\cdot}$-Verbrauch und entstandene Säure bei Sol 3.

Je 5 cm³ der Schwefelsole 2 und 3 A wurden in Jenaer Eprouvetten mit sehr gutem, nicht gefetteten Schliff mit 0,5 cm³ ½-proz. Stärkelösung und stufenweise mit Mengen von je 0,1 cm³ 0,01-n. Jodlösung versetzt, wobei der nächste Zusatz immer erst nach Verschwinden der vom vorhergehenden bewirkten Blaufärbung erfolgte. Die Tabelle 5 zeigt den Jodverbrauch in diesen Versuchen.

Tabelle 5.

10fach verdünntes Sol 2		Unverdünntes Sol 3 A	
Jodverbrauch 10^4-n.	nach Minuten	Jodverbrauch 10^4-n.	nach Minuten
2	10	1	10
4	45	2	45
6	90	3	120
8	145	4	240
10	335	5	370
12	875	6	560
		7	790
		9	1560

Der zeitliche Jodverbrauch wurde auch in der gleichen Art wie beim Silbernitrat verfolgt.

Je 50 cm³ aller 5 Schwefelsole wurden mit einem Überschuss von 0,1-n. Jodlösung (mit einem Kaliumjodidgehalt von 0,33-n.) versetzt und nach bestimmten Zeiten die je 5 cm³ Sol entsprechende Flüssigkeitsmenge mit 0,01-n. Natriumthiosulfatlösung und je 0,5 cm³ ½-proz. Stärkelösung titriert. Anschliessend erfolgte die konduktometrische Titration mit 0,1-n. Natronlauge.

Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 6. In Fig. 7 sind für alle Sole (1 und 2 waren zehnfach verdünnt) Jodverbrauch und entstandenes $H^{\cdot}$ abhängig von der Zeit dargestellt.

[1]) *H. Freundlich* und *P. Scholz*, Koll.-ch. Beih. **16**, 234 (1922).

Tabelle 6.

Sol S-Gehalt	Reaktionen mit Silbernitrat				Berechn. Mengen an			Reaktionen mit Jod			
	Stunden nach Zusatz	$AgNO_3$-Zusatz 10^4-n.	Ag-Verbrauch 10^4-n.	Entstandene Säure 10^4-n.	$H_2S_xO_6$ 10^4-n.	10^4-n. $H_2S_2O_3$	S 10^4 atomar	Stunden nach Zusatz	Jod (KJ) Zus. 10^4-n.	J-Verbrauch 10^4-n.	Entstandene Säure 10^4-n.
1	1	40	23	55	9	14	0	93	160 (530)	115	149
10fach verd.	22	100	32	66	9	16	3,5	163	160 (530)	128	180
S = 1,90 g	70	100	37	75	9	20	4	258	160 (530)	134	185
L = 594 ×	144	212	47	90	9	25	6,5				
10^{-4} atomar	266	212	78	122	9	26	21,5				
	480	212	100	150	9	32	29,5				
	1389	152	152	228	9	58	42,5				
2	1	20	12	28	4	8	0	94	100 (330)	62	78
10fach verd.	3	80	12	28	4	8	0	164	100 (330)	68	92
S=0,83 g/L=	19	80	17	33	4	8	2,5	260	100 (330)	69	96
260×10^{-4}	98	80	29	50	4	13	6				
	267	288	50	83	4	25	15,5				
	1390	57	57	90	4	25	14				
2A	1	50	31	64	2	29	0	95	200 (660)	135	200
unverdünnt	24	60	38	78	2	34	1	165	200 (660)	152	226
S=2,00 g/L=	48	60	45	89	2	40	1,5	261	200 (660)	162	240
625×10^{-4}	268	307	100	180	2	76	11				
	1391	190	190	285	2	91	48,5				
3	1	50	35	75	5	30	0	96	220 (725)	141	220
unverdünnt	24	60	43	87	5	34	2	166	220 (725)	168	245
S=3,25 g/L=	93	80	67	118	5	41	23	262	220 (725)	177	260
1015×10^{-4}	460	346	140	240	5	90	47,5				
	1392	190	190	285	5	85	45				

*) In dieser Tabelle und allen folgenden Angaben bedeutet in $H_2S_xO_6$ die Grösse $x \geq 3$ für Polythionsäure.

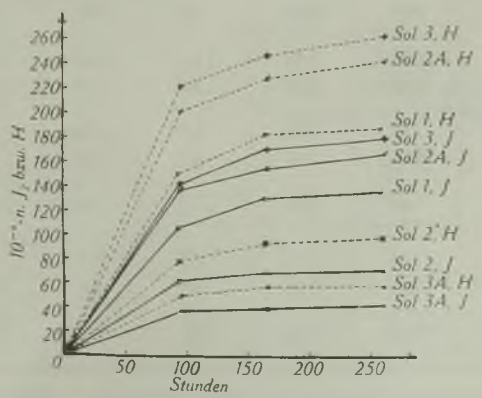


Fig. 7.
Jod-Verbrauch und entstandene Säure bei allen 5 Solen.

Nach Zugabe der Jodlösung (6 bis 22×10^{-3}-n. Jod mit 2 bis $7{,}25 \times 10^{-2}$-n. Kaliumjodid Endkonz.) trübten sich alle Sole innerhalb einiger Stunden und setzten stark ab. Nach 20 Tagen waren die dünnsten Sole 2 und 3A ganz abgesetzt, die anderen hatten eine klare Oberschichte von ca. 0,5 cm Höhe bei einer trüben milchigen Unterschicht von ca. 20 cm Höhe neben einem weissen, harten, krümeligen Bodensatz.

g) Zeitliche Reaktion der Schwefelsole mit Natronlauge. Je 50 cm³ Schwefelsol wurden mit verschiedenen Mengen von 1-n. Natronlauge in gut gefetteten, unter einer Glasglocke mit Natronkalk gehaltenen Jenaer Schliffeprouvetten stehen gelassen und nach bestimmten Zeiten eine je 10 cm³ Sol entsprechende Flüssigkeitsmenge erst mit 0,1-n. Schwefelsäure konduktometrisch titriert, dann die Hälfte davon mit 0,01-n. Jodlösung unter Stärkezusatz und die andere Hälfte mit einem Überschuss an 0,1-n. Silbernitratlösung 24 Stunden stehen gelassen. Nun wurde der Silbernitratüberschuss mit 0,1-n. Kaliumchloridlösung konduktometrisch zurücktitriert, ferner die freigesetzte Schwefel- und Salpetersäure ebenfalls konduktometrisch zurücktitriert, wobei für die Berechnung der bei der anfänglichen Schwefelsäuretitration zugefügte Säureüberschuss zu berücksichtigen war.

Das Aussehen der Schwefelsole wird im Laufe einiger Stunden nach dem Laugenzusatz immer trüber, sie setzten stark ab, bis nach etwa 2 Tagen bei den hohen Zusätzen vollständige Klärung der Flüssigkeit eintrat. In den anderen Fällen blieb sie milchig trüb. Tabelle 7 bringt die erhaltenen Resultate. Doppelbestimmungen ergaben gute Übereinstimmung.

Tabelle 7.

Sol	Stunden nach Zusatz	NaOH-Zusatz 10^4-n.	$OH^{\cdot}$-Verbrauch 10^4-n.	Jod-Verbrauch 10^4-n.	Ag-Verbrauch 10^4-n.	$H^{\cdot}$-Zuwachs (nach $AgNO_3$-Zus.) 10^4-n.
1	19	150	64	31	68	67
10fach verdünnt	66	150	84	42,4	84	82
$C_H = 16{,}0 \times 10^{-4}$ n,	356	150	125	58,8	119	120
S = 1,90 g/L = 594×10^{-4} atomar	100	320	148	63	148	96*
2	20	100	32	15,2	40	41
10fach verdünnt	67	100	42	21	50	51
$C_H = 7{,}6 \times 10^{-4}$ n,	357	100	64	32	66	65
S = 0,83 g/L = 260×10^{-4}	100	200	114	58	120	110*
	122	200	136	73	135	120*
2A	42	100	72	38,4	80	77
$C_H = 15{,}0 \times 10^{-4}$ n,	358	100	88	47	98	96
S = 2,00 g/L = 625×10^{-4}	120	320	112	58	110	100*
3	43	100	73	41,8	90	93
$C_H = 12{,}5 \times 10^{-4}$ n,	359	100	82	48	103	100
S = 3,25 g/L = 1015×10^{-4}	120	360	136	65	120	90*

Diese Werte sprechen dafür, dass bei relativ geringen Laugenzusätzen Natriumthiosulfat (s. theoretischer Teil) entsteht, während bei grösseren Zusätzen auch Natriumsulfid gebildet wird, worauf der beim Ansäuern auftretende Schwefelwasserstoff, sowie

auch der gegenüber dem $Ag^{\cdot}$-Verbrauch ohne Ausnahme erheblich zurückbleibende $H^{\cdot}$-Zuwachs in den mit * bezeichneten Fällen hinweist.

h) Wirkung von Temperaturerhöhung. Kurzes Kochen (2 Minuten) ändert die spezifische Leitfähigkeit der Sole nicht. Das Aussehen in der Hitze war besonders schön gelb und ganz klar. Nach dem Abkühlen kommt das ursprüngliche Aussehen wieder. Eindampfen: 50 cm^3 mit Natronlauge genau neutralisiertes Sol 1 wurden bei 45—50° C durch Eintropfen in ein unter Vakuum stehendes V II A-Stahlgefäss zur Trockne eingeengt. Nach dem Öffnen deutlicher Schwefeldioxyd-Geruch. Der Trockenrückstand war, entsprechend dem Verhalten der amorphen Modifikation $S\mu$, in Schwefelkohlenstoff auch nach einer Woche unlöslich, zerteilte sich aber in destilliertem Wasser leicht zu einem stark milchigen Sol, das nach Absetzen eines ungelösten S-Anteiles gutes Aussehen bot.

i) Frieren: Konzentrierte Sole vertrugen 3maliges Ausfrieren ohne ihr Aussehen zu ändern. Doch trat dabei ein geringer Bodensatz auf. Die spezifische Leitfähigkeit sank merklich, z. B. bei Sol 1 von $\varkappa = 1{,}75 \times 10^{-3}$ auf $1{,}36 \times 10^{-3}$ r. O. Neutralisierte Sole (mit NaOH) zeigen gefroren Flocken mit Schlierenbildung, die überstehende Flüssigkeit wird etwas trüber, die Leitfähigkeit sinkt. Verdünnte Sole sind gegen Frieren nicht so beständig wie die konzentrierten. Doch gab das 50fach verdünnte Sol 2 auch nach 5maligem Ausfrieren den *Tyndall*-Effekt in der überstehenden Flüssigkeit, wiewohl die Hauptmenge des Schwefels in Flocken abgesetzt war. Ebenso zeigten die 10fach verdünnten Sole 2A und 3 selbst nach 7maligem Ausfrieren keine *Tyndall*-Freiheit der abgetrennten Gefrierflüssigkeit. Wie die folgende Tabelle 8 lehrt, gibt die Prüfung der Gefrierflüssigkeiten der verdünnten Sole ein der Verdünnung ungefähr entsprechendes Verhalten gegen J und $AgNO_3$. Gegenüber dem Ausgangssol zeigt die Gefrierflüssigkeit eine Verminderung der Leitfähigkeit und des titrierbaren $H^{\cdot}$.

Tabelle 8.

Analyse der Gefrierflüssigkeiten*).

	50fach verd. Sol 2	10fach verd. Sol 2A	10fach verd. Sol 3
Ungefrorenes Sol:			
$\varkappa$	3,7	3,5	3,2
n. $H^{\cdot}$ titr.	14,2	14,0	12,0
Gefrierflüssigkeit:			
$\varkappa$	3,0	2,9	2,6
n. $H^{\cdot}$ titr.	9,2	8,5	7,5
Jodverbrauch	ist in allen Fällen zu gering zur genauen Feststellung		
nachher $H^{\cdot}$ titr.**) . .	16	18	15
n. Ag-Verbrauch***). .	40	30	50
nachher $H^{\cdot}$ titr. . . .	77	60	90

*) Sämtliche Zahlen mit 10^{-5} zu multiplizieren.

**) Der Überschuss an Jod der Jodtitration wurde vor der Laugentitration durch 0,01-n. $Na_2S_2O_3$ beseitigt.

***) In allen Fällen erfolgte ein Zusatz von 1×10^{-3}-n. $AgNO_3$ (Endkonzentration) und die Rücktitration wurde nach 24stündigem Stehenlassen vorgenommen. Anschliessend an die Rücktitration mit KCl-Lösung wurde die $H^{\cdot}$-Titration mit Natronlauge vorgenommen.

Ausfrieren mit Salzzusatz. Schon eine Zugabe von $1—2 \times 10^{-3}$-n. KCl oder KNO_3 führt beim Ausfrieren zur vollständigen Koagulation. Tabelle 9 gibt die Daten

für die Sole und Gefrierflüssigkeiten beim Ausfrieren mit 2×10^{-3}-n. KNO_3, wobei auch der Ag-Verbrauch festgestellt wurde.

Tabelle 9*).
Ausfrieren der Sole mit KNO_3-Zusatz.

	10fach verd. Sol 1	10fach verd. Sol 2	Sol 2A	Sol 3
Sole ungefroren:				
$\varkappa$	3,45	1,8	3,4	3,1
n. $H^{\cdot}$ titr.	16,0	7,1	14,4	12,4
+ 0,002-n. KNO_3:				
$\varkappa$ gef.	7,0	5,1	7,35	6,3
$\varkappa$ ber.**)	6,45	4,8	6,4	6,1
n. $H^{\cdot}$ titr.	16,0	7,2	15,6	13,2
3mal gefroren:				
$\varkappa$	7,1	4,9	5,5	3,7
n. $H^{\cdot}$ titr.	16,0	7,3	10,8	7,2
n. $Ag^{\cdot}$-Verbr.***)	8,0	4,0	6,0	7,0
n. $H^{\cdot}$ titr.	28,0	16,0	22,0	21,5

*) Sämtliche Werte mit 10^{-4} zu multiplizieren.
**) $\varkappa$ berechnet mit $\varkappa(KNO_3) \sim 3 \times 10^{-4}$ r. O.
***) Nach Zusatz von 20×10^{-4}-n. $AgNO_3$, 24stündigem Stehenlassen, Rücktitration mit KCl, mit NaOH titriert.

Die Daten des $Ag^{\cdot}$-Verbrauches und der dabei gebildeten Säure in der Gefrierflüssigkeit geben, zusammengehalten mit denen des Sols, beachtenswerte Hinweise (s. theoret. Teil).

k) Elektrolytkoagulation. Für die Bestimmung der Flockungswerte wurden je 0,5 cm³ der Schwefelsole (1 und 2 zehnfach verdünnt, 2A und 3) mit 0,5 cm³ der Elektrolytlösung in Jenaer Röhrchen gut gemischt, so dass die Endkonzentration der Sole die Hälfte betrug. Tabelle 10 enthält die Endkonzentrationen der Elektrolyte. 24 Stunden nach der Mischung wurde der Flockungsgrad abgelesen. Mit Natriumsulfit kam es in den höheren Konzentrationen zu völliger Auflösung des Sols zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit (durch Lösen des Schwefels zu Thiosulfat).

Tabelle 10.

Normalität Elektrolyt	Schwellenwerte			
	Sol 1	Sol 2	Sol 2A	Sol 3
H_2SO_4 . .	1,4	1,4	1,4	1,4
HCl . . .	0,6	0,8	0,6	0,6
$Na_2S_4O_6$.	0,2	0,2	0,2	0,2
NaCl . . .	0,2	0,2	0,2	0,2
K_2SO_4 . .	0,08	0,08	0,06	0,04
KCl . . .	0,06	0,04	0,04	0,04
Na_2SO_3 . .	0,04	0,04	0,04	0,04
$Na_2S_2O_3$.	0,008	0,008	0,01	0,01
NaOH . .	0,008	0,006	0,008	0,008
$BaCl_2$ . . .	0,002	0,002	0,002	0,002
$La(NO_3)_3$.	0,0008	0,0006	0,001	0,001
$AgNO_3$ . .	0,0002	0,0001	0,0002	0,0004

Theoretischer Teil.

I.

Die Gruppe der hydrophilen Schwefelsole, zu der das von uns untersuchte *Raffo*-Sol[1]), sowie das *Selmi*-Sol[2]), Umsetzung von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung, gehören, hat wegen ihrer Besonderheiten bei der Elektrolytkoagulation und wegen der Frage nach dem Ursprung des hydrophilen Charakters bis in die jüngste Zeit eine starke Anziehung auf die Kolloidforscher bewahrt. Dagegen schien das Problem des Aufbaues dieser Schwefelsole wenigstens grundsätzlich entschieden, seitdem *H. Freundlich*[3]) nicht lange nach der Aufstellung der allgemeinen Theorie von den ionogenen, aufladenden Komplexen der Kolloide[4]) angelagerte Pentathionsäure als die Quelle der Ladung der aus dem amorphen $S\mu$ aufgebauten Teilchen bezeichnet hatte.

Seine Annahme einer aufladenden Polythionsäure stützt *Freundlich*[5]) auf die mächtige Vermehrung Jod-reduzierender Stoffe, die beim Behandeln eines vom Schwefelsol abgetrennten Gels mit Ammoniak an die Waschflüssigkeit abgegeben werden, was als Bildung von Thiosulfat aus Pentathionsäure angesehen wird. *Basset* und *Durrant*[6]) bestimmen das beim Kochen ihrer *Raffo*-Sole mit stark angesäuertem (0,13—0,2-n. HNO_3) Silbernitrat gebildete Silbersulfid und berechnen daraus das Polythionat als S_3O_6''. *Verstraete*[7]) verwendet für seine Versuche ein *Selmi*-Sol, das als Acidoid gewonnen, nach kurzer Elektrodialyse mittels Ultrafiltration konzentriert und dann mit Wasser peptisiert wurde. Bestimmt er die titrierbare Säure im rein acidoiden *Selmi*-Sol und in seinem Ultrafiltrat, dann gibt ihm die Differenz, die im Sol selbst gefundene Säurenormalität, welche als Polythionsäure eingesetzt wird.

Freundlich's indirekter Beweisgang beruht auf der stillschweigenden Annahme, dass nur eine einzige Möglichkeit besteht für den Ursprung des auf Alkalieinwirkung nachweisbaren Thiosulfates, nämlich dieses als Umwandlungsprodukt von Polythionsäure zu betrachten. Ferner enthalten die von den späteren Autoren (l.c.) gewählten Verfahren zur Bestimmung der gesamten im Schwefelsol gebundenen Säureanionen die Voraussetzung, dass bei einer Säuretitration im Sol oder bei der Feststellung des Kaliums (als K_2SO_4) im mittels KNO_3 geflockten und darauf gewaschenen Koagel die Gegenionen sämtlicher am Schwefel angelagerten Anionen erfasst sind und so deren Menge angegeben werden kann. In Wirklichkeit vermag dieser Weg lediglich die Kenntnis der dabei reaktionszugäng-

---

[1]) *M. Raffo*, Koll. Z. **2**, 358 (1908).

[2]) *Sobrero* et *Selmi*, Ann. chim. physique [3] **28**, 210 (1850).

[3]) *H. Freundlich* und *P. Scholz*, Koll.-ch. Beih. **16**, 23, 4267 (1922); *H. Freundlich*, Kapillarchemie II, 1932, Leipzig.

[4]) *Pauli*, Faraday, 25. Okt. 1920; Koll. Z. **28**, 49 (1921).

[5]) *H. Freundlich* und *P. Scholz*, Koll.-ch. Beih. **16**, 234, 267 (1922); *H. Freundlich*, Kapillarchemie II, 1932, Leipzig.

[6]) *H. Basset* und *R. G. Durrant*, Soc. **1934**, 2919.

[7]) *E. O. K. Verstraete*, Koll. Z. **102**, 251; **103**, 25 (1943).

lichen Gegenionen[1]) und der Anzahl der zugehören, aufladenden Gruppen zu vermitteln.

Aus der bisherigen Anschauung von der Konstitution der Schwefelsole und deren Unterlagen ergeben sich ferner gewisse Schwierigkeiten oder Widersprüche, denen anscheinend zu wenig Beachtung geschenkt wurde. *Freundlich* und *Scholz* (l. c.) entnehmen ihren Versuchen einen Gehalt von 0,47—0,67 mMol Pentathionsäure je 1 g Schwefel, also etwa 1,5—2 mMol S_5O_6'' je 100 mMol S. *Basset* und *Durrant* (l. c.) finden für die Relation S/S_3O_6'' bei ihren *Raffo*'schen Solen Werte von 55—155 mMol und *Verstraete* (l. c.) errechnet aus seinen Bestimmungen an einem *Raffo*-Sol 2 mMol S_5O_6'' auf 100 mMol Schwefel. Nun sind das Mengenbeziehungen der aufladenden Gruppen, wie wir sie analog bei so hochempfindlichen, hydrophoben Kolloiden, wie den Edelmetallsolen, gefunden haben. Für die Erklärung des hydrophilen Charakters unseres Schwefelsols reicht jedoch das derart bestimmte Mengenverhältnis der Polythionsäure keinesfalls aus.

Eine weitere Schwierigkeit für die Annahme von Polythionsäure im Sol ergibt sich aus der wichtigen Feststellung von *Basset* und *Durrant* (l. c. p. 2942), dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Zersetzung von Polythionaten (0,02-n.) durch Natronlauge (0,32-n.) sich 24mal kleiner erwies als die am Schwefelsol scheinbar beobachtete.

Unsere Versuche haben jedoch eine Reihe bisher nicht beachtete Umstände in den Vordergrund gerückt, welche ein völlig abweichendes Bild von Entstehung und Aufbau eines hydrophilen Schwefelsols zulassen würden. Zwecks Erleichterung der Darstellung sei zunächst eine knappe Wiedergabe dieser Auffassung vorausgeschickt, welche an Hand der Ergebnisse im einzelnen belegt und geprüft werden soll.

Es liegen eine Anzahl Erfahrungen[2]) vor, nach denen für sich unbeständige Säuren, z. B. bei den Solen von Gold $H[AuCl_2]$, von Silber $H[AgCl_2]$, ferner bei As_2S_3 und Sb_2S_3 die frei nicht haltbare Thioarsenit- oder Thioantimonitsäure, an der Kolloidoberfläche angelagert genügend stabil sind, um Aufladung und Stabilität der Sole zu vermitteln. So muss auch die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass wohl am Anfang eine starke Zersetzung der freigesetzten Thioschwefelsäure erfolgt, sobald jedoch eine gewisse Menge feindispersen, amorphen Schwefels entstanden ist, dieser unter Anlagerung von Thiosulfationen dieselben zugleich der weiteren Zersetzung entzieht. Treten solche Teilchen zusammen, so können sie einen beträchtlichen Anteil der Thioschwefelsäure einschliessen und reaktionsunzugänglich machen. Die aus dem ursprünglichen Zerfall der molekulardispersen Thioschwefelsäure hervorgegangenen Polythionsäuren würden überwiegend frei in der intermicellaren Flüssigkeit enthalten

[1]) Diese Grösse hat ihre bestimmte Bedeutung für die Kenntnis der Aktivitätsverhältnisse der Gegenionen an der Teilchenoberfläche, sowie für die freie Teilchenladung und die Leitfähigkeit. Es gibt Fälle, wie das Aluminiumhydroxyd-Sol, in denen das titrierbare Gegenion (Cl') zugleich vollständig übereinstimmt mit den gesamten analytischen Gegenionen des zerstörten Sols (*Pauli* und *E. Schmidt*, Z. physikal. Ch. **129**, 194 (1927)), das trifft aber in anderen Fällen, wie beim Eisenoxydsol nicht mehr zu. (*Pauli* und *F. Rogan*, Koll. Z. **35**, 131 (1924); *H. Neurath* und *Pauli*, Z. physikal. Ch. [A] **163**, 351 (1933)).

[2]) *Pauli*, Naturw. **23**, 89 (1935), das. Literatur.

sein. Nur der oberflächlichste, unvollkommener stabilisierte Anteil der am Sol haftenden Thioschwefelsäuregruppen würde sich an einem Zerfallsgleichgewicht mit gelöstem Polythionat beteiligen. Die im Sol samt ihren Gegenionen eingeschlossenen Säureionen würden erst mit fortschreitendem Abbau der Solteilchen selbst freigemacht werden.

II.

Gegen Elektrodialyse zeigten sich unsere *Raffo*-Sole sehr wenig empfindlich. Eine auch durch Monate fortgesetzte ED und EDek liess keinen weiteren Abbau der Sole erkennen. Als die schönsten, klarsten Sole erwiesen sich die besonders ausgiebig durch ED gereinigten (Sol 2 A und 3), sie enthalten auch am wenigsten freie Polythionsäure in der Intermicellarflüssigkeit[1]). Das günstigste Verhältnis der Polythionsäure zur unmittelbar reaktionszugänglichen Thioschwefelsäure betrug hier etwa 1 : 15 (s. u.), ohne dass damit die mögliche Grenze erreicht sein müsste.

Sehr bemerkenswert sind die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen, die zusammengehalten mit den Daten der konduktometrischen $H^{\cdot}$-Titration die mittleren Leitfähigkeitskoeffizienten (Tabelle 3) $f_{\Lambda} = H\varkappa/c_H$ einer Säure liefern, welche sich nach der Übereinstimmung der Koeffizienten mit denen des Natriumsalzes (bei voller Neutralisation) als starker Elektrolyt erweist.

Von Interesse ist hier zunächst ein zeitlicher Anstieg der Leitfähigkeit der — bei unverändertem Wert des titrierbaren $H^{\cdot}$ — den Ausdruck steigender $H^{\cdot}$-Aktivität bzw. einer Zunahme des Leitfähigkeitskoeffizienten darstellt. Dieser Anstieg ist relativ am geringsten bei den bestgereinigten Solen 2A und 3, indem sich hier in 39 Tagen f_{Λ} von 0,51 auf 0,58 und von 0,54 auf 0,61 erhebt. Bei den (10fach verdünnten) Solen 1 und 2, die weniger weitgehend elektrodialysiert wurden, ist der zeitliche Anstieg merklich stärker, z. B. bei Sol 1 in 80 Tagen von 0,29 auf 0,54 und bei Sol 2 in 74 Tagen von 0,39 auf 0,58. Ein zeitlicher Anstieg der Abweichungskoeffizienten ist noch kein sicherer Beweis für eine Abspaltung molekulardisperser Elektrolyte seitens der Solteilchen. Er findet sich z. B. beim hoch-

---

[1]) Die indessen erfolgte Vervollkommnung und Abkürzung der EDek (l. c. Helv. **25**, 137 (1942)) würde hier grosse Vorteile bringen. Im besonderen Falle des Schwefelsols ist die Durchgängigkeit des höher molekularen Polythionations durch die negative Membran so weit herabgesetzt, dass nur ein Teil derselben durch ED, und zwar nur bei höherer Elektrodenspannung entfernt wird und der andere Teil mit dem Sol schichtet. Das ist der Grund dafür, dass lediglich die ausreichend bei 220 V dekantierten Sole genügend von Polythionsäure befreit sind. Die Kontrollversuche mit Schichtung von reiner Schwefelsäure (Helv. **25**, l.c.) geben wohl für unseren Fall ein zu günstiges Bild. Die Anwendung einer in ihrer Eigenladung elektropositiven oder in Säure positivierbaren Membran würde hier einen Weg bieten, der zugleich die EDek durch einen elektro-osmotischen Effekt steigern könnte.

gereinigten Kongoblausol, dessen aufladende Sulfogruppen durch Hauptvalenzkräfte festgelegt sind. Hier handelt es sich um allmählichen Übergang von einer bei der Elektroschichtung eingetretenen Zusammenballung zu Sekundäraggregaten in eine feiner disperse Zerteilung mit der zugehörigen Zunahme der Aktivität der aufladenden Gruppen. In unseren Schwefelsolen könnte allerdings diese feinere Zerteilung, indem sie die zugänglichen Thioschwefelsäuregruppen an der Teilchenoberfläche vermehrt, zugleich auch einen Anteil derselben in das Zerfallsgleichgewicht einbeziehen und damit die Menge der freien Polythionationen erhöhen. Das dürfte namentlich für die nicht so weitgehend gereinigten Sole gelten. Dass die f_Λ-Werte mit der Verdünnung des Sols stark anwachsen, ist auch für die Kolloidelektrolyte typisch.

Die konduktometrische Titration mit Bariumhydroxyd lieferte dasselbe titrierbare $H^{\cdot}(c_H)$ wie die mit Natronlauge. Die tiefere Lage des Leitfähigkeitsminimums und geringe Abweichungen im Kurvenbild (s. exp. T.) hängen mit der stärkeren Inaktivierung des $Ba^{\cdot\cdot}$-Ions zusammen. Durch Zusatz von Bariumchlorid, Kupfersulfat oder Lanthannitrat werden sämtliche zugänglichen $H^{\cdot}$-Gegenionen verdrängt, so dass die nachträgliche Laugentitration die gleichen Werte liefert, wie die ursprüngliche im Sol. Der durch diese Kationen bewirkte Leitfähigkeitsanstieg ohne Vermehrung des titrierbaren $H^{\cdot}$ entspricht der beträchtlichen Steigerung des Aktivitätskoeffizienten der aus der Gegenionenwolke des Kolloidions in die intermicellare Flüssigkeit verdrängten $H^{\cdot}$-Ionen. Die Erscheinung ist ebenso wie die trotz der hohen Verdünnungen (10^{-3} bis 10^{-4}-n.) der Gegenionen relative Kleinheit der Abweichungskoeffizienten (f_Λ) ein Ausdruck des stärkeren elektrischen Feldes, also der erheblichen Ladungsdichte der Kolloidionen.

In die gleiche Richtung weisen auch Schätzungen des Kolloidäquivalentes K*, der auf eine freie Ladung der Gegenionen entfallenden Molekel im Solteilchen. Für eine solche stehen uns die Daten für den Gesamtschwefel des Sols und für dessen Leitfähigkeits-aktive Gegenionen zur Verfügung, wobei sich Relationen von 80—130 ergeben. Um daraus zu den Werten K*, bezogen auf aktive Gegenionen a_H, zu gelangen, ist zu berücksichtigen, dass hier erfahrungsgemäss f_a^H um ca. 10—20% höher liegt als f_Λ[1]). Ferner liegen im Sol ca. $^1/_4$ an Molekeln vor, auf welche S_2 entfällt, wodurch sich die Werte von K* um etwa 35% verkleinern. Sie würden sich somit etwa zwischen 50 bis 90 bewegen, was wiederum kugelförmigen Kolloidionen von erheblicher Ladungsdichte entspricht.

Unsere „konduktometrische Kettentitration", welche in laufendem Verfahren das bei Zusatz von Silber- oder Quecksilber (I)-nitrat verbrauchte Silberion (oder $Hg_2^{\cdot\cdot}$) und die dabei produzierte Säuremenge zu bestimmen gestattet, liefert wichtige Hinweise betreffend die das Schwefelsol aufladenden Gruppen. Der Silbernitrat-Verbrauch bzw. das gebildete Silbersulfid schwankte hier ungefähr

[1]) *Pauli*, Helv. **24**, 1253 (1941).

zwischen ½ und ⅓ der anschliessend titrierten Säuremenge (Tabelle 4). Nun werden bei der Reaktion der Thioschwefelsäure mit $AgNO_3$ für jedes $Ag^{\cdot}$ zwei $H^{\cdot}$ frei, bei der Reaktion mit Polythionsäure jedoch drei $H^{\cdot}$ nach den folgenden Gleichungen:

$$H_2S_2O_3 + 2\,AgNO_3 + H_2O = Ag_2S + 2\,HNO_3 + H_2SO_4 \qquad \text{(Gl. 1)}$$

und

$$H_2S_xO_6 + 2\,AgNO_3 + 2\,H_2O = Ag_2S + 2\,HNO_3 + 2\,H_2SO_4 + S_{x-3} \qquad \text{(Gl. 2)}$$

oder in Äquivalenten:

a $H_2S_2O_3$	verbrauchen	a	$AgNO_3$ und liefern	2a	$H^{\cdot}$
b $H_2S_xO_6$	,,	b	$AgNO_3$,, ,,	3b	$H^{\cdot}$
a $H_2S_2O_3$ + b$H_2S_xO_6$	verbrauchen	(a + b)	$AgNO_3$ und liefern	(2a + 3b)	$H^{\cdot}$

Aus dem $Ag^{\cdot}$-Verbrauch der Schwefelsole (Tabelle 4) und der entstandenen Säuremenge lassen sich so unter der erfahrungsgemäss begründeten Voraussetzung, dass der Schwefel in der relativ kurzen Zeit der Titrationsdauer (1 Stunde) von Silbernitrat nicht merklich angegriffen wird, die Normalitäten von $H_2S_2O_3$ und $H_2S_xO_6$ des Sols berechnen (Tabelle 11).

Tabelle 11*).

Sol 1 10fach verdünnt	a + b = 23-n. $Ag^{\cdot}$ 2a + 3b = 55-n. $H^{\cdot}$ b = 9 a = 14	14-n. $H_2S_2O_3$ 9-n. $H_2S_xO_6$
Sol 2 10fach verdünnt	a + b = 12-n. $Ag^{\cdot}$ 2a + 3b = 28-n. $H^{\cdot}$ b = 4 a = 8	8-n. $H_2S_2O_3$ 4-n. $H_2S_xO_6$
Sol 2A	a + b = 31-n. $Ag^{\cdot}$ 2a + 3b = 64-n. $H^{\cdot}$ b = 2 a = 29	29-n. $H_2S_2O_3$ 2-n. $H_2S_xO_6$
Sol 3	a + b = 35-n. $Ag^{\cdot}$ 2a + 3b = 75-n. $H^{\cdot}$ b = 5 a = 30	30-n. $H_2S_2O_3$ 5-n. $H_2S_xO_6$
Sol 3A	a + b = 6-n. $Ag^{\cdot}$ 2a + 3b = 17-n. $H^{\cdot}$ b = 5 a = 1	1-n. $H_2S_2O_3$ 5-n. $H_2S_xO_6$

*) Sämtliche Werte mit 10^{-4} zu multiplizieren.

Die aus Tabelle 11 ersichtlichen, mengenmässigen Beziehungen der zweierlei Säuren und das Vorliegen von Polythionsäure als molekulardisperse Beimengung, während die Thioschwefelsäure am Solschwefel fest angelagert ist, werden auf ganz unabhängigem Wege durch gewisse Erfahrungen beim Ausfrieren unserer Sole gestützt, welche des Zusammenhanges wegen an dieser Stelle vorweg besprochen werden sollen.

Friert man Schwefelsole unter Zugabe kleiner Mengen von Neutralsalz, z. B. 0,002-n. KNO_3 aus, so kommt es zu einer vollständigen Abscheidung als Koagel. Die Analyse zeigt nun, dass die gesamte, im gefrorenen Sol bestimmte Polythionsäure sich in der abgetrennten Gefrierflüssigkeit wiederfindet, hingegen der weit grössere auf Thioschwefelsäure entfallende Säureanteil des Sols mit dem Frierkoagel abgeschieden wird. Zugleich verschwindet in der Gefrierflüssigkeit jede merkliche Jodreduktion zu Jodion, wie sie im Sol in sehr ausgiebigem Masse bei zeitlicher Jodeinwirkung erfolgt (s. u.). In Tabelle 12 sind diese Verhältnisse an ungefrorenem (mit 0,002-n. KNO_3 versetzten) Sol und der Gefrierflüssigkeit für die bestgereinigten dreimal gefrorenen Proben 2A und 3 zusammengestellt.

Tabelle 12*).

	$\varkappa$	$H^{\cdot}$ titr.	n. $Ag^{\cdot}$-Verbr.	n. Säure nach Ag-Zus.	n. $H_2S_2O_3$	n. $H_2S_xO_6$		n. $H_2S_xO_6$
Sol 2A (2 g S/L)	7,35	15,6	31	64,0	29,0	2,0	Sol 1 10fach verd. (1,9 g S/L)	8,0
Gefrier-flüssigkeit	5,5	10,8	6,0	22,0	—	6,0	Gefrier-flüssigkeit	9,0
Sol 3 (3,2 g S/L)	6,3	13,2	35,0	75,0	30,0	5,0	Sol 2 10fach verd. (0,83 g S/L)	4,0
Gefrier-flüssigkeit	3,7	7,2	7,0	21,5	—	7,0	Gefrier-flüssigkeit	4,0

*) Sämtliche Werte sind mit 10^{-4} zu multiplizieren.

Zunächst ist der Umstand zu beachten, dass bei Gleichbleiben des titrierbaren $H^{\cdot}$ durch den Zusatz von 0,002-n. KNO_3 eine Steigerung der Leitfähigkeit des Sols über den theoretischen Summenwert erfolgt (Tabelle 9, exp. Teil), was mit einer merklichen Verdrängung von $H^{\cdot}$ aus der Gegenionenwolke des Kolloidions in die Intermicellarflüssigkeit zusammenhängt, die mit einer Erhöhung des zugehörigen Aktivitätskoeffizienten einhergeht. Zum Unterschiede von der vollständigen Verdrängung aller substituierbaren $H^{\cdot}$-Ionen im Falle einer genügenden Steigerung des Salzzusatzes erfolgt jedoch keine so weitgehende bei der mächtigen Einengung unserer Mischung infolge von Ausfrieren des Lösungsmittels, weil hier im gleichen Masse auch ein Konzentrationsanstieg der $H^{\cdot}$-Gegenionen stattfindet, so dass sich die Relation der $H^{\cdot}$- und $K^{\cdot}$-Ionen dabei praktisch nicht erheblich verschiebt.

Wie Tabelle 12 zeigt, kommt es bei unseren bestgereinigten Solen 2A und 3 zu einer beträchtlichen Abnahme von $\varkappa$ und titrierbarem $H^{\cdot}$ in der Gefrierflüssigkeit, verglichen mit dem Sol. Hier wird ein bedeutender Teil des $H^{\cdot}$ inaktiviert und ins Gel mitgenommen, so dass das titrierte und das in Bezug auf Leitfähigkeit aktive $H^{\cdot}$ eine starke Reduktion erfährt.

Eine weitere wichtige Differenz von Sol und Gefrierflüssigkeit besteht darin, dass im Sol der $Ag^{\cdot}$-Verbrauch weit höher liegt als das titrierte $H^{\cdot}$, während in der Gefrierflüssigkeit der Wert des verbrauchten Silberions sich sogar etwas unterhalb des titrierten $H^{\cdot}$ hält. Dieses Verhalten wird im Zusammenhang mit dem folgenden Unterschied von Sol und Gefrierflüssigkeit verständlich. In unserer Gefrierflüssigkeit ist die Relation $Ag^{\cdot}$-Verbrauch zu gebildeter Säure 1 : 3, wie sie der Polythionsäure entspricht (s. Gl. 1 oben), während sich aus der entsprechenden zwischen 1 : 2 und 1 : 3 gelegenen Relation beim Sol die Anwesenheit von Thiosulfat — neben Polythionation in bestimmbaren Verhältnissen (Tabelle 11) ableiten liess. Wie weit beim Sol die Thioschwefelsäure überwiegt, zeigen die Mittelwerte der 4 Sole (ohne 3A) bezogen auf 1 g S/L, welche für $Ag^{\cdot}$-Verbrauch 13,33.-, für gebildete Säure $29{,}425 \times 10^{-4}$-n. ergeben, entsprechend einem Verhältnis 1 : 2,2.

In unserer Gefrierflüssigkeit ist nur Polythionsäure für eine Reaktion mit $Ag^{\cdot}$ verfügbar. Daneben besteht eine kleine Menge einer mit $Ag^{\cdot}$ nicht reagierenden Säure, vor allem ein Anteil HNO_3, der dem Austausch des in die Gegenionenwolke eingetretenen $K^{\cdot}$ unseres zugesetzten KNO_3 entspricht. Diese Beimengung ermittelt sich als Differenz der nach $Ag^{\cdot}$-Zusatz bestimmbaren Säure und den dem 3fachen $Ag^{\cdot}$-Verbrauch entsprechenden, der Polythionsäure entstammenden Wasserstoffionen.

In der Tat liegen auch die Werte, die sich für Polythionsäure in unserer Gefrierflüssigkeit aus dem $Ag^{\cdot}$-Verbrauch ergeben, sehr nahe den ursprünglich im Sol neben Thioschwefelsäure bestimmten Mengen freier Polythionsäure.

Ferner fallen die in der Gefrierflüssigkeit vorher direkt titrierten Säuremengen mit den aus dem $Ag^{\cdot}$-Verbrauch ermittelten Werten von Polythionsäure + Salpetersäure befriedigend zusammen. So fand sich für die beiden letzteren mittels $Ag^{\cdot}$ (Tabelle 12):

in Gefrierflüssigkeit 2A... $6+4 = \mathbf{10}$, gegen direkt titriert $\mathbf{10{\cdot}8} \times 10^{-4}$-n. $H^{\cdot}$
„ „ 3 ... $7+0{\cdot}5 = \mathbf{7{\cdot}5}$, „ „ „ $\mathbf{7{\cdot}2} \times 10^{-4}$-n. $H^{\cdot}$

Die angeführten Erfahrungen stehen in bestem Einklang mit der Annahme einer freien, molekulardispersen Polythionsäure, welche als sekundäres Produkt der Thioschwefelsäure einen Bestandteil der Intermicellarflüssigkeit und damit den wesentlichen Säureanteil der Gefrierflüssigkeit bildet. Hingegen erscheint die Thioschwefelsäure an die Solteilchen gebunden und wird zur Gänze in das Gefrierkoagel mitgenommen. In die gleiche Richtung weisen die folgenden Ergebnisse bei zeitlichen Einwirkungen unter Abbau der Solteilchen.

III.

Zeitliche Reaktion von Schwefelsol mit Silbernitrat.

Silbernitrat reagiert mit Polythionsäuren, Thioschwefelsäure oder Schwefel nach den Gleichungen:

$$H_2S_XO_6 + 2\,AgNO_3 + 2\,H_2O = Ag_2S + 2\,HNO_3 + 2\,H_2SO_4 + S_{X-3} \quad \text{(Gl. 1)}$$
$$H_2S_2O_3 + 2\,AgNO_3 + H_2O = Ag_2S + 2\,HNO_3 + H_2SO_4 \quad \ldots \quad \text{(Gl. 2)}$$
$$S + 2\,AgNO_3 + H_2O = Ag_2S + 2\,HNO_3 + O \quad \ldots\ldots \quad \text{(Gl. 3)}$$

Daraus ergeben sich in Äquivalenten die Beziehungen:

a $H_2S_xO_6$	verbrauchen	a $AgNO_3$	und liefern	2a H_2SO_4	und	a HNO_3
b $H_2S_2O_3$	„	b $AgNO_3$	„ „	b H_2SO_4	„	b HNO_3
c S	„	c $AgNO_3$	„ „	—	„	c HNO_3

Aus diesen Verhältnissen sowie den gefundenen Werten für den Silberverbrauch und die entstandenen Säuremengen lassen sich die vom Silbernitrat zersetzten Mengen an Polythionsäure, Thioschwefelsäure, Schwefel unter den folgenden, erfahrungsgemäss zu begründenden Voraussetzungen berechnen:

1. Mit dem Einsetzen der Reaktion von Silbernitrat mit Polythionsäure und Thioschwefelsäure fallen alle weiteren Wechselbeziehungen dieser Säuren miteinander fort.

2. Das mit den Solteilchen verbundene Anion ist das der Thioschwefelsäure oder ein dieser in $Ag^{\cdot}$-Verbrauch und Säurebildung analoges Derivat derselben.

3. Während der kurzen Zeit einer Titration wird der Schwefel vom Silbernitrat nicht merklich angegriffen, so dass die Anfangstitration sofort nach Silbernitrat-Zusatz nur durch die $Ag^{\cdot}$-Reaktion mit Polythion- und Thioschwefelsäure bestimmt wird.

Unter diesen Voraussetzungen ergeben sich dann die folgenden Gleichungen:

$a + b + c = n\ Ag$ (Silberverbrauch), $3a + 2b + c = n\ H^{\cdot}$ (Entstandene Säurenormalität), welche zu berechnen gestatten:

a = Normalität Polythionsäure. Sie ist konstant und nach Tabelle 11 gewonnen.
b = Normalität Thioschwefelsäure und
$c/_2$ = atomarer, vom Silbernitrat angegriffener Schwefel.

Die so errechneten Daten sind bereits in Tabelle 6 angeführt, die Zunahme der erfassten Thioschwefelsäure und des Schwefels mit der fortschreitenden Einwirkung geben die Fig. 8a und 8b wieder.

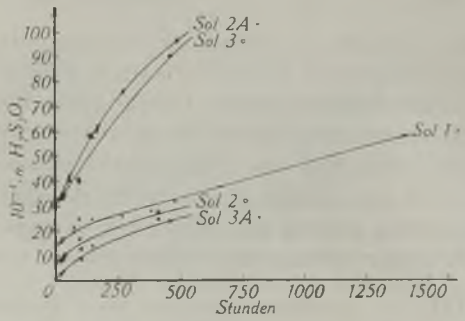


Fig. 8a.
Anstieg der berechneten $H_2S_2O_3$ mit der Zeit.

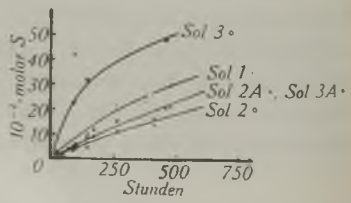


Fig. 8b.
Anstieg des durch $AgNO_3$ angegriffenen, berechn. Schwefels mit der Zeit.

Die Kurven zeigen, dass die zeitliche Reaktion mit $AgNO_3$ noch nicht abgeschlossen ist, auch nicht nach 2monatlicher Dauer bei dem mit genügenden Mengen Silbernitrat versetzten Sol 1.

Aus den früher angeführten Beziehungen in Äquivalenten ergibt sich für die mit $AgNO_3$-Zusatz gebildete Salpetersäure die Summe a+b+c, für die entstandene Schwefelsäure der Wert 2a+b, worin a die reagierende Polythionsäure, b die Thioschwefelsäure in Normalitäten bedeutet. Für die Richtigkeit unserer, der obigen Berechnung zugrundegelegten Voraussetzungen sprechen Schwefelsäurebestimmungen, welche im Falle der Sole 1, 2, 2A und 3 nach 1389, 1390, 1391 und 1392 Stunden seit dem Zusatz der Silbernitratlösung (Tab. 6) durchgeführt wurden (Tab. 13).

Tabelle 13.

Sol	g $BaSO_4$ gef. in 10 cm³	g H_2SO_4 gef. in 10 cm³	g H_2SO_4 ber. in 10 cm³
1 10fach verd.	0,0090	0,0038	0,0037
2 10fach verd.	0,0040	0,0017	0,0016
2A	0,0108	0,0045	0,0046
3	0,0112	0,0047	0,0046

Nicht minder bedeutungsvoll wie die hier eingeführte Bestimmung des $Ag^{\cdot}$-Verbrauchs mit anschliessender Feststellung der freigesetzten Säure erwies sich auch die bisher nicht beachtete zeitliche Jodreaktion mit dem Schwefelsol. Es handelt sich um einen sehr ausgiebigen Effekt, der ohne eine vorausgehende Alkalieinwirkung auf das Sol zustandekommt, also keineswegs auf einer vorherigen Umwandlung von Polythionsäure in Thioschwefelsäure beruht. Diese Jodreaktion führt gleichfalls, wie die Wechselwirkung mit Silbersalz, sehr rasch zur irreversiblen Abscheidung und Zerstörung des Sols. Auch hier wurde (s. exp. T.) die dabei freigesetzte Säure bestimmt.

In sämtlichen Oxydationsreaktionen der in Betracht kommenden Säuren mit Jod stellt sich die Relation von Jodverbrauch zur gebildeten Säure wie 1:2, z. B.

$$2\,H_2S_2O_3 + J_2 = H_2S_4O_6 + 2\,HJ \text{ oder } H_2SO_3 + J_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2\,HJ.$$

Wir fanden jedoch einen Jodverbrauch, der stets, z. B. bei Sol 3 und 2A um etwa 25 % höher lag als jenem Quotienten entspricht. Bei fein pulverisiertem, krystallisiertem Schwefel und 2-wöchentlichem Stehen mit einer 0,002-n. Jodlösung konnten wir selbst keine merkliche Änderung ihres Titers nachweisen. Dennoch erscheint die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass unser Mehrverbrauch von Jod mit der Bildung einer Anlagerungsverbindung an unseren amorphen, kolloiddispersen Schwefel zusammenhängt.

Dem würde es entsprechen, dass die mehrverbrauchte Jodmenge zum Schwefel (nach Abzug der Thioschwefelsäure s. Tab. 14) in wechselnden atomaren Verhältnissen steht bei grossem Überschuss des Schwefels z. B. für Sol 3 gleich 1 J : 16,4 S und für

Sol 2 A gleich 1 J : 8,75 S. Nach *K. H. Meyer*'s aufschlussreichen Untersuchungen[1]) ist der plastische Schwefel aus Zickzackketten aufgebaut, welche durch Aufbrechen der Achterringe des rhombischen Schwefels[2]) unter Zusammenschluss zu langen Ketten entstanden sind und die ausserordentlich hohe Viskosität der Schmelze bedingen. Aus der beträchtlichen Herabsetzung der Viskosität durch kleine Mengen Halogen — auf $^1/_{10}$ des Wertes durch 0,02% J_2, d. i. durch 1 Mol Jod auf 40000 Atome Schwefel[3]) — schliesst *Meyer* auf eine dabei erfolgende Spaltung der Ketten in kleinere Bruchstücke, deren Enden mit Halogen besetzt sind in der Art J.S.S.S.....S.S.S.J. Nach der Bildungsweise ist in unserem kolloiden Schwefel ein Wachstum zu so langen Ketten nicht zu erwarten, doch ist bei seinem Aufbau aus in Schwefelkohlenstoff unlöslichem $S\mu$ anzunehmen, dass auch hier freie Kettenenden für die Verknüpfung von J verfügbar sind. In diesem Sinne würde für Jod wie für das Silberion eine zweifache Angriffsmöglichkeit an den Solkomponenten bestehen.

In unseren Berechnungen der Thioschwefelsäure aus der anschliessend titrierten Säure wurde bei der völligen Eindeutigkeit dieser Beziehung als der zugehörige Jodverbrauch die halbe freigesetzte Säurenormalität angenommen.

Nach den entsprechenden Reaktionsgleichungen verbraucht:

1 Mol $H_2S_2O_3$ 2 Äquiv. $AgNO_3$ und liefert 4 Äquiv. Säure und
1 Mol $H_2S_2O_3$ 1 „ J „ „ 2 „ Säure.

Die Normalität des nach Jodzusatz freigesetzten $H^{\cdot}$ in Fig. 7 gibt zugleich praktisch die der reagierenden Thioschwefelsäure an (Tab. 14). Dieselbe kann mit der durch die zeitliche $Ag^{\cdot}$-Reaktion angezeigten (Fig. 8a) unmittelbar verglichen werden.

Der Vergleich lehrt zunächst, dass die Silbereinwirkung in unseren Versuchen auch nach längerer Zeit nicht zum Abschluss gekommen ist, während die Einwirkung der Jodlösung nach 250 Stunden praktisch vollendet ist. Dem entspricht es auch, dass die mit Silbersalz angezeigten Mengen von Thioschwefelsäure nur einen Bruchteil des mittels Jod erreichbaren Maximums betragen, z. B. bei Sol 1 nach 1500 Stunden, also der 6fachen Zeitdauer, ungefähr ⅓ des mit J erzielten Endwertes. Die Unvollständigkeit und zeitliche Ausdehnung der Reaktion unseres Schwefelsols mit Silbersalz könnte wohl schon in der Behinderung der Diffusion und des Zusammentreffens der reagierenden Gruppen durch die Bildung des unlöslichen Silbersulfids eine Erklärung finden.

Die unmittelbare jodometrische Bestimmbarkeit der Thioschwefelsäure im Schwefelsol darf als eine weitere Stütze ihrer Annahme als wesentlichen, aufladenden ionogenen Komplex unseres Sols gelten. Zugleich gestattet die zeitliche Jodeinwirkung einen erreichbaren Grenzwert derselben im Sol festzustellen. Dieser liegt entsprechend allen unseren bisherigen Ergebnissen und den hydrophilen Eigenschaften des Sols recht hoch, im Mittel bei etwa 1 Mol

[1]) *K. H. Meyer* und *Y. Go*, Helv. **17**, 1081 (1934); *K. H. Meyer* in *Meyer* und *Mark*, Hochpolymere Chemie, 2. Aufl., Bd. II, 1944, p. 59.

[2]) *B. E. Warren* und *J. D. Burwell*, J. chem. Phys. **3**, 6 (1935).

[3]) *L. Rotinjanz*, Z. physikal. Ch. **62**, 609 (1908).

Thioschwefelsäure auf 4,2 Atome Schwefel, wie die Aufstellung in Tabelle 14 erkennen lässt.

Tabelle 14.

Sol	n. Säure*) nach J-Zus.	m. $H_2S_2O_3$*) ber.	Gesamt-S*) atomare Konz.	ΔS*) = Gesamt S – $H_2S_2O_3$-Schwefel	m. $H_2S_2O_3$/S
1	185	92	594	409	1 : 4,4
2	96	48	260	164	1 : 3,4
2A	240	120	625	385	1 : 3,2
3	260	130	1015	755	1 : 5,8

*) Werte mit 10^{-4} zu multiplizieren.

Der durch diese Erfahrungen angezeigte sehr hohe Gehalt des kolloiden Schwefels an komplexen Anionen, wie er bisher für keines der typischen, zweiteilig gebauten hydrophoben Kolloide[1]) gilt, indem er höchstens bei gewissen hydrophilen, organischen Solen erreicht wird, kommt beim Schwefelsol dem mittleren Gewichtsverhältnis 1 Schwefel: 1 Säure ganz nahe und muss die Eigenschaften des Sols in hohem Masse bestimmen. So wird eine von *The Svedberg*[2]) vor Jahren gefundene Besonderheit des *Raffo*'schen Sols verständlich, dass bei Anwesenheit von „gefälltem Bodenkörper" der S-Gehalt des darüberstehenden Sols mit der Temperatur ausserordentlich wächst. Hier findet sich z. B. mit 0,2-n. Natriumchlorid bei Anstieg von 0,8° bis 25° C ein Gehalt von 0,16 % bis 29,4 % S oder mit 0,2-n. Natriumsulfat und 10,2° bis 23,9° C eine Zunahme von 0,21 bis 18,9 % S. Darin verhält sich das Sol durchaus eigenartig wie ein Salz mit beträchtlichem, positivem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit. In der Tat steht auch das Schwefelsol nach der gefundenen Zusammensetzung einem höheren Komplexsalz sehr nahe.

Unserer bisherigen Darstellung der Ergebnisse war schon zwecks Vereinfachung und Vereinheitlichung derselben die Thioschwefelsäure als alleinige, ionogene Solkomponente zugrunde gelegt worden, doch wäre ein analoges Verhalten auch z. B. mit der von *Foerster* und *Vogel*[3]) durch die Bereitung des Kalium- und Rubidiumsalzes sichergestellten koordinativen Additionsverbindung $H_2[S_2O_3 \cdot SO_2]$ vereinbar, deren Auftreten in schwach sauren Lösungen von Thioschwefelsäure sich als Gelbfärbung bemerkbar macht. Auch die Möglichkeit, dass die Verbindung $H_2[S_2O_3 \cdot SO_2]$ für die schöne, orangegelbe Färbung unserer Schwefelsole von Bedeutung ist, kann zurzeit nicht abgewiesen werden. Da ein Ersatz der Thioschwefelsäure durch den obigen Additionskomplex das Verhältnis S : Säure nur auf 1 : 4,9 erhöhen würde, bleiben unsere Betrachtungen im wesentlichen auch für den Fall einer Beimengung dieser Verbindung gültig.

Das Bestehen eines Mengenverhältnisses von nahe 1 : 4 der ionogenen zur neutralen Komponente unseres Schwefelsols muss sich als tiefgehender Unterschied im Aufbau der Solteilchen auswirken. Wäh-

[1]) Die konstitutiv einheitlichen Seifen- und gewisse Farbsole bilden da eine besondere Gruppe mit dem Bautypus von *Mc. Bain*'s ionischer Micelle.

[2]) *The Svedberg*, Koll. Z. **4**, 49 (1909).

[3]) *F. Foerster* und *R. Vogel*, Z. anorg. Ch. **155**, 161 (1926); *F. Foerster*, B. **57**, 258 (1924).

rend für Sole vom Typus der Edelmetalle mit einem der Masse nach 100- und mehrfach überlegenen neutralen Anteil über den ionogenen das Bild zutrifft, dass ein mächtiger, ungeladener Teilchenkern die vereinzelten mehr oder minder filmartig zusammenhängenden, aufladenden Gruppen an seiner Oberfläche trägt, kann bei unserem Schwefelsol die grosse Masse der letzteren nur bei einer durchgehenden, mehr mosaikartig abwechselnden Anordnung der beiden Solbausteine unterbracht werden, wobei notwendig die Hauptmenge der ionogenen Komplexe auf das Teilcheninnere entfiele, während ein weit geringerer Anteil derselben an der Teilchenoberfläche Platz finden und damit unmittelbar reaktionszugänglich bleiben würde. Diese Auffassung erscheint mit allen unseren Erfahrungen bestens vereinbar.

In den Rahmen derselben lassen sich auch unsere Beobachtungen über zeitliche Einwirkung von Natronlauge auf das Schwefelsol leicht einfügen (Tabelle 7 exp. Teil). Hier haben sich in analoger Weise wie oben die Beziehungen zwischen Laugenverbrauch und Jodreaktion, sowie Einwirkung von Silbernitrat und Säure-Freisetzung überaus aufklärend erwiesen.

Die Bestimmung des Laugenverbrauches erfolgte durch Titration nach einer bestimmten Zeit, worauf anschliessend in den vorher neutralisierten Proben J- und $Ag^{\cdot}$-Verbrauch, sowie freigesetzte Säure ermittelt wurden. Dabei liessen sich zwei Fälle auseinanderhalten:

1. Der Effekt der einfachen Neutralisation durch die Lauge, der sich noch bei einem Überschuss von $^1/_3$ des gesamten Laugenzusatzes — der Hälfte des zur Neutralisation erforderlichen — nicht weiter änderte.

2. Der Effekt des stärkeren Laugenüberschusses, der bereits bei $^2/_3$ des gesamten Zusatzes deutlich war.

Bei der reinen Neutralisation, entsprechend einer Überführung der Thioschwefelsäure in das Thiosulfat, bestehen folgende Beziehungen:

$$2\,H_2S_2O_3 + 4\,NaOH \rightarrow 2\,Na_2S_2O_3 + 4\,H_2O$$
$$2\,Na_2S_2O_3 + J_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ$$

Es werden somit halb soviel Äquivalente von J als von neutralisierender Lauge verbraucht, das zeigt auch Tabelle 15.

Ferner ergibt die Reaktion von $AgNO_3$ mit dem neutralisierten Sol:

$$Na_2S_2O_3 + 2\,AgNO_3 + H_2O \rightarrow Ag_2S + Na_2SO_4 + 2\,HNO_3,$$

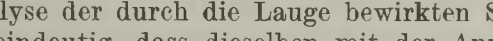
dass hier dem verbrauchten Ag äquivalente Mengen Säure freigesetzt werden, was sich gleichfalls der Tabelle 15 entnehmen lässt.

Tabelle 15*).

Sol	NaOH-Zusatz (100)				
	Stunden nach Lauge-Zusatz	n. OH'-Verbrauch	J-Verbrauch	n. $Ag^{\cdot}$-Verbrauch	n. Säure nach $Ag^{\cdot}$
1	19	64	31	68	67
2	20	32	15,2	40	42
	Ohne Laugenzusatz				
1	22	—	24**)	32	66
2	19	—	12**)	17	33

*) Beide Sole 10fach verdünnt. Alle Werte mit 10^{-4} zu multiplizieren.
**) Graphisch aus den J-Zeitkurven interpoliert.

Sobald jedoch mit einem stärkeren Überschuss an Lauge über die zur Neutralisation erforderliche Menge versetzt wird, kommt es in einem entsprechenden Anteil zu der weiteren, wohl über die Sulfit-Zwischenstufe verlaufenden Reaktion:



$$Na_2S_2O_3 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2S + Na_2SO_4 + H_2O$$

Diese Natriumsulfidbildung macht sich erkennbar als Auftreten von Schwefelwasserstoff bei leichtem Ansäuern. Ferner wird, soweit das Sulfid vorliegt, bei Umsetzung mit $AgNO_3$ keine Säure, sondern Natriumnitrat entstehen und um diesen Anteil müsste die vom Silber freigesetzte Säure unterhalb der Äquivalenz mit dessen Verbrauch gelegen sein. Solche Fälle sind in der Tabelle 7 mit Sternchen bezeichnet. Sie finden sich ausnahmslos bei genügendem Laugenüberschuss und gestatten ohne weiteres die Berechnung jenes Bruchteiles des Thiosulfates, der durch die Lauge eine tiefer greifende Zersetzung erfahren hat.

Die Analyse der durch die Lauge bewirkten Solveränderungen lehrt somit eindeutig, dass dieselben mit der Annahme der Thioschwefelsäure als Baugruppe des Sols[1]) in völligem Einklang stehen.

Bezüglich der Elektrolytkoagulation der *Raffo*-Sole liegt schon eine Reihe von Beobachtungen[2]) vor, welche trotz Abweichung in der Bereitung und vor allem Reinigung unserer Sole in vieler Hinsicht allgemeine Übereinstimmung in der Reihenfolge der Kationen und Anionen nach ihrem Fällungsvermögen mit unseren Ergebnissen (Tab. 10) aufweisen. Eine sichere Erklärung mancher beim Schwefelsol neben sonstiger Giltigkeit der *Schulze-Hardy*'schen Wertigkeitsregel stark hervortretenden Besonderheiten steht jedoch bisher aus.

Verständlich erscheint die Ausnahmestellung von Silbernitrat, dessen Schwellenwert (KoW in milli-Äquiv.) 0,2 noch unter dem des Lanthannitrates 0,8 gelegen ist. Es greift wie schliesslich Natronlauge beide Solbestandteile direkt an. Der KoW der Lauge beträgt 8 gegenüber 200 des Natriumchlorids. Nun fand sich überraschenderweise ein gleich niedriger Schwellenwert (8) auch beim Natriumthiosulfat, wodurch auch für dieses der Gedanke nahegelegt wird, dass es zugleich an einer Solkomponente angreift. Beachtenswert erscheint ferner in diesem Zusammenhange die Feststellung, dass das Fällungsvermögen von Natriumtetrathionat (KoW = 200) mit dem des Natriumchlorids zusammenfällt. Hingegen ist dasjenige des Natriumsulfits (KoW = 40) ein 5faches der beiden letzteren, was mit dessen Fähigkeit den Schwefel anzugreifen, zusammenhängen dürfte. Neben diesen neuen Beobachtungen fanden sich die schon bekannten, wie das stärkere Fällungsvermögen von Kaliumsalz gegenüber dem Natrium- oder Lithiumsalz, z. B. beim Chlorid KoW = 60 gegen 200 für Natriumsalz oder das von Chlorid gegenüber Sulfat KoW 60 gegen 80 beim Kaliumsalz auch bei unseren Solen wieder. In diesen Fällen sind es die stärker hydratisierten Ionen, welche das geringere Fällungsvermögen besitzen.

---

[1]) Dieser stehen auch in keiner Weise die jodometrischen Bestimmungen des Thiosulfates nach Behandlung der Schwefelsole oder Gele mit heissem Ammoniak entgegen, wie sie zuerst von *Freundlich* (l. c.) ausgeführt wurden und bis in die neueste Zeit zu Rückschlüssen auf ursprünglich vorhandene Polythionsäure und zur Bestimmung von deren Menge dienten. Denn diese Methode setzt natürlich voraus, dass das gebildete Thiosulfat dabei keine Zerstörung erfährt, was dann auch für eine in unserem Sinne von vorneherein vorhandene Thioschwefelsäure gelten muss, die nur zum Salz neutralisiert würde.

[2]) *H. Freundlich* und *P. Scholz*, Koll.-ch. Beih. **14**, 234 (1922); *H. G. Basset* und *R. G. Durrant*, Soc. **1931**, 2919; *A. Charin*, Act. physicochim. U.S.S.R. **12**, 703; **12**, 722; **13**, 715 (1940), ref. C. **1940**, II, 2726; *E. O. K. Verstraete*, Koll. Z. **102**, 251; **103**, 25 (1943).

Sämtlichen bisherigen Untersuchern ist die geringe Empfindlichkeit gegen flockende Säuren aufgefallen, die auch bei den acidoiden *Selmi*-Solen von *Verstraete* (l. c.) konstatiert wurde, der sich daher mit Recht gegen die Zurückführung dieses Verhaltens (*Freundlich*, l. c.) auf den vorherigen Abtausch der $Na^{\cdot}$-Gegenionen gegen $H^{\cdot}$-ionen wendet. Doch erscheint auch die von *Verstraete* zur Diskussion gestellte Begründung, dass sich beim Schwefelsol darin die Stärke der Polythionsäure bemerkbar macht, deren Dissoziations-Zurückdrängung einer grösseren Konzentration Wasserstoffionen bedarf, nicht ausreichend, wie schon die ausserordentliche Säureempfindlichkeit von Kongoblausol[1]) mit seiner starken aufladenden Sulfosäure anzeigt.

Wir fanden bei unseren acidoiden *Raffo*-Solen die gewaltige Abnahme des Fällungsvermögens beim Übergang von KCl zu HCl auf $^1/_{15}$ (von KoW = 40 zu KoW = 600), und nimmt man H_2SO_4 statt HCl, so bedarf es sogar KoW = 1400 für die gleiche Koagulationswirkung. Hier muss es sich wohl um einen auch bei gesteigerter $H^{\cdot}$-Assoziation wirksamen, stabilisierenden Faktor handeln.

Die angeführten Beobachtungen über Elektrolytkoagulation zeigen mannigfache Beziehungen zu den Erscheinungen beim Ausfrieren der Schwefelsole. Beim Ausfrieren kommt es durch die feste Abscheidung des Lösungsmittels zu einer starken Einengung des Sols unter Überschneidung der Gegenionenwolken und Verminderung ihres Aktivitätskoeffizienten, die schliesslich bei einem gewissen Grenzwert, ähnlich wie bei Elektrolytzusatz, zur Anlagerung der Gegenionen unter Entladung und Flockung der Solteilchen, zu einer Art „Auto-Elektrolytkoagulation" führt. Damit wird auch der Schwellenwert des betreffenden Gegenions für den Eintritt der Frierkoagulation bestimmend. In der Tat zeigt sich, dass konzentrierte, acidoide Schwefelsole wiederholtes Ausfrieren vertragen, ohne ihr Aussehen zu ändern, während sie neutralisiert, also mit Alkali-Gegenionen, gefroren Flocken bilden und daneben infolge Sammelkrystallisation schöne Schlierenbildung zeigen.

Stark verdünnte, acidoide Schwefelsole koagulieren bei wiederholtem Ausfrieren nur teilweise unter Abscheidung ihres grobdispersen Anteiles, während das feindisperse Restsol in der Gefrierflüssigkeit verbleibt, die auch nach 7maligem Ausfrieren den *Tyndall*-Effekt gibt. Ihre Analyse (Tab. 8) mittels J_2- und $Ag^{\cdot}$-Einwirkung unter Bestimmung der freigesetzten Säure erscheint besonders lehrreich beim Vergleiche mit der Gefrierflüssigkeit von unter KNO_3-Zusatz vollständig ausgefrorenem Sol (Tab. 9).

Die in den Versuchen an den verdünnten Solen (Tab. 8) erkennbare, mässige Abnahme von $\varkappa$ und des titrierbaren $H^{\cdot}$ in der Gefrierflüssigkeit entspricht der Abscheidung eines Solanteiles, während der Rest in feindisperser Form der Gefrierflüssigkeit angehört. Das wesentlichste Ergebnis ist jedoch, dass diese ein Verhältnis des $Ag^{\cdot}$-Verbrauches zur freigesetzten Säure 1 : 2 aufweist, wie es der Thioschwefelsäure entspricht. So fand sich für die 10fach verdünnten Sole 2 A (0,2 g S/L) und 3 (0,325 g S/L)

---

[1]) *Pauli* und *E. Weiss*, Bioch. Z. **203**, 103 (1928).

30 : 60 bzw. 50 : 90 und für das 50fach verdünnte Sol 2 (0,415 g S/L) 40 $Ag^{\cdot}$: 77 $H^{\cdot}$ mit einer für die Verdünnung sehr befriedigenden Genauigkeit.

Hingegen gaben alle Sole (2 A und 3 unverdünnt) beim vollständigen Ausfrieren unter Zusatz von 0,002-n. KNO_3 eine Gefrierflüssigkeit, deren $Ag^{\cdot}$-Verbrauch das Verhältnis 1 : 3 zur freigesetzten Säure aufwies, wie es einer Polythionsäure zukommt, während die Thioschwefelsäure mit dem Koagel verbunden abgeschieden wird. Demnach besteht keinerlei Widerspruch der beiden Reihen von Gefrierversuchen, sie sind vielmehr in völligem Einklang mit der entwickelten Vorstellung vom Aufbau unserer Schwefelsole.

Die günstige Wirkung von kurzem Kochen auf das Aussehen der Schwefelsole erscheint sowohl aus der starken Steigerung ihrer Löslichkeit mit Erhöhung der Temperatur (*The Svedberg* l. c.) wie auch aus der erhöhten Fluidität des amorphen Schwefels verständlich. Hingegen wird durch Einengen im Vakuum bei 45—50° C ein Teil des Sols instabil, wobei, unter Schwefeldioxyd-Abgabe, das Gleichgewicht in Richtung eines Zerfalles der Thioschwefelsäure über Sulfitbildung verschoben wird.

* * *

Durch die angeführten Beobachtungen wird die Auffassung nahegelegt, dass in unserem Schwefelsol nach *Raffo* nicht eine Polythionsäure, sondern die Thioschwefelsäure den wesentlichen Bestandteil des aufladenden ionogenen Komplexes darstellt, während Polythionsäure als molekulardisperse Beimengung der Intermicellarflüssigkeit angehört. Diese Anschauung beseitigt alle Schwierigkeiten und Widersprüche in den bisherigen Annahmen und gibt zugleich eine Erklärung scheinbarer Anomalien in den Eigenschaften der hydrophilen Schwefelsole.

Die durch die Zeitumstände bedingte Unterlassung der geplanten Weiterführung unserer Versuche macht gewisse einschränkende Bemerkungen notwendig. Die nach unseren Beobachtungen in den Vordergrund tretende Rolle der Thioschwefelsäure für Bildung und Aufbau der *Raffo*-Sole kann vorerst nur für solche Geltung beanspruchen, die mittels ausgiebiger ED und EDek möglichst weit von allen molekulardispersen Beimengungen befreit sind und damit ein relativ stabiles Gleichgewicht erlangt haben. Diese werden nicht identisch sein mit den Ausgangssolen, welche nach ihren zeitlichen Änderungen, neben den fester eingefügten ionogenen Komponenten, reichliche Mengen locker angeschlossener oder beigemischter, mit der Zeit sich ganz ablösender Gruppen (Polythionsäure) enthalten. Dieser Ablösungsvorgang, wie er sich auch in den sorgfältigen Analysen der Relation Sol zu Ultrafiltrat (*Verstraete* l. c.) widerspiegelt, wird eben durch entsprechende ED und EDek beschleunigt.

Von der Anwendung der vervollkommneten EDek (s. o.) und einer Vermehrung der Erfahrungen — durch das Studium der zeit-

lichen Veränderungen und der Lichteinwirkung sowie der *Selmi*-Sole[1]) mittels der in dieser Arbeit eingeführten Methoden und eine nähere chemische Analyse der Schwefelkoagele — darf wohl die notwendige, kritische Prüfung und Ergänzung des hier versuchten Bildes vom Aufbau der hydrophilen Schwefelsole erwartet werden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

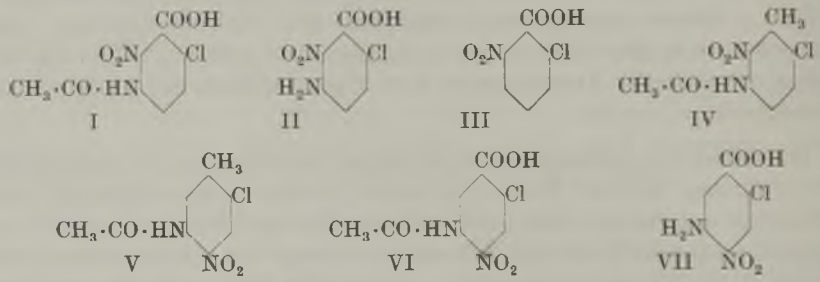
---

70. Contribution à l'étude des dérivés nitrés et nitro-aminés de l'acide o-chloro-benzoïque

par Henri Goldstein et Gaston Preitner.

(18 III 44)

Dans une précédente communication[2]), nous avions montré que la nitration de l'acide 5-acétylamino-2-chloro-benzoïque conduit à l'acide 6-nitro-5-acétylamino-2-chloro-benzoïque (I), qui donne par saponification l'acide 6-nitro-5-amino-2-chloro-benzoïque (II). Afin de déterminer la position du groupe nitro, nous avions eu recours à une méthode indirecte, car nous n'avions pas réussi à éliminer le groupe amino chez l'acide II.



Récemment, nous avons réalisé cette élimination; elle nous a conduit à l'acide 6-nitro-2-chloro-benzoïque (III), identique au composé obtenu par oxydation du 6-nitro-2-chloro-toluène[3]); de cette façon, la position admise pour le groupe nitro se trouve confirmée.

---

[1]) Bei deren Erzeugung kommt es nach den neueren eingehenden Untersuchungen von *F. Foerster* und Mitarbeitern (*F. Foerster* und *R. Vogel*, Z. anorg. Ch. **155**, 161 (1926)) und *H. Stamm* und Mitarbeitern (*H. Stamm* und *M. Wintzer*, B. **71**, 2212 (1938); *H. Stamm* und *M. Goehring*, Z. anorg. Ch. **242**, 413 (1939); *H. Stamm, O. Seipold, M. Goehring*, ebenda **247**, 277 (1941)) über die Vorgänge in der *Wackenroder*'schen Flüssigkeit (Reaktion von SO_2 und H_2S) zur Bildung von Thioschwefliger Säure als unbeständiger Zwischenstufe, die dann unter Entstehen von Polythionsäure und reichlich Thioschwefelsäure weiter reagiert. Darnach erscheint ein dem *Raffo*-Sol im wesentlichen analoger Bau des *Selmi*-Sols durchaus möglich. [2]) Helv. **21**, 51 (1938).

[3]) *Green* et *Lawson*, Soc. **59**, 1019 (1891); *Lehmstedt* et *Schrader*, B. **70**, 1536 (1937).

Pour compléter l'étude de l'acide III, nous en avons préparé quelques nouveaux dérivés.

La nitration du 5-acétylamino-2-chloro-toluène donne, comme produit principal, le 4-nitro-5-acétylamino-2-chloro-toluène (V); il se forme simultanément une petite quantité de l'isomère 6-nitro (IV)[1]. En oxydant le composé IV, nous avons obtenu l'acide I, identique au dérivé précédemment décrit, tandis que l'oxydation du composé V a conduit à l'acide 4-nitro-5-acétylamino-2-chloro-benzoïque (VI), qui a donné par saponification l'acide 4-nitro-5-amino-2-chloro-benzoïque (VII).

Partie expérimentale[2]).

(Tous les points de fusion ont été corrigés.)

Elimination du groupe amino de l'acide 6-nitro-5-amino-2-chloro-benzoïque.

On dissout 1,08 gr. d'acide 6-nitro-5-amino-2-chloro-benzoïque (II)[3]) dans un mélange de 10 cm³ d'alcool absolu et 0,6 cm³ d'acide sulfurique concentré, refroidit à -10^0, ajoute 1,1 gr. de nitrite d'isoamyle fraîchement distillé et laisse reposer une heure au frigorifique. Le diazoïque précipite lentement sous la forme d'une poudre blanchâtre. On ajoute alors une trace de poudre de zinc, chauffe à reflux pendant une heure, ajoute de l'eau et alcalinise par la soude caustique; on élimine par distillation l'alcool et le nitrite d'isoamyle en excès, filtre, acidifie par l'acide chlorhydrique, filtre à nouveau et extrait par l'éther. La solution éthérée est évaporée à sec, puis le résidu est chauffé à l'ébullition avec 8 cm³ d'eau, une goutte d'acide chlorhydrique dilué et un peu de noir animal; on filtre à chaud et ajoute un peu d'acide chlorhydrique concentré; l'*acide 6-nitro-2-chloro-benzoïque* (III) cristallise par refroidissement. Rendement: 0,32 gr. (30%). On recristallise dans l'eau bouillante ou dans l'acide chlorhydrique dilué.

On peut aussi effectuer la diazotation en milieu aqueux, au moyen de nitrite de sodium, et ajouter ensuite de l'alcool, d'après la méthode habituelle, mais le rendement est beaucoup plus faible (environ 15%) et le produit obtenu est très impur.

La substance est identique à l'acide 6-nitro-2-chloro-benzoïque obtenu par oxydation du 6-nitro-2-chloro-toluène, d'après le mode opératoire décrit par *Lehmstedt* et *Schrader*[4]). En effet, les deux produits fondent à la même température (163^0) et il en est de même de leur mélange. Pour plus de sûreté, nous avons préparé quelques dérivés (voir ci-dessous): à partir des deux échantillons d'acide, nous avons obtenu des produits identiques.

Chlorure de 6-nitro-2-chloro-benzoyle.

Cohen et *Armes*[5]) ont obtenu ce composé, p. de f. 32—34^0, en traitant l'acide correspondant par le pentachlorure de phosphore. Nous avons utilisé le chlorure de thionyle.

On chauffe à reflux pendant une heure 1 gr. d'acide 6-nitro-2-chloro-benzoïque avec 4 cm³ de chlorure de thionyle, puis on élimine l'excès de réactif par distillation et sèche dans le vide. Le chlorure d'acide, d'abord huileux, se solidifie. Rendement: 92%. On peut le purifier par distillation à 160^0 sous 12—13 mm. et cristallisation dans l'éther.

---

[1]) *Badische Anilin- und Soda-Fabrik*, D.R.P. 226772 (1910), Frdl. **10**, 931.

[2]) Le 6-nitro-2-chloro-toluène a été aimablement mis à notre disposition par l'*I.G. Farbenindustrie A.G.*, l'acide o-chloro-benzoïque par *J. R. Geigy S.A.* et la m-toluidine par la *Société pour l'Industrie chimique à Bâle;* nous exprimons à ces trois sociétés notre sincère reconnaissance.

[3]) Helv. **21**, 55 (1938). D'après la nomenclature utilisée dans le traité de *Beilstein*, la désignation serait: *acide 6-chloro-2-nitro-3-amino-benzoïque;* il nous a paru préférable, pour la clarté de l'exposé, de conserver la numérotation introduite précédemment.

[4]) Loc. cit. [5]) Soc. **89**, 460 (1906).

6-Nitro-2-chloro-benzoate de méthyle.

Cohen et *McCandlish*[1]) ont obtenu ce composé en traitant le sel d'argent de l'acide correspondant par l'iodure de méthyle. Nous l'avons préparé de la façon suivante:

On dissout 0,5 gr. de chlorure d'acide dans un peu d'éther, ajoute 2 cm³ d'alcool méthylique, chauffe à l'ébullition pendant cinq minutes, puis précipite par l'eau. Rendement: 93%. On cristallise dans l'éther.

Prismes incolores, fondant à 94—95° (*Cohen* et *McCandlish* indiquent 80—82°). La substance est entraînable à la vapeur d'eau.

3,480 mgr. subst. ont donné 5,710 mgr. CO_2 et 0,845 mgr. H_2O

$C_8H_6O_4NCl$ Calculé C 44,55 H 2,81%

Trouvé „ 44,75 „ 2,72%

6-Nitro-2-chloro-benzoate d'éthyle.

On chauffe à reflux pendant une heure 0,5 gr. de chlorure d'acide avec 4 cm³ d'alcool éthylique absolu, puis on purifie par entraînement à la vapeur d'eau. Rendement: 90%. On cristallise dans l'alcool dilué.

Aiguilles et paillettes incolores, fondant à 49—50°.

5,780 mgr. subst. ont donné 0,319 cm³ N_2 (20°, 728 mm.)

$C_9H_8O_4NCl$ Calculé N 6,10 Trouvé N 6,16%

6-Nitro-2-chloro-benzamide.

On dissout 0,5 gr. de chlorure d'acide dans un peu d'éther, ajoute lentement et en agitant 2 cm³ d'ammoniaque concentrée, puis chauffe quelques instants au bain-marie; on essore après refroidissement. Rendement: 90%. On cristallise dans l'eau bouillante.

Aiguilles incolores, fondant à 186—187°.

3,345 mgr. subst. ont donné 0,431 cm³ N_2 (24°, 725 mm.)

$C_7H_5O_3N_2Cl$ Calculé N 13,97 Trouvé N 14,13%

6-Nitro-2-chloro-benzanilide.

On dissout 0,5 gr. de chlorure d'acide dans 2,5 cm³ d'éther et ajoute lentement 2 cm³ d'aniline; le liquide entre en ébullition et l'anilide se dépose; on chauffe encore quelques minutes au bain-marie, puis on verse le mélange dans de l'acide chlorhydrique dilué, afin d'éliminer l'aniline en excès; on essore. Le rendement est quantitatif. On cristallise dans l'alcool ou l'acide acétique dilué.

Aiguilles incolores, fondant à 176—177°.

4,135 mgr. subst. ont donné 0,382 cm³ N_2 (21°, 729 mm.)

$C_{13}H_9O_3N_2Cl$ Calculé N 10,13 Trouvé N 10,29%

Nitration du 5-acétylamino-2-chloro-toluène.

Le 5-acétylamino-2-chloro-toluène a été préparé par chloruration de l'acétyl-m-toluidine, d'après *Reverdin* et *Crépieux*[2]); nous avons utilisé directement le produit brut, huileux, obtenu par évaporation de la solution éthérée. Pour la nitration, nous avons suivi en principe les indications de *Morgan* et *Challenor*[3]).

Le produit brut obtenu par chloruration de 18 gr. d'acétyl-m-toluidine est introduit lentement dans un mélange de 18 cm³ d'acide azotique d = 1,40 et 18 cm³ d'acide azotique d = 1,52, en agitant et en refroidissant de façon que la température ne dépasse pas 15°; on laisse alors reposer une à deux heures[4]) à la température ordinaire, puis on verse le mélange dans un grand volume d'eau; on obtient une huile brune, qui se solidifie rapidement. Il s'agit d'un mélange formé principalement de 4-nitro-5-acétylamino-2-chloro-toluène et d'une petite quantité de l'isomère 6-nitro.

---

[1]) Soc. **87**, 1271 (1905). [2]) B. **33**, 2503 (1900).

[3]) Soc. **119**, 1544 (1921). Voir aussi: *Badische Anilin- und Soda-Fabrik*, D.R.P. 226772 (1910), Frdl. **10**, 931.

[4]) En laissant reposer plus longtemps, on favorise la formation du dérivé dinitré.

Nous avons constaté que le rendement en isomère 6-nitro augmente sensiblement lorsqu'on effectue la nitration dans les conditions suivantes:

Le produit obtenu par chloruration de 18 gr. d'acétyl-m-toluidine est dissous dans 50 cm³ d'acide acétique glacial; on refroidit à 5° et ajoute goutte à goutte, dans l'espace d'une heure, 70 cm³ d'acide azotique d = 1,52, en agitant et en maintenant la température entre 5 et 10°. On laisse alors reposer quinze heures, puis on précipite en versant la solution dans un grand volume d'eau.

Pour séparer le mélange des dérivés nitrés, on effectue plusieurs cristallisations dans l'alcool. On isole ainsi le *4-nitro-5-acétylamino-2-chloro-toluène* (V); aiguilles et paillettes brunâtres, fondant à 113°; rendement: 4 à 4,5 gr.

Le *6-nitro-5-acétylamino-2-chloro-toluène* (IV) est présent dans les eaux-mères alcooliques; pour l'isoler, on précipite par l'eau, puis on cristallise plusieurs fois dans l'alcool. Aiguilles incolores, fondant à 152—153°. Analyse du dérivé 6-nitro:

4,010 mgr. subst. ont donné 0,452 cm³ N_2 (23°, 727 mm.)

$C_9H_9O_3N_2Cl$ Calculé N 12,26 Trouvé N 12,43%

Acide 4-nitro-5-acétylamino-2-chloro-benzoïque (VI).

Dans un ballon muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant à reflux, on introduit 1,15 gr. de 4-nitro-5-acétylamino-2-chloro-toluène, 2 gr. de sulfate de magnésium cristallisé et 100 cm³ d'eau; on chauffe à l'ébullition et introduit peu à peu 3 gr. de permanganate de potassium dissous dans 60 cm³ d'eau; l'opération dure environ trois heures. Lorsque l'oxydation est terminée, on filtre, lave soigneusement le bioxyde de manganèse avec de l'eau bouillante et concentre la solution[1]); on alcalinise alors par l'ammoniaque, filtre, puis précipite par l'acide chlorhydrique. Rendement: 0,5 gr. On cristallise dans l'acide acétique glacial.

Prismes jaunes, fondant à 214°, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'acide acétique glacial.

4,015 mgr. subst. ont donné 0,397 cm³ N_2 (21°, 721 mm.)

$C_9H_7O_5N_2Cl$ Calculé N 10,84 Trouvé N 10,89%

Acide 4-nitro-5-amino-2-chloro-benzoïque (VII).

L'acide 4-nitro-5-acétylamino-2-chloro-benzoïque est saponifié par chauffage à reflux pendant une demi-heure avec de l'acide chlorhydrique dilué. On cristallise dans l'acide acétique glacial.

Aiguilles orangées, fondant vers 239—240° avec décomposition et sublimation, solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool et l'acide acétique glacial.

2,835 mgr. subst. ont donné 0,328 cm³ N_2 (22°, 734 mm.)

$C_7H_5O_4N_2Cl$ Calculé N 12,94 Trouvé N 12,93%

Acide 6-nitro-5-acétylamino-2-chloro-benzoïque (I).

Par oxydation du 6-nitro-5-acétylamino-2-chloro-toluène, d'après la méthode décrite plus haut pour l'isomère 4-nitro, nous avons isolé un produit identique à l'acide 6-nitro-5-acétylamino-2-chloro-benzoïque obtenu précédemment[2]); les deux échantillons, ainsi que leur mélange, possèdent le même point de fusion et ils ont donné par saponification le même acide 6-nitro-5-amino-2-chloro-benzoïque.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique
de l'Université.

---

[1]) Au cours de l'opération, le produit est légèrement entraîné par la vapeur d'eau, ce qui diminue un peu le rendement; on peut éviter de concentrer la solution en isolant le produit par extraction à l'éther après acidification.

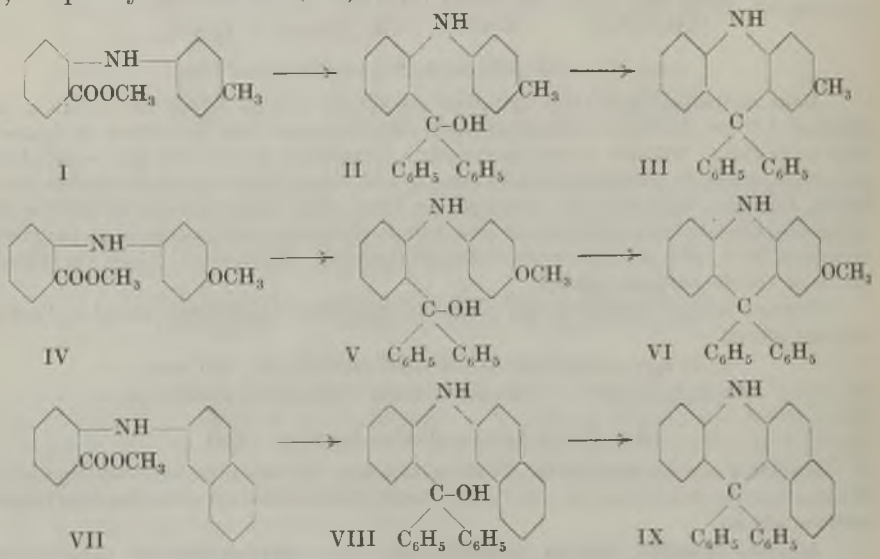
[2]) Helv. **21**, 54 (1938).

71. Synthèses dans la classe des carbazines VII[1])

par **Henri Goldstein** et **Gérald Huser.**

(18 III 44)

En traitant le N-p-tolyl-anthranilate de méthyle (I) par le bromure de phénylmagnésium, nous avons obtenu le 2-p-tolylamino-triphénylcarbinol (II); sous l'action de l'acide chlorhydrique, ce composé perd facilement une molécule d'eau et se transforme en 2-méthyl-9,9-diphényl-carbazine (III).



De même, le N-[p-méthoxy-phényl]-anthranilate de méthyle(IV), traité par le bromure de phénylmagnésium, se transforme en 2-[p-anisidino]-triphénylcarbinol (V), qui donne, par perte d'une molécule d'eau, la 2-méthoxy-9,9-diphényl-carbazine (VI).

En soumettant le N-β-naphtyl-anthranilate de méthyle (VII) aux mêmes réactions, nous avons obtenu successivement le 2-β-naphtylamino-triphénylcarbinol (VIII) et la 9,9-diphényl-1,2-benzo-carbazine (IX).

Partie expérimentale.

(Tous les points de fusion ont été corrigés.)

N-p-Tolyl-anthranilate de méthyle (I).

On chauffe à reflux pendant dix à douze heures 25 gr. d'acide N-p-tolyl-anthranilique ou 4'-méthyl-diphénylamine-2-carboxylique[2]), 500 cm³ d'alcool méthylique et 25 cm³

[1]) VIe communication: Helv. **11**, 486 (1928).

[2]) *Ullmann*, A. **355**, 325 (1907).

d'acide sulfurique concentré, puis on distille l'alcool en excès et ajoute une solution aqueuse de carbonate de sodium; l'éther-sel précipite sous forme huileuse; on reprend par l'éther, lave la solution éthérée avec du carbonate de sodium dilué et sèche avec du sulfate de sodium anhydre; par évaporation du dissolvant, l'éther-sel cristallise[1]). Rendement: 75%. On recristallise dans l'éther de pétrole.

Tables incolores, fondant à 48,5°, facilement solubles dans l'alcool, l'éther et le benzène, plus difficilement dans l'éther de pétrole et la ligroïne.

3,684 mgr. subst. ont donné 0,189 cm³ N_2 (21°, 754 mm.)

$C_{15}H_{15}O_2N$ Calculé N 5,81 Trouvé N 5,91%

2-p-Tolylamino-triphénylcarbinol (II).

On prépare, de la façon habituelle, une solution de bromure de phénylmagnésium à partir de 60 gr. de bromobenzène, 125 cm³ d'éther anhydre, 9 gr. de magnésium et une trace d'iode; on ajoute alors, par petites portions, 15 gr. de p-tolyl-anthranilate de méthyle dissous dans un peu d'éther anhydre, puis on chauffe à reflux pendant trois heures. Après refroidissement, on verse le mélange sur de la glace additionnée d'acide acétique, puis on élimine l'éther, un peu de bromobenzène inaltéré et de diphényle par entraînement à la vapeur; le résidu, constitué par le carbinol brut, est essoré et séché. On purifie par dissolution dans le benzène, ébullition avec du noir animal, filtration, puis adjonction d'éther de pétrole jusqu'à début de précipitation. Rendement: 75—80%.

Petits prismes incolores, fondant à 164,5°, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène et l'acide acétique glacial, très peu solubles dans l'éther de pétrole et la ligroïne.

3,609 mgr. subst. ont donné 0,119 cm³ N_2 (21,5°, 754 mm.)

$C_{26}H_{23}ON$ Calculé N 3,83 Trouvé N 3,79%

2-Méthyl-9,9-diphényl-carbazine[2]) (III).

On chauffe à l'ébullition une solution concentrée de 2-p-tolylamino-triphénylcarbinol dans l'acide acétique glacial[3]) et ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré; la carbazine précipite immédiatement. Rendement: 95%. On purifie par ébullition de la solution benzénique avec du noir animal, puis adjonction d'éther de pétrole jusqu'à début de précipitation.

Aiguilles incolores, fondant à 217°, solubles dans le benzène et l'acide acétique glacial, presque insolubles dans l'éther de pétrole.

5,182 mgr. subst. ont donné 17,000 mgr. CO_2 et 2,880 mgr. H_2O

3,162 mgr. subst. ont donné 0,114 cm³ N_2 (23°, 757 mm.)

$C_{26}H_{21}N$ Calculé C 89,87 H 6,10 N 4,03%

Trouvé „ 89,47 „ 6,22 „ 4,14%

N-[p-Méthoxy-phényl]-anthranilate de méthyle (IV).

Nous avons éthérifié l'acide N-[p-méthoxy-phényl]-anthranilique ou 4'-méthoxy-diphénylamine-2-carboxylique[4]) d'après le mode opératoire décrit plus haut pour la pré-

---

[1]) La même méthode permet d'obtenir le *N-phényl-anthranilate de méthyle*, avec un rendement de 80 à 90%. P. de f. 58,5°. *Baeyer* et *Villiger*, B. **37**, 3201 (1904), et *Craig*, Am. Soc. **57**, 198 (1935), utilisent pour l'éthérification l'acide chlorhydrique gazeux; nous préférons ici l'acide sulfurique concentré, car son emploi est beaucoup plus commode.

[2]) La nomenclature et la numérotation sont conformes au schéma indiqué Helv. **2**, 385 (1919). D'après la nomenclature utilisée dans le traité de *Beilstein*, la désignation serait: *2-méthyl-9,9-diphényl-9,10-dihydro-acridine.*

[3]) Pour la préparation de la 9,9-diphényl-carbazine ou 9,9-diphényl-9,10-dihydro-acridine, *Baeyer* et *Villiger*, B. **37**, 3202 (1904), utilisent comme dissolvant l'alcool méthylique; or, aussi dans ce cas, l'acide acétique glacial est préférable, selon une observation restée inédite de *Kehrmann* et *Tschui.*

[4]) *Borsche, Runge* et *Trautner*, B. **66**, 1316 (1933).

paration du p-tolyl-anthranilate de méthyle. Rendement: 75%. On recristallise dans l'éther de pétrole.

Prismes incolores, fondant à 53,5°, facilement solubles dans l'alcool, l'éther et le benzène, plus difficilement dans l'éther de pétrole et la ligroïne.

3,721 mgr. subst. ont donné 0,184 cm³ N_2 (23°, 755 mm.)

$C_{15}H_{15}O_3N$ Calculé N 5,45 Trouvé N 5,66%

2-[p-Anisidino]-triphénylcarbinol (V).

Nous avons obtenu ce composé à partir du [p-méthoxy-phényl]-anthranilate de méthyle en opérant comme il a été indiqué plus haut pour la synthèse du 2-p-tolylamino-triphényl-carbinol. Rendement: 75%.

Paillettes incolores, fondant à 123°, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène et l'acide acétique glacial, peu solubles dans l'éther de pétrole et la ligroïne.

4,372 mgr. subst. ont donné 0,138 cm³ N_2 (19°, 751 mm.)

$C_{26}H_{23}O_2N$ Calculé N 3,67 Trouvé N 3,65%

2-Méthoxy-9,9-diphényl-carbazine[1]) (VI).

Lorsqu'on chauffe à l'ébullition une solution concentrée de 2-[p-anisidino]-triphényl-carbinol dans l'acide acétique glacial, il se produit une transformation partielle en carbazine, qui précipite; pour compléter la réaction, on ajoute à la solution bouillante quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Rendement: 95%. On purifie par ébullition de la solution benzénique avec du noir animal, puis adjonction de ligroïne jusqu'à début de précipitation.

Aiguilles et paillettes incolores, fondant à 213—214°, solubles dans le benzène et l'acide acétique glacial, presque insolubles dans l'éther de pétrole et la ligroïne.

5,316 mgr. subst. ont donné 16,670 mgr. CO_2 et 2,760 mgr. H_2O

3,715 mgr. subst. ont donné 0,128 cm³ N_2 (21,5°, 757 mm.)

$C_{26}H_{21}ON$ Calculé C 85,91 H 5,83 N 3,87%

Trouvé „ 85,53 „ 5,81 „ 3,98%

N-β-Naphtyl-anthranilate de méthyle (VII).

Nous avons éthérifié l'acide N-β-naphtyl-anthranilique[2]) d'après le mode opératoire décrit plus haut pour la préparation du p-tolyl-anthranilate de méthyle. Rendement: 65—70%. Le produit huileux cristallise par dissolution dans l'éther de pétrole, filtration et évaporation du dissolvant. On recristallise, à plusieurs reprises, dans l'éther de pétrole.

Tables incolores, fondant à 53°, très solubles dans l'alcool, l'éther et le benzène, solubles dans l'éther de pétrole et la ligroïne.

3,102 mgr. subst. ont donné 0,137 cm³ N_2 (22°, 751 mm.)

$C_{18}H_{15}O_2N$ Calculé N 5,05 Trouvé N 5,05%

2-β-Naphtylamino-triphénylcarbinol (VIII).

On obtient ce composé à partir du β-naphtyl-anthranilate de méthyle en opérant de la même manière que pour les carbinols précédents. Rendement: 75%.

Paillettes incolores, fondant à 132—133°, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène et l'acide acétique glacial, très peu solubles dans l'éther de pétrole et la ligroïne.

3,839 mgr. subst. ont donné 0.118 cm³ N_2 (19°, 751 mm.)

$C_{29}H_{23}ON$ Calculé N 3,49 Trouvé N 3,55%

---

[1]) La désignation conforme à la nomenclature du traité de *Beilstein* est: *2-méthoxy-9,9-diphényl-9,10-dihydro-acridine.*

[2]) *Ullmann*, A. **355**, 350 (1907). Ainsi que cet auteur l'a déjà constaté, la condensation de l'acide o-chloro-benzoïque avec la β-naphtylamine doit être effectuée en présence d'un grand excès de carbonate de potassium, afin d'éviter la formation d'une grande quantité d'un colorant rouge.

9,9-Diphényl-1,2-benzo-carbazine[1]) (IX).

La cyclisation du 2-β-naphtylamino-triphénylcarbinol a été effectuée d'après la même méthode que celle des carbinols précédents. Rendement: 90—95%. On purifie comme dans les cas décrits plus haut.

Petits cristaux incolores, fondant à 260—261°, solubles dans le benzène et l'acide acétique glacial, presque insolubles dans l'éther de pétrole et la ligroïne.

4,286 mgr. subst. ont donné 14,235 mgr. CO_2 et 2,180 mgr. H_2O
3,955 mgr. subst. ont donné 0,121 cm³ N_2 (27°, 752 mm.)

$C_{29}H_{21}N$	Calculé	C 90,82	H 5,52	N 3,66%
	Trouvé	„ 90,58	„ 5,69	„ 3,44%

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique
de l'Université.

---

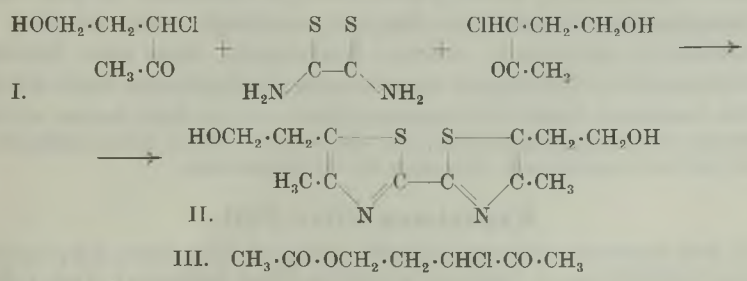
72. Synthese und Konstitution des Vitachroms

von P. Karrer und M. C. Sanz.

(20. III. 44.)

Für Vitachrom, die intensiv blau fluoreszierende Substanz, die sich bei der Bestrahlung des 4-Methyl-5-oxyäthyl-2-chlorthiazols mit ultraviolettem Licht bildet, hatten wir kürzlich[2]) die Formel des 4,4'-Dimethyl-5,5'-[β-oxyäthyl]-2,2'-dithiazolyls (II) als wahrscheinlich aufgestellt. Diese konnte nunmehr durch eine eindeutig verlaufende Synthese bewiesen werden.

Diese beruht auf der Kondensation von Rubeanwasserstoff (Dithiooxalsäure-amid) mit [α-Chlor-γ-oxypropyl]-methylketon I, wobei Vitachrom (II) entsteht. Es gelingt auch, Vitachrom-diacetat aus [α-Chlor-γ-acetoxypropyl]-methylketon (III) und Rubeanwasserstoff darzustellen.



---

[1]) La désignation conforme à la nomenclature du traité de *Beilstein* est: *9,9-diphényl-9,10-dihydro-1.2-benzo-acridine.*

[2]) Helv. **26**, 1778 (1943).

Das auf diesem Wege gewonnene 4,4′-Dimethyl-5,5′-[β-acetoxyäthyl]-2,2′-dithiazolyl erwies sich mit dem durch Bestrahlung gewonnenen Vitachrom-acetat in jeder Hinsicht identisch. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt wurden gleich hoch gefunden (116,5°).

Das Vitachrom selbst haben wir nach dem neuen Verfahren in noch etwas höherem Reinheitsgrad erhalten, was sich in einer leichten Erhöhung des Schmelzpunktes (180° statt 175°) und besonders darin äusserte, dass die langen, feinen Krystallnadeln nunmehr völlig farblos waren. Diese farblosen Krystalle fluoreszieren im Ultraviolettlicht rein blau, während auch nur schwach gelblich aussehende Krystalle grüne Fluoreszenz vortäuschen. Die Lösungen des Vitachroms besitzen die früher beschriebene starke blaue Fluoreszenz. Eine solche Fluoreszenz (verschiedener Farbnuance) kommt auch anderen 2,2′-Dithiazolylverbindungen zu, worüber in einer anderen Mitteilung berichtet werden wird.

Nach der endgültigen Abklärung der Konstitution des Vitachroms kann gesagt werden, dass seine Bildung bei der Ultraviolettbestrahlung des 4-Methyl-5-oxyäthyl-2-chlorthiazols auf eine durch das U. V.-Licht bewirkte Dissoziation jener Verbindung in Chloratome und 4-Methyl-5-oxyäthyl-thiazolyl-(2)-Radikale zurückzuführen ist, worauf sich die letzteren zur Dithiazolylverbindung (Vitachrom) dimerisieren.

In der ersten Abhandlung war mitgeteilt worden, dass eine stark verdünnte Vitachromlösung bei Zusatz von Natriumdithionitlösung die hellblaue Fluoreszenz verliert, die beim Schütteln mit Luft sofort zurückkehrt. Die Vermutung, dass sich dabei ein nichtfluoreszierendes Reduktionsprodukt bildet, trifft aber nicht zu, sondern die weitgehende Unterdrückung der Fluoreszenz durch Natriumdithionit muss auf einem anderen Einfluss dieses Salzes beruhen. Wenn man das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz des 4,4′-Dimethyl-5,5′-dicarboxy-2,2′-dithiazolyls, über welches in einer späteren Mitteilung berichtet werden soll, unter Kohlendioxyd-Stickstoff in eine Lösung von Natriumbicarbonat und $Na_2S_2O_4$ einträgt, wird nämlich kein Kohlendioxyd entwickelt, woraus hervorgeht, dass eine Reduktion von Dithiazolylverbindungen unter diesen Bedingungen nicht erfolgt[1]).

Der chemischen Fabrik *F. Hoffmann-La Roche & Co.* in Basel danken wir für die Überlassung von Ausgangsmaterialien. Der eine von uns *(M. C. Sanz)* dankt der *Stiftung für biologisch-medizinische Stipendien* für ein Stipendium.

Experimenteller Teil.

2 g fein zerriebener Rubeanwasserstoff wurden mit 7,0 g (theor. 4,6 g) [α-Chlor-γ-oxypropyl]-methylketon am Steigrohr bei 120° im Ölbad kondensiert. Nach 4 Stunden

[1]) Über die Theorie dieser Reduktionsmethode und die praktische Durchführung vgl. *O. Warburg* und *Christian*, Bioch. Z. **282**, 157 (1935); *P. Karrer, Ringier, Büchi, Fritzsche, Solmssen*, Helv. **20**, 55 (1937); *P. Karrer* und Mitarb., Helv. **21**, 223 (1938).

haben wir noch 3 g des Ketonalkohols zugesetzt und weitere 5 Stunden erhitzt. Das dunkelbraune, dickflüssige Reaktionsprodukt erstarrte in der Kälte zu einem schwarzen, zähen Harz, welches man mehrmals mit total 150 cm³ siedendem Wasser gründlich extrahierte. Die trübe Lösung wurde heiss filtriert und nach 24stündigem Stehen die ausgeschiedenen derben, dunkelbraunen Krystalle abgesaugt. Man nahm sie in 80 cm³ heissem Wasser auf, wobei ein Teil des unveränderten Rubeanwasserstoffs ungelöst blieb. Nach Abgiessen der Lösung schied sich aus derselben zuerst Rubeanwasserstoff, dann Vitachrom in langen gelblichen Nadeln aus. Die Flüssigkeit wurde bis eben zur vollständigen Lösung des Vitachroms erwärmt und vom ungelöst gebliebenen, an den Wänden haftenden Rubeanwasserstoff abgegossen. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation haben wir die ausgeschiedenen Krystalle von Vitachrom (mit Spuren von Rubeanwasserstoff verunreinigt) abgenutscht, in möglichst wenig heissem Wasser aufgenommen und die Lösung dreimal wie oben vom ausgeschiedenen Rubeanwasserstoff abgegossen. Hierauf wurde die siedende Lösung mit sehr wenig Tierkohle aufgekocht und heiss filtriert. Aus der schwach gelblichen Lösung krystallisierte das Vitachrom in langen, farblosen Nadeln. Smp. 180° (nicht korr.). Ausbeute: 0,225 g.

Ein zweiter Ansatz mit gleichen Mengen wurde bei 130—140° Ölbadtemperatur kondensiert. Nach 4½ Stunden war die Kondensation beendet. Die Aufarbeitung erfolgte gleich wie beim ersten Ansatz. Ausbeute: 306 mg (Ber. C 50,73 H 5,63 Gef. C 50,52 H 5,38%).

Zur Synthese des Vitachrom-diacetates wurden 0,5 g Rubeanwasserstoff mit 2 g [α-Chlor-γ-acetoxypropyl]-methylketon bei 120° kondensiert. Die Reaktion war nach 5 Stunden beendigt. Nach gründlicher Extraktion mit heissem Benzol wurde der Rückstand mit Wasser ausgezogen und das verbleibende Produkt nochmals mit Benzol behandelt. Den Rückstand der benzolischen Auszüge haben wir im Hochvakuum destilliert. Bei 0,01—0,03 mm ging zwischen 90 und 100° unverändertes [α-Chlor-γ-acetoxypropyl]-methylketon über. Ca. 0,1 g Rubeanwasserstoff sublimierten zwischen 100 und 130°. Bis 150° ging dann ein schnell erstarrendes Öl über, die Krystalle fluoreszierten nicht. Der dunkle Rückstand wurde in Äthanol aufgenommen und in 80 cm³ heisses Wasser eingegossen. Die abgeschiedenen Krystalle wurden aus Wasser-Methanol umkrystallisiert: rein weisses Vitachrom-diacetat in kurzen verfilzten Nadeln. Ca. 80 mg, Smp. 114°.

Die Acetylierung von 104 mg Vitachrom zum Diacetat erfolgte in 2,5 cm³ wasserfreiem Pyridin mit 0,7 cm³ Essigsäure-anhydrid bei 50°. Nach 3½ Stunden wurde das Pyridin im Vakuum entfernt und der erstarrende Rückstand 2mal aus Wasser-Methanol umkrystallisiert. Ausbeute: 117 mg Vitachrom-diacetat. Smp. 116—116,5°.

$C_{16}H_{20}O_4N_2S_2$	Ber. C 52,25	H 5,48%
	Gef. „ 52,23	„ 5,63%

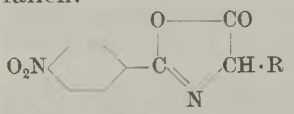
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

73. Einige weitere 2-[p-Nitrophenyl]-4-alkyl-oxazolone-5

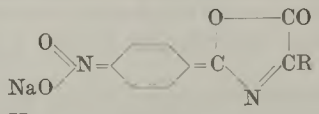
von P. Karrer und C. Christoffel.

(20. III. 44.)

In einer früheren Mitteilung[1]) war gezeigt worden, dass die blauen bis violetten Farbreaktionen, die bei der Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf α-Aminocarbonsäuren in Pyridinlösung oder in schwach alkalischen, wässerigen Lösungen beobachtet werden, auf die Bildung von 2-[p-Nitrophenyl]-4-alkyl-oxazolonen-5 (Formel I) zurückzuführen sind. Diese Oxazolone bilden blaue bis violette Alkalisalze, für welche verschiedene mesomere Formeln[2]), u. a. Formel II, in Betracht fallen.



I. (R = Alkyl)



II.

III. R = $-CH_2C_6H_5$
IV. R = $-CH(CH_3)_2$
V. R = $-CH_2CH(CH_3)_2$

Diese Oxazolone sind unter den Bedingungen ihrer Entstehung wenig stabil und die Ausbeuten fallen daher bei ihrer Isolierung klein aus. Früher hatten wir aus Leucin das 2-[p-Nitrophenyl]-4-isobutyl-oxazolon-5 (Formel V) gewonnen; jetzt wurden noch das 2-[p-Nitrophenyl]-4-benzyl-oxazolon-5 (Formel III) und das 2-[p-Nitrophenyl]-4-isopropyl-oxazolon-5 (Formel IV) rein dargestellt. Aus einigen anderen α-Aminocarbonsäuren gelang die Herstellung der entsprechenden Oxazolone noch nicht oder nur in nicht ganz reinem Zustand.

Die Absorptionsspektren der 3 Verbindungen III, IV und V sind sehr ähnlich. Die Absorptionsmaxima der einzigen Absorptionsbande, die bei den drei Verbindungen auftritt, liegen in äthyl-alkoholischer Lösung bei 275–277 mμ (log K für Verbindung IV = 4,08; für Verbindung III = 4,02; $K = \log \varepsilon \cdot M/10 \cdot c \cdot d$).

Die Bestimmung des Umschlaggebietes, bei dem sich die violetten Alkalisalze der drei Oxazolonverbindungen bilden, geschah durch Zugabe von NaOH-Citrat-Pufferlösungen. Je 10 mg des Oxazolons wurden in 5 cm³ absolutem Alkohol gelöst und von dieser Lösung je 5 Tropfen zu 2 cm³ der Pufferlösungen zugesetzt. Die violette Farbe des Alkalisalzes wurde dann bei folgenden Aciditäten wahrnehmbar:

4-Benzyl-2-(p-nitrophenyl)-oxazolon-5	p_H 6,4
4-Isopropyl-2-(p-nitrophenyl)-oxazolon-5	,, 5,2
4-Isobutyl-2-(p-nitrophenyl)-oxazolon-5	,, 5,1

Die Farbe der Alkalisalze der genannten Oxazolone in verschiedenen Lösungsmitteln weist grosse Verschiedenheiten auf; ein Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels

[1]) *P. Karrer* und *R. Keller*, Helv. **26**, 50 (1943).

[2]) Vgl. hiezu die Ausführungen Helv. **26**, 50 (1943).

lässt sich hierbei nicht feststellen. Wenn man je 1 mg eines 2-[p-Nitrophenyl]-4-alkyl-oxazolons-5 in 5 cm³ Lösungsmittel aufnimmt und hierauf tropfenweise 0.1-n. Natronlauge bis zum Farbauftritt zusetzt, so beobachtet man die folgenden Farbnuancen.

Wasser	rotviolett	Dielektrizitätskonst.	81
Äthylalkohol	rotviolett	,,	27,8
Aceton	blau	,,	21,5
Acetessigester	blau	,,	15,7
Pyridin	blau	,,	12,4
Dioxan	rotviolett	,,	2,23

Experimenteller Teil.

2-[p-Nitrophenyl]-4-benzyl-oxazolon-5.

Zu einer Lösung von 5 g *d,l*-Phenylalanin in 15,1 cm³ 2-n. Natronlauge (1 Äquivalent) wurde eine Lösung von 5,6 g p-Nitrobenzoylchlorid in 75 cm³ Äther unter ständigem Schütteln in Anteilen im Laufe von 30 Minuten zugegeben. Hernach schüttelte man die Mischung 2 Stunden auf der Maschine und liess sie über Nacht stehen. Es war eine reichliche Menge eines farblosen Niederschlages entstanden. Nach der Abtrennung der Ätherschicht wurde dieser Niederschlag abgenutscht, mit Wasser gewaschen und dreimal mit Äther ausgekocht. Er erwies sich als nicht umgesetztes *d,l*-Phenylalanin.

Die vereinigten ätherischen Lösungen haben wir im Vakuum zur Trockene eingedampft und den Rückstand mehrmals mit Benzol ausgekocht, wobei nur ein geringer Anteil des Rückstandes in Lösung ging. Die in Benzol schwer lösliche Fraktion war N-p-Nitrobenzoyl-alanin, das aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Smp. 168,5° .

Ber. C 61,14 H 4,45 N 8,91%
Gef. ,, 61,10 ,, 4,34 ,, 8,73%

Den Benzolextrakt haben wir zur Entfernung von Spuren saurer Anteile kurz mit Natriumbicarbonat durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, filtriert und eingedampft. Hierauf nahm man den öligen Rückstand in sehr wenig Benzol auf und setzte allmählich Petroläther hinzu. Die erste Petrolätherfällung hatte schwach bräunliche Farbe und wurde verworfen. Bei weiterer Petrolätherzugabe krystallisierte das 2-[p-Nitrophenyl]-4-benzyl-oxazolon-5 in farblosen Krystallen aus. Nach nochmaliger Umkrystallisation aus Benzol-Petroläther schmolz die Verbindung bei 162°.

Ber. C 64,40 H 4,06 N 9,45%
Gef. ,, 64,37 ,, 4,03 ,, 9,34%

Dieses Oxazolonderivat gibt bei Zusatz von alkoholischer Natronlauge eine tief violette Farbreaktion, die bei Zugabe von Pyridin blau wird.

2-[p-Nitrophenyl]-4-isopropyl-oxazolon-5.

Wir lösten 5 g *d,l*-Valin in 21,4 cm³ 2-n. Natronlauge und setzten unter Schütteln in kleinen Anteilen im Laufe von 30 Minuten eine Lösung von 7,9 g p-Nitrobenzoylchlorid in 80 cm³ Äther hinzu. Hierauf wurde die Reaktionsmischung 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt und in gleicher Weise, wie es im vorigen Beispiel beschrieben ist, aufgearbeitet. Dabei erhielten wir 0,8 g unverändertes Valin zurück, ferner aus der ätherischen Lösung 1,2 g in Benzol schwer lösliches N-p-Nitrobenzoyl-valin vom Smp. 163° und 1,9 g in Benzol leicht lösliches 2-[p-Nitrophenyl]-4-isopropyl-oxazolon-5. Die letztere Verbindung haben wir aus Benzol-Petroläther-Mischung umkrystallisiert und in farblosen Krystallblättchen vom Smp. 92° erhalten.

Ber. C 58,06 H 4,84 N 11,39%
Gef. ,, 58,20 ,, 5,15 ,, 11,44%

Auch dieses Oxazolonderivat zeigt mit Alkalien intensive Violettfärbung und in Pyridinlösung durch Zusatz von Lauge eine rein blaue Farbreaktion.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

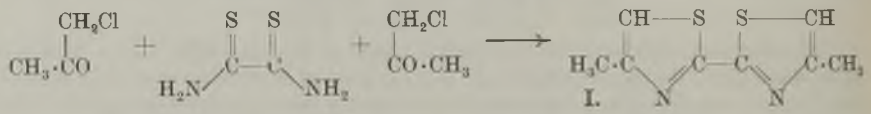
74. Über 2,2'-Dithiazolylverbindungen

von **P. Karrer, P. Leiser** und **W. Graf.**

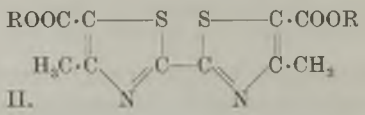
(21. III. 44.)

In einer vorstehenden Arbeit wurde die Synthese des Vitachroms aus Rubeanwasserstoff und [α-Chlor-γ-oxypropyl]-methylketon geschildert. In analoger Weise wurden im hiesigen Laboratorium in letzter Zeit eine Reihe anderer Dithiazolylverbindungen hergestellt und auch in einer Patentanmeldung vom November 1943 beschrieben. Im letzten Heft der Helv. Chim. Acta haben *H. Lehr* und *H. Erlenmeyer* dieselbe Reaktion angewandt, um das 4,4'-Diphenyl-2,2'-dithiazolyl zu erhalten[1]).

Wir beschreiben im folgenden einige Umsetzungen dieser Art, bei denen Rubeanwasserstoff mit α-Halogenketonen kondensiert wurde. Entgegen den Angaben von *Lehr* und *Erlenmeyer*, die den Umsatz mit Chloraceton nicht verwirklichen konnten, gelingt es leicht, auch dieses Chlorketon mit Rubeanwasserstoff zum 4,4'-Dimethyl-2,2'-dithiazolyl (I) zu kondensieren.



In analoger Weise erhielten wir aus Rubeanwasserstoff und α-Chloracetessigester das 4,4'-Dimethyl-5,5'-dicarbäthoxy-2,2'-dithiazolyl (II), das durch alkalische Verseifung in die entsprechende Dicarbonsäure (4,4'-Dimethyl-2,2'-dithiazolyl-5,5'-dicarbonsäure) überging.



Alle diese Dithiazolylverbindungen zeigen unter der Ultraviolettlampe wie Vitachrom sehr starke Fluoreszenz; in konz. Schwefelsäure ist die Fluoreszenz auch im Tageslicht intensiv. Es wird geprüft, ob und welche dieser Stoffe für histologische Zwecke geeignet sind.

Lässt man 1,4-Dibrom-diacetyl mit Rubeanwasserstoff reagieren, so bildet sich in kurzer Zeit ein braunes, amorphes, unlösliches, hochmolekulares Polythiazol-Kondensationsprodukt, das seine Entstehung einer Kettenreaktion zwischen zahlreichen Rubeanwasserstoff-Molekeln mit Dibrom-diacetyl-Molekeln verdankt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

[1]) Helv. **27**, 489 (1944).

Experimenteller Teil.

4,4′-Dimethyl-2,2′-dithiazolyl (Formel I).

Das Gemisch von 5 g fein zerriebenem Rubeanwasserstoff, 8 g Chloraceton und 50 cm³ Alkohol wird unter häufigem Umschütteln 7 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten und mehrstündigem Aufbewahren des Reaktionsproduktes hat sich ein Krystallbrei abgeschieden. Dieser wird abfiltriert und die Mutterlauge zur Trockene eingedampft, wobei ein ähnlich aussehendes Krystallgemisch zurückbleibt. Man vereinigt die beiden Krystallfraktionen und kocht sie mit Benzol aus, dabei bleibt nicht in Reaktion getretener Rubeanwasserstoff zurück. Aus der Benzollösung scheiden sich beim Abkühlen ca. 2 g rohes 4,4′-Dimethyl-2,2′-dithiazolyl aus, das man mehrmals unter Zusatz von Entfärbungskohle aus Benzol und Benzol-Petroläther-Mischung umkrystallisiert und evtl. im Vakuum noch sublimiert; unter 13 mm Druck sublimiert die Substanz bei etwa 150°. Farblose Krystalle, Smp. 136° (unkorr.). Die Lösungen und die Krystalle fluoreszieren im Ultraviolettlicht blau.

$C_8H_6N_2S_2$	Ber.	C 48,96	H 4,11	N 14,28	S 32,65%
	Gef.	„ 49,07	„ 4,09	„ 14,34	„ 33,04%

4,4′-Dimethyl-5,5′-dicarbäthoxy-2,2′-dithiazolyl (Formel II).

5,5 g Rubeanwasserstoff wurden mit 37,7 g α-Chloracetessigester während 7 Stunden auf 120° erhitzt. Beim Erkalten erstarrte das Reaktionsgemisch zu einer dunkeln, krystallinen Masse. Diese wurde zur Entfernung des überschüssigen Chloracetessigesters mit Äther gewaschen, wodurch die Krystalle hellbraun wurden. Wir haben sie mehrmals aus Benzol und schliesslich aus Alkohol umkrystallisiert.

Das so gewonnene 4,4′-Dimethyl-5,5′-dicarbäthoxy-2,2′-dithiazolyl bildet fast farblose Krystalle von watteartigem Aussehen. Smp. 186° (unkorr.). Seine Lösungen fluoreszieren im Ultraviolettlicht blauviolett, weniger blaustichig als Vitachrom.

$C_{14}H_{16}O_4N_2S_2$	Ber.	C 49,39	H 4,74	N 8,23	S 18,84%
	Gef.	„ 49,57	„ 4,84	„ 8,28	„ 19,43%

4,4′-Dimethyl-2,2′-dithiazolyl-5,5′-dicarbonsäure.

1 g des vorgenannten Esters wurde in 130 cm³ heissem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,38 g Natrium in wenig Alkohol 15 Minuten auf Siedetemperatur erhitzt. Dabei fiel schon in der Wärme das Natriumsalz der 4,4′-Dimethyl-2,2′-dithiazolyl-5,5′-dicarbonsäure aus (0,8 g). Es ist in Wasser spielend löslich; die Lösung fluoresziert im Ultraviolettlicht blauviolett.

Beim Ansäuern der wässerigen Lösung des Salzes fällt die 4,4′-Dimethyl-2,2′-dithiazolyl-5,5′-dicarbonsäure aus. Sie lässt sich aus viel kochendem Eisessig oder aus wenig Pyridin umkrystallisieren. Oberhalb 310° zersetzt sie sich ohne zu schmelzen.

$C_{10}H_8O_4N_2S_2$	Ber.	C 42,24	H 2.83%
	Gef.	„ 42,52	„ 2,71%

Hochmolekulare Polythiazolverbindung aus Rubeanwasserstoff und 1,4-Dibrom-diacetyl.

Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Rubeanwasserstoff und 1,4-Dibrom-diacetyl in Alkohol scheidet sich nach kurzer Zeit ein braunes, amorphes, hochmolekulares Kondensationsprodukt aus der Lösung aus, das den durch Kettenreaktion entstandenen Polythiazolkörper darstellt. Die Substanz ist in fast allen Lösungsmitteln praktisch unlöslich.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

75. Rectification

par **L. Palfray.**

(17 III 44)

Dans le N° du 1er déc. 1943 des Helv. Chim. Acta *Y. R. Naves* et *P. Bachmann* écrivent:

p. 2153 — «L'auteur *(Kandel)* n'a pas *mentionné d'analyse élémentaire*». (Il s'agit des dihydroionols α et β.)

p. 2162 — «La valeur de RM_D expérimentale calculée par cet auteur *(Kandel)* est *inexacte*. La valeur vraie est 59,44. Il en est d'ailleurs de même de la presque totalité des autres valeurs RM_D de sa publication.»

Une courte mise au point s'impose dont j'ai le devoir d'assumer la charge, *Kandel* étant actuellement de par les circonstances, dans l'impossibilité matérielle de répondre lui-même et le travail ayant été exécuté sous ma direction.

Or, sur le premier point, il suffira de se reporter à la thèse de *Kandel* où l'on trouvera, p. 23 et p. 25, les analyses des dihydroionols explicitement données.

En ce qui concerne les RM_D, il y a en effet 59,38 au lieu de 59,58. Je pense que tout le monde voudra bien interprêter cette erreur comme une faute d'impression; un 3 lu à la place d'un 5.

Quant aux 34 autres composés dont la RM_D a été donnée, la valeur en a été obtenue en prenant dans le calcul de M la valeur $H = 1$ au lieu de $H = 1{,}0078$, comme le font notoirement beaucoup de chimistes quand ils ne se proposent que de *recouper* les résultats fournis par l'analyse et non d'établir la valeur d'une *exaltation moléculaire*, qui n'avait pas ici d'intérêt spécial.

Je signalerai aux auteurs, en passant, une erreur bibliographique qui leur a échappé: Page 2160, note (6), la référence indiquée sous la forme J. pr. **154**, 179 (1940) se rapporte non pas à *Müller*, mais bien à *J. Pfeiffer* et coll. et sur un sujet tout différent. Il sera facile de le corriger.

Institut Catholique de Paris.

---

76. Réponse à *L. Palfray*

par **Y. R. Naves** et **P. Bachmann.**

(21 III 44)

La note de *L. Palfray* appelle les remarques suivantes:

1. Analyse élémentaire du dihydro-α-ionol *(Kandel*, thèse p. 22). Nous confirmons notre critique, l'analyse mentionnée par cet auteur p. 23 intéresse *une autre préparation* que celle dont nous avons reproduit les caractères physiques. Nous n'avons pas invoqué l'analyse du dihydro-β-ionol de *Kandel*.

2. Réfractions moléculaires. Nous avons critiqué la valeur *expérimentale* 59,37 citée par *Kandel* (thèse, p. 14) et non la valeur 59,58, exacte et non entachée de la faute d'impression annoncée par *L. Palfray*. Notre remarque est pleinement valable, indépendamment de l'explication des écarts variant de 0,03 à 0,11 qui existent entre les valeurs RM_D citées par *Kandel* et les valeurs justes.

3. Note bibliographique, p. 2160, lire p. 82 et non p. 179[1]).

Laboratoires scientifiques de *L. Givaudan & Cie., S.A.*,
Vernier-Genève.

---

[1]) La rédaction déclare la discussion close.

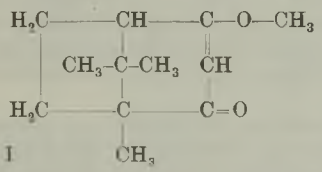
77. Ein neuer Übergang vom Campher zum Homocampher

von Hans Rupe und Christoph Frey.

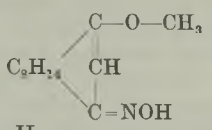
(17. III. 44.)

1. 4-Methoxy-3,4-dehydro-homocampher.

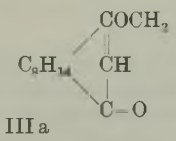
In einer früheren Mitteilung[1]) wurde gezeigt, dass bei der Einwirkung von Diazomethan auf Campherchinon unter sehr lebhafter Reaktion zwei Körper entstehen, für welche als Arbeitshypothese eine Konstitutionsformel angegeben wurde. Es ist nicht ausgeschlossen, dass eine solche Verbindung wirklich zuerst entsteht. Bei der Reaktion von Diazomethan mit Campherchinon tritt eine Ringerweiterung ein; das erhaltene neutrale Reaktionsprodukt ist der Methyläther des 4-Oxy-3,4-dehydro-homocamphers, der in zwei Formen existiert, einer festen und einer flüssigen. Der vollständige Beweis der Ringerweiterung folgt später bei den Hydrierungen, die bis zum Homocampher führten.



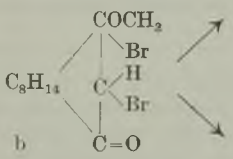
I



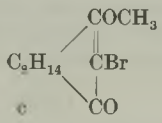
II



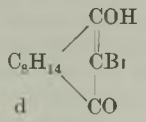
IIIa



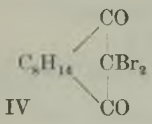
b



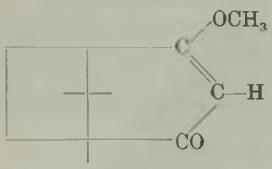
c



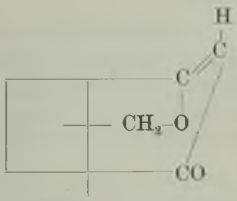
d



IV



V cis-Form



VI trans-Form

[1]) *H. Rupe* und *F. Häfliger*, Helv. **23**, 139 (1940).

4-Methoxy-3,4-dehydro-homocampher (Formel I).

Zur Darstellung der beiden isomeren Enoläther wurden die früheren Angaben folgendermassen abgeändert:

Zur dritten Behandlung des Campherchinons mit Diazomethan wurde eine Diazomethanlösung[1]) aus 10 g Nitrosomethylharnstoff verwendet, was immer noch einen Überschuss an Diazomethan (2,7 Mol) bedeutet. Die weitere Reinigung der beiden Äther über das Perchlorat wurde weggelassen, da sie sich als zu verlustreich herausstellte und da sie auch gar nicht nötig war, da aus dem etwas gelblich gefärbten Öl das feste Isomere farblos auskrystallisierte. Dieses wurde durch Absaugen (Glasfilter) vom flüssigen Anteil getrennt und aus Petroläther umkrystallisiert.

Smp. 54—55°. Der Körper bildet zentimeterlange, stark lichtbrechende Prismen. Analyse der festen Verbindung[2]). Die Analyse des flüssigen Enoläthers ergab dieselben Werte wie die des festen[3]).

22,80 mg Subst. gaben 61,9 mg CO_2 und 19,4 mg H_2O
3,312 mg Subst. gaben 5,442 mg AgJ

$C_{11}H_{15}O(OCH_3)$ Ber. C 74,17 H 9,34 OCH_3 15,98%
Gef. „ 74,04 „ 9,52 „ 15.32%

Durch die getrennte Verseifung des flüssigen und des festen Enoläthers wurde bewiesen, dass sie strukturgleich sein müssen. Beide Körper ergaben nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure denselben sauren Körper, den 4-Oxy-3,4-dehydro-homocampher, unter Entfernung von Methanol.

Wir haben nun die Oxime und die Monobromide des flüssigen und des festen Enoläthers getrennt untersucht. Die Oxime zeigten eine Differenz der Schmelzpunkte von 10°; das Oxim des flüssigen Enoläthers schmilzt bei 185—185,5°, das des festen Enoläthers bei 195—196°. Auch hier zeigte also die Transform (siehe Verseifungen) den höheren Schmelzpunkt. Beide hatten die gleiche Zusammensetzung.

Oxime der beiden Enoläther (Formel II).

1 g des flüssigen Enoläthers wurde mit 0,7 g (ca. 2 Mol) Hydroxylaminhydrochlorid in möglichst wenig Pyridin verrieben, über Nacht stehen gelassen, und dann noch eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Verdünnen der Pyridinlösung fiel eine ölige Substanz aus, die nach einigem Stehen ziemlich fest wurde. Sie konnte aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Smp. 185—185,5°.

2,920 mg Subst. gaben 0,1715 cm³ N_2 (18°, 736 mm)

$C_{12}H_{19}O_2N$ Ber. N 6,70 Gef. N 6,67%

Auf dem gleichen Wege wurde nun das Oxim aus der festen Form dargestellt. Smp. 195—196°[4]).

Bromierungen der Methyl-enoläther (III a, b, c, d).

Zu 4 g in Chloroform gelöstem flüssigen Methyläther wurde unter guter Eiskühlung 1 cm³ Brom in Chloroform zugetropft, das Reaktionsprodukt 4 Stunden stehen gelassen und nachher das Lösungsmittel abdunsten gelassen. Es blieben 7 g Krystalle zurück. Sie wurden in Äther aufgenommen, und der Äther mit Natriumhydrogencarbonat-

[1]) *Arndt.* Z. angew. Ch. **43**, 444 (1930); **46**, 47 (1933).
[2]) Helv. **23**, 141 (1940).
[3]) Nur der zur Polarisation benützte Äther wurde durch das Perchlorat gereinigt.
[4]) Stickstoffbestimmung s. Helv. **23**, 141 (1940).

lösung durchgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben schöne, weisse, derbe Krystalle zurück, die zuerst aus Alkohol und Wasser, dann aus Benzin umkrystallisiert wurden. Smp. 104°. (III c.)

8,032 mg Subst. gaben 5,463 mg AgBr
6,001 mg Subst. gaben 5,151 mg AgJ

$C_{11}H_{14}OBr(OCH_3)$ Ber. Br 29,26 OCH_3 12,06%
Gef. „ 28,94 „ 11,34%

Durch Ansäuern der Hydrogencarbonatlösung fiel ein weisser Niederschlag aus, der sich nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol als identisch mit dem Monobromid des 4-Oxy-3,4-dehydro-homocampher herausstellte. Smp. 87—188°.

Diese Bromierung wurde mit dem festen Methyläther wiederholt. Der schöne, weisse Körper, der auf diese Weise entstand, schmolz bei 104—105°. Der Mischschmelzpunkt der beiden Bromide zeigte keine Erniedrigung.

Die in Hydrogencarbonat unlöslichen Monobromide der Methyl-enoläther sind also identisch. Bei der Anlagerung von Brom an die Doppelbindung (III b) wird natürlich die cis-trans-Isomerie aufgehoben, so dass nach der Abspaltung von Bromwasserstoff ein einheitlicher Körper zurückgebildet werden kann.

Weitere Bromierung mit einem Überschuss an Brom (IV).

1 g des Gemisches der beiden Methyläther, gelöst in Chloroform, wurde mit der doppelten Menge Brom in Chloroform versetzt, und dann das Lösungsmittel verdunsten gelassen. Zurück blieb eine braune Schmiere, die auf Zusatz von Alkohol sofort krystallisierte. Aus Alkohol umkrystallisiert, wurde der Körper in rein weissen Prismen erhalten. Smp. 153—154°. Er erwies sich als identisch mit dem Dibromid aus dem 4-Oxy-3,4-dehydro-homocampher, das später beschrieben wird.

7,875 mg Subst. gaben 8,701 mg AgBr

$C_{11}H_{14}O_2Br_2$ Ber. Br 47,29 Gef. Br 47,02%

Um die Reaktionsfähigkeit der freien Ketogruppe zu untersuchen, wurde der ölige Methyläther mit Äthylmagnesiumbromid und Phenylmagnesiumbromid behandelt; doch ergaben diese Versuche Öle (vom Sdp.$_{12\ mm}$ 130—132° aus Äthylmagnesiumbromid und vom Sdp.$_{13\ mm}$ 196—198° aus Phenylmagnesiumbromid), die sich als nicht einheitlich erwiesen, und die vermutlich teilweise unter Wasserabspaltung entstanden sind.

Verseifung der beiden 4-Methoxy-3,4-dehydro-homocampher.

Die Verseifung der Methyläther wurde genau nach der früheren Vorschrift ausgeführt. Wir erhielten aus dem festen Körper nach der ersten Krystallisation eine Substanz vom Smp. 215—222°, nach nochmaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol zeigte sie den Smp. 218—222°.

Die Verseifung des flüssigen Anteiles ergab ebenfalls einen Körper vom Smp. 218 bis 222°.

Der Mischschmelzpunkt 218—222° der beiden Verseifungsprodukte zeigte keine Erniedrigung.

Weil bei der Verseifung der beiden Methyläther ein chemisch einheitlicher Körper entsteht, und da die Bildung eines neuen asymmetrischen Kohlenstoff-Atoms ausgeschlossen ist, nahmen wir an, dass es sich bei diesen zwei Methyläthern um cis-trans-Isomerie handelt, wobei wir dem festen Methyläther die Transform zuschrieben. Modellmässig kann man sich diesen Isomeriefall gut vorstellen: V und VI.

Diese zwei Isomeren ergeben, wie gesagt, bei der Verseifung denselben stark sauren Körper, den 4-Oxy-3,4-dehydro-homocampher: VII (VIII).

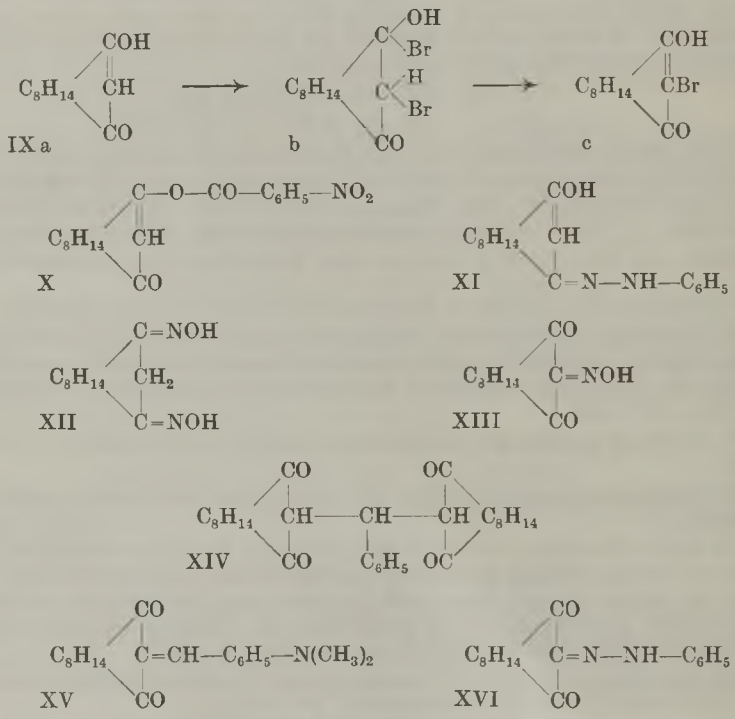
Zwei stereoisomere Formen wurden hier nicht aufgefunden. Man könnte sich vorstellen, dass sich die isomeren Formen über eine Ketoform (VIII) ineinander umzulagern vermögen. Vielleicht ist der 4-Oxy-3,4-dehydro-homocampher, den wir im weiteren der Einfachheit halber und seiner sauren Reaktion zufolge nur „Säure“ nennen wollen, ein

Gemisch von zwei Isomeren, nämlich der cis- und der trans-Form des Enols. Der Schmelzpunkt der „Säure" konnte nämlich nie ganz scharf erhalten werden, er zeigte immer ein Intervall von mindestens 3°. Dass der Körper wirklich in der Enol- oder in der Ketoform (als 4-Keto-homocampher) reagieren kann, wurde durch eine Reihe von Versuchen bewiesen.

2. 4-Oxy-3,4-dehydro-homocampher („Säure").

Der durch die Verseifung des Methyläthers entstandene 4-Oxy-3,4-dehydro-homocampher („Säure") wurde durch eine Anzahl von Derivaten charakterisiert. So wurden dargestellt: das Mono- und das Dibromid, ein p-Nitrobenzoylester, der Äthyläther, das Mono-phenylhydrazon, das Dioxim und das Isonitrosoderivat. Weiter wurde die „Säure" der Kondensation mit verschiedenen Aldehyden — Benzaldehyd, p-Dimethylaminobenzaldehyd, o-Nitrobenzaldehyd — unterworfen; auch wurde sie noch mit Benzoldiazoniumchlorid gekuppelt.

Die Bildung einer Benzalverbindung und des Isonitrosokörpers, sowie die Verbindung mit Benzoldiazoniumchlorid beweisen, dass der 4-Oxy-3,4-dehydro-homocampher als 1,3-Diketon (4-Keto-homocampher) (Formel VIII) reagieren kann.



Indessen muss hervorgehoben werden, dass die Umwandlung der Enolform in die Ketoform nicht leicht erfolgt, auch niemals quantitativ. Die Darstellung des p-Dimethylaminobenzal- und des o-Nitro-

benzalderivates konnte quantitativ ziemlich genau verfolgt werden; dabei ergab sich, dass die Ausbeute an diesen Körpern niemals mehr als 30—40 % der Theorie betrug. Die freie „Säure" ist zweifellos zu 100 % Enolform, erst unter dem Einfluss von Pyridin, Piperidin usw. geht sie zum Teil in die Ketoform über. Es sei noch besonders erwähnt, dass die „Säure" weder mit Eisen(III)-chlorid eine Färbung zeigt, noch mit Kupferacetat eine Fällung gibt. Löst man sie jedoch in Pyridin, gibt ein wenig Chinon und einen Tropfen Ammoniak hinzu, so färbt sich die Lösung tiefblau[1]).

3-Brom-4-oxy-3,4-dehydro-homocampher (IXa, b, c).

4 g „Säure", in Chloroform gelöst, wurden mit 3,3 g Brom (1,2 cm³), ebenfalls in Chloroform, unter guter Eiskühlung in Portionen versetzt. Die Bromfarbe verschwand anfangs rasch, später blieb die Lösung gelb. Nach einer halben Stunde liess man das Chloroform verdunsten. Zurück blieb eine gelbe Krystallkruste. Starke Bromwasserstoffentwicklung. Die Rohausbeute betrug 6 g vom Smp. 184—186°. Der Körper wurde aus Alkohol umkrystallisiert und nach zwei Tagen abgesaugt. Er bildet schöne, weisse Krystalle vom Smp. 189—191°.

Das Filtrat wurde mit Wasser versetzt und nach einigem Stehen nochmals abgesaugt. Wiederum wurden schöne Krystalle erhalten. Smp. 189—191°.

Eine dritte durch weiteren Wasserzusatz erhaltene Fraktion schmolz bei 189—191°, eine vierte bei 187—189° und eine fünfte bei 185—187°.

Der entstandene Körper scheint also ganz einheitlich zu sein.

5,102 mg Substanz gaben 3,698 mg AgBr

$C_{11}H_{15}O_2Br$ Ber. Br 30,85 Gef. Br 30,84%

3,3-Dibrom-4-keto-homocampher (IV), vgl. S. 627.

Feingepulverte „Säure" wurde im Exsikkator Bromdämpfen ausgesetzt. Das Produkt wurde dann mit Hydrogensulfit gewaschen und abgesogen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man hübsche kleine Prismen. Smp. 155—156°.

Dieses Dibromid erwies sich als identisch mit dem Dibromid, das man durch Bromieren des Methyläthers mit einem grossen Überschuss an Brom erhielt. Der Mischschmelzpunkt der beiden Dibromide ergab keine Erniedrigung.

p-Nitrobenzoylester (X).

0,5 g „Säure" wurden zusammen mit 0,5 g p-Nitrobenzoylchlorid im Reagenzglas im Ölbad geschmolzen. Die Reaktion begann bei 120° und wurde bei 140—150° lebhafter. Man erwärmte noch längere Zeit auf 160°. Die abgekühlte, fest gewordene Schmelze wurde aus einer Mischung von Benzin und Benzol umkrystallisiert. Dabei blieb eine kleine Menge eines Körpers vom Smp. 230—231° ungelöst (vermutlich p-Nitrobenzoesäure). Aus dem Filtrat krystallisierte das p-Nitrobenzoylderivat aus, das dann am besten aus Benzin allein umkrystallisiert wurde. Es bildet schwach gelblichgefärbte, feine Prismen oder seidenglänzende Blättchen. Smp. 120—122°.

4,787 mg Subst. gaben 0,185 cm³ N_2 (18°, 744 mm)

$C_{18}H_{19}O_5N$ Ber. N 4,26 Gef. N 4,44%

Äthyläther der „Säure".

5 g „Säure" wurden über Nacht mit 35 cm³ absolutem Alkohol unter Zusatz von 5 Tropfen konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad gekocht. Daraufhin wurde ein Teil des Alkohols abdestilliert und der Rückstand mit Wasser und Sodalösung versetzt. Der 4-Äthoxy-3,4-dehydro-homocampher wurde ausgeäthert, die Ätherlösung mit Magnesiumsulfat getrocknet, und nach dem Verjagen des Äthers wurde der Rückstand destilliert.

[1]) Enol-Farbreaktionen: B. **62**, 1422 (1929).

Sdp.$_{12\ mm}$ 142—146°. Ausbeute 1,6 g. Der Äthyläther krystallisierte und bildet, umkrystallisiert aus Petroläther, schöne farblose Prismen, Smp. 70—72°. Er ist sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Petroläther.

20,875 mg Subst. gaben 57,5 mg CO_2 und 18,6 mg H_2O

$C_{11}H_{15}O(C_2H_5)$ Ber. C 74,94 H 9,68%
Gef. „ 75,12 „ 9,97%

Monophenylhydrazon der „Säure" (XI).

0,9 g „Säure" und 0,5 g Phenylhydrazin wurden zusammen mit ca. 1 cm³ Alkohol zur Lösung gebracht und nach dem Stehen über Nacht noch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Durch Zusatz von einigen Tropfen Alkohol krystallisierten zwei Körper, wie Beobachtungen unter dem Mikroskop zeigten, rote Prismen und weisse Blättchen. Wegen geringer Löslichkeitsunterschiede konnte nur der rote Körper völlig rein erhalten werden, der weisse fast rein. Smp. 181° des weissen wie des roten Körpers.

Durch längeres Liegen lagert sich das weisse Phenylhydrazon langsam ins rote um. Wie die Analysen zeigten, haben beide dieselbe Zusammensetzung.

Rotes Phenylhydrazon:

3,448 mg Subst. gaben 0,319 cm³ N_2 (17°, 737 mm)

$C_{17}H_{22}ON_2$ Ber. N 10,37 Gef. N 10,56%

Weisses Phenylhydrazon:

2,506 mg Subst. gaben 0,231 cm³ N_2 (18°, 739 mm)

$C_{17}H_{22}ON_2$ Ber. N 10,37 Gef. N 10,51%

Versuche zur Darstellung eines Di-phenylhydrazons verliefen erfolglos.

Dioxim der „Säure" (XII).

1 g „Säure" wurde in etwas Pyridin mit 1 g Hydroxylaminhydrochlorid verrieben und 24 Stunden lang stehen gelassen. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde das Oxim mit Wasser ausgefällt. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt, zeigte es den Smp. 209° (unter Zersetzung).

19,617 mg Subst. gaben 45,3 mg CO_2 und 15,4 mg H_2O

3,787 mg Subst. gaben 0,434 cm³ N_2 (15°, 747 mm)

$C_{11}H_{18}O_2N_2$ Ber. C 62,81 H 8,63 N 13,33%
Gef. „ 62,97 „ 8,78 „ 13,35%

Durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure 1 : 1 konnte die „Säure" zurückerhalten werden. Es scheint also, dass hier ein Dioxim der tautomeren Ketoform (4-Keto-homocampher) entstanden ist.

3-Isonitroso-4-keto-homocampher (XIII).

1 g „Säure" wurde in ca. 4 cm³ Alkohol gelöst und mit 10 Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Nun wurde unter Eiskühlung und fortwährendem Schütteln so viel Äthylnitrit langsam zugetropft, bis Kaliumjodidstärkekleisterpapier gebläut wurde. Das Reaktionsgemisch wurde noch eine Stunde lang in Eis stehen gelassen, dann mit Wasser verdünnt und erschöpfend ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb eine braune Schmiere zurück, die beim Stehen unter wenig Petroläther über Nacht zu einem zitronengelben Pulver wurde. Dieses wurde scharf abgesaugt; die Rohausbeute betrug 0,95 g. Der Körper ist leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Petroläther. In verdünnter Natronlauge oder Sodalösung, sogar schon in Hydrogencarbonat löst er sich mit dunkler, blauvioletter Farbe. Versetzt man eine wässerige Lösung des Körpers mit Eisen(III)-chlorid, so wird sie dunkelblau, nach einigem Stehen mehr dunkel blaugrün. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Wasser wurde er in kleinen, gelblich grünen Prismen erhalten. Smp. 107—109°.

23,84 mg Subst. gaben 55,1 mg CO_2 und 15,3 mg H_2O

2,338 mg Subst. gaben 0,135 cm³ N_2 (15°, 738 mm)

$C_{11}H_{15}O_3N$ Ber. C 63,12 H 7,23 N 6,70%
Gef. „ 63,03 „ 7,18 „ 6,64%

Derselbe Körper konnte noch auf andere Art dargestellt werden[1]). Zu einer Lösung von 1 g „Säure" in wenig 10-proz. Kalilauge wurden 2,8 cm³ 2-n. Natriumnitritlösung gefügt, und unter guter Kühlung (Kältemischung) tropfenweise verdünnte Salzsäure 1 : 1 zugegeben. Die Lösung wurde schon bei den ersten Tropfen Salzsäure dunkelblauviolett. Nach einiger Zeit begann ein gelblichweisser, flockiger Niederschlag auszufallen. Es wurde noch so lange Salzsäure zugetropft, bis Kaliumjodidstärkekleisterpapier gebläut wurde. Der Niederschlag wurde in Äther aufgenommen, der Äther verjagt und die zurückbleibende braune Schmiere wie oben aufgearbeitet. Die Rohausbeute betrug 0,9 g.

Benzalderivat der „Säure" (XIV).

1 g „Säure" ($^1/_{180}$ Mol) wurde mit 0,5 g Benzaldehyd ($^1/_{200}$ Mol) in Pyridin gelöst, mit 2 Tropfen Piperidin versetzt, 2 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Abkühlen unter Rühren in verdünnte Schwefelsäure gegossen. Es fiel eine weisse, schmierige Substanz aus, die nach Stehen über Nacht im Eisschrank abgesaugt und auf Ton gestrichen wurde. Nun wurde der Körper einige Tage offen an der Luft stehen gelassen, bis der Geruch nach Pyridin fast verschwunden war. Die erste Krystallisation erfolgte aus einer Mischung von Petroläther und Benzol, nachher liess sich der Körper aus Alkohol und Wasser umkrystallisieren. Körnige, farblose Krystalle, in Sodalösung unlöslich. Smp. 146,5°.

Derselbe Körper konnte noch mit Natriummethylat als Kondensationsmittel dargestellt werden: 1 g „Säure" wurde zusammen mit 0,6 g Benzaldehyd in trockenem Methylalkohol gelöst und mit 1 cm³ Natriummethylat in Methylalkohol versetzt. Nach dreitägigem Stehen und nach dem Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbade wurde ausgeäthert und der Äther gründlich mit Natriumhydrogencarbonat durchgeschüttelt. Das Benzalderivat ist in Hydrocarbonat unlöslich. Der Äther wurde nun abdestilliert und der Rückstand 3mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Weisse Körner, Smp. 148 bis 149°. Der Schmelzpunkt eines Gemisches mit dem Benzalderivat, das nach dem Pyridinverfahren dargestellt wurde, lag bei 146—149°.

19,845 mg Subst. gaben 56,5 mg CO_2 und 14,1 mg H_2O

$C_{29}H_{36}O_4$ Ber. C 77,63 H 8,09%
Gef. „ 77,65 „ 7,95%

Wie die Elementaranalyse zeigte, handelte es sich bei diesem Körper nicht um ein Kondensationsprodukt von einer Molekel „Säure" mit einer Molekel Benzaldehyd (Ber. C 80,45, H 7,52%), sondern ein Benzaldehyd reagierte mit zwei Molekeln „Säure" (Formel XIV).

3-p-Dimethylaminobenzal-4-keto-homocampher (XV).

1 g „Säure" und 0,8 g p-Dimethylamino-benzaldehyd wurden in wenig Pyridin gelöst, mit zwei Tropfen Piperidin versetzt und nach mehrtägigem Stehen noch ein paar Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. (Schon nach 4 Stunden hatte sich die Lösung schön rubinrot gefärbt.) Nun wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, wobei sich ein rotes Öl ausschied, und auf dem Wasserbad das Pyridin verjagt unter Ersatz des verdampften Wassers. Nachher wurde die rote, jetzt zähe, ziemlich harte Masse viermal mit sehr verdünnter Salzsäure durchgearbeitet, wobei sie härter und spröde wurde. Zum Schluss knetete man die Masse auf dem Wasserbad noch mit Hydrogencarbonatlösung durch. Die beim Abkühlen jetzt feste, rote Substanz wurde in Alkohol gelöst und gerade so viel Wasser zugesetzt, dass sich die Lösung ganz schwach trübte. Nach einigen Tagen hatten sich orange gefärbte Nadeln ausgeschieden. Smp. 149—153°.

Das Filtrat wurde wieder erwärmt und wie oben mit Wasser versetzt und krystallisieren lassen. Es konnte so noch eine geringe Menge des orange gefärbten Körpers erhalten werden. Es wurde aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte den Smp. 152,5—153°.

23,266 mg Subst. gaben 65,8 mg CO_2 und 16,8 mg H_2O
6,936 mg Subst. gaben 0,290 cm³ N_2 (19°, 746 mm)

$C_{20}H_{25}O_2N$ Ber. C 77,12 H 8,09 N 4,50%
Gef. „ 77,13 „ 8,08 „ 4,79%

[1]) Vgl. Isonitroso-dimethyl-dihydroresorcin, Soc. **91**, 1437 (1907).

Dieses p-Dimethylamino-benzalderivat der „Säure" ist ein Farbstoff und zieht mit orangegelber Farbe auf tannierte Baumwolle auf.

3-o-Nitrobenzal-4-keto-homocampher (entsprechend XV).

2 g „Säure" und 1,6 g o-Nitrobenzaldehyd[1]) wurden in Pyridin gelöst, mit einigen Tropfen Piperidin versetzt und 3½ Tage stehen gelassen. Dann wurde durch Destillation mit Wasserdampf das Pyridin vertrieben; der Rückstand war fest und orange gefärbt. Er wurde abgesogen, die Ausbeute betrug 2,1 g nach der ersten Krystallisation. Der Körper wurde in Benzol gelöst — er ist in Äther schwer löslich — und mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. (Die Lauge färbte sich rot.) Nach dem Abdestillieren des Benzols blieb ein krystalliner Rückstand, der aus Alkohol umkrystallisiert hellgelbe, büschelig vereinigte Prismen lieferte. Nach der 2. Krystallisation zeigte er den Smp. 140 bis 142° (Zersetzung). Die Gesamtausbeute an diesem Körper betrug 1,0 g.

20,472 mg Subst. gaben 52,0 mg CO_2 und 11,4 mg H_2O
5,824 mg Subst. gaben 0,218 cm³ N_2 (17,5°, 737 mm)
$C_{18}H_{19}O_4N$ Ber. C 69,27 H 6,23 N 4,47%
Gef. „ 68,98 „ 6,11 „ 4,26%

Die rote Natronlauge-Lösung wurde angesäuert und auf dem Wasserbade etwas eingeengt, abgesogen, dann mit Soda behandelt, wobei sich etwas o-Nitrobenzoesäure (?) löste.

Nun konnte noch ein zweites o-Nitrobenzalderivat isoliert werden, das aber nur 2,88% N enthielt. Es muss hier eine Kondensation von einer Molekel o-Nitrobenzaldehyd mit zwei Molekeln „Säure" eingetreten sein, wie es ja auch bei der Kondensation mit Benzaldehyd der Fall war. Dieses o-Nitrobenzalderivat (entsprechend XIV) entstand nur in sehr geringer Menge.

9,184 mg Subst. gaben 0,227 cm³ N_2 (15°, 748 mm)
$C_{29}H_{35}O_6N$ Ber. N 2,87 Gef. N 2,88%

„Säure" und Benzoldiazoniumchlorid (XVI).

3-Phenylhydrazon-4-keto-homocampher.

0,5 g „Säure" in Sodalösung wurde mit einer Benzoldiazoniumlösung aus 0,3 g Anilin versetzt. Die Lösung färbte sich unter Trübung gelb, und es erfolgte nach Zugabe der ganzen Diazoniumlösung Ausscheidung eines gelben Öles, das mit Äther extrahiert wurde. Die Ätherlösung wurde mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser und anschliessend noch einmal mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Äthers bleib eine gelbbraune Schmiere zurück, die aber auf Zusatz von wenig Alkohol alsbald krystallisierte. Durch Lösen in Alkohol und Versetzen der noch etwas warmen Lösung mit Wasser bis eben zur Trübung wurde der Körper umkrystallisiert. Nach zweimaliger Krystallisation besassen die gelben körnigen Krystalle den Smp. 117—118°. Die Ausbeute betrug 0,45 g.

21,503 mg Subst. gaben 56,5 mg CO_2 und 13,9 mg H_2O
3,017 mg Subst. gaben 0,262 cm³ N_2 (17°, 749 mm)
$C_{17}H_{20}O_2N_2$ Ber. C 71,79 H 7,09 N 9,86%
Gef. „ 71,67 „ 7,25 „ 10,07%

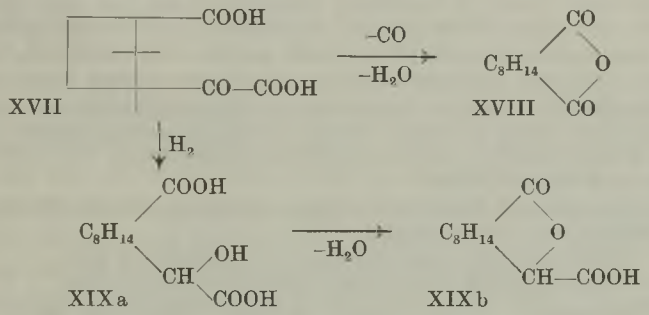
3. Oxydationen.

Vermittels Kaliumpermanganat liess sich der 4-Oxy-3,4-dehydrohomocampher verhältnismässig leicht zu einer charakteristischen α-Ketosäure[2]) oxydieren (p-Nitrobenzyl-thiuronium-salz, Dinitro-

[1]) o-Nitrobenzaldehyd wurde gewählt, weil dieser in verdünnter Natronlauge leicht löslich ist und sich deswegen bequem vom Benzalderivat abtrennen liess.

[2]) Vgl.: *Lapworth*, Soc. **77**, 1055, 1067 (1900).

phenylhydrazon). Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt ging sie unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Wasser in Camphersäure-anhydrid über. Natriumamalgam reduzierte zur α-Oxysäure, die aber gleich in die Lactoncarbonsäure überging. Die Analyse der frisch bereiteten Substanz stimmte recht gut auf die Oxysäure, doch zeigte die Titration nur ein Carboxyl an. Beim Aufbewahren im Exsikkator verlor die Substanz allmählich Wasser. Bei 110° beginnt die Wasserabspaltung deutlicher zu werden, bei 210° ist sie beendet.



Oxydation mit Kaliumpermanganat.

5 g „Säure" wurden in Sodalösung gelöst und mit 4-proz. Kaliumpermanganatlösung unter Eiskühlung langsam oxydiert. Verbraucht wurden 230 cm³ $KMnO_4$-Lösung, dies entspricht einer Sauerstoffaufnahme von ungefähr 3 O-Atomen pro Molekel „Säure". Nach dem Stehen über Nacht im Eisschrank wurde der Braunstein abfiltriert, noch einige Male mit kaltem Wasser ausgewaschen, die wässerige Lösung mit konz. Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers — die letzten Reste wurden im Vakuum verjagt — blieb eine gelbe, honigartige Masse zurück, die im Laufe von einigen Stunden zum grössten Teil krystallinisch wurde. Sie wurde auf Ton gestrichen und einige Tage lang im Exsikkator getrocknet. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Wasser. Durch 3malige Krystallisation aus Benzol konnte sie gereinigt werden und zeigte den Smp. 125°. Ausbeute 2,4 g.

29,726 mg Subst. gaben 63,3 mg CO_2 und 19,4 mg H_2O
6,682 mg Subst. verbrauchten 5,931 cm³ 0,01-n. NaOH
$C_{11}H_{16}O_5$ Ber. C 57,86 H 7,07% Äquiv.-Gew. 114,1
Gef. „ 58,05 „ 7,29% „ „ 112,6

Beim trockenen Erhitzen oder beim Destillieren im Vakuum spaltet diese α-Keto-epi-homocamphersäure (XVII) CO und H_2O ab und geht in Camphersäure-anhydrid (XVIII) über. CO wurde als mit blauer Flamme brennbares Gas nachgewiesen. Camphersäure-anhydrid wurde nachgewiesen durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt und Überführen in Camphersäure und deren Schmelz- und Mischschmelzpunkt.

p-Nitrobenzyl-thiuronium-salz der Ketosäure.

0,25 g Ketosäure wurden mit sehr verdünnter Kalilauge unter Zugabe von einem Tropfen Methylorange genau neutralisiert und dann eine heisse Lösung von 0,5 g p-Nitrobenzyl-thiuroniumchlorid zugegeben. Nach einigen Sekunden fiel ein dicker, gelblich weisser Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Krystallisation wurde noch einige Stunden stehen gelassen und dann scharf abgesaugt. Durch Lösen in wenig Alkohol und Verdünnen mit Wasser fiel der Körper in kleinen, weissen, verfilzten Krystallnädelchen aus. Smp. 181—182°.

2,538 mg Subst. gaben 0,214 cm³ N_2 (17°, 748 mm)
$C_{19}H_{23}O_7N_3S$ Ber. N 9,57 Gef. N 9,76%

Dinitro-phenylhydrazon der Ketonsäure.

Zu einer Lösung von Dinitro-phenylhydrazin in Alkohol und Salzsäure wurde eine äquivalente Menge der Ketosäure gegeben. Nach einiger Zeit fiel ein gelber, mikrokrystalliner Niederschlag aus. Er wurde zweimal aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Gelbes Pulver vom Smp. 192—193° (Zersetzung).

1,750 mg Subst. gaben 0.202 cm³ N_2 (16°, 744 mm)

$C_{17}H_{20}O_8N_4$ Ber. N 13,73 Gef. N 13,35%

Reduktion der Ketosäure mit Natrium-Amalgam.

1,4 g Ketosäure wurden in verdünnter Sodalösung gelöst und unter Schütteln in einer Pulverflasche langsam mit 36 g 3-proz. Natrium-Amalgam versetzt: leichte Selbsterwärmung. Zum Schluss wurde die Flasche noch ungefähr eine Stunde lang in warmes Wasser gestellt. Die vom Quecksilber abgetrennte, filtrierte Lösung wurde angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein weisser, krystalliner Körper zurück, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol. Aus heissem Wasser konnte er gut umkrystallisiert werden. Smp. 171—173°, bei 150° Feuchtwerden und leichtes Sintern.

Die Kohlenwasserstoff-Bestimmung stimmte recht gut auf eine Oxysäure, doch zeigte die Titration eine Lactoncarbonsäure an.

33,372 mg Subst. gaben 69,8 mg CO_2 und 24,2 mg H_2O

6,149 mg Subst. verbrauchten 3,084 cm³ 0,01-n. NaOH

$C_{11}H_{16}O_4(H_2O)$ Ber. C 57,36 H 7,88% Äquiv.-Gew. 230,9

Gef. „ 57,22 „ 8,14% „ „ 199,4

Würde es sich hier um eine Oxy-dicarbonsäure (XIXa) handeln, so hätte man 5,372 cm³ 0,01-n. NaOH verbrauchen müssen. Es muss also das Hydrat einer Lactoncarbonsäure vorliegen, die Epi-homocamphansäure oder das Lacton der α-Oxy-epi-homocamphersäure (Formel XIXb).

Durch Erhitzen im Schwefelsäurebad auf 200—210° verliert der Körper Wasser und geht in die wasserfreie Lactoncarbonsäure über, die aus absolutem Benzol umkrystallisiert wurde. Smp. 202—204°.

20,670 mg Subst. gaben 47,3 mg CO_2 und 13,7 mg H_2O

$C_{11}H_{16}O_4$ Ber. C 62,23 H 7,60%

Gef. „ 62,38 „ 7,41%

Dass der Körper vom Smp. 171—173° nicht die freie Oxysäure darstellt, wurde dadurch bewiesen, dass aus dem Hydrat der Lactonsäure und aus der wasserfreien Lactonsäure identische p-Nitrobenzyl-thiuronium-Salze vom gleichen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt entstehen.

p-Nitrobenzyl-thiuronium-Salz der Lactoncarbonsäure.

Das wasserhaltige oder auch das wasserfreie Lacton wurde, wie oben angegeben, mit einer heissen Lösung von p-Nitrobenzyl-thiuronium-chlorid versetzt. Schon nach einigen Stunden begann das Salz auszukrystallisieren. Es wurde zum Umkrystallisieren in wenig Alkohol gelöst, mit Wasser versetzt und stehen gelassen. Feine weisse Nädelchen, Smp. 171—172°.

2,834; 2,900 mg Subst. gaben 0,237; 0,246 cm³ N_2 (14°, 744 mm; 14°, 744 mm)

$C_{19}H_{25}O_6N_3S$ Ber. N 9,72 Gef. N 9,74; 9,88%

Oxydation der „Säure“ mit Chromtrioxyd.

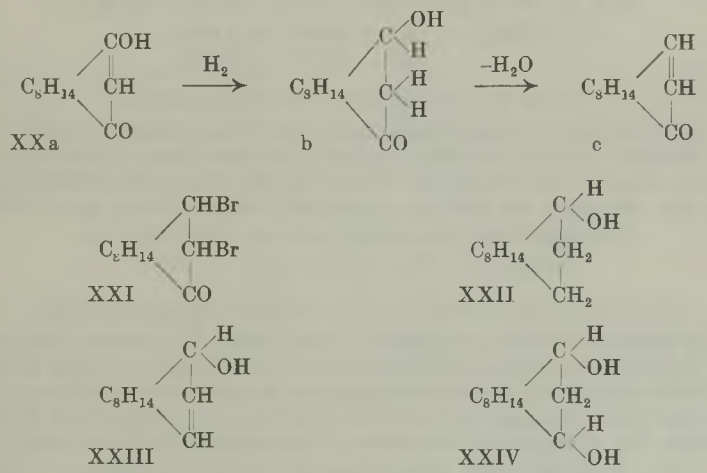
Zu 1 g „Säure“, gelöst in Eisessig, wurde langsam eine Lösung von 2 g Chromtrioxyd in 2 cm³ Wasser und 10 cm³ Eisessig zugetropft. Verbraucht wurden 11 cm³ der CrO_3-Lösung, dies entspricht rund 1,8 g CrO_3. Am folgenden Tage wurde eine Probe mit Wasserstoffperoxyd auf Chromsäure geprüft. Darauf wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert, die Ätherlösung nochmals mit Wasser durchgeschüttelt und der Äther ver-

dampft. Die zurückgebliebenen Krystalle wurden aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Sie zeigten den Smp. 218° des Camphersäure-anhydrides. Mischschmelzpunkt mit dem Anhydrid gab praktisch keine Erniedrigung.

4. Hydrierungen.

Die Hydrierung des 4-Oxy-3,4-dehydro-homocamphers war von Bedeutung, da sie die vollständige Aufklärung über die Konstitution dieser Verbindung brachte, denn sie führte bis zum Homocampher. Die katalytische Hydrierung mit Nickel machte anfangs Schwierigkeiten, sie ging äusserst langsam und unvollständig, bis wir fanden, dass eine Zugabe von etwas Natriumcarbonatlösung zur alkoholischen Lösung des sauren Körpers sich als sehr günstig erwies. Die Ausbeute an Hydrierungsprodukt konnte auf diese Weise bis auf 87 % der Theorie gebracht werden. Eine vollständige Reduktion gelang uns nie, es blieb stets noch ein Rest der „Säure" übrig.

Diese Hydrierung führte zum 3,4-Dehydro-homocampher XXc. Der Verlauf der Reaktion ist zweifellos so zu formulieren, dass zuerst an die Doppelbindung Wasserstoff angelagert wird, aus dem auf solche Weise entstandenen β-Oxyketon wird dann ein Mol Wasser abgespalten: XXa, b, c.



Druckhydrierung bei höherer Temperatur führte ebensowenig zum Ziel wie die Verwendung von Palladium-Kohle als Katalysator.

Es ist merkwürdig, dass bei der letzten Art der Hydrierung gar kein Homocampher entstand. Die Hydrierung blieb bei der Bildung des Dehydrokörpers stehen. Wurde dann dieser aufs neue mit Nickel hydriert, so verlief die Wasserstoffanlagerung zum Homocampher rasch und quantitativ[1]).

[1]) Es scheint uns möglich zu sein, durch geeignete Wahl des Katalysators in einer Operation bis zum Homocampher zu gelangen.

4-Oxy-3,4-dehydro-homocampher liess sich auch nach *Clemmensen* reduzieren, diese Reaktion verlief aber nicht eindeutig; der erhaltene, sehr flüchtige Körper war nicht einheitlich.

3,4-Dehydro-homocampher.

4,4 g „Säure" wurden in verdünntem Alkohol (1 : 1) gelöst und mit 15 g Nickel-Katalysator und ca. 3 cm³ gesättigter Sodalösung versetzt. Die Hydrierung erfolgte bei Zimmertemperatur unter Atmosphärendruck. Im Laufe von 7 Stunden wurden 175 cm³ Wasserstoff aufgenommen; nun wurde die Hydrierung rasch unterbrochen, um in die Reaktionslösung nochmals 2 cm³ Sodalösung hinzugegeben. Daraufhin wurden in 16 Stunden noch 290 cm³ Wasserstoff aufgenommen. Die Gesamtwasserstoffaufnahme betrug also 465 cm³, statt 548 cm³ nach der Theorie.

Nach dem Abfiltrieren des Nickels, das mehrere Male mit Alkohol ausgewaschen wurde, destillierte man den grössten Teil des Alkohols mit Hilfe einer *Widmer*-Kolonne ab. Der Rückstand wurde nun mit Sodalösung alkalisch gemacht und das gebildete Hydrierungsprodukt mit Wasserdampf übergetrieben. Man erhielt so einen campherartigen Körper, der in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und andern organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist, in Wasser dagegen unlöslich. Durch Lösen in wenig Alkohol und tropfenweises Zufügen von Wasser bis zur Trübung konnte er umkrystallisiert werden, doch war es einfacher und mit weniger Verlusten verbunden, ihn im Vakuum auf dem Wasserbade zu sublimieren. Smp. 173—175°. Stark campherartiger Geruch. Die Ausbeute betrug 3,5 g (87,5% der Theorie), aus dem Rückstand der Destillation mit Wasserdampf konnten durch Ansäuern noch 0,5 g „Säure" zurückgewonnen werden.

30,2 mg Subst. gaben 88,8 mg CO_2 und 27,1 mg H_2O

$C_{11}H_{16}O$ Ber. C 80,43 H 9,83%
Gef. „ 80,19 „ 9,81%

Oxim des 3,4-Dehydro-homocamphers.

0,5 g Dehydro-homocampher wurden mit 0,75 g Hydroxylaminhydrochlorid in wenig Pyridin verrieben, über Nacht stehen gelassen und dann noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Zusatz von Wasser fiel das Oxim schön krystallin, in feinen Prismen, aus. Es wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Smp. 143,5—145°.

2,973 mg Subst. gaben 0,200 cm³ N_2 (13,5°, 739 mm)

$C_{11}H_{17}ON$ Ber. N 7,82 Gef. N 7,79%

Dinitro-phenylhydrazon des Dehydro-homocamphers.

0,5 g Dehydro-homocampher, gelöst in wenig Alkohol, wurden zu einer filtrierten Lösung von 0,6 g Dinitro-phenylhydrazin in Alkohol und einigen cm³ konz. Salzsäure gegeben. Nach einiger Zeit begann ein orangegelber Körper auszukrystallisieren. Am folgenden Tage wurde abgesaugt und aus einer Mischung von Alkohol und Eisessig umkrystallisiert. Der Körper fiel in rotorangen Blättchen aus. Smp. 181—184°.

2,630 mg Subst. gaben 0,368 cm³ N_2 (17°, 745 mm)

$C_{17}H_{20}O_4N_4$ Ber. N 16,28 Gef. N 16,15%

3,4-Dibrom-homocampher (XXI).

0,5 g Dehydro-homocampher wurden in Chloroform gelöst und mit einer Lösung von ca. 1 g Brom in 4 cm³ Chloroform versetzt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb eine ölige Substanz zurück, die durch Lösen in Alkohol und Verdünnen mit wenig Wasser krystallisiert erhalten wurde. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser wurde der Körper in rein weissen, kleinen Prismen erhalten. Smp. 103° unter Aufkochen, Bromwasserstoff-Entwicklung.

5,177 mg Subst. gaben 5,995 mg AgBr

$C_{11}H_{16}OBr_2$ Ber. Br 49,54 Gef. Br 49,28%

Homocampher.

Ca. 1,8 g Dehydro-homocampher wurden in Alkohol gelöst, mit 5 g Nickel-Katalysator versetzt und bei Zimmertemperatur unter Atmosphärendruck hydriert. In 40 Minuten war die Hydrierung beendet, die Wasserstoffaufnahme betrug 230 cm^3 (Ber. 245 cm^3). Nach dem Absaugen des Katalysators wurde der grösste Teil des Alkohols abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt, worauf Homocampher auskrystallisierte. Nach dem Absaugen wurde der Körper im nicht evakuierten Exsikkator getrocknet, und dann im Vakuum auf dem Wasserbade sublimiert. Die Ausbeute ist beinahe theoretisch. Smp. 192—193°.

24,13 mg Subst. gaben 70,2 mg CO_2 und 23,7 mg H_2O

$C_{11}H_{18}O$ Ber. C 79,45 H 10,92%
Gef. „ 79,34 „ 10,99%

Durch Darstellung des Oxims und des Dinitro-phenylhydrazons konnte bewiesen werden, dass es sich um den Homocampher handelte[1]).

Homocampheroxim.

Dargestellt durch Verreiben des Homocamphers mit der doppelten Menge Hydroxylaminhydrochlorid in Pyridin, Stehenlassen über Nacht und Erwärmen auf dem Wasserbad, fiel das Oxim nach dem Verdünnen der Pyridinlösung mit Wasser aus und wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Smp. 165° (Literatur 168°).

3,657 mg Subst. gaben 0,251 cm^3 N_2 (17°, 737 mm)

$C_{11}H_{19}ON$ Ber. N 7,73 Gef. N 7,83%

Homocampher-dinitro-phenylhydrazon[2]).

0,6 g Dinitro-phenylhydrazin wurden in Alkohol mit etwas konz. Salzsäure zur Lösung gebracht, filtriert und zu einer alkoholischen Lösung von 0,5 g Homocampher gegeben. Schon nach einigen Minuten fielen gelbe Blättchen aus. Nach Beendigung der Krystallisation wurde das Dinitro-phenylhydrazon abgesaugt. Es zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig den Smp. 232—233° (Literatur 232°).

2,345 mg Subst. gaben 0,316 cm^3 N_2 (15°, 748 mm)

$C_{17}H_{22}O_4N_4$ Ber. N 16,18 Gef. N 16,09%

Druckhydrierung der „Säure".

3 g „Säure" wurden in Alkohol und Wasser (1 : 1) gelöst, mit Nickel-Katalysator versetzt und unter einem Druck von 90 Atmosphären bei 60—70° ca. 20 Stunden lang hydriert. Nach dem Absaugen des Katalysators, der noch dreimal mit Alkohol durchgewaschen wurde, wurde der Alkohol mittels einer *Widmer*-Kolonne abdestilliert. Aus der zurückbleibenden wässerigen, mit Soda alkalisch gemachten Lösung wurden mit Wasserdampf schätzungsweise 0,1 g Dehydro-homocampher vom Smp. 172—173° übergetrieben, identifiziert durch Darstellung des Oxims, Smp. 143—145°, und den Mischschmelzpunkt mit dem Dehydro-homocampher-oxim.

Der wässerige, alkalische Rückstand der Destillation mit Wasserdampf wurde ausgeäthert und ergab einen weissen Körper, der aus Alkohol und Wasser oder aus Benzol umkrystallisiert wurde. Smp. 276—279°. Durch die Molekulargewichtsbestimmung erwies sich, dass es sich um einen dimeren Körper handelte, der nicht weiter untersucht wurde.

0,2994 g Subst., 17,50 g Benzol, Schmelzpunkterniedrigung 0,265°

Ber. Mol.-Gew. 328—358 Gef. Mol.-Gew. 345,8

---

[1]) *Lapworth* und *Royle*, Soc. **117**, 747 (1920).

[2]) *Litvan* und *Robinson*, Soc. **1938**, 1997, 1998.

Reduktion der Säure nach *Clemmensen.*

2 g „Säure" wurden mit 10 g amalgamiertem Zink und 30 cm³ verdünnter Salzsäure 1 : 1 5 Stunden lang unter Rückfluss gekocht, von Zeit zu Zeit wurde konz. Salzsäure — im ganzen 20 cm³ — zugegeben. Einige cm³ Alkohol verhinderten das Sublimieren des gebildeten Körpers in den Rückflusskühler. Anschliessend wurde die saure Lösung der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, der übergegangene, weisse Körper abgesaugt und im nicht evakuierten Exsikkator getrocknet; der Körper ist sehr leicht flüchtig und riecht stark borneolartig. Er kann gut auf dem Wasserbad im Vakuum sublimiert werden, reagiert neutral und ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Der Schmelzpunkt ist sehr unscharf, ca. 100—120°. Das Produkt ist nicht einheitlich.

25,794; 23,188; 26,433 mg Subst. gaben 73,9; 66,1; 75,4 mg CO_2 und 24,5; 22,6; 25,9 mg H_2O

Gef. C 78,15; 77,75; 77,80 H 10,62; 10,85; 10,96%

Die hier in Betracht kommenden Formeln wären etwa XXII, XXIII, XXIV.

Ber. C 78,6 C 79,4 C 71,8%
H 11,9 H 10,9 H 10,85%

Doch liegt der Kohlenstoffgehalt der möglichen Formeln entweder unter 73% oder über 78,5%, es ist also ein Gemisch von verschiedenen Körpern gebildet worden.

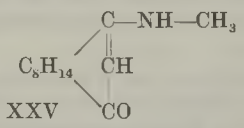
Weitere Hydrierungsversuche mit Palladium-Tierkohle, mit Natrium-Amalgam und mit Zink und Eisessig liessen die „Säure" unverändert.

5. 4-Methylamino-3, 4-dehydro-homocampher.

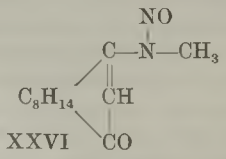
Die Hydroxylgruppe des 4-Oxy-3, 4-dehydro-homocamphers verhielt sich in einigen Fällen wie die OH-Gruppe eines Säurecarboxyls. Deshalb war es nicht überraschend, dass sie sich auch mit Basen umsetzen lässt, wobei Amine des 3, 4-Dehydro-homocamphers entstehen. Wir haben zunächst die Einwirkung von Monomethylamin studiert. Im Rohr bei höherer Temperatur scheint die Einwirkung recht glatt vor sich zu gehen, man erhält eine feste, krystallisierende Base von hohem Schmelzpunkt.

Dieselbe Base liess sich auch, wenngleich nicht so gut, unter Verwendung des Methyläthers (man benützte die ölige Form) darstellen.

Dass hier eine sekundäre Base vorliegt, bewies die Bildung eines Nitrosamins, auch konnte sie durch Kochen mit konz. Salzsäure nicht zersetzt werden.



XXV



XXVI

4-Methylamino-3, 4-dehydro-homocampher (XXV).

2 g „Säure" und ca. 1,5 g Methylamin wurden zusammen im Bombenrohr während 8 Stunden im Wasserbad auf 100° erwärmt. Anschliessend wurde das Rohr noch einmal ca. 8 Stunden lang auf 140—150° erhitzt. Nach dem Abkühlen und Öffnen des Rohres wurde die gebildete Krystallmasse in verdünnter Salzsäure gelöst und filtriert. Die salzsaure Lösung gab beim Verdünnen mit Wasser eine Trübung: Hydrolyse. Nach Zusatz von Natronlauge wurde die Base abgesaugt, sie konnte entweder direkt nach dem Trocknen

aus Benzol umkrystallisiert werden, oder besser löste man sie nochmals in wenig verdünnter Salzsäure und kochte die Lösung 5—10 Minuten lang. Nach dem Ausfällen mit Natronlauge, Ausäthern und Verdampfen des Äthers erhielt man weisse, geruchlose, körnige Krystalle, die man aus Benzol umkrystallisieren kann. Die Base ist in Äther ziemlich schwer löslich. Die Rohausbeute betrug 1,7 g.

24,154 mg Subst. gaben 65,8 mg CO_2 und 22,0 mg H_2O
2,731 mg Subst. gaben 0,179 cm³ N_2 (18°, 739 mm)
$C_{12}H_{19}ON$ Ber. C 74,55 H 9,91 N 7,25%
Gef. „ 74,30 „ 10,19 „ 7,47%

Zur Darstellung dieser Base kann man auch anstatt von 4-Oxy-3,4-dehydro-homocampher von seinem Methyläther ausgehen, die Reaktion erfolgt unter den genau gleichen Bedingungen; nur muss man die salzsaure Lösung vor dem Ausfällen der Base ausäthern, um eventuell nicht umgesetzten Methyläther zu entfernen. Die Ausbeute ist weniger befriedigend als bei Verwendung der „Säure".

Um festzustellen, ob es sich um eine sekundäre Base oder um ein Ketimid handelte, wurde der Körper in verdünnter Salzsäure gelöst und 15 Minuten lang gekocht. Die Lösung wurde daraufhin sauer und alkalisch ausgeäthert, doch konnte keine Verseifung festgestellt werden. Dasselbe wurde nochmals mit konz. Salzsäure versucht, doch mit dem gleichen negativen Resultat.

Nitrosamin (XXVI).

0,4 g Methylamino-dehydro-homocampher wurden in wenig Eisessig gelöst, unter Eiskühlung wurde 1 cm³ 2-n. Natriumnitrit-Lösung (0,114 g $NaNO_2$) langsam zugetropft. Die Farbe der Lösung wurde sofort tiefrot. Nach Verdunsten des Eisessigs blieb eine blaue Krystallkruste zurück; sie wurde mit wenig Wasser angerieben, um Natriumacetat zu lösen, auf Ton getrocknet und aus Benzol und Benzin umkrystallisiert. Glänzende, dunkelblaue Prismen[1]), Smp. 167° (Zersetzung).

2,621 mg Subst. gaben 0,282 cm³ N_2 (18°, 748 mm)
$C_{12}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 12,61 Gef. N 12,42%

Pikrat.

Zu einer alkoholischen, gesättigten Pikrinsäurelösung wurden einige Zentigramm 4-Methylamino-3,4-dehydro-homocampher hinzugefügt und durch Erwärmen gelöst. Bald darauf begann sich das Pikrat auszuscheiden; es bildete gelbe, kleine Prismen. Smp. 178 bis 180°. Es kann nicht gut umkrystallisiert werden.

3,267 mg Subst. gaben 0,377 cm³ N_2 (18°, 750 mm)
$C_{18}H_{22}O_8N_4$ Ber. N 13,27 Gef. N 13,36%

6. Polarimetrische Untersuchungen.

Die sämtlichen Körper dieser Reihe waren linksdrehend, mit Ausnahme des flüssigen 4-Methoxy-3,4-dehydro-homocamphers, doch lag da ein Anomaliefall vor. Der 4-Oxy-3,4-dehydro-homocampher hat eine verhältnismässig kleine Drehung, verglichen mit der des Homocamphers. Es bestand von Anfang an der Verdacht, es handle sich

[1]) Die tiefblaue Farbe dieses Nitrosamins ist mit seiner Konstitution ganz unvereinbar. Doch scheint es, dass sie an den krystallinen Zustand gebunden ist. Das Nitrosamin ist nämlich in Wasser mit roter, in Eisessig mit schön purpurroter Farbe löslich, Zusatz von Natronlauge bewirkt einen Umschlag nach orange, gibt man dazu Salzsäure, so wird die Lösung farblos. Soda lässt die purpurrote Farbe wieder auftreten. In Lösung ist dieses Nitrosamin demnach rot. Dampft man die wässerige oder die Eisessig-Lösung zur Trockne ein, so erhält man wieder den blauen Körper.

hier um eine anomale Rotations-Dispersion. Dies wurde zur Gewissheit, als die Drehungen der beiden Methyläther näher untersucht wurden. Es zeigte sich, dass der eine, der feste Äther, eine normale Rotations-Dispersion besitzt, der flüssige dagegen eine totale Anomalie aufweist. Der 4-Oxy-3,4-dehydro-homocampher hat ebenfalls eine anomale Rotations-Dispersion, doch ist es hier keine extraradikale (nach *Tschugaeff*)[1]), sondern eine intramolekulare. Betrachtet man die Formeln dieser Körper, so sieht man, dass die beiden asymmetrischen C-Atome einem 6-Ring angehören, im Campher selbst einem 5-Ring. Nach *Darmois*[2]) hat auch der Japancampher eine anomale Rotations-Dispersion, der eine Absorptionsbande im Ultraviolett entspricht, doch kommt für unsere Überlegungen nur das sichtbare Spektrum in Betracht. Besonders bemerkenswert ist, wie schon oben erwähnt, dass von den beiden Methyläthern der feste eine normale Rotations-Dispersion aufweist, der flüssige aber eine sehr grosse, ja totale Anomalie (nach *Biot*) besitzt. Die flüssige Substanz in Benzol als Lösungsmittel ist rechtsdrehend und zeigt eine so flache Kurve der Rotations-Dispersion, dass sie sich einer Geraden nähert. Sie hat ein kleines Maximum im Grünen, berührt aber in der F-Linie schon die 0^0-Abszisse und dürfte im Violett eine Linksdrehung besitzen. Der flüssige Methyläther in Substanz (ohne Lösungsmittel) ist ebenfalls rechtsdrehend, aber die Kurve ist sehr flach. In beiden Fällen finden wir Konstanten, welche für eine starke Anomalie der Rotations-Dispersion sprechen, negatives $\lambda_0{}^2$, bei der Benzollösung negatives K_0 usw. Die beiden Methyläther sind cis-trans-Isomere (vgl. S. 629). Nach den Regeln der optischen Superposition[3]) liegt der Fall derart, dass die Kurven der Rotations-Dispersion der beiden Körper so verlaufen, dass ihre Resultante einen anormalen Verlauf nimmt; und dies ist offenbar bei der flüssigen, der cis-Form, eingetreten, während die feste trans-Form eine normale Drehung besitzt. Der 4-Oxy-3,4-dehydro-homocampher hat sicher keine ganz normale Rotations-Dispersion, denn die Kurve ist viel zu flach, die Drehungen sind zu klein. Man hätte hier dieselben Konstanten wie beim festen Methyläther erwarten können, aber wie der Blick auf die Tabelle 3 zeigt, unterscheiden sie sich sehr stark davon. Trägt man nach *Lowry* und *Dixon*[4]) die reziproken Werte der spezifischen Drehungen als Funktion der Quadrate der Wellenlängen (λ^2) auf, so bekommt man nicht eine gerade Linie, wie das bei normaler Rotations-Dispersion der Fall ist, sondern eine Kurve. In der „Säure", von der wir nie einen scharfen Schmelzpunkt erhalten konnten, stecken sicher zwei optisch verschiedene Körper. Bei der Verätherung fand eine Selektion

[1]) *Tschugaeff*, B. **44**, 2023ff. (1911).
[2]) *Darmois*, Ann. chim. phys. [8] **22**, 540, 582 (1911).
[3]) *Rupe* und *Kopp*, A. **450**, 215 (1924); *Tschugaeff*, B. **44**, 2023ff. (1911).
[4]) Soc. **107**, 1174 (1915).

statt, die eine Komponente gab den normalen, festen Methyläther, die andere aber den anormalen flüssigen.

Der 3,4-Dehydro-homocampher hat eine Drehung, die schwächer ist, als man erwarten könnte. Sie hätte, da eine Konjugation der Doppelbindungen vorliegt, grösser sein müssen als die des Homocamphers. Die Konstanten nähern sich sehr denen des Camphers (mit Ausnahme des Dispersions-Koeffizienten ($[\alpha]_F/[\alpha]_0$).

Der Homocampher schliesslich hat zweifellos normale Rotations-Dispersion[1]), unterscheidet sich aber bedeutend vom Campher. Infolge der Ringerweiterung ist hier eben ein ganz anderes System entstanden.

Tabelle 1.

Abgelesene Drehungen. 10 Vol.-proz. Benzollösung, 1 dm-Rohr.

	α_C^{20}	α_{Ca}^{20}	α_D^{20}	α_{Hg}^{20}	α_{Cu}^{20}	α_F^{20}
Fester Methyläther	– 1,90°	– 2,42°	– 2,93°	– 4,09°	5,62°	– 7,09°
Flüssiger Methyläther .	+ 0,07°		+ 0,11°	+ 0,12°	+ 0,08°	0,00°
Flüssiger Methyläther[2])	+ 3,72°		+ 4,59°	+ 5,12°	+ 5,81°	+ 6,19°
„Säure“ . . .	– 0,74°	– 0,80°	– 0,88°	– 1,10°	– 1,34°	– 1,60°
Dehydro-homocampher . .	– 3,63°	– 4,43°	– 5,19°	– 6,89°	– 9,04°	– 11,34°
Homocampher .	– 7,45°	– 8,62°	– 9,62°	– 11,65°	– 13,91°	– 15,66°

Tabelle 2.

Spezifische Drehungen. 10 Vol.-proz. Benzollösung.

	$[\alpha]_C^{20}$	$[\alpha]_{Ca}^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{Hg}^{20}$	$[\alpha]_{Cu}^{20}$	$[\alpha]_F^{20}$
Fester Methyläther	– 19,0	– 24,2	– 29,3	– 40,9	– 56,2	– 70,9
Flüssiger Methyläther .	+ 0,7		+ 1,1	+ 1,2	+ 0,8	0,0
Flüssiger Methyläther[3])	+ 7,0		+ 8,7	+ 9,7	+ 11,0	+ 11,7
„Säure“ . . .	– 7,4	– 8,0	– 8,8	– 11,0	– 13,4	– 16,0
Dehydro-homocampher . .	– 36,3	– 44,3	– 51,9	– 68,9	– 90,4	– 113,4
Homocampher .	– 74,5	– 86,2	– 96,2	– 116,5	– 139,1	– 156,6

---

[1]) *Lapworth* und *Royle*, Soc. **117**, 744 (1920), $[\alpha]_D^{20} = -112{,}9°$ (4% Benzollösung).

[2]) Diese Messungen wurden ohne Lösungsmittel im 0,5 dm-Rohr durchgeführt. $d_{fl.\,Methyläther} = 1{,}0559$.

[3]) Ohne Lösungsmittel.

Tabelle 3.

Konstanten. 10 Vol.-proz. Benzollösung.

	λ_0^2	λ_α	PRD	K_0	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
Fester Methyläther	0,1680	503,4	206,3	4,916	3,73
Flüssiger Methyläther . .	0,542	731	538	– 0,0388	0,0
Flüssiger Methyläther[1]). .	– 0,0682	788	—	3,532	1,67
„Säure“	0,07858	633,7	166,2	2,6773	2,16
Dehydro-homocampher	0,1455	524,5	200,1	10,325	3,12
Homocampher . .	0,0629	633,2	158,8	27,275	2,10

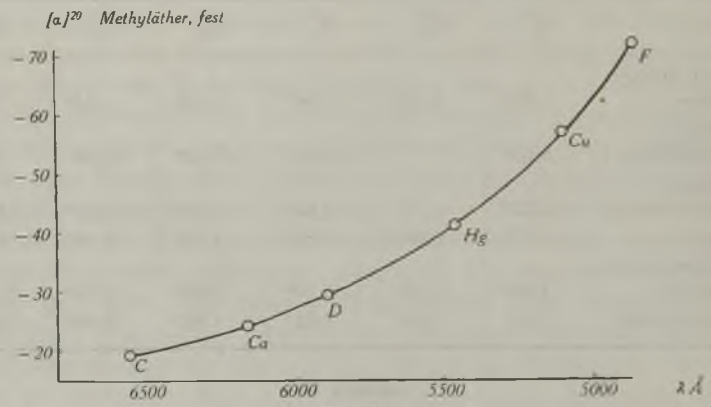


Fig. 1.

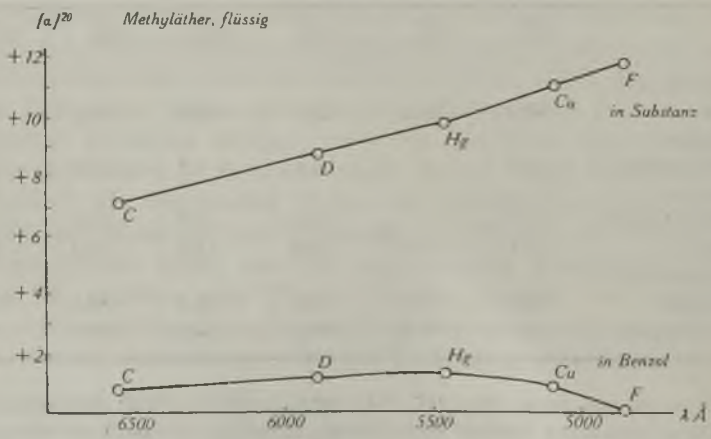


Fig. 2.

[1]) Ohne Lösungsmittel.

7. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Bei der stürmischen Reaktion von Diazomethan mit Campherchinon ist eine Ringerweiterung eingetreten; der dabei entstandene Körper ist der 4-Methoxy-3,4-dehydro-homocampher, der in zwei Formen, einer flüssigen cis-Form und einer festen trans-Form, auftritt. Bei der Verseifung, die sehr leicht mit verdünnten Mineralsäuren gelingt, entsteht der sehr reaktionsfähige 4-Oxy-3,4-dehydrohomocampher („Säure" genannt). Von ihm leiten sich zwei Serien von Verbindungen ab, nämlich solche mit der Enolform, dem 4-Oxy-3,4-dehydro-homocampher, und solche mit der Ketoform, dem 4-Ketohomocampher, als Grundkörper. Beide wurden durch eine Anzahl von Derivaten charakterisiert.

Die relativ leicht vor sich gehende Oxydation mit Kaliumpermanganat ergab als Oxydationsprodukt die α-Keto-epi-homocamphersäure, die man mit Natrium-Amalgam leicht zur α-Oxy-epi-homocamphersäure, bzw. deren Lactoncarbonsäure, der Epi-homocamphansäure reduzieren kann.

Die Hydrierung mit Nickel-Katalysator lieferte den sichern Beweis für eine Ringerweiterung, denn sie führte über den 3,4-Dehydrohomocampher als Zwischenprodukt zum Homocampher selbst; wir fanden so eine neue, einfachere Synthese des Homocamphers.

Der 4-Oxy-3,4-dehydro-homocampher liess sich auch mit Monomethylamin umsetzen und führte so recht glatt zum 4-Methylamino-3,4-dehydro-homocampher, der durch das Pikrat und das Nitrosamin charakterisiert wurde.

Der *Ciba-Stiftung* und der *Jacques Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* sind wir sehr dankbar für eine Unterstützung dieser Arbeit.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

---

78. Etudes sur les matières végétales volatiles XXIX[1]). Isolement d'un isomère tricyclique des ionones

par Y. R. Naves et P. Bachmann.

(25 III 44)

Lorsqu'on traite le produit de cyclisation de la pseudoionone par la lessive hydrogénosulfitique, en vue d'isoler les ionones α et β, il subsiste, dans la fraction inerte, des produits oximables que l'on peut concentrer par la technique de *Girard* et *Sandulesco*.

Une partie des cétones ainsi extraites réagit aisément avec l'acétate de semicarbazide, donnant une semicarbazone relativement

[1]) XXVIIIme communication: Helv. **27**, 97 (1944).

peu soluble dans l'alcool méthylique, p. de f. 209–209,5°. La phényl-4-semicarbazone a p. de f. 186,5–187°, la dinitro-2,4-phénylhydrazone: 151,5–152°.

L'hydrolyse phtalique de la semicarbazone livre la cétone que nous appellerons tricyclo-ionone et dont on peut réobtenir la semicarbazone initiale. Ce produit développe une odeur rèche, résineuse, n'évoquant pas la violette. Il constitue un liquide incolore, notablement plus fluide que les ionones α et β (viscosités à 20°: 6,92 centipoises; 7,09 centistokes):

P. d'éb. = 90—90,5°/4 mm.; $d_4^{20} = 0,9749$; $n_C^{20} = 1,48262$; $n_D^{20} = 1,48536$; $n_F^{20} = 1,49201$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 93,9$; $\delta = 96,3$; $RM_D = 56,53$ (calculée pour $C_{13}H_{20}O$ sat. = 55,64; $EM_D = +0,89$).

La nature tricyclique est établie par les valeurs de la réfraction moléculaire, de la dispersion de réfractivité, du moment dipolaire, par l'absence d'effet *Raman* d'origine éthénoïdique et par l'hydrogénation en alcool saturé $C_{13}H_{22}O$.

Aux tensions superficielles $\gamma_{20} = 30,75$ dyn./cm. et $\gamma_{60} = 27,23$ dyn./cm. correspondent les parachors 462,8 et 465,5, alors que l'on calcule avec les incréments de *Sugden* $C_{13}H_{20}O = 447,6$, valeur à laquelle il conviendrait d'ajouter les incréments de cyclisation. La constante d'*Eötvos* est k = 2,42, la cétone n'est donc pas associée et la valeur du moment permanent 2,60 debyes a été établie par la méthode de *Böttcher* à partir de la constante diélectrique $\varepsilon_{150\,m.}^{20} = 7,73$.

Traitée par l'hypoiodite de sodium, la tricyclo-ionone ne donne pas d'iodoforme. L'examen du spectre *Raman* établit la position intracyclique du carbonyle:

207(3); 235(3); 280(2); 300(4); 410(2); **494(16)**; **521(10)**; 565(2); 602(20); 645(16); **680(18)**; 760(2); 802(8); 835 ± 10 bd. (10); 893(6); 945(2); 962(4); 1009 ± 8 bd. (8); 1045(2); 1076 ± 10 bd. (9); 1115(10); 1168 ± 8 bd. (4); 1210(10); **1225(12)**; 1292(8); 1343(4); 1448 ± 8 bd. (20); **1696 ± 6(12)**; 2855(26); 2905(40); 2930(36).

Les valeurs entre parenthèses figurent les intensités, mesurées au microphotomètre et rapportées à celle de l'effet $\nu = 1448$ cm^{-1}, égalée à 20.

Ce spectre se distingue essentiellement de celui des ionones, hormis les effets d'insaturation, par les effets intenses qui sont soulignés en caractères gras.

L'absorption dans l'ultra-violet est très faible au-dessus de 2250 U.Å., zône explorée.

Réduite par le sodium et l'alcool, la tricyclo-ionone a donné l'alcool correspondant, liquide visqueux incolore, peu odorant:

P. d'éb. = 98—99°/2,5 mm.; $d_4^{20} = 0,9786$; $n_C^{20} = 1,48922$; $n_D^{20} = 1,49183$; $n_F^{20} = 1,49816$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 89,4$; $\delta = 91,4$; $RM_D = 57,55$ (calculée $C_{13}H_{22}O$ sat. = 57,16)

et dont l'acétate a été préparé.

On ne connaît que peu d'alcools, d'aldéhydes et de cétones tricycliques saturés, liquides à la température du laboratoire, parmi

lesquels se trouvent le nor-tricyclo-ékasantalol et l'aldéhyde correspondant[1])[2]), la cédranone[3]).

La fréquence de l'effet *Raman* $\nu_{C=O} = 1696\ cm^{-1}$ de la tricyclo-ionone est voisine de celle de la cédranone (1703 cm^{-1}) alors qu'il a été admis en règle générale[4]) que l'inclusion de CO dans un cycle restreint correspond à une fréquence élevée. La coupure du cycle cétonique par oxydation de la tricyclo-ionone paraît constituer un objectif de premier intérêt.

Partie expérimentale.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle *Dorothée Hohl.*

δ représente la dispersion spécifique de réfraction dans l'intervalle F—C, à la puissance 10^4. Les points de fusion sont corrigés.

Isolement des cétones non combinées à l'hydrogénosulfite de sodium. 1500 gr. des produits de cyclisation de pseudo-ionone ayant résisté au traitement répété par la lessive hydrogénosulfitique ont été traités par le chlorure d'acéto-hydrazide-pyridinium (réactif P) dans les conditions usuelles. Les 342 gr. de fraction cétonique isolée ont été rectifiés par entraînement dans la vapeur d'eau surchauffée à 140—150° sous 35 à 40 mm. Les 295 gr. entraînés ont été fractionnés. Les produits distillant entre 92 et 94°/4,6 mm., $d_4^{20} = 0{,}955$ à 0,959; $n_D^{20} = 1{,}4865$ à 1,4885 ont été réunis.

3,720; 3,940 mgr. subst. ont donné 11,080; 11,680 mgr. CO_2 et 3,550; 3,615 mgr. H_2O.

$C_{13}H_{20}O$	Calculé	C 81,18	H 10,49%
	Trouvé	,, 81,23; 80,85	,, 10,68; 10,27%

Isolement de tricyclo-ionone. Traité par l'acétate de semicarbazide, ce produit a livré presque immédiatement une semicarbazone en feuillets nacrés qui a été recristallisée dans l'alcool méthylique, p. de f. = 209—209,5°.

3,715 mgr. subst. ont donné 9,210 mgr. CO_2 et 3,150 mgr. H_2O
3,740 mgr. subst. ont donné 0,568 cm^3 corr. N_2 (22,5°; 731 mm.)

$C_{14}H_{23}ON_3$	Calculé	C 67,41	H 9,31	N 16,86%
	Trouvé	,, 67,61	,, 9,49	,, 16,87%

Par hydrolyse au contact d'acide phtalique, cette semicarbazone a donné avec un rendement de 92% la tricyclo-ionone dont les caractères figurent plus haut.

4,060 mgr. subst. ont donné 12,090 mgr. CO_2 et 3,800 mgr. H_2O

$C_{13}H_{20}O$	Calculé	C 81,18	H 10,49%
	Trouvé	,, 81,21	,, 10,47%

Traitée par l'acétate de semicarbazide elle a régénéré la semicarbazone initiale. La tension superficielle a été déterminée par la méthode d'ascension capillaire, la viscosité par la technique de *Höppler.*

Au contact du réactif au nitroprussiate de sodium, la tricyclo-ionone a développé une coloration brun foncé virant au mauve clair par l'addition d'acide acétique. Le réactif de *Rosenthaler* a donné une coloration jaune-or intense devenant brun acajou à l'ébullition et rouge-cerise intense après dilution dans l'eau. Le réactif d'*Ehrlich-Müller* n'a pas donné de coloration[5]).

---

[1]) *Semmler, Zaar,* B. **43**, 1890 (1910).
[2]) Ber. von *Schimmel & Co.*, oct. 1910, 123.
[3]) *Naves, Papazian, Perrottet,* Helv. **26**, 319 (1943).
[4]) Voy. *Biquart,* Bl. [5] **7**, 895 (1940); **8**, 57 (1941).
[5]) Mode op. voy. Helv. **25**, 1034 (1942).

Phényl-4-semicarbazone. La phényl-4-semicarbazone précipite en présence d'acide acétique en l'espace de 2 heures. Recristallisée dans l'alcool, elle est sous la forme de cristaux prismatiques courts, p. de f. 186,5—187°.

3,865 mgr. subst. ont donné 10,470 mgr. CO_2 et 2,920 mgr. H_2O
3,420 mgr. subst. ont donné 0,397 cm³ N_2 corr. (21°; 730 mm.)

$C_{20}H_{27}ON_3$	Calculé	C 73,79	H 8,37	N 12,92%
	Trouvé	„ 73,88	„ 8,45	„ 12,95%

Dinitro-2,4-phénylhydrazone. 0,4 gr. de semicarbazone ont été convertis en dinitrophénylhydrazone de la manière habituelle. Il a été obtenu 0,58 gr. de poudre cristalline jaune orangé vif p. de f. 151,5—152° et dont le mélange à parties égales avec la dinitrophénylhydrazone de l'α-ionone a p. de f. = 120—130°.

3,710 mgr. subst. ont donné 8,340 mgr. CO_2 et 2,180 mgr. H_2O
4,850 mgr. subst. ont donné 0,647 cm³ N_2 corr. (20°; 732 mm.)

$C_{19}H_{24}O_4N_4$	Calculé	C 61,25	H 6,50	N 15,05%
	Trouvé	„ 61,31	„ 6,57	„ 14,97%

Tricyclo-ionol. 10 gr. de cétone ont été réduits par l'adjonction de 14 gr. de sodium à 120 gr. d'alcool bouillant. A aucun moment le produit ne s'est coloré. Le tricyclo-ionol est décrit plus haut.

3,020 mgr. subst. ont donné 8,915 mgr. CO_2 et 3,100 mgr. H_2O

$C_{13}H_{22}O$	Calculé	C 80,34	H 11,42%
	Trouvé	„ 80,51	„ 11,48%

Un essai d'hydrogénation de cet alcool, en milieu acétique, à 60°, sur $Pt(O_2)$, n'a pas donné lieu à la fixation d'hydrogène.

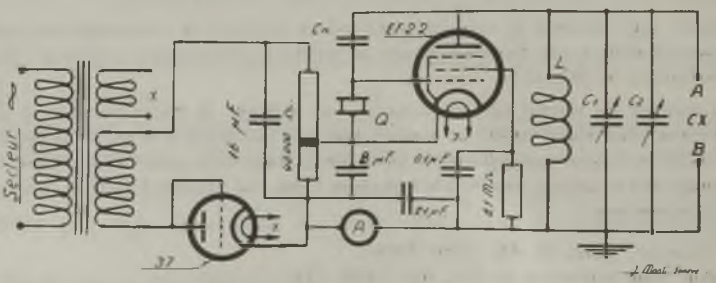
Acétate. 7,5 gr. d'alcool, 20 cm³ d'anhydride acétique et 2 gr. d'acétate de sodium ont été portés 1 heure à l'ébullition. L'ester est un liquide mobile, d'odeur faible rappelant celle de l'acétate de terpényle.

P. d'éb. = 95—96°/1,2 mm.; $d_4^{20} = 0{,}9844$; $n_C^{20} = 1{,}46975$; $n_D^{20} = 1{,}47223$; $n_F^{20} = 1{,}47824$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 84{,}9$; $\delta = 86{,}25$; $RM_D = 67{,}21$ (calculée = 66,52; $EM_D = 0{,}69$).

2,745 mgr. subst. ont donné 7,660 mgr. CO_2 et 2,470 mgr. H_2O

$C_{15}H_{24}O_2$	Calculé	C 76,21	H 10,24%
	Trouvé	„ 76,10	„ 10,07%

Constante diélectrique. De même que dans les études précédentes, la constante diélectrique a été déterminée par la technique de *Cohen-Henriquez.* Toutefois, nous avons substitué à l'appareil précédemment utilisé[1]) un nouveau capacimètre[2]), de radiofréquence plus élevée, et que nous décrirons une fois pour toutes par le schéma ci-contre. La section



[1]) Bibl.: *Naves, Perrottet,* Helv. 23, 918 (1940).
[2]) Construit par *J. A. Monti,* technicien diplômé, Genève.

de quartz placée dans le circuit de grille possède une fréquence de 2001,5 kc. La génératrice est une valve *Tungsram* radio type E.F. 22. L'appareil a été étudié sur la base des mesures effectuées par *Le Fèvre*[1]) avec une fréquence presque identique, avec le benzène, le toluène, le chlorobenzène, l'acide acétique, le cyclohexanol, le benzène servant de corps de référence. Partout la concordance a été satisfaisante à une unité près de la seconde décimale.

RÉSUMÉ.

La fraction cétonique non combinée à l'hydrogénosulfite de sodium du produit de cyclisation de la pseudo-ionone renferme notamment un isomère tricyclique des ionones, appelé tricyclo-ionone, et dont divers caractères et dérivés sont décrits.

Laboratoires scientifiques de
L. Givaudan & Cie. S. A., Vernier-Genève.
Laboratoires de Chimie technique, théorique et
d'Electrochimie de l'Université, Genève.

---

79. Über Pyridyl-isatogen.

(52. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyclen[2]))

von **Paul Ruggli** und **Hans Cuenin.**

(25. III. 44.)

In der Reihe der tieffarbigen Isatogene (I, bzw. in neuerer Schreibweise mit semipolarer Bindung II) wurden zuerst die Isatogen-2-carbonsäure-ester ($R = COOC_2H_5$) durch *A. v. Baeyer*[3]), darauf die 2-Phenyl-isatogene ($R = C_6H_5$) durch *P. Pfeiffer*[4]) zugänglich; später wurden von *P. Ruggli* und Mitarbeitern[5]) das β-Anthrachinonyl- und Naphtyl-isatogen, ein Isatogen-indoxyl und einige neue Doppelisatogene dargestellt. In der vorliegenden Arbeit haben wir ein Isatogen mit dem basischen Pyridylrest ($R = C_5H_4N$) dargestellt.

Als Ausgangsmaterialien für Isatogene dienen meist aromatische Acetylenderivate mit o-Nitrogruppe. Ihre Umlagerung zu Isatogenen gelingt in gewissen Fällen durch konz. Schwefelsäure nach *A. v. Baeyer* oder durch Belichtung der Pyridinlösung nach *P. Pfeiffer*. Als weitere Methode hat sich die Einwirkung von Nitrosobenzol auf o-Nitro-tolane bewährt, die auf Grund einer Beobachtung *L. Alessandri*'s von *P. Ruggli*, *E. Caspar* und *B. Hegedüs*[6]) mit gutem Erfolg präparativ verwendet wurde.

---

[1]) Faraday **34**, 1127 (1938).
[2]) Letzte Mitteilung Helv. **27**, 274 (1944).
[3]) B. **14**, 1741 (1881); **15**, 52, 775 (1882).
[4]) Vgl. die Zusammenfassung A. **411**, 71 (1916).
[5]) Helv. **10**, 938 (1927); **24**, 1345 (1941); **16**, 69 (1933); **19**, 5 (1936).
[6]) Helv. **20**, 253 (1937); dort ist auch die Theorie dieser Umlagerung besprochen.

Für die vorliegende Arbeit verwendeten wir das dem o-Nitrostilben analoge 2-Nitro-stilbazol (III), das durch Kondensation von o-Nitro-benzaldehyd mit α-Picolin leicht zugänglich ist. Um die Doppelbindung in eine dreifache Bindung zu verwandeln, haben wir zuerst das bekannte Dibromid mit Pyridin, Piperidin oder alkoholischem Kaliumhydroxyd behandelt, doch spaltet sich hierbei elementares Brom ab. Ähnlich verliefen Umsetzungsversuche mit Silberacetat oder -benzoat, was mit Rücksicht auf das andersartig beschriebene Verhalten des gewöhnlichen Stilbazols[1]) vermerkt sei.

Wir stellten nun durch Chlorierung des Nitro-stilbazols in Tetrachlorkohlenstoff das noch unbekannte farblose μ-Dichlorid (IV) dar. Da aliphatisch gebundenes Chlor sehr oft unter Einlagerung von Pyridin ein Pyridiniumsalz bildet[2]), schien uns die Bildung eines inneren Salzes mit dem eigenen Pyridylrest möglich, doch haben wir keine Anzeichen für eine ionisierte Form gefunden. Wohl aber bildet das Dichlorid an seiner Pyridylgruppe ein in langen Prismen krystallisierendes Hydrochlorid; auch ein Pikrat wurde dargestellt.

Die Abspaltung von einer Molekel Chlorwasserstoff aus dem Dichlorid (IV) führt zum o-Nitro-μ-chlorstilbazol (VI). Sie wird, wie gewöhnlich, durch Pyridin bewerkstelligt, erfordert aber auffallend langes Kochen. Auch diese Substanz gibt ein salzsaures Salz sowie ein Pikrat am Pyridinrest. Hingegen vermag das Monochlorderivat (VI) kein Halogen mehr an der Mittelgruppe zu binden.

Durch Kochen des Dichlorids (IV) oder Monochlor-derivates (VI) mit alkoholischem Kaliumhydroxyd erfolgt vollständige Chlorwasserstoffabspaltung; das in 80 % Ausbeute entstehende o-Nitro-tolazol (V) ist ein basisches Analogon zum o-Nitrotolan und bildet Salze, von denen das Pikrat und das Hydrochlorid analysiert wurden. Ein μ-Dibromid des Nitro-tolazols wurde nur als bromwasserstoffsaures Salz erhalten.

Um die Verwandlung in das entsprechende Isatogen zu studieren, liessen wir verschiedene Mittel einwirken. Konz. Schwefelsäure, die o-Nitro-phenyl-propiolsäure-ester in Isatogensäure-ester umlagert — nach *A. v. Baeyer* über eine primäre Hydratisierungsstufe —, löst das o-Nitro-tolazol mit roter Farbe, jedoch lässt sich nur rotes Harz isolieren. Bessere Resultate ergab die Belichtung. Schon das trockene o-Nitro-tolazol ist lichtempfindlich. In Pyridin gelöst, zeigt es am Sonnenlicht nach einigen Tagen eine dunkel weinrote Farbe. Unter der Ultraviolettlampe war nach drei Wochen Belichtung der Pyridinlösung eine erhebliche Menge orangeroter Krystalle abgeschieden, die aus dem Isatogen (VII) bestanden. Um diese Dauerbelich-

---

[1]) *A. Ladenburg* und *E. Kroener*, B. **36**, 119 (1903).

[2]) Die leichte Bildung solcher Pyridiniumsalze hat auch neuerdings zu einer Bestimmungsmethode für aliphatisch gebundenes Chlor geführt; vgl. *H. Hunsdiecker*, B. **76**, 264 (1943).

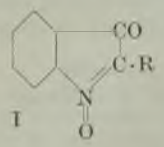
tung zu ersparen, untersuchten wir Nitrosobenzol als Umlagerungsmittel, das sich überraschend gut bewährte. Lässt man eine Chloroformlösung des o-Nitro-tolazols (V) unter Zusatz von Nitrosobenzol stehen, so wird sie bald goldgelb und scheidet nach einer Woche mit 90—95% Ausbeute das 2-Pyridyl-isatogen (VII) in roten prismatischen Platten ab. Die Umlagerung kann auch durch einstündiges Kochen bewirkt werden. Es liegt also die weitaus glatteste und günstigste Isatogensynthese vor, die überhaupt bis jetzt beobachtet wurde.

Eine Variation der Versuche ergab, dass 1 Mol Nitrosobenzol die besten Resultate ergibt. Ein Versuch mit 2 Mol verlief gleichartig, bei Verwendung von nur 0,2 Mol Nitrosobenzol verläuft sie aber unzweckmässig langsam. Das Nitrosobenzol ist also ein „stöchiometrischer Katalysator", dessen Anlagerung und nachfolgende Verdrängung früher[1]) eingehend formuliert wurde. Da das Nitrosobenzol nicht verbraucht wird, kann man seine Lösung mehrmals verwenden.

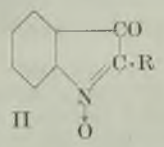
Das aus der goldgelben Chloroformlösung krystallisierende 2-Pyridyl-isatogen (VII) bildet zunächst sehr grosse rote Platten, die 1 Mol Krystallchloroform enthalten. Beim Trocknen an der Luft oder beim Aufbewahren unter Petroläther, am raschesten beim Erwärmen, geht die Substanz in die stabile chloroformfreie orange Form vom Smp. 182° über. Die rote Form besitzt daher keinen eigenen Schmelzpunkt; äquivalente Mengen zeigen in Chloroform identische Farbe.

Das Pyridyl-isatogen (VII) gibt an seiner Pyridingruppe Salze mit Säuren, von denen das Pikrat, Hydrochlorid, Sulfat und Oxalat dargestellt wurden. Die wasserlöslichen Salze sind in krystallisierter Form karminrot bis ziegelrot, also tiefer farbig als das freie Isatogen. Auch ein Jodmethylat (VIII) wurde erhalten, ebenso ein Additionsprodukt mit schwefliger Säure, das beim Erhitzen wieder dissoziiert, also ohne Reduktionseffekt entstanden ist.

Da die orange Farbe des (chloroformfreien) 2-Pyridyl-isatogens als freie Base (VII) erheblich heller ist als die des Phenyl-isatogens, wurden seine „metachinoiden Eigenschaften" bzw. sein Oxydationsvermögen gegen angesäuerte Kaliumjodidlösung geprüft. Dieser Versuch ist hier besonders prägnant, da das Pyridyl-isatogen im Gegensatz zu den bisher bekannten Isatogenen in wässrigen Säuren

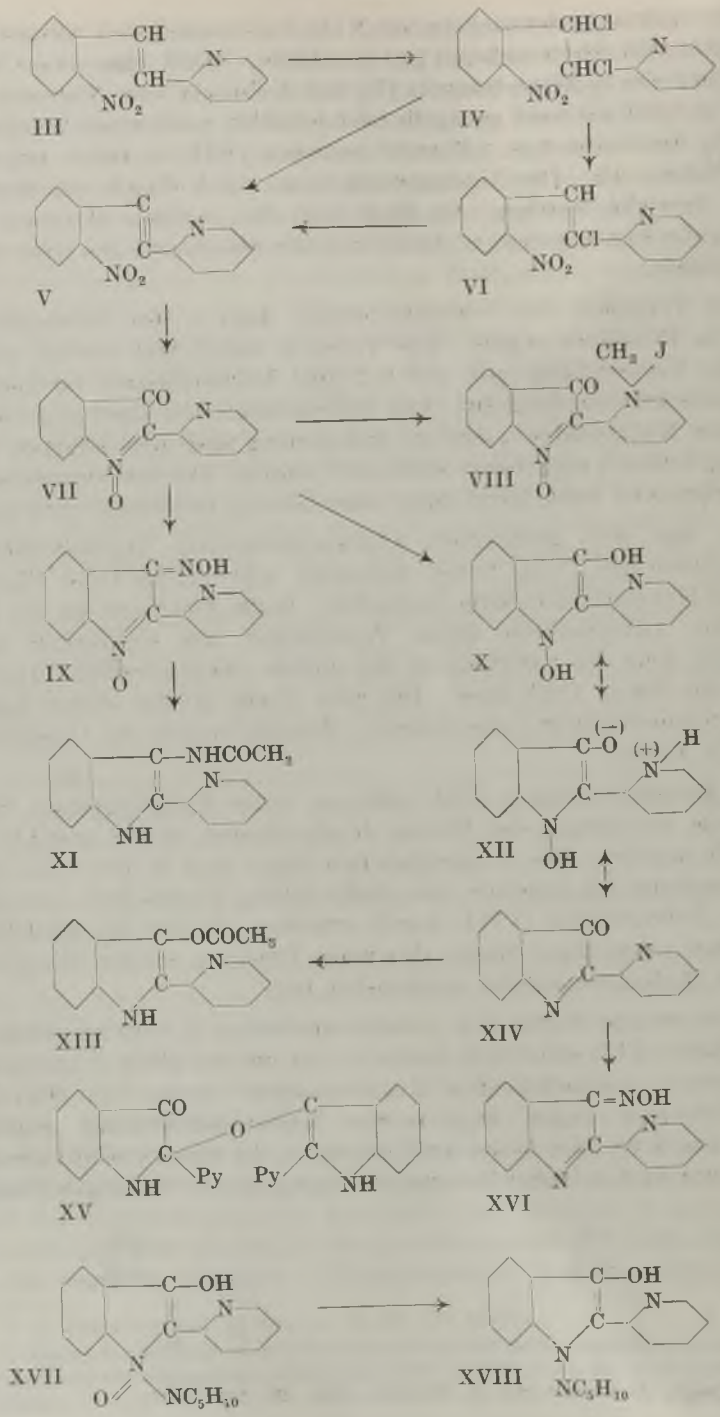


I



II

[1]) *P. Ruggli, E. Caspar* und *B. Hegedüs*, Helv. **20**, 253 (1937).


III
IV
V
VI
VII
VIII
IX
X
XI
XII
XIII
XIV
XV
XVI
XVII
XVIII

löslich ist. Nach Zusatz von Kaliumjodid ergab die Titration, dass 2 Atome Jod sofort in Freiheit gesetzt werden; erst nach eintägigem Stehen lässt sich noch ein drittes Atom freies Jod nachweisen. Das Isatogen wird hierbei in erster Stufe zu dem weiter unten beschriebenen gelben „Indolonhydrat" (X), in zweiter Stufe zum „Indolon-Indoxyl" (XV) reduziert.

P. Pfeiffer hat seinerzeit vom 2-Phenyl-isatogen zwei isomere Oxime darstellen können, die sich von der Carbonyl- und der Nitrongruppe ableiten. Wir erhielten aus dem Pyridyl-isatogen (VII) durch 8-stündiges Kochen mit überschüssigem Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol nur ein Oxim, dem die Struktur eines C-Oxims (IX) zukommt. Dies wird durch die Reduktion bewiesen, welche nach anschliessender Acetylierung das gut krystallisierende 2-Pyridyl-3-acetamino-indol (XI) ergibt, das auch durch Reduktion des unten beschriebenen Indolon-oxims (XVI) erhalten wurde. Unterlässt man die Acetylierung, so erhält man aus der Reduktionslösung grüne Nädelchen einer nicht mehr acetylierbaren Base, die nach ihren Eigenschaften ein Polymeres des 2-Pyridyl-3-amino-indols sein könnte.

Reduktion des Pyridyl-isatogens (VII).

In früheren Arbeiten[1]) wurde bei andern Isatogenen festgestellt, dass sie zunächst zum entsprechenden Indolon (Keto-indolenin) und weiterhin zum Indoxyl reduziert werden, das als Acetylderivat gefasst werden kann, während es ohne Acetylierung bisweilen unter partieller Dehydrierung in ein ätherartiges, dimolekulares Indolon-Indoxyl übergeht, das wir im Falle des Phenylisatogens als „*Kalb-Bayer*-Körper" bezeichnet haben[2]).

Die Reduktion des 2-Pyridyl-isatogens (VII) verläuft im Prinzip ähnlich, doch ist hier eine Substanz fassbar, die in anderen Fällen nicht gefunden wurde. Durch milde Reduktion mit alkoholischem Phenylhydrazin[3]) erhält man nämlich unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen an die Enden des Systems O=N=C–C=O das hellgelbe 1,3-Dioxy-2-pyridyl-indol (X). Wir bezeichnen es in der Regel kurz als „Indolon-hydrat", weil es durch Wasserabspaltung in das orangebraune 2-Pyridyl-indolon (XIV) übergeht. Diese Wasserabspaltung kann für sich durch langes Kochen mit Alkohol oder kurzes Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid erreicht werden, doch verläuft die präparative Darstellung des Indolons besser, wenn man das Isatogen (VII) längere Zeit mit alkoholischem Phenylhydrazin kocht.

---

[1]) Vgl. besonders *P. Ruggli, O. Schmid* und *A. Zimmermann*, Helv. **17**, 1328 (1934); *P. Ruggli, H. Zaeslin* und *R. Grand*, Helv. **21**, 33 (1938); vgl. dort frühere Literatur.

[2]) Helv. **21**, 33 (1938); vgl. *L. Kalb* und *J. Bayer*, B. **45**, 2150 (1912).

[3]) Es wurde nachgewiesen, dass 1 Mol Phenylhydrazin unter Stickstoffentwicklung verbraucht wird.

Das 1,3-Dioxy-2-pyridyl-indol oder Indolon-hydrat (X) ist das erste in freier Form[1]) isolierte „Hydrochinon" eines Isatogens, vermag aber mit dem Isatogen nicht zu einem Chinhydron zusammenzutreten. Solche Chinhydrone sind bisher nur aus Isatogen- und Indoxyl-komponente isoliert worden, sofern letztere in nicht acetylierter Form dargestellt werden konnte[2]). Dieses Verhalten und überhaupt die Beständigkeit des Indolon-hydrats (X) ist wahrscheinlich auf eine innere Salzbildung des phenolischen Hydroxyls mit dem Pyridinkern im Sinne der dipolaren Form (XII) zurückzuführen. Damit hängt auch zusammen, dass es wohl ein Hydrochlorid, aber kein Pikrat bildet und nur beim Neutralpunkt ausfällt, während es in Säuren und Basen löslich ist. Durch Essigsäure-anhydrid wird es nicht acetyliert, sondern geht ins Indolon über. Auch beim Erhitzen beobachtet man eine Abspaltung von Wasser. Ein Ketonhydrat liegt jedenfalls nicht vor, da die Substanz erst nach sehr langem Kochen, d. h. erst nach Übergang in das Indolon dessen Oxim gibt.

Das 2-Pyridyl-indolon (XIV) ist aus dem Isatogen (VII) durch Eliminierung des Nitron-Sauerstoffs entstanden, vermutlich über die eben erwähnte Hydratstufe (X). Es bildet ein gelbes Pikrat. Natürlich ist es auch in Mineralsäuren löslich; durch Neutralisieren mit Sodalösung erhält man wieder Indolon-hydrat (X). Die Ketogruppe des Indolons wurde durch Bildung eines Oxims (XVI) nachgewiesen; dieses geht bei acetylierender Reduktion in 2-Pyridyl-3-acetamino-indol (XI) über, das bereits als Reduktionsprodukt des Isatogen-oxims (IX) erwähnt wurde.

Die Totalreduktion des Pyridyl-isatogens (VII) oder der soeben beschriebenen Zwischenstufen wird am besten mit Zinkstaub und Eisessig durchgeführt. Bei sofortiger Acetylierung erhält man das Acetylderivat des 2-Pyridyl-indoxyls (XIII). Dasselbe Produkt erhält man auch durch katalytische Hydrierung mit *Raney*-Nickel in Essigsäure-anhydrid[3]). Führt man die Reduktion des Isatogens mit Zinkstaub ohne Acetylierung aus, so verwandelt sich das primär entstandene Pyridyl-indoxyl bei der Aufarbeitung in einen gelborangen Körper, der nur über das Pikrat gereinigt werden konnte. Aus seinen Eigenschaften — hoher Zersetzungspunkt, Nichtacetylierbarkeit — folgern wir in Analogie zu früheren Ergebnissen[4]), dass ein Teil zu Indolon (XIV) dehydriert wurde, das mit dem Indoxyl ein ätherartiges Additionsprodukt (XV) bildet, welches wir analog dem

[1]) Über ein acetyliertes Oxy-hydrochinon der Isatogenreihe: *P. Ruggli* und *W. Leonhardt*, Helv. **7**, 689 (1924).

[2]) Vgl. z. B. A. **411**, 121 (1916); Helv. **4**, 641 (1921); **17**, 1329, 1332 (1934).

[3]) Die Ausbeute ist hier wegen Harzbildung etwas weniger gut.

[4]) *L. Kalb* und *J. Bayer*, B. **45**, 2150 (1912); *P. Ruggli, H. Zaeslin* und *R. Grand*, Helv. **21**, 33 (1938). Versuche zur katalytischen Totalhydrierung (ohne Acetylierung) in Dioxan oder Essigester verliefen sehr träge (Aufhören nach 3 Atomen Wasserstoff) und gaben grüne Harze.

früheren „*Kalb-Bayer*-Körper“ als Indolon-Indoxyl bezeichnen. Der dimere Charakter kann auch aus der Zusammensetzung des Pikrats gefolgert werden, das 1 Mol Pikrinsäure auf 2 Mol Grundsubstanz enthält.

Die Isatogene teilen mit den Chinonen die Empfindlichkeit gegen Alkalien. Das Pyridyl-isatogen wird von 2-n. Natronlauge bei Zimmertemperatur langsam, beim Erwärmen sofort unter Entfärbung gelöst; beim Ansäuern entsteht ein amorpher gelbbrauner Niederschlag. Um die Wirkung organischer Basen kennen zu lernen, haben wir das Pyridyl-isatogen (VII) mit alkoholischem Piperidin erwärmt; es entstehen gelbe Krystalle, die sich aber nicht mehr vom Isatogen ableiten, sondern ein Additionsprodukt von einem Mol Piperidin an das Indolon (XVIII) darstellen. Man kann sie natürlich auch als Produkt einer Wasserabspaltung zwischen Piperidin und Indolon-hydrat (X) auffassen. Die Entstehung dieser Substanz (XVIII) aus Isatogen beruht demnach auf einer reduzierenden Wirkung des Piperidins[1]), wie sie schon bei der Einwirkung von „hydrierten Stickstoffverbindungen“ auf p-Benzo-chinon beobachtet wurde[2]). Auch gegenüber Nitrobenzol, Silberoxyd oder Silberacetat kann Piperidin bekanntlich als Reduktionsmittel wirken. In unserem Fall kann man entweder eine primäre Reduktion oder die Bildung eines „Aminoxyds“ der Formel XVII annehmen, das leicht ein Atom Sauerstoff abgibt.

Die Struktur des gelben Piperidin-Körpers (XVIII) wird dadurch bewiesen, dass er durch verdünnte Salzsäure sehr leicht zum Hydrochlorid des Indolon-hydrats (X) gespalten wird; daneben entsteht Piperidin-hydrochlorid. Dieselbe Spaltung tritt auch langsam beim Stehen der neutralen Lösung in Dioxan ein, nur entsteht dann wegen Abwesenheit von Wasser nicht Indolon-hydrat, sondern Indolon (XIV). Im Einklang mit diesen Tatsachen entsteht der Piperidin-Körper auch viel leichter (d. h. nahezu quantitativ), wenn man nicht Isatogen, sondern Indolon oder Indolon-hydrat mit alkoholischem Piperidin kocht.

Die Farbe, Fluoreszenz und Spaltbarkeit des Piperidin-Körpers (XVIII) lassen ihn als Stickstoffanalogon des Indolon-hydrats (X) erscheinen. Eine isomere Formulierung mit Addition an die Ketogruppe hat wenig Wahrscheinlichkeit. Immerhin soll unsere Formel (XVIII), die ja ein quartäres Hydrazin darstellt, an weiteren Beispielen geprüft werden.

Anhangsweise sei noch erwähnt, dass das Pyridyl-isatogen (VII) bei längerem Erhitzen mit alkoholischer Schwefelsäure einen gelben,

---

[1]) Dass nicht etwa der Alkohol reduzierend wirkt, geht daraus hervor, dass der Versuch auch in benzolischer Lösung gelingt.

[2]) *J. Schmidt* und *A. Sigwart*, B. **46**, 1491 (1913); dort frühere Literatur.

wahrscheinlich isomeren Körper gibt, der vielleicht in die Reihe der „Iso-isatogene“ [1]) gehört, aber wegen geringer Ausbeute nicht untersucht werden konnte.

Dem Kuratorium der *Ciba-Stiftung* und der *J. Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* sprechen wir für die Gewährung von Mitteln unsern verbindlichsten Dank aus.

Experimenteller Teil.

o-Nitro-stilbazol (III)[2]).

93 g α-Picolin, 151 g o-Nitrobenzaldehyd und 153 g Essigsäure-anhydrid werden im Ölbad von 170—175° 10 Stunden gekocht, worauf man die unveränderten Anteile durch zweistündige lebhafte Destillation mit Wasserdampf entfernt (etwa 2 Liter Destillat). Die zerkleinerte braune Masse wird durch zweimaliges Verreiben mit je 150 cm³ Alkohol von 40° und scharfes Absaugen gereinigt. Das verbleibende hellbraune Krystallpulver wird in 400 cm³ kochendem Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und heiss filtriert. Es krystallisieren 161 g prismatische Nadeln, deren Schmelzpunkt bei weiterm Umkrystallisieren auf 101° steigt.

Die teilweise harzigen Rückstände aus Mutterlauge und Waschalkohol werden mit 300 cm³ halbkonz. Salzsäure und Tierkohle aufgekocht; aus dem Filtrat erhält man lange Nadeln des Hydrochlorids, die nach Umlösen aus 500 cm³ 2-n. HCl rein weiss sind; Smp. (Zers.) 213—215°. Man löst dieses Salz in 300 cm³ heissem Wasser und versetzt mit 100 cm³ 2-n. NaOH, wobei man nach Umkrystallisieren weitere 15 g Nitro-stilbazol erhält. Gesamtausbeute 176 g oder 78% der Theorie; schwach gelbe Nadeln.

Das Dibromid wurde mit berechneten Mengen Brom in kaltem Chloroform dargestellt. Es wurde zur Entfernung von gleichzeitig entstandenem Hydrobromid mit eiskalter 2-n. Sodalösung verrieben, gewaschen und aus der 20fachen Menge Alkohol umkrystallisiert. Farblose Krystalle vom Smp. 181° (*C. Räth* und *E. Lehmann*[3]) 182°, *K. Feist*[4]) 167—168°).

$C_{13}H_{10}O_2N_2Br_2$ Ber. N 7,26 Gef. N 7,19%

Das in heisser alkoholischer Lösung dargestellte Pikrat des Dibromids bildet gelbe Nädelchen vom Smp. 174°.

$C_{19}H_{13}O_9N_5Br_2$ Ber. N 11,39 Gef. N 11,42%

o-Nitro-stilbazol-dichlorid (IV).

In eine Suspension von 22,6 g gepulvertem o-Nitro-stilbazol in 100 cm³ Tetrachlorkohlenstoff wird unter Eiskühlung (Innentemperatur nicht über 10°) und zeitweisem Schütteln etwa 2 Stunden lang ein mit Schwefelsäure gewaschener Chlorstrom bis zur Gewichtszunahme von 8,5—9 g eingeleitet. Das gelbliche Ausgangsmaterial verwandelt sich hierbei in ein fast weisses Pulver, das nach Stehen über Nacht im Eisschrank abgesaugt wird. Um geringe Mengen seines salzsauren Salzes zu entfernen, wird es 10 Minuten lang mit 100 cm³ kalter 2-n. Sodalösung verrieben, abgesaugt und gewaschen. Das trockene Rohprodukt (23,5 g) wird aus 200 cm³ Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Es ergibt 19 g bzw. nach Aufarbeiten der Mutterlauge 22,5 g oder 76% der Theorie vom Smp. 139—141°. Das Präparat dient in dieser Form zur weiteren Verarbeitung, doch kann der Schmelzpunkt der farblosen faserigen Krystalle durch mehrfaches Umkrystallisieren aus der 10-fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff bis auf 143,5 bis

---

[1]) Helv. **22**, 140 (1939) und frühere Arbeiten.
[2]) *B. D. Shaw* und *E. A. Wagstaff*, Soc. **1933**, 78.
[3]) B. **58**, 344 (1925).
[4]) B. **34**, 465, (1901); Arch. Pharm. **240**, 256 (1902).

144° gesteigert werden. Der zur Reaktion benutzte Tetrachlorkohlenstoff kann zu zwei weiteren Ansätzen verwendet werden.

4,237 mg Subst. gaben 8,180 mg CO_2 und 1,254 mg H_2O
3,721 mg Subst. gaben 0,306 cm³ N_2 (15°, 740 mm)
7,764 mg Subst. gaben 7,586 mg AgCl

$C_{13}H_{10}O_2N_2Cl_2$ Ber. C 52,52 H 3,39 N 9,43 Cl 23,88%
Gef. „ 52,65 „ 3,31 „ 9,48 „ 24,17%

Das Dichlorid ist gut löslich in Äther, in Alkohol oder Tetrachlorkohlenstoff nur in der Wärme. Es löst sich in verdünnten Säuren unter Salzbildung und wird durch Alkalien gefällt. Das Hydrochlorid wurde aus der ätherischen Lösung durch Ausfällen mit ätherischem Chlorwasserstoff oder direkt durch Lösen der Substanz in wenig heisser verdünnter Salzsäure erhalten; nach Umkrystallisieren aus wenig verdünnter Salzsäure bildet es lange farblose Prismen vom Smp. 176° (Zers.).

$C_{13}H_{11}O_2N_2Cl_3$ Ber. N 8,40 Gef. N 8,47%

Das Pikrat bildet gelbe Prismen vom Smp. 167—168° (Zers.) aus Alkohol.

$C_{19}H_{13}O_9N_5Cl_2$ Ber. N 13,31 Gef. N 13,58%

o-Nitro-μ-chlor-stilbazol (VI).

10 g o-Nitro-stilbazol-dichlorid (IV) werden mit 25 cm³ Pyridin 48 Stunden lang am Steigrohr gekocht und die dunkelbraune dickflüssige Masse in 250 cm³ warmes Wasser gegossen. Aus der trüben Lösung erhält man nach Erkalten 7,7 g (85% der Theorie) bräunliche Krystalle, die nach Umkrystallisieren aus 30 cm³ Alkohol 5,8 g hellgelbe Prismen geben, deren Schmelzpunkt nach nochmaligem Umlösen bei 61,5—62° liegt. Die Substanz ist in Äther und heissem Alkohol gut löslich.

4,181 mg Subst. gaben 9,163 mg CO_2 und 1,248 mg H_2O
4,527 mg Subst. gaben 0,421 cm³ N_2 (16°, 741 mm)
3,999 mg Subst. gaben 2,249 mg AgCl

$C_{13}H_9O_2N_2Cl$ Ber. C 59,87 H 3,48 N 10,75 Cl 13,61%
Gef. „ 59,77 „ 3,34 „ 10,71 „ 13,91%

Das Hydrochlorid bildet farblose Kryställchen vom unscharfen Smp. 160—165° (Zers.), die beim Umkrystallisieren aus Alkohol in Salzsäure und die Base zerfallen.

$C_{13}H_{10}O_2N_2Cl_2$ Ber. N 9,43 Gef. N 9,71%

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Smp. 128—128,5° aus Alkohol.

$C_{19}H_{12}O_9N_5Cl$ Ber. N 14,31 Gef. N 14,45%

o-Nitro-tolazol (V).

Zu einer Suspension von 30 g Dichlorid (IV) in 100 cm³ Alkohol wird die ber. Menge Kaliumhydroxyd (2 Mol) in Form einer titrierten konzentrierten methanolischen Lösung zugegeben. Unter zeitweisem Schütteln erwärmt man langsam auf dem Wasserbad, bis die Masse mit dunkelbrauner Färbung gelöst ist und sich weisses Kaliumchlorid abscheidet. Nun erhitzt man zum Kochen und destilliert möglichst rasch 65—70 cm³ Alkohol ab. Der Rückstand wird nach Erkalten mit 200 cm³ Eiswasser versetzt und über Nacht im Eisschrank aufbewahrt. Das ausgeschiedene o-Nitro-tolazol wird abgesaugt und auf Ton getrocknet, Ausbeute 20 g. Es wird in 100 cm³ kaltem Alkohol gelöst und eine Stunde mit Tierkohle geschüttelt, worauf man aus dem Filtrat die Base vorsichtig durch Kühlen und Zutropfen von Wasser (300 cm³) unter Reiben und Impfen ausfällt. Man erhält 18 g (80%) hellbräunliches Krystallpulver vom Smp. 48—51°, das zur Verarbeitung rein genug ist.

Zur Analyse wurden die 18 g in 20 cm³ Äther gelöst und mit Tierkohle und etwas Natriumsulfat geschüttelt. Das Filtrat wurde stark gekühlt und unter Impfen allmählich mit 20 cm³ Ligroin versetzt, wobei man nach Stehen bei – 15° über Nacht 12 g fast farblose Nadeln vom Smp. 54,5—55° erhielt. Der Schmelzpunkt stimmt mit demjenigen

eines Produktes überein, das *Shaw* und *Wagstaff*[1]) als Nebenprodukt bei der Nitrierung von Tolazol erhielten. Die Substanz wird schon am diffusen Tageslicht gelb, an der Sonne tiefbraun bis schwarz unter Verharzung.

4,827 mg Subst. gaben 12,338 mg CO_2 und 1,605 mg H_2O
3,862 mg Subst. gaben 0,420 cm³ N_2 (14°, 741 mm)
$C_{13}H_9O_2N_2$ Ber. C 69,62 H 3,60 N 12,50%
Gef. „ 69,71 „ 3,72 „ 12,61%

Das o-Nitro-tolazol ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, ausser in Petroläther oder Wasser.

Der Schmelzpunkt des Pikrates wurde bei 171—171,5° gefunden (*Shaw* und *Wagstaff* 175°).

$C_{19}H_{11}O_9N_5$ Ber. N 15,46 Gef. N 15,63%

Das Hydrochlorid wurde in ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff gefällt; weisse Krystalle vom Smp. 158°, die beim langen Aufbewahren verharzen.

$C_{13}H_9O_2N_2Cl$ Ber. N 10,72 Gef. N 10,89%

Das Sulfat wurde aus der konzentrierten ätherischen Lösung mit ätherischer Schwefelsäure gefällt. Die weissen Krystalle zeigten den Smp. 73—76°, waren aber sehr hygroskopisch.

Dibromid-hydrobromid. 0,5 g o-Nitro-tolazol wurden in 5 cm³ Chloroform gelöst und unter Kühlung tropfenweise mit 0,9 g Brom in 9 cm³ Chloroform versetzt. Es schieden sich 0,4 g eines gelben Pulvers vom Smp. 119—129° (Zers.) ab, das nicht krystallin war. Durch Kochen mit Alkohol ging es in Lösung — offenbar unter Veränderung, denn es krystallisierten darauf schöne Nadeln vom viel höheren Smp. 250—254° (Zers.), deren Analyse auf das bromwasserstoffsaure Salz des erwarteten Dibromids hinweist. Die Substanz ist in warmem Wasser ziemlich schwer löslich und gibt mit Silbernitrat eine Fällung, doch tritt mit Sodalösung Verharzung ein.

3,123 mg Subst. gaben 0,169 cm³ N_2 (16°, 741 mm)
4,400 mg Subst. gaben 5,303 mg AgBr
$C_{13}H_9O_2N_2Br_3$ Ber. N 6,03 Br 51,58%
Gef. „ 6,22 „ 51,29%

2-(α-Pyridyl)-isatogen (VII).

1) Durch Belichtung. Eine Lösung von 1 g o-Nitro-tolazol in 1 cm³ Pyridin wurde im Winter 2 Monate dem massigen Sonnenlicht ausgesetzt. Die Lösung färbte sich zwar schon nach wenigen Tagen dunkelrot, doch konnte nach der angegebenen Zeit neben Harzen nur 0,1 g reines Pyridyl-isatogen gewonnen werden. Ein analoger Versuch mit 3-wöchiger Belichtung an der Quarzlampe ergab 0,3 g Isatogen; nach Umlösen aus Alkohol Smp. 182°.

2) Mit Nitrosobenzol. 6 g o-Nitro-tolazol und 3 g Nitrosobenzol wurden in 10 cm³ Chloroform gelöst und verschlossen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die anfangs grüne Lösung wird nach 2 Tagen goldgelb und scheidet tiefrote prismatische Platten ab. Nach einer Woche kann man 5 g Pyridyl-isatogen abfiltrieren. Der Rest kann durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure als Hydrochlorid abgetrennt werden, so dass die Ausbeute 90—95% der Theorie beträgt. Praktisch haben wir es vorgezogen, die Mutterlauge einfach von den Isatogen-Krystallen zu dekantieren und nach Ersatz des eventuell verdunsteten Chloroforms wieder mit 6 g Nitro-tolazol zu versetzen. So lässt sich die Lösung für 4 Portionen benutzen, da keinerlei Verharzung eintritt. Nach der letzten Filtration wird mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und aus dieser Lösung mit Natriumhydrogencarbonat der Rest des Isatogens gefällt.

Die tiefroten Platten sind nur unter der Mutterlauge oder in Chloroform-Atmosphäre beständig, da sie 1 Mol Chloroform enthalten, das an der Luft in einer Stunde entweicht. Zur Bestimmung wurde das Präparat rasch zwischen Filtrierpapier abgepresst. Nach der Analyse enthielt es noch etwas anhaftendes Chloroform.

870 mg Subst. verloren bei Zimmertemperatur 320 mg $CHCl_3$
$C_{13}H_8O_2N_2$, $CHCl_3$ Ber. $CHCl_3$ 34,8 Gef. $CHCl_3$ 36,8%

[1]) Soc. **1933**, 83.

Beim Erwärmen tritt die Chloroformabgabe entsprechend rascher ein.

Das chloroformfreie Pyridyl-isatogen bildet nach Umkrystallisieren aus Alkohol (100 cm³ für 4 g) schöne orangerote Nädelchen oder Blättchen vom Smp. 182°.

4,103 mg Subst. gaben 10,466 mg CO_2 und 1,423 mg H_2O
4,190 mg Subst. gaben 0,458 cm³ N_2 (17°, 748 mm)
$C_{13}H_8O_2N_2$ Ber. C 69,62 H 3,60 N 12,50%
Gef. „ 69,57 „ 3,88 „ 12,66%

Das Pyridyl-isatogen ist in kalten indifferenten Lösungsmitteln schwer löslich, ausser in Chloroform. In 200 cm³ heissem Wasser lösen sich 10 mg. In verdünnten Säuren löst es sich mit tiefroter Farbe, und zwar sehr leicht schon in 1-proz. Mineralsäure, während von organischen Säuren wegen der Hydrolyse etwas höhere Konzentrationen günstig sind. Durch Hydrogencarbonat oder Soda wird es wieder gefällt. In verdünnter Natronlauge löst es sich beim Erwärmen rasch, in der Kälte langsamer unter Entfärbung und Zersetzung.

Das Pikrat wurde in alkoholischer Lösung dargestellt und ergab feine karminrote Schuppen, die nach Umlösen aus Alkohol nach vorherigem Sintern bei etwa 177° schmelzen (Zers.).

$C_{19}H_{11}O_9N_5$ Ber. N 15,46 Gef. N 15,66%

Das Hydrochlorid wurde aus ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff gefällt. Karminrote Nädelchen vom Smp. 195—196°, die sich aus chlorwasserstoffhaltigem Alkohol umkrystallisieren lassen, während sie durch reinen Alkohol oder Wasser zu freiem Isatogen hydrolysiert werden.

$C_{13}H_9O_2N_2Cl$ Ber. N 10,75 Gef. N 10,72%

Das Sulfat wurde analog mit ätherischer Schwefelsäure erhalten und aus schwefelsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert. Dunkelrote Nadeln vom Smp. 215° (Zers.). Das Oxalat wurde in ätherischer Lösung dargestellt und bildet dunkelrote Nädelchen, die nach Waschen mit Äther scharf bei 160° schmolzen.

Jodmethylat (VIII). 0,2 g Pyridyl-isatogen wurden mit 0,5 g Methyljodid im Rohr 8 Stunden im Wasserbad erhitzt, worauf sich 0,25 g dunkelrote Kryställchen isolieren liessen. Nach Auskochen mit Alkohol zeigten sie den Smp. 182° (anschliessend Zers.), gaben aber mit dem gleich schmelzenden Isatogen eine Schmelzpunktserniedrigung von 12—17°. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser oder verdünntem Alkohol.

4,699 mg Subst. gaben 0,320 cm³ N_2 (18°, 746 mm)
5,285 mg Subst. gaben 3,375 mg AgJ
$C_{14}H_{11}O_2N_2J$ Ber. N 7,65 J 34,70%
Gef. „ 7,84 „ 34,52%

Additionsprodukt mit schwefliger Säure. 0,1 g Pyridyl-isatogen wurde in 20 cm³ Wasser suspendiert und eine Stunde lang Schwefeldioxyd eingeleitet. Ohne dass sich ein nennenswerter Teil auflöste, entstand ein mikrokrystalliner ockergelber Körper vom Smp. 119—120°, der nicht umgelöst werden konnte, da er beim Erhitzen für sich oder in Lösungsmitteln in Isatogen und Schwefeldioxyd zerfällt. Der Stickstoffgehalt stimmt auf ein Additionsprodukt mit 2 Mol H_2SO_3 (Ber. N 7,22, Gef. N 7,41%).

C-Oxim des Pyridyl-isatogens (IX).

1 g Pyridyl-isatogen wird mit 3 g Hydroxylamin-hydrochlorid (10 Mol) in 80 cm³ Alkohol 8 Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei die orange Farbe der Lösung bräunlichgelb und schliesslich grünlichgelb wird. Nach Zusatz von 50 cm³ heissem Wasser lässt man erkalten und erhält 0,7 g gelborange Krystalle, auf Zusatz von Natriumhydrogencarbonat noch weitere 0,2 g. Nach Umlösen aus der 100fachen Menge Amylalkohol liegt der Schmelzpunkt bei 215—217° (Zers.).

1,603 mg Subst. gaben 0,251 cm³ N_2 (19°, 735 mm)
$C_{13}H_9O_2N_3$ Ber. N 17,58 Gef. N 17,70%

Reduktion. 0,5 g Oxim (IX) wurden in 10 cm³ siedendem Eisessig gelöst und vorsichtig mit 3 Spatelspitzen Zinkstaub versetzt. Unter heftigem Aufschäumen wurde

die anfangs gelborange Lösung grünlich. Nach 5 Minuten wurden 5 cm³ Essigsäureanhydrid zugegeben und 5 Minuten auf 100° erwärmt, worauf man in 30 cm³ Wasser hineinfiltrierte. Die klare Lösung schied nach Zusatz von Soda bis zur neutralen oder schwach alkalischen Reaktion nur wenige harzige Flocken ab, die abfiltriert wurden. Das Filtrat wurde fünfmal mit je 20 cm³ Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten hinterblieben 0,35 g lange verfilzte Nadeln von 2-Pyridyl-3-acetamino-indol (XI), die nach Umlösen aus 5 cm³ Methanol rein weiss wurden, Smp. 189°.

2,164 mg Subst. gaben 0,321 cm³ N_2 (20°, 741 mm)

$C_{15}H_{13}ON_3$ Ber. N 16,73 Gef. N 16,85%

Unterliess man den Zusatz von Essigsäure-anhydrid bei der Darstellung, so fiel beim Alkalischmachen ein grüner Niederschlag aus, der nach Umlösen aus der hundertfachen Menge Methanol (Fluoreszenz) grüne nadelförmige Prismen gab, die oberhalb 100° sinterten, bei etwa 170° schwarz wurden und bei 240° schmolzen. Da sie nicht acetylierbar waren, dürfte ein Polymerisationsprodukt des 2-Pyridyl-3-amino-indols vorliegen.

$C_{13}H_{11}N_3$ Ber. N 20,10 Gef. N 20,24%

1,3-Dioxy-2-(α-pyridyl)-indol oder „Indolon-hydrat" (X bzw. XII).

1 g 2-Pyridyl-isatogen (VII) wird mit einer Lösung von 1 g Phenylhydrazin in 10 cm³ Alkohol übergossen. Beim Umschwenken tritt Lösung und alsbald eine Stickstoffentwicklung ein, die schliesslich stürmisch wird. Es ist daher empfehlenswert, die Temperatur durch gelinde Kühlung nicht über 40° steigen zu lassen. Wenn die Stickstoffentwicklung nachlässt, erwärmt man noch einige Minuten auf dem Wasserbad zum Sieden. Beim Erkalten scheiden sich langsam 0,7 g gelbe, grünlich fluoreszierende Nadeln ab, die nach Umlösen aus 20 cm³ Alkohol gelbe Nadeln, aus Aceton kleine hellgelbe Prismen bilden. Der Schmelzpunkt liegt bei 163—165°, nach Sintern und Feuchtwerden oberhalb 140°. Die rote Schmelze zersetzt sich unter Gasentwicklung.

4,705 mg Subst. gaben 11,860 mg CO_2 und 1,912 mg H_2O
2,540 mg Subst. gaben 0,273 cm³ N_2 (16°, 744 mm)

$C_{13}H_{10}O_2N_2$ Ber. C 69,00 H 4,46 N 12,39%
Gef. „ 68,72 „ 4,55 „ 12,45%

Aus der Mutterlauge lässt sich durch Verdunsten ein rotes Harz isolieren, aus dem durch Aufstreichen auf Ton und Umlösen aus wenig Alkohol 0,15 g Indolon (XIV) vom Smp. 186° isoliert werden können.

Hydrochlorid. 0,2 g Indolon-hydrat (X) wurden in 3 cm³ siedender 2-n. Salzsäure gelöst. Beim Erkalten und Reiben wurde ein hochschmelzendes gelbes Krystallpulver erhalten, das aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert wurde.

$C_{13}H_{11}O_2N_2Cl$ Ber. N 10,67 Cl 13,52%
Gef. „ 10,48 „ 13,26%

2-(α-Pyridyl)-indolon (XIV).

1 g Pyridyl-isatogen (VII) wird in 10 cm³ Alkohol gelöst und mit 1 g Phenylhydrazin 6 Stunden unter Rückfluss auf dem Wasserbad gekocht. Nach Erkalten und teilweisem Verdunsten scheiden sich 0,6—0,8 g orangebraune Blättchen aus, die nach Umlösen aus 30 cm³ Methanol bei 186° schmelzen.

5,706 mg Subst. gaben 15,652 mg CO_2 und 2,132 mg H_2O
3,136 mg Subst. gaben 0,365 cm³ N_2 (19°, 735 mm)

$C_{13}H_8ON_2$ Ber. C 74,97 H 3,88 N 13,46%
Gef. „ 74,82 „ 4,18 „ 13,15%

Das Pikrat schmilzt nach Umlösen aus Alkohol bei 202° (Zers.).

$C_{19}H_{11}O_8N_5$ Ber. N 16,02 Gef. N 15,99%

Oxim (XVI). 0,5 g 2-Pyridyl-indolon (XIV) werden mit 1,5 g gepulvertem Hydroxylamin-hydrochlorid in 40 cm³ Alkohol 15 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Die anfangs hellorange Lösung wird allmählich dunkel bräunlichrot. Nach Er-

kalten versetzt man mit 50 cm³ Wasser, doch entsteht erst bei annähernder Neutralisation mit einer Messerspitze Natriumhydrogencarbonat ein gelber Niederschlag, der sich beim Erwärmen wieder löst und nach Erkalten 0,45 g gelbe Krystalle bildet, die nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol bei 179—180° schmelzen (Schwarzfärbung). Reinausbeute 50%.

2,447 mg Subst. gaben 0,417 cm³ N_2 (26°, 739 mm)
$C_{13}H_9ON_3$ Ber. N 18,85 Gef. N 18,92%

Aus der Mutterlauge wird durch Eindunsten eine Mischung von Indolon und Indolonoxim erhalten.

Die Reduktion des Oxims (XVI) mit Eisessig und Zinkstaub wurde ähnlich wie beim Isatogen-oxim (IX) ausgeführt und ergab bei sofortiger Zugabe von Essigsäureanhydrid das 2-Pyridyl-3-acetamino-indol (XI).

Reduktion zum acetylierten Pyridyl-indoxyl (XIII).

Reduktion des Pyridyl-isatogens (VII). Die tiefrote Lösung von 2 g Pyridylisatogen in 5 cm³ Eisessig wird allmählich mit 5 g Zinkstaub versetzt, wobei die Temperatur von selbst auf 80° steigt und die Farbe sich aufhellt. Nach 5 Minuten setzt man 10 cm³ Essigsäure-anhydrid zu und erwärmt noch 5 Minuten auf 80°, worauf man vom Zinkschlamm abfiltriert und in 100 cm³ Wasser giesst. Das ausgeschiedene gelbliche Öl erstarrt beim Reiben zu einer weissen krystallinen Masse, die nach einigen Stunden abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird, Ausbeute 1,4 g. Nach Umkrystallisieren aus 15 cm³ Methylalkohol erhält man feine weisse Nädelchen von 2-Pyridyl-3-acetyl-indoxyl, Smp. 129,5—130,5°.

3,089 mg Subst. gaben 8,115 mg CO_2 und 1,276 mg H_2O
3,713 mg Subst. gaben 0,361 cm³ N_2 (17°, 737 mm)
$C_{15}H_{12}O_2N_2$ Ber. C 71,40 H 4,80 N 11,11%
Gef. „ 71,65 „ 4,62 „ 11,10%

Dieselbe Substanz wird auch durch katalytische Reduktion von 0,5 g Pyridylisatogen in 10 cm³ Essigsäure-anhydrid mit *Raney*-Nickel erhalten. Nach 5 Stunden ist die für 4 Wasserstoffatome berechnete Menge aufgenommen, worauf die oben beschriebene Aufarbeitung mit Wasser — zweckmässig unter Abstumpfen mit etwas Ammoniak — 0,3 g 2-Pyridyl-acetyl-indoxyl (XIII) ergibt.

Reduktion von Indolon (XIV) und Indolon-hydrat (X). 0,1 g Indolon oder Indolon-hydrat wurden in 2 cm³ Eisessig gelöst und langsam mit 0,5 g Zinkstaub versetzt, wobei die Temperatur auf etwa 60° stieg. Nach Zugabe von 1 cm³ Essigsäureanhydrid erwärmte man nochmals auf 50° und liess eine Stunde stehen, worauf man die hellgelbe Lösung in 5 cm³ Wasser hineinfiltrierte. Die entstandenen weissen Krystalle waren identisch mit dem oben beschriebenen 2-Pyridyl-3-acetyl-indoxyl (XIII).

Reduktion des Pyridyl-isatogens (VII) ohne Acetylierung: „Indolon-Indoxyl“ (XV).

1 g Pyridyl-isatogen (VII) wurde wie oben mit Eisessig und Zinkstaub reduziert und (ohne Essigsäure-anhydrid) in Wasser filtriert. Nach Neutralisation mit Natriumhydrogencarbonat entstanden 0,7 g eines orangen Niederschlags vom Smp. 190—210°. Da sich das Rohprodukt nicht umkrystallisieren und auch nicht mehr acetylieren liess, wurde es durch Behandeln mit alkoholischer Pikrinsäure in das orangerote Pikrat verwandelt, das nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol bei 205—207° unter Zersetzung schmolz.

$C_{26}H_{18}O_2N_4$, $C_6H_3O_7N_3$ Ber. N 15,15 Gef. N 15,30%

Die alkoholische Lösung des Pikrates wurde mit dem gleichen Volum 10-proz. wässriger Natriumacetatlösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und das beim Erkalten ausfallende gelbe Pulver mit Wasser und Alkohol gut gewaschen, da es nicht umkrystallisierbar war; Zersetzungspunkt unscharf 210-230°.

4,721 mg Subst. gaben 12,841 mg CO_2 und 1,730 mg H_2O
3,330 mg Subst. gaben 0,395 cm³ (17°, 741 mm)
$C_{26}H_{18}O_2N_4$ Ber. C 74,64 H 4,31 N 13,40%
Gef. „ 74,18 „ 4,10 „ 13,62%

Reduktion des Pyridyl-isatogens mit angesäuerter Kaliumjodidlösung.

0,79 g Pyridyl-isatogen (VII) wurden in 100 cm³ 2-n. Salzsäure gelöst und mit überschüssiger Kaliumjodidlösung versetzt. Nach 5 Minuten verbrauchte das ausgeschiedene Jod 78 cm³ 0,1-n. Thiosulfatlösung, entsprechend 2,2 Atomen Jod. Die abgesaugte organische Substanz (0,7 g) bestand aus Indolon-hydrat (X). Derselbe Ansatz wurde wiederholt und vor der Titration 24 Stunden stehen gelassen. Die Titration entsprach etwa 3 Atomen Jod. Die organische Substanz war ein gelboranges Pulver, das die Eigenschaften des Indolon-Indoxyls (XV) zeigte und durch das Pikrat mit diesem identifiziert wurde.

Additionsprodukt von Piperidin an 2-Pyridyl-indolon (XVIII).

a) Darstellung aus Isatogen (VII). 2 g Pyridyl-isatogen werden mit einer Lösung von 2 cm³ Piperidin in 20 cm³ Alkohol übergossen und 3 Stunden unter Rückfluss auf dem Wasserbad gekocht. Am nächsten Tage kann man 1,9 g schöne gelbe Nadeln absaugen, die nach Waschen mit Alkohol und Umkrystallisieren aus 40 cm³ heissem Alkohol bei 184—185° schmelzen. Die Substanz fluoresziert grünlich in festem oder gelöstem Zustand.

b) Darstellung aus Indolon (XIV) oder Indolon-hydrat (X). Der Ansatz wird analog durchgeführt und verläuft ohne Nebenprodukte mit nahezu quantitativer Ausbeute.

3,329 mg Subst. gaben 8,980 mg CO_2 und 1,994 mg H_2O
2,354 mg Subst. gaben 0,291 cm³ N_2 (16°, 745 mm)
$C_{18}H_{19}ON_3$ Ber. C 73,69 H 6,52 N 14,33%
Gef. „ 73,57 „ 6,70 „ 14,31%

Spaltung des Adduktes. a) Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge entsteht eine orange Lösung, die sofort gelb wird und nach Piperidin riecht. Bei einem Hydrierungsversuch wurde dieses als Pikrat nachgewiesen. b) 0,5 g Addukt wurden mit 2,5 cm³ 2-n. Salzsäure bei 40° gelöst, worauf ein hellgelber krystalliner Körper ausfiel, der aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert wurde. Es lag das Hydrochlorid des Indolonhydrats vor, das mit Ammoniak in das freie Indolon-hydrat (X) übergeführt wurde; Ausbeute fast quantitativ. c) Die Lösung des Adduktes in kaltem Dioxan wird nach 3 Tagen rot und scheidet beim Verdunsten in einer Woche neben rotem Harz Indolon (XIV) aus. Von andern Lösungsmitteln scheint nur Alkohol beim Kochen eine ähnliche Spaltung zu bewirken. d) Die Reduktion des Adduktes mit Zinkstaub und Eisessig ergab bei sofortiger Acetylierung 2-Pyridyl-3-acetyl-indoxyl (XIII).

2-Pyridyl-iso-isatogen (?).

0,5 g Pyridyl-isatogen (VII) wurden mit 50 cm³ Alkohol und 1,5 cm³ konz. Schwefelsäure in einer Druckflasche 24 Stunden im Wasserbad erhitzt. Da eine Probe bei direkter Neutralisation keine Fällung ergab, liess man auf die Hälfte eindunsten, versetzte mit 50 cm³ Wasser und neutralisierte mit Natriumhydrogencarbonat. Es fielen harzige braune Flocken aus, die nach Anreiben mit Äther 0,25 g braunes Pulver gaben. Nach Auskochen mit Petroläther und Eindunsten wurden 0,1 g gelbliche Nadelbüschel vom Smp. 105—107° erhalten, deren Stickstoffgehalt auf ein Isomeres des Isatogens hinweist.

2,908 mg Subst. gaben 0,321 cm³ N_2 (17°, 744 mm)
$C_{13}H_8O_2N_2$ Ber. N 12,50 Gef. N 12,72%

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

80. Zur Kenntnis des Lavendelöls.

(3. Mitteilung[1])).

Über die Monoterpenalkohole und die in veresterter Form vorkommenden Säuren des französischen Lavendelöls

von C. F. Seidel, H. Schinz und P. H. Müller.

(26. III. 44.)

Der Hauptbestandteil des ätherischen Öls von Lavandula vera ist das *l*-Linalylacetat[2]). Daneben kommt das Linalool in dem Öl auch in freier Form, sowie in geringer Menge mit höhern Fettsäuren verestert vor. Es ist schon lange bekannt, dass Lavendelöl auch Geraniol[3]) in freier und veresterter Form enthält. Ferner hat man freies Nerol und *d*-Borneol[3]) nachgewiesen.

Wir konnten aus dem französischen Lavendelöl drei weitere zur C_{10}-Reihe gehörige Alkohole isolieren: *l*-Lavandulol[4]), *d*-Citronellol und Cuminalkohol. Citronellol konnten wir nur nach Verseifung der Ester, Cuminalkohol und Borneol nur in freier Form, und schliesslich Linalool, Geraniol, Nerol und Lavandulol in freiem und verestertem Zustand nachweisen. In den Vorläufen haben wir n-Hexylalkohol aufgefunden.

Für die Derivate des Cuminalkohols haben wir Schmelzpunkte gefunden, die von den in der Literatur angegebenen erheblich abwichen. Es war daher zunächst in Betracht zu ziehen, dass es sich bei dem Alkohol aus Lavendelöl um ein Isomeres des Cuminalkohols hätte handeln können. Wir stellten zum Vergleich Cuminalkohol sowohl durch Reduktion von Cuminaldehyd wie auch totalsynthetisch her. Beide Vergleichssubstanzen lieferten Derivate, die gleiche Schmelzpunkte aufwiesen wie der Alkohol aus Lavendelöl.

Verschiedene Autoren[5]) haben festgestellt, dass die Ester des Lavendelöls in der Hauptsache aus Acetaten bestehen. Von höheren Fettsäuren, die bei der Verseifung der Ester in geringer Menge entstehen, waren bisher Butter-, Valerian- und Capronsäure bekannt[5]). Wir haben zwar keine Buttersäure, wohl aber die beiden letztgenannten Säuren ebenfalls nachweisen können. Die C_5-Säure erwies sich als die (+)-Methyl-äthyl-essigsäure. Ferner isolierten wir eine

---

[1]) 2. Mitt. Helv. **25**, 1591 (1942).

[2]) *J. Bertram* und *H. Walbaum*, J. pr. [2] **45**, 590 (1892).

[3]) S. die Zusammenstellung bei *Gildemeister* und *Hoffmann*, Die ätherischen Öle, 3. Aufl., Bd. 3, 659ff. (1931).

[4]) Dieses wurde in zwei früheren Mitt. Helv. **25**, 1572, 1592 (1942) eingehend beschrieben.

[5]) S. die Zusammenstellung bei *Gildemeister* und *Hoffmann*, l. c.

nicht genau aufgeklärte Heptylsäure, Pelargonsäure, Tiglinsäure, eine ungesättigte Capronsäure (nicht sicher), eine Octylensäure, eine monocyclische einfach-ungesättigte Säure $C_9H_{14}O_2$, Benzoesäure und eine Säure $C_{10}H_{12}O_2$ unbekannter Konstitution. Wir wiesen überdies in den sauren Teilen nach der Verseifung die Lactone Cumarin und Umbelliferon-methyläther nach, deren Vorkommen im Lavendelöl schon bekannt war. Die hier erwähnten Säuren stammen nicht nur aus Estern der Monoterpenalkohole, sondern auch aus solchen mit niedrigerer und höherer Anzahl von Kohlenstoffatomen.

Unsere Untersuchung bezieht sich nur auf die über 100° (11 mm) siedenden Anteile des Lavendelöls[1]) und erhebt auch für diese Teile nicht den Anspruch der Vollständigkeit. Wir beschreiben im experimentellen Teil zwei Aufarbeitungen A und B. Die als Ester vorhandenen Monoterpenakohole haben wir bei A, die in freier Form vorkommenden bei B untersucht. Die bei der Verseifung gebildeten sauren Teile wurden sowohl bei A als bei B geprüft; bei B gelang jedoch infolge der grössern zur Verfügung stehenden Substanzmenge die Auffindung einer grösseren Anzahl von Individuen. Natürlich haben sich bei den lange dauernden Aufarbeitungen die durch die leichte Flüchtigkeit und Verharzung bedingten Verluste unangenehm bemerkbar gemacht.

Der Firma *Firmenich & Cie.* in Genf danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil[2]).

A. Verarbeitung von 4 5 kg französischem Lavendelöl.

I. Abtrennung der carbonylhaltigen Verbindungen und der freien Alkohole[3]).

Das Öl wurde ohne Verdünnungsmittel durch Auswaschen mit verdünnter Sodalösung und hierauf mit auf 0° gekühlter 10-proz. Natronlauge von freien Säuren und Phenolen befreit. Bei der fraktionierten Destillation des so vorbehandelten Öls im Vakuum (z. T. zweimal) erhielten wir:

1. unter 70° (11 mm) 130 g; 2. 70—95° 2960 g; 3. 95—100° 840 g; 4. 100—110° 72 g; 5. 75—95° (0,2 mm) 260,5 g; 6. 95—125° 38,3 g; Rückstand 106 g.

Für die nun folgende Untersuchung wurden nur die Fraktionen 5 und 6 verwendet.

Die zusammen 298,8 g betragende Ölmenge aus den beiden genannten Fraktionen vom Sdp. 75—125° (0,2 mm) wurde, nachdem man in einem Vorversuch die ungefähre Ketonmenge festgestellt hatte, mit 12 g *Girard*-Reagens T in einem Gemisch von 12 g Eisessig, 100 cm³ Äthylalkohol und 70 cm³ Methylalkohol 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Eingiessen in 1,5 Liter Eiswasser, das 92 cm³ 2-n. Natronlauge ($^9/_{10}$ der zur Neutralisation nötigen Menge) enthielt, wurden nach mehrmaligem

[1]) Linalool und Linalyl-acetat befanden sich in diesen Nachläufen also nur noch in geringen Bruchteilen, die infolge Überhitzung erst mit den höheren Fraktionen überdestillierten.

[2]) Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

[3]) Die Gruppentrennung wurde in einer früheren Mitteilung [Helv. **25**, 1578 (1942)] bereits kurz skizziert.

Ausäthern, Waschen mit Sodalösung und Wasser 287 g nicht reagierende Anteile zurückgewonnen. Die wässerige Lösung lieferte beim Ansäuern bis zur schwach kongosauren Reaktion 6,6 g und bei stärkerem Ansäuern weitere 0,7 g carbonylhaltige Rohsubstanz[1]).

Die 287 g aldehyd- und ketonfreies Öl wurden zweimal mit 90 bzw. 50 g Phthalsäure-anhydrid (die nötige Menge wurde in einem Vorversuch ermittelt) ohne Lösungsmittel am kochenden Wasserbad behandelt, um die freien primären und sekundären Alkohole zu entfernen. Man erhielt 80 g rohe Phthalestersäuren (phthalsäurehaltig), die durch Kochen mit einer Lösung von 100 g Kalilauge in 600 cm³ Methylalkohol und 60 cm³ Wasser verseift wurden. Weitere zweimalige Behandlung des nicht in Reaktion getretenen Öls mit Phthalsäure-anhydrid bei 120—130° lieferte noch ca. 10 g rohe Phthalestersäuren, die ebenfalls verseift wurden. Wir erhielten folgende Fraktionen primärer und sekundärer Alkohole:

von der Behandlung bei 100°:

1. 100—110° (11 mm) 2,4 g; 2. 110—120° 4,7 g; 3. 70—100° (0,2 mm) 1,75 g; 4. 100—110° 10,9 g; 5. 110—120° 3,9 g; Rückstand ca. 7 g

von der Behandlung bei 130°:

1. 110—140° (10 mm) 1,1 g; 2. 100—130° (0,2 mm) 2,8 g; Rückstand 0,8 g.

260 g Öl hatten mit Phthalsäure-anhydrid nicht reagiert. Zur Entfernung noch gelösten Phthalsäure-anhydrids wurde mehrmals mit mässigen Mengen Wasser unter öfterm Umschütteln erhitzt und mit verdünnter Sodalösung gewaschen. Bei der fraktionierten Destillation erhielt man:

1. 90—100° (10 mm) 2,8 g; 2. 100—105° 33,0 g; 3. 105—110° 2,7 g; 4. 110—115° 57,0 g; 5. 115—120° 54,3 g; 6. 120—130° 26,4 g; 7. 90—100° (0,5 mm) 16,1 g; 8. 95—105° (0,2 mm) 16,2 g; 9. 105—115° 8,0 g; 10. 115—150° 3,0 g; Rückstand 35,0 g.

Die tiefern Fraktionen 1—5 enthielten keinen aktiven Wasserstoff, wohl aber die höheren 6—9. Diese letztern Fraktionen wurden deshalb zur Abtrennung der tertiären Alkohole durch ¾-stündiges Erhitzen mit dem gleichen Gewicht Borsäure-triäthylester auf 140—150° behandelt. Von den Fraktionen 6 und 7 (zusammen 42,5 g) wurden dabei 34,8 g, von den Fraktionen 8 und 9 (zusammen 24,2 g) 9,1 g nicht in Reaktion getretener Teile zurückgewonnen. Zur Verseifung der gebildeten Borsäure-ester genügte bei den Fraktionen 6 und 7 wässeriges Alkali, bei 8 und 9 war dagegen alkoholische Lauge nötig. Das so gereinigte Gemisch der freien tertiären Alkohole aus 6 und 7 betrug 3,2 g vom Sdp. 95—150° (0,15 mm), die Fraktionen 8—9 lieferten 12 g vom Sdp. 100—110° (0,05 mm). Die nunmehr vollständig alkoholfreien Fraktionen 6—9 (44 g), sowie die tiefern Fraktionen 2—5, die überhaupt keine tertiären freien Alkohole enthalten hatten (191 g), wurden darauf verseift und die gebildeten Alkohole und Säuren untersucht.

II. Esterverseifung nach Abtrennung der Aldehyde, Ketone und freien Alkohole. Untersuchung der bei der Verseifung gebildeten Säuren.

a) Fraktion 2, Sdp. 100—105° (10 mm).

Die 33 g betragende Ölmenge wurde durch 5stündiges Kochen mit 30 g Kalilauge in 200 cm³ Methylalkohol verseift. Nach Abdestillieren des Methylalkohols und Versetzen mit Wasser ätherte man aus und wusch mit Wasser nach.

Die neutralen Teile ergaben bei der Destillation (10 mm): 1. 85—90° 10,4 g; 2. 90 bis 110° 13,1 g.

Beide Fraktionen wurden zusammen mit 40 g Borsäure-triäthylester bei 140—150° behandelt und die gebildeten Borsäure-ester zusammen mit denjenigen aus den folgenden Fraktionen b) 3, 4 und 5 (s. diese) verarbeitet. Mit Borsäure-ester nicht reagierende Teile 4,1 g.

---

[1]) Über die Ketone und Aldehyde wird in einer späteren Mitteilung berichtet.

Saure Teile: Aus der alkalischen Verseifungslösung wurde der Methylalkohol durch Einleiten von Wasserdampf vertrieben. Nach Ansäuren und Extrahieren erhielt man bei der fraktionierten Destillation:

1. 95—100° (714 mm) 2,2 g; 2. 110—107° 4,0 g; 3. 90—100° (10 mm) 0,3 g.

Fraktion 1 besteht aus wässeriger Essigsäure.

Fraktion 3: 0,23 g wurden mit 1,4 cm³ n. Natronlauge neutralisiert und die Lösung zu einer alkoholischen Lösung von 0,3 g S-Benzyl-thioharnstoffchlorid gefügt. Das allmählich ausfallende Derivat wurde filtriert und mit Wasser gewaschen. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurde der annähernde konstante Smp. 158—159° erreicht. Nach der Analyse konnte das Derivat von einem Gemisch einer gesättigten und einer ungesättigten Säure C_6 vorliegen.

3,707 mg Subst. gaben 8,10 mg CO_2 und 2,39 mg H_2O
2,577 mg Subst. gaben 0,235 cm³ N_2 (21°, 720 mm)

$C_{14}H_{22}O_2N_2S$ (aus $C_6H_{12}O_2$)	Ber.	C 59,55	H 7,85	N 9,92%
$C_{14}H_{20}O_2N_2S$ (aus $C_6H_{10}O_2$)	Ber.	„ 59,96	„ 7,19	„ 9,99%
	Gef.	„ 59,63	„ 7,21	„ 10,03%

b) Fraktionen 3, 4 und 5, Sdp. 105—120° (10 mm).

Die 114 g Öl wurden mit 75 g Kalilauge in 650 cm³ Methylalkohol verseift und wie oben in sauer und neutral getrennt. Das Neutrale (103,8 g) wurde mit 80 g Borsäure-triäthylester behandelt. Bei der Destillation der mit Borat nicht reagierenden Anteile gehen oft gegen Schluss etwas der hochsiedenden Borsäure-ester mit über, deshalb wurden diese Anteile ein zweites Mal in einem Aufsatzkolben destilliert. Nach Auswaschen mit Natronlauge und Wasser (zur Entfernung des Reagens) ergaben die nicht in Reaktion getretenen Anteile bei der Destillation im Aufsatzkolben.

1. 115—120° (10 mm) 1,2 g; 2. 120—125° 54,6 g; 3. 125—130° 4,6 g; Rückstand 0,8 g.

Fraktion 2 besteht aus Sesquiterpen-Kohlenwasserstoff. Eine Analysenfraktion Sdp. 119—121° (10 mm) zeigte C 88,19, H 11,75% (Ber. $C_{15}H_{24}$ C 88,2, H 11,8%).

Die erhaltenen Borsäure-ester wurden zusammen mit denjenigen aus Fraktion 2 vom Sdp. 100—105° (10 mm) (s. oben unter a) verseift und die gebildeten Alkohole (primär, sekundär und tertiär) mit Wasserdampf abgeblasen. Ihre Menge betrug 55,7 g und bei der Destillation erhielt man:

1. 80—90° (10 mm) 5 g; 2. 90—100° 13 g; 3. 100—105° 4 g; 4. 105—115° 33,7 g.

Saure Teile: 1. 85—95° (400 mm) 12,4 g; 2. 95—100° 2,1 g; 3. 60—70° (11 mm) 0,3 g; 4. 70—98° 0,2 g; 5. 98—105° 1,1 g; 6. 105° (11 mm) bis 150° (0,1 mm) 0,6 g.

Aus Fraktion 5 wurde eine Mittelfraktion vom Sdp. 98—101° (11 mm) herausdestilliert (0,8 g). $\alpha_D = 0$. Äquiv.-Gew. gef. 120,8 (ber. $C_6H_{12}O_2$ 114).

Benzyl-thiuroniumsalz. 0,12 g Säure wurde mit 2-n. Natronlauge titriert und in eine heisse alkoholische Lösung von 0,26 g Benzyl-thioharnstoffchlorid eingetragen. Die sofort ausfallenden Krystalle zeigten den Smp. 152—153°, bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol sank er auf 148—149°. Sie erwiesen sich nach Analyse als das Derivat einer Capronsäure.

4,104 mg Subst. gaben 8,99 mg CO_2 und 2,85 mg H_2O
4,308 mg Subst. gaben 0,378 cm³ N_2 (18°, 726 mm)

$C_{14}H_{22}O_2N_2S$ (aus $C_6H_{12}O_2$)	Ber.	C 59,55	H 7,85	N 9,92%
	Gef.	„ 59,78	„ 7,77	„ 9,83%

c) Fraktionen 6, 7, 8 und 9, Sdp. 75—110° (0,1 mm).

Die 43,9 g Öl wurden wie oben mit alkoholischer Kalilauge verseift und in sauer und neutral getrennt. Die neutralen Teile wurden mit Borsäure-triäthylester behandelt. Die mit diesem Reagens nicht reagierenden Anteile ergaben:

1. 110—125° (10 mm) 0,9 g; 2. 94—104° (0,5 mm) 25,4 g; 3. 95—105° (0,25 mm) 8,0 g; 4. 105—120° 2,2 g.

Diese Anteile wiesen durchwegs einen faden Geruch auf und bestanden nach der Analyse fast ganz aus Kohlenwasserstoffen. Die erhaltenen Borsäure-ester ergaben nach der Verseifung 5 g roher Alkohole:

1. 90—100° (11 mm) 1,1 g; 2. 100—110° 0,3 g; 3. 110—125° 1,1 g; 4. 125—150° 0,7 g; 5. 110—150° (0,2 mm) 1,7 g; Rückstand 3 g.

Saure Teile: Die 3,6 g Rohsäuren ergaben nach zweimaliger fraktionierter Destillation (*Widmer*-Kolben):

1. 80—100° (400 mm) 0,8 g; 2. 40—50° (10 mm) 0,2 g; 3. 70—80° 0,55 g; 4. 80 bis 100° 0,05 g; 5. 100—110° 0,4 g; 6. 110—130° 0,1 g; 7. 80—120° (0,2 mm) 0,6 g.

Aus Fraktion 2 wurde das Thiuroniumsalz der Essigsäure gewonnen. Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol 146—147°.

4,102 mg Subst. gaben 8,00 mg CO_2 und 2,34 mg H_2O
$C_{10}H_{14}O_2N_2S$ (aus $C_2H_4O_2$) Ber. C 53,07 H 6,24%
Gef. „ 53,22 „ 6,38%

Von Fraktion 3 wurde eine Mittelfraktion vom Sdp. 75—77° (10 mm) herausdestilliert, die aus optisch aktiver Valeriansäure (Methyl-äthyl-essigsäure) bestand. $\alpha_D = +11°$.

4,315 mg Subst. gaben 9,39 mg CO_2 und 3,90 mg H_2O
$C_5H_{10}O_2$ Ber. C 58,80 H 9,87% Äquiv.-Gew. 102
Gef. „ 59,39 „ 10,11% „ 102,8

Thiuroniumsalz. Dreimal aus Alkohol umkrystallisiert Smp. 147—48°.

4,174 mg Subst. gaben 8,94 mg CO_2 und 2,77 mg H_2O
3,903 mg Subst. gaben 0,351 cm³ N_2 (20°, 728 mm)
$C_{13}H_{26}O_2N_2S$ Ber. C 58,20 H 7,52 N 10,44%
Gef. „ 58,45 „ 7,43 „ 10,03%
$[\alpha]_D = +3,6°$ (c = 8,7) in Methylalkohol)

Fraktion 5 bestand in der Hauptsache aus einer Heptylsäure. Thiuroniumsalz Smp. 153°.

4,200 mg Subst. gaben 9,34 mg CO_2 und 3,03 mg H_2O
3,158 mg Subst. gaben 0,279 cm³ N_2 (23°, 728 mm)
$C_{15}H_{24}O_2N_2S$ Ber. C 60,77 H 8,16 N 9,45%
(aus $C_7H_{14}O_2$) Gef. „ 60,69 „ 8,07 „ 9,76%

Aus Fraktion 7 konnten feste Teile abfiltriert werden. Nach Streichen auf Ton und Umkrystallisieren aus Petroläther wurden Blättchen vom Smp. 121° erhalten, die sich auf Grund der Mischprobe als Benzoesäure erwiesen. Die flüssigen Anteile dieser Fraktion riechen lactonartig. Durch Ausschütteln mit eisgekühlter Sodalösung konnte noch etwas Benzoesäure neben wenig öligen sauren Anteilen abgetrennt werden.

III. Untersuchung der bei der Esterverseifung gewonnenen Alkohole.

Die nach der Boratmethode abgetrennten Alkohole (primär, sekundär und tertiär), die sich bei der Verseifung der Fraktionen 2—9 vom Sdp. 100° (10 mm) bis 110° (0,1 mm) gebildet hatten und deren Menge zusammen 60,7 g betrug, ergaben nach weiterer zweimaliger sorgfältiger Destillation:

1. 65—70° (10 mm) 0,6 g; 2. 70—85° 0,25 g; 3. 85—90° 9,4 g; 4. 90—104° 12,3 g; 5. 104—112° 31,8 g; 6. 112—125° 1,2 g; 7. 125—150° 0,7 g; 8. 110—130° (0,2 mm) 3,3 g.

Aus Fraktion 1 vom Sdp. 65—70° (10 mm) wurde mit ätherischer Cyansäurelösung ein Allophanester erhalten, der nach Reinigung aus Essigester-Cyclohexan bei 160—161° schmolz und sich nach Mischprobe als das Derivat von n-Hexylalkohol erwies.

4,161 mg Subst. gaben 7,80 mg CO_2 und 3,22 mg H_2O
$C_8H_{16}O_3N_2$ (aus $C_6H_{14}O$) Ber. C 51,04 H 8,57%
Gef. „ 51,16 „ 8,66%

Diese Fraktion enthielt neben dem Hexanol noch geringe Mengen eines niedrigern Homologen, denn aus der Mutterlauge wurde ein bei 148—150° schmelzendes Präparat gewonnen, das nach den Analysenwerten (C 50,51, H 8,55%) auf ein Gemisch der Allophanester von Hexylalkohol und ca. 20% Amylalkohol hinwies.

Die Fraktionen 2 und 3 vom Sdp. 70—90° (11 mm) bestanden in der Hauptsache aus Linalool. Geringe Mengen primärer Alkohole wurden durch Behandlung mit Phthalsäure-anhydrid in Benzol abgetrennt. Von den reagierenden Anteile wurden 7,4 g einer aus *l*-Linalool bestehenden Fraktion vom Sdp. 84—85° (11 mm) erhalten.

$$d_4^{20} = 0{,}8702;\ n_D^{20} = 1{,}4616;\ \alpha_D = -16{,}8^0$$

Phenylurethan. 1 g dieser Fraktion wurde mit 0,8 g Phenylisocyanat 3 Wochen unter Feuchtigkeitsausschluss bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Abblasen der flüchtigen Anteile mit Wasserdampf wurde der Rückstand ausgeäthert, von Diphenylharnstoff abfiltriert und der Rückstand des Ätherextraktes mit viel Petroläther ausgekocht. Der dicke Petrolätherrückstand wurde aus Methylalkohol und etwas Wasser umkrystallisiert und 0,5 g Krystalle vom Smp. 60—61° erhalten. Nach viermaligem Umkrystallisieren wurde der Smp. 61—62° erreicht. Die Mischprobe mit einem Kontrollpräparat von Linalyl-phenylurethan zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,700 mg Subst. gaben 10,162 mg CO_2 und 2,734 mg H_2O

$C_{17}H_{23}O_2N$ (aus $C_{10}H_{18}O$)	Ber. C 74,69	H 8,48%
	Gef. „ 74,95	„ 8,27%

Die Fraktionen 4—8 enthielten grosse Mengen Geraniol. Die Hauptfraktion 5 ergab ein nach Reinigung aus Essigester-Pentan bei 115—116° schmelzendes Allophanat, das mit einem bei 117—118° schmelzenden Präparat von Geranyl-allophanat keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

4,078 mg Subst. gaben 8,98 mg CO_2 und 3,11 mg H_2O

$C_{12}H_{20}O_3N_2$ (aus $C_{10}H_{18}O$)	Ber. C 59,98	H 8,39%
	Gef. „ 60,09	„ 8,53%

Das gesamte Material der Fraktionen 4—8 (49,3 g) wurde zur Abtrennung der primären Alkohole mit 278 g Phthalsäure-anhydrid in 65 cm³ absolutem Benzol 5 Stunden am Wasserbad erhitzt und wie üblich aufgearbeitet. Die erhaltenen primären Alkohole ergaben bei der Destillation:

1. 98—102° (11 mm) 7,7 g; 2. 102—108° 8,6 g; 3. 108—115° 20,0 g; 4. 115—130° 1,3 g; 5. 130° (11 mm) bis 125° (0,2 mm) 2,0 g.

Aus Fraktion 1 wurde Lavandulol als Allophanat isoliert[1]). Die Fraktionen 2 und 3 sind stark geraniolhaltig und wurden deshalb mit dem 4- bis 5fachen Gewicht frisch getrocknetem und pulversiertem Calciumchlorid in einem angewärmten Mörser verrieben und 3mal 24 Stunden in einem schwach evakuierten Exsikkator stehen gelassen. Die nicht reagierenden Anteile werden durch kaltes Digerieren mit Petroläther ausgezogen. Die Calciumchloridverbindung wurde mit Wasser zersetzt und daraus reines Geraniol erhalten, aus Fraktion 2 0,7 g, aus Fraktion 3 11,8 g. Sdp. 115—116° (14 mm).

$$d_4^{25} = 0{,}8770;\ n_D^{25} = 1{,}4730;\ M_D \text{ Ber. } C_{10}H_{18}O\ \overline{|2}\ 48{,}97 \quad \text{Gef. } 49{,}30$$

3,5-Dinitro-benzoat: Das Rohprodukt wurde mit Petroläther mehrmals ausgekocht, um von etwas Schmieren abzutrennen. Schmelzpunkt nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther 60—61°. Mischprobe mit einem Kontrollpräparat von Geranyldinitro-benzoat gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die mit Calciumchlorid nicht reagierenden Anteile beider Fraktionen ergaben:

1. 98—104° (11 mm) 3,7 g; 2. 104—108° 4,7 g; 3. 108—112° 3,7 g.

---

[1]) Helv. **25**, 1579 (1942).

Die Fraktion 2 enthielt Nerol, das als Diphenylurethan nachgewiesen wurde. 1 g Öl wurde mit 2 g Diphenylharnstoffchlorid und 1,5 g Pyridin 4 Stunden am Wasserbad erwärmt, die flüchtigen Teile mit Wasserdampf abgeblasen (zuletzt geht Diphenylamin über) und der Rückstand aus einem Gemisch von Methylalkohol und Benzin bei - 20° umkrystallisiert. Nach 2 Wochen wurden 0,7 g Krystalle vom Smp. 55—62° erhalten. Nerol-Präparate, von denen das Geraniol mit Hilfe der Calciumchloridverbindung abgetrennt wurde, enthalten erfahrungsgemäss immer noch 25—30% Geraniol. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren des Urethans aus Methylalkohol erhielt man in der Tat reines Geranyl-diphenylurethan vom Smp. 80—81°. Das viel leichter lösliche Derivat des Nerols wurde durch systematisches Verarbeiten der Mutterlaugen gewonnen. Wir konnten auf diese Weise ein annähernd konstant bei 55—62° schmelzendes Präparat herauskrystallisieren, das aus ziemlich reinem Neryl-diphenylurethan bestehen muss.

3,794 mg Subst. gaben 11,03 mg CO_2 und 2,70 mg H_2O

$C_{23}H_{27}O_2N$ (aus $C_{10}H_{18}O$) Ber. C 79,05 H 7,80%

Gef. „ 79,34 „ 7,96%

Die Fraktion 2 enthielt ausserdem *d*-Citronellol. Zum Nachweis wurden 3,7 g mit 5,7 g Phthalsäure-anhydrid ½ Stunde auf 200° erhitzt[1]). Das aus dem Geraniol und Nerol abgespaltene Wasser liess man durch ein gebogenes Glasrohr abdestillieren. Die gebildete Phthalestersäure wurde auf die übliche Weise von den Neutralteilen (Kohlenwasserstoffe aus Geraniol und Nerol) abgetrennt und verseift.

Von dem gewonnenen Alkohol trennte man etwas Vorlauf vom Sdp. 100—104° ab, die Hauptmenge (0,3 g) siedete bei 104—105° (11 mm); $d_4^{20} = 0{,}8528$.

Allophanat: Das gallertige Rohprodukt ergab nach dreimaligem Umkrystallisieren aus wässerigem Methylalkohol bei 105—106° schmelzende, leicht verfilzende Nadeln. $[\alpha]_D = +2{,}50$ in Methylalkohol (c = 28)[2]). Die Mischprobe mit einem Kontrollpräparat aus *d*-Citronellol ($\alpha_D = +3{,}60°$) vom gleichen Schmelzpunkt ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,725 mg Subst. gaben 8,109 mg CO_2 und 3,040 mg H_2O

$C_{12}H_{22}O_3N_2$ (aus $C_{10}H_{20}O$) Ber. C 59,48 H 9,15%

Gef. „ 59,41 „ 9,13%

Der Vorlauf gab dagegen ein Allophanat vom Smp. 80—82°, das aus einem Gemisch der Derivate von Citronellol und Lavandulol zu bestehen schien.

B. Verarbeitung von 2,7 kg über 100° (11 mm) siedenden Nachläufen aus 19,25 kg französischem Lavendelöl.

1. Gruppentrennung.

38,5 kg des gleichen französischen Lavendelöls wurden direkt im Vakuum destilliert und die 5,4 kg über 100° (11 mm) siedenden Nachläufe abgetrennt[3]). Für die im folgenden beschriebene Untersuchung wurde die Hälfte davon = 2,7 kg (entsprechend 19,25 kg Ausgangsöl) verwendet[4]).

---

[1]) Diese von *Tiemann* und *Schmidt* B. **29**, 921 (1896) angegebene Methode eignet sich zum Citronellol-Nachweis viel besser als diejenige von *Walbaum* und *Stephan*, B. **33**, 2307 (1900), nach der Geraniol und Nerol durch Ameisensäure zerstört werden. Ein Teil des Geraniols geht nämlich unter diesen Bedingungen in Cyclogeraniol über, das nachher im Citronellol als Verunreinigung auftritt und dessen Nachweis je nach seiner Menge erschweren oder verunmöglichen kann.

[2]) Nach beim Lavandulol (l. c.) gemachten Erfahrungen wird beim Verwandeln ins Allophanat die Drehungsrichtung nicht umgekehrt. Wir dürfen also annehmen, dass auch das im Lavendelöl enthaltene Citronellol *d*-Form besitzt.

[3]) Diese Destillation wurde in der Fabrik *Firmenich & Cie* in Genf ausgeführt.

[4]) Die andere Hälfte war bereits früher verarbeitet worden, s. Helv. **25**, 1581 (1942). In jener Mitt. ist ein Irrtum unterlaufen. Alle Angaben S. 1581 (und ebenso S. 1585) von Linie 3 an beziehen sich nur auf die Hälfte = 2,7 kg der Nachläufe. Damit erhöht sich die Ausbeute an Lavandulol auf das Doppelte.

Bei der Behandlung mit *Girard*-Reagens T in 5 Portionen erhielten wir 49,8 g Rohketone. Darauf wurden die freien primären und sekundären Alkohole durch Behandlung mit Phthalsäure-anhydrid zuerst bei 100° (erhalten 105,1 g Alkohole) und darauf bei 120—130° (erhalten 26,9 g) abgetrennt. Das nach Behandlung mit *Girard*-Reagens und Phthalsäure-anhydrid zurückbleibende Öl ergab bei der fraktionierten Destillation:

1. 90—105° (10 mm) 1145 g; 2. 105—112° 265 g; 3. 112—125° 342 g; 4. 80—95° (0,2 mm) 101,5 g; 5. 95—110° 45,0 g; 6. 110—135° 27,0 g; Rückstände 17,2 g; Total 2097,5 g.

Es wurden nur die Fraktionen 3—6 näher untersucht. Die freien, tertiären Alkohole wurden mit Borsäure-triäthylester ausgezogen. Die auf diese Weise erhaltenen verschiedenen Anteile sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Frakt.	Freie tertiäre Alkohole	Mit Borat nicht reagierend
3	3a) 6,6 g v. Sdp. 90–150° (0,3 mm)	3b) 304 g v. Sdp. 112–125° (10 mm)
4	4a) 8,2 g „ 90–105° (0,05 mm)	4b) 88 g „ 80–90° (0,1 mm)
5	5a) 20,5 g „ 100–110° (0,1 mm)	5b) 20,2 g „ 85–100° (0,03 mm)
6	6a) 7,2 g „ 95–105° (0,05 mm)	6b) 17 g „ 110–140° (0,03 mm)

Die freien tertiären Alkohole der Fraktionen 4—6 (als 4a bis 6a bezeichnet, zusammen 35,7 g) bestehen in der Hauptsache aus Sesquiterpenalkoholen[1]). Die nach der Borat-Behandlung verbleibenden Anteile 3b bis 6b wurden verseift, in saure und neutrale Teile geschieden und aus den letztern die in Freiheit gesetzten Alkohole zuerst mit Phthalsäure-anhydrid (primär und sekundär) und darauf mit Borsäure-triäthylester (tertiär) abgetrennt. Es blieben schliesslich aus Kohlenwasserstoffen und Oxyden bestehende Neutralteile zurück. Über die verschiedenen Anteile siehe Tabelle 2.

Tabelle 2.

Frakt.	Säuren und Lactone aus Verseifung	Primäre und sekund. Alkohole v. Verseifung	Tertiäre Alk. v. Verseifung	Kohlenwasserstoffe u. Oxyde
3b	3c) 51,1 g	3d) 87,1 g	3e) 9,0 g	3f) 92,6 g
4b	4c) 7 g	4d) 6,7 g	4e) 10 g	4f) 58,8 g
5b	5c) 3,7 g	5d) 4,6 g	5e) 0,85 g	5f) 5,8 g
6b	6c) 3 g	6d) 1,8 g	6e) 1,6 g	6f) 6,8 g

II. Freie primäre Monoterpenalkohole.

Die wässerig-alkalischen Lösungen der phthalestersauren Salze lösen immer beträchtliche Mengen Neutralsubstanzen. Deshalb wurden die bei 100° und hernach bei 120—130° mit Phthalsäure-anhydrid ausgezogenen Alkohole (zusammen 132 g) einer nochmaligen Behandlung mit Phthalsäure-anhydrid, wiederum zuerst bei 100° und hernach noch bei 120° unterzogen. Die bei dieser Nachbehandlung nicht in Reaktion getretenen Teile bestanden zum grössten Teil aus *l*-Linalool, das nach Reinigung über den Borester in reiner Form erhalten werden konnte: Sdp. 81—82° (12 mm); $d_4^{20} = 0{,}8688$; $\alpha_D = -15{,}20°$. Die aus den Phthalestersauren regenerierten primären und sekundären Alkohole ergaben nach wiederholtem Fraktionieren:

[1]) Darüber siehe eine spätere Mitteilung.

α) von der Behandlung bei 100°: 1. 90—100 (12 mm) 12,6 g; 2. 100—105° 18,3 g; 3. 105—110° 17,6 g; 4) 110—112° 9,9 g; 5. 112—130° 4,0 g; 6. 95—125° (0,1 mm) 11,6 g; 7. 125—150° 7,8 g; Rückstand 1,0 g;

β) von der Behandlung bei 120—130°: 1. 100—130° (12 mm) 3,7 g; 2. 90—150° (0,1 mm) 2,8 g.

Die Fraktionen 1—4 von α) (primäre Monoterpenalkohole) ergeben bei weiterem zweimaligem Durchfraktionieren bei 12 mm:

1a. 93—100° 8,1 g; 2a. 100—105° 12,5 g; 3a. 105—110° 19,0 g; 4a. 110—112° 18,1 g.

Aus den Fraktionen 1a und 2a krystallisierten mehrere Gramm *d*-Borneol aus, das nach Umkrystallisieren aus Petroläther bei 203—204° schmolz[1]).

Aus den Fraktionen 3a und 4a wurde durch Behandlung mit Calciumchlorid 22,1 g reines Geraniol gewonnen; $d_4^{20} = 0{,}8808$; $n_D^{20} = 1{,}4760$.

Die mit Calciumchlorid nicht reagierenden Teile wurden in folgende Fraktionen zerlegt:

1b. 98—103° (11 mm) 4,8 g; 2b. 103—107° 5,7 g; 3b. 107—110° 4,3 g.

Aus Fraktion 1b krystallisierte wiederum Borneol aus. Fraktion 2b enthielt Nerol. Es wurde durch das Diphenylurethan vom Smp. 55—62° und Mischprobe mit dem bei der Verarbeitung A bei der Esterverseifung erhaltenen Präparat idendifiziert.

Zur Prüfung auf Citronellol wurden 3,3 g der gleichen Fraktion ¼ Stunde mit Phthalsäure-anhydrid auf 200° erhitzt. Es wurden 0,4 g Alkohol aus der Phthalestersäure zurückgewonnen, der jedoch zum grössten Teil krystallisierte und sich wiederum als Borneol erwies. Der Citronellol-Nachweis (wie auch derjenige des Lavandulols) wird durch die Anwesenheit des Borneols sehr erschwert.

Die Fraktionen 6 und 7 mussten die freien primären Sesquiterpenalkohole enthalten[2]).

Fraktion 5. Da die Menge dieser zwischen den Mono- und Sesquiterpenalkoholen liegenden Fraktion nur 4 g betrug, wurde sie zusammen mit einer entsprechenden Fraktion von der Aufarbeitung der zweiten Portion Lavendelölnachläufe (2,7 kg) vereinigt und gemeinsam untersucht. Nach viermaliger Fraktionierung im *Widmer*-Kolben bei 0,03 mm erhielt man

1. 59—60° 0,70 g; 2. 60—63° 1,27 g; 3. 63—70° 2,15 g; 4. 70—78° 2,48 g; 80—85° 1,06 g; 6. 85—95° 0,47 g; 7. 95—105° 2,24 g.

Sämtliche Fraktionen wurden ins Allophanat übergeführt. Die Fraktionen 1—3 ergaben alle das bei 115—116° schmelzende Geranyl-allophanat. Fraktion 4 (Hauptmenge Sdp. 75°) lieferte 1,9 g schwer lösliche Krystalle vom Rohschmelzpunkt 170—172°. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Cyclohexan bzw. Essigester wurde der konstante Smp. 184—185° erreicht.

3,719 mg Subst. gaben 8,342 mg CO_2 und 2,314 mg H_2O

$C_{12}H_{16}O_3N_2$ (aus $C_{10}H_{14}O$) Ber. C 61,00 H 6,83%
Gef. „ 61,21 „ 6,96%

Das Allophanat ist nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch mit dem entsprechenden Derivat von Cuminalkohol.

Spaltung des Allophanats. 0,75 g Produkt vom höchsten Schmelzpunkt wurden mit 5 cm³ 2-n. Natronlauge ½ Stunde am Wasserbad erwärmt, der regenerierte Alkohol in Äther aufgenommen, neutral gewaschen und destilliert. Man erhielt 0,4 g Alkohol vom Sdp. 124° (13 mm).

$d_4^{14} = 0{,}9796$ $n_D^{14} = 1{,}5183$ M_D Ber. für $C_{10}H_{14}O$ $\sqrt{3}$ 46,30 Gef. 46,48

---

[1]) Siehe darüber auch Helv. **25**, 1585 (1942).

[2]) Vgl. darüber eine spätere Mitteilung.

3, 5-Dinitro-benzoat. Der nach der Pyridinmethode erhaltene Ester schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Cyclohexan-Petroläther konstant bei 96°.

3,920 mg Subst. gaben 8,506 mg CO_2 und 1,599 mg H_2O

$C_{17}H_{16}O_6N_2$ (aus $C_{10}H_{14}O$) Ber. C 59,30 H 4,68%
Gef. „ 59,22 „ 4,56%

Das Dinitro-benzoat erwies sich mit dem entsprechenden Derivat aus Cuminalkohol nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch.

Aus den Fraktionen 5—7 waren keine einheitlichen Allophanate erhältlich.

Anhang. Cuminalkohol.

a) Cuminalkohol aus Cuminol. Cuminol[1]) wurde nach der Methode von *Meerwein* mit Aluminiumisopropylat reduziert. 3 g des rohen Alkohols behandelte man in der üblichen Weise mit Phthalsäure-anhydrid. Der so gereinigte Cuminalkohol destillierte bei 121—124° (12 mm). Das Allophanat schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren konstant bei 184—185°[2]).

3,931 mg Subst. gaben 8,785 mg CO_2 und 2,422 mg H_2O

$C_{12}H_{16}O_3N_2$ (aus $C_{10}H_{14}O$) Ber. C 61,00 H 6,83%
Gef. „ 60,99 „ 6.89%

Das 3,5-Dinitro-benzoat schmolz nach dreimaligem Umkrystallisieren konstant bei 95—96°[3]). Das Phenylurethan wurde aus 0,2 g Cuminalkohol und 0,16 g Phenylisocyanat durch Stehenlassen unter Wasserausschluss hergestellt. Zur Entfernung nicht in Reaktion getretener Bestandteile wurde mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und schmolz nach dreimaliger Reinigung konstant bei 55°[4]).

b) Totalsynthese des Cuminalkohols[5]). 24 g aus Isopropylbromid und Benzol nach *Friedel-Crafts* hergestelltes Cumol vom Sdp. 153° wurden nach den Angaben von *Jacobsen*[6]) bromiert. Dabei soll nur das p-Isomere entstehen, denn bei der Oxydation wird reine p-Brom-benzoesäure erhalten. Es wurde 28,2 g p-Bromcumol vom Sdp. 100 bis 102° (18 mm) erhalten. Die *Grignard*'sche Verbindung daraus kochte man während zwei Tagen mit Paraformaldehyd am Rückfluss und arbeitete wie üblich auf. Aus 20 g p-Bromcumol erhielt man bei zweimaliger Destillation 6 g Cuminalkohol vom Sdp. 120—121° (11 mm).

3,884 mg Subst. gaben 11,369 mg CO_2 und 3,330 mg H_2O

$C_{10}H_{14}O$ Ber. C 79,95 H 9,40%
Gef. „ 79,88 „ 9,59%

Das Allophanat schmolz bei 184—185°, das 3,5-Dinitro-benzoat bei 95—96°. Beide Produkte gaben mit den entsprechenden Derivaten des Cuminalkohols aus Cuminol und demjenigen aus Lavendelöl bei der Mischprobe keine Schmelzpunktserniedrigungen.

III. Über die bei der Verseifung gewonnenen Säuren und Lactone.

Von den sauren Teilen 3c (Tabelle 2, Seite 670) bestanden 45 g aus wässeriger Essigsäure. Die höher siedenden Anteile wurden mit kalter verdünnter Sodalösung behandelt, wobei unverseifbare Lactone ungelöst blieben. Die aus der Sodalösung regenerierten Säuren bildeten ein kontinuierlich von 60° (11 mm) bis 130° (0,1 mm) siedendes Gemisch.

---

[1]) Bezogen von der Firma *Firmenich & Cie.* in Genf.

[2]) *Mastiagli*, Ann. chim. [11] **10**, 281 (1938) gibt dagegen für das Allophanat den Smp. 201° an.

[3]) *R. G. Cooke*, Soc. **1938**, 1825 gibt den Smp. des Dinitro-benzoats zu 107° an.

[4]) Nach *Mastiagli* (l. c.) sowie *Cooke* (l. c.) Schmelzpunkt des Phenylurethans = 62°.

[5]) Die gleiche Synthese ist auch von *L. Bert*, Bl. [4] **37**, 1397 (1925) ausgeführt worden, doch gibt dieser Autor für seinen Alkohol keine krystallisierten Derivate an.

[6]) B. **12**, 430 (1879).

Eine von 80—100° (11 mm) siedende Fraktion krystallisierte teilweise. Nach Abfiltrieren und Waschen mit gekühltem Petroläther erhielten wir 50 mg Krystalle vom Smp. 62—63°, der beim Umkrystallisieren aus Hexan auf 63—64° stieg. Die Mischprobe mit synthetischer Tiglinsäure ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,956 mg Subst. gaben 8,70 mg CO_2 und 2,84 mg H_2O

$C_5H_8O_2$ Ber. C 59,98 H 8,05%
Gef. „ 60,02 „ 8,03%

Eine Fraktion vom Sdp. 120—135° (11 mm) enthielt Benzoesäure.

Die Lactonfraktion (roh 0,7 g) enthielt krystallisierte Anteile, die aus Benzol-Cyclohexan gereinigt wurden. Nach Smp. 69—70° und Mischprobe bestanden sie aus Cumarin. Die sauren Teile 4c (Tabelle 2, Seite 670) wurden wie 3c in Lacton und eigentliche Säuren getrennt. Aus den verschiedenen Fraktionen der aus der Sodalösung regenerierten Säuren konnten isoliert werden: Essigsäure, optisch aktive Valeriansäure von $\alpha_D = +12{,}9°$, als Thiuroniumsalz Smp. 147—148° charakterisiert, n-Capronsäure, als Thiuroniumsalz vom Smp. 154—155° und Anilid vom Smp. 95—96° nachgewiesen; letzteres gab bei der Mischprobe mit einem gleichschmelzenden Präparat von n-Capronsäure keine Schmelzpunktserniedrigung.

Eine Fraktion vom Sdp. 120—150° (11 mm) ergab ein Thiuroniumsalz vom Smp. 150—151°, das einer ungesättigten Säure C_8 entsprach.

3,709 mg Subst. gaben 8,462 mg CO_2 und 2,384 mg H_2O

$C_{16}H_{24}O_2N_2S$ (aus $C_8H_{14}O_2$) Ber. C 62,30 H 7,85%
Gef. „ 62,26 „ 7,19%

Der lactonische Anteil (0,5 g) siedete zur Hauptsache bei 85—95° (0,1 mm) und bestand grossenteils aus Cumarin, Smp. 69—70°, das auch als Thiuroniumsalz der Cumarinsäure vom Smp. 93—94° nachgewiesen wurde.

2,817 mg Subst. gaben 6,376 mg CO_2 und 1,406 mg H_2O

$C_{17}H_{18}O_3N_2S$ (aus $C_9H_8O_3$) Ber. C 61,80 H 5,49%
Gef. „ 61,77 „ 5,59%

Daneben schienen noch geringe Mengen anderer Lactone mit gewürzartigem Geruch anwesend zu sein, die nicht identifiziert werden konnten.

Säuren 5c: Ein bei 125—130° (11 mm) siedender Anteil des Säurengemisches ergab ein Thiuroniumsalz, das nach dreimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol bei 150—151° schmolz.

Die glänzenden Blättchen gaben mit dem Thiuroniumsalz von Pelargonsäure keine Schmelzpunktserniedrigung.

4,020 mg Subst. gaben 9,26 mg CO_2 und 3,00 mg H_2O

$C_{17}H_{28}O_2N_2S$ (aus $C_9H_{18}O_2$) Ber. C 62,92 H 8,69%
Gef. „ 62,86 „ 8,35%

Der Lactonanteil bestand aus Umbelliferon-methyläther. Nach Umkrystallisieren aus Cyclohexan Smp. 117—118°. Die Mischprobe mit einem Kontrollpräparat ergab keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Säuren 6c: Hier konnten Krystalle von Umbelliferon-methyläther direkt aus der ganzen Rohfraktion durch Filtrieren abgetrennt werden. Nach Reinigung (wie oben) Smp. 117—118°.

3,784 mg Subst. gaben 9,479 mg CO_2 und 1,562 mg H_2O

$C_{10}H_8O_3$ Ber. C 68,16 H 4,58%
Gef. „ 68,31 „ 4,62%

Man trennte wiederum in Lacton und eigentliche Säuren.

Die Hauptfraktion der Säuren vom Sdp. 75—90° (0,1 mm) enthielt eine ungesättigte Säure. 0,4 g davon nahmen bei der Hydrierung mit Platinoxyd in Essigester 1 Mol Wasserstoff auf. Die gesättigte Säure (keine Färbung mit Tetranitromethan) siedete bei 130 bis 135° (10 mm). $\alpha_D = +3{,}4°$. Das Anilid der gesättigten Säure krystallisierte schlecht. Das

Thiuroniumsalz zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol den Smp. 154—155°. Mit dem Thiuroniumsalz der Pelargonsäure tritt eine Schmelzpunktserniedrigung ein. Nach der Analyse scheint eine monocyclische Säure C_9 vorzuliegen.

4,207 mg Subst. gaben 9,81 mg CO_2 und 3,05 mg H_2O

$C_{17}H_{26}O_2N_2S$ (aus $C_9H_{16}O_2$) Ber. C 63,31 H 8,13%
Gef. „ 63,64 „ 8,11%

Die ursprüngliche unhydrierte Säure entspräche also einer monocyclischen einfach ungesättigten Säure der Formel $C_9H_{14}O_2$.

Eine höhere Fraktion vom Sdp. 90—120° (0,1 mm) ergab ein in Alkohol schwer lösliches Thiuroniumsalz. Feine verfilzende Nädelchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus viel Alkohol bei 184—185° schmolzen. Nach der Analyse scheint das Derivat einer Säure $C_{10}H_{12}O_2$ (z. B. einer Phenylbuttersäure) zu entsprechen.

4,153 mg Subst. gaben 9,99 mg CO_2 und 2,51 mg H_2O

$C_{18}H_{22}O_2N_2S$ (aus $C_{10}H_{12}O_2$) Ber. C 65,42 H 6,71%
Gef. „ 65,65 „ 6,76%

Mit dem Thiuroniumsalz von Cuminsäure vom Smp. 193—194° trat eine Schmelzpunktserniedrigung von 4° ein.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den HH. Dr. *M. Furter*, Dr. *H. Gysel*, Dr. *H. Gubser* und *W. Manser* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

---

81. Untersuchungen über Organextrakte.

(6. Mitteilung[1]).

Über die Isolierung von Chimyl-alkohol (*d*-α-Hexadecyl-glyceryl-äther) aus Testes-Extrakten und seine Identität mit „Testriol"

von **V. Prelog, L. Ruzicka** und **F. Steinmann.**

(26. III. 44.)

Bei einer Untersuchung von Lipoiden aus Stiertestes isolierten wir neben verschiedenen Steroiden, über welche wir in einer späteren Mitteilung berichten werden, eine durch Alkalien nicht verseifbare Verbindung $C_{19}H_{40}O_3$ vom Smp. 64°. Die gleiche Verbindung wurde später in kleiner Menge auch aus Schweinetestes-Extrakten erhalten. Sie konnte auf Grund folgender Versuchsergebnisse als Chimyl-alkohol (*d*-α-Hexadecyl-glyceryl-äther I)[2]) identifiziert werden.

Die in verdünnter Chloroform-Lösung schwach rechtsdrehende Verbindung[3]) zeigte bei der Bestimmung nach *Zerewitinoff* 2 aktive

[1]) 5. Mitt. Helv. **27**, 61 (1944).

[2]) Über die Konstitution des Chimyl-alkohols vgl. *G. G. Davies, I. M. Heilbron* und *W. M. Owens*, Soc. **1930**, 2542; *B. C. J. G. Knight*, Biochem. J. **24**, 256 (1930); *N. K. Adam*, Soc. **1933**, 164; *W. H. Davies, I. M. Heilbron*, und *W. E. Jones*, Soc. **1933**, 165; **1934**, 1232. Die Synthese der optisch aktiven Verbindung und die Einordnung in die *d*-Reihe führten *E. Baer* und *H. O. L. Fischer* J. Biol. Chem. **140**, **397** (1941) durch.

[3]) Das Drehungsvermögen des Chimyl-alkohols ist stark abhängig von der Konzentration; während verdünnte Lösungen in Chloroform rechtsdrehend sind, zeigen konzentrierte Lösungen Linksdrehung. Vgl. darüber *E. Baer* und *H. O. L. Fischer*, l. c.

Wasserstoffatome. Mit Phenylisocyanat entstand ein Di-(phenylurethan) vom Smp. 97,5–98,5°. p-Nitrobenzoyl-chlorid gab in Gegenwart von Pyridin ein Di-(p-nitrobenzoat) vom Smp. 59–60°, $[\alpha]_D = -29{,}8°$ (c = 6,48 in Chloroform). Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den bekannten Konstanten des Chimyl-alkohols und seiner Derivate. Eine Oxydation mit Blei(IV)-acetat in Eisessig lieferte neben Formaldehyd eine Verbindung $C_{18}H_{36}O_2$ vom Smp. 53–54°, deren Oxim bei 79–80° schmolz. Durch Vergleich mit einem synthetisch hergestellten Präparat konnte dieses Oxydationsprodukt als Hexadecyl-oxy-acetaldehyd (II) identifiziert werden.

I $CH_3 \cdot (CH_2)_{15} \cdot OCH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$

II $CH_3 \cdot (CH_2)_{15} \cdot OCH_2 \cdot CHO$

S. Hirano[1]) hat bei seinen Untersuchungen der Lipoide aus Schweinetestes eine durch Alkalien nicht verseifbare Verbindung $C_{19}H_{40}O_3$ vom Smp. 65–66° isoliert, welche er „Testriol" nannte. Dieselbe gab mit Phenylisocyanat ein Derivat vom Smp. 99,5–100,5° und lieferte bei der Oxydation mit Blei(IV)-acetat Formaldehyd und eine Verbindung $C_{18}H_{36}O_2$ vom Smp. 53,5–54,5°, welche durch ein Oxim vom Smp. 79° charakterisiert wurde. Diese Daten erlauben die Schlussfolgerung, dass „Testriol" mit der von uns isolierten und als Chimyl-alkohol erkannten Verbindung identisch ist und nicht die von *Hirano* vorgeschlagene Struktur III besitzt.

III $(CH_3)_2C(OH)—C_{14}H_{28}—CH(OH) \cdot CH_2(OH)$

Die Anwesenheit von 3 Hydroxyl-Gruppen im „Testriol" wurde von *Hirano* auf Grund der Analyse des Phenylurethans gefolgert, welche offenbar durch einen zu hoch gefundenen Stickstoffwert das Vorhandensein eines Tri-(phenylurethans) vortäuschte[2]).

Der Chimyl-alkohol ist neben Batyl-alkohol (*d*-α-Octadecyl-glyceryl-äther) und Selachyl-alkohol (*d*-α-Oleyl-glyceryl-äther) schon mehrmals aus den Ölen verschiedener Fischarten isoliert worden. Während der Batyl-alkohol inzwischen auch in den Lipoiden der Säugetiere nachgewiesen wurde[3]), konnte Chimyl-alkohol daraus bisher nicht rein erhalten werden, obwohl er sehr wahrscheinlich den Batyl-alkohol begleitet. Es ist nun bemerkenswert, dass aus den Testes-Extrakten umgekehrt der Chimyl-alkohol verhält-

---

[1]) J. Pharm. Soc. Japan **56**, 122 (1936).

[2]) Die berechneten Werte für ein Di-(phenylurethan) und ein Tri-(phenylurethan) liegen nahe beieinander.

$C_{33}H_{50}O_5N_2$	Ber.	C 71,44	H 9,09	N 5,05%
$C_{40}H_{55}O_6N_3$	Ber. „	71,29	„ 8,23	„ 6,24%

Testriol-(phenyl-urethan) nach *Hirano*:

Gef.	C 71,33	H 8,71	N 6,25%

[3]) Im gelben Rückenmark der Rinder: *H. N. Holmes, R. E. Corbet, W. B. Geiger, N. Kornblum* und *W. Alexander*, Am. Soc. **63**, 2607 (1941); in verkalkten Aorten des Menschen: *E. Hardegger, L. Ruzicka* und *E. Tagmann*, Helv. **26**, 2205 (1943); in der Schweinemilz: *V. Prelog, L. Ruzicka* und *P. Stein*, Helv. **26**, 2222 (1943).

nismässig leicht rein erhalten werden kann, wogegen es bisher nicht gelang Batyl-alkohol zu isolieren. Besondere Beachtung verdient auch der Umstand, dass alle bisher isolierten und als optisch aktiv erkannten α-Glyceryl-äther verschiedenster Herkunft die gleiche Konfiguration besitzen.

Der *Rockefeller Foundation* in New York und der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil[1]).

Isolierung des Chimyl-alkohols aus Testes-Extrakten.

Der Chimyl-alkohol wurde aus der Fraktion III, welche früher bei der Aufarbeitung der Schweinetestes-Extrakte erhalten worden war[2]), sowie aus den auf analoge Weise hergestellten Fraktionen der Stiertestes-Extrakte isoliert. Diese Fraktionen, welche durch alkalische Verseifung gewonnen wurden und diejenigen Lipoide enthalten, welche mit *Girard*-Reagens T nicht reagierten, unterwarf man zuerst einer sorgfältigen chromatographischen Analyse am Aluminiumoxyd[3]). Die letzten, mit Methanol eluierten Fraktionen des Chromatogramms, sowie diejenigen Anteile, welche durch Auskochen des verwendeten Aluminiumoxyds mit 5-proz. methanolischer Essigsäure erhalten wurden, enthielten den Chimyl-alkohol. Zur Entfernung der Aluminium-Salze und der sauren Verbindungen wurde in Äther aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure, verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen. Die aschenfreien Rückstände wurden nach dem Verdampfen des Äthers im „molecular still" bei 0,005 mm und 120° destilliert und durch Umlösen aus Aceton und Hexan gereinigt[4]). Das reine Produkt krystallisierte in farblosen Blättchen vom Smp. 64°. Zur Analyse wurde aus Äther-Hexan umkrystallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

$[\alpha]_D = +2{,}5^0$ ($\pm 0{,}5^0$) (c = 1,00 in Chloroform)[5])

3,724 mg Subst. gaben 9,844 mg CO_2 und 4,269 mg H_2O
5,800 mg Subst. gaben 1,040 cm³ CH_4 (18°, 726 mm)

$C_{19}H_{40}O_3$	Ber. C 72,10	H 12,74	2 akt. H	0,64%
	Gef. „ 72,14	„ 12,83	„ „	0,72%

Di-(phenylurethan). 40 mg Substanz und 15 Tropfen Phenylisocyanat wurden 3 Stunden auf 80° erwärmt. Das Produkt bildete nach Umlösen aus Benzin farblose Blättchen vom Smp. 97,5—98,5° [6]). Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 60° getrocknet.

3,898 mg Subst. gaben 10,211 mg CO_2 und 3,136 mg H_2O
4,772 mg Subst. gaben 0,229 cm³ N_2 (20°, 720 mm)

$C_{33}H_{50}O_5N_2$	Ber. C 71,44	H 9,09	N	5,05%
	Gef. „ 71,49	„ 9,00	„	5,30%

---

[1]) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

[2]) Über die Herstellung der Fraktion III vgl. Tabelle, Helv. **26**, 984 (1943).

[3]) Ein Chromatogramm der Fraktion III ist in der V. Mitt. Helv. **27**, 64 (1944) ausführlich dargestellt.

[4]) Aus der Fraktion III des Aceton-Extraktes aus 181 kg Schweinetestes [vgl. *L. Ruzicka* und *V. Prelog*, Helv. **26**, 982 (1943)] erhielt man so etwa 70 mg des rohen Chimyl-alkohols. Da bei der Herstellung der erwähnten Fraktion aus dem Gesamtextrakt nur ein Teil des Chimyl-alkohols erfasst wird, gibt diese Zahl keine Auskunft über die in dem Organ selbst vorhandene Menge.

[5]) *E. Baer* und *H. O. L. Fischer*, J. Biol. Chem. **140**, 397 (1941), geben für den synthetischen *d*-α-Hexadecyl-glyceryl-äther Smp. 62,5—63,5°, $[\alpha]_D = +3{,}0$ (c = 1,16 in Chloroform) an.

[6]) *E. Baer* und *H. O. L. Fischer*, l. c., geben für das Di-(phenylurethan) des *d*-α-Hexadecyl-glyceryl-äthers Smp. 97,5—98° und für das Di-(p-nitrobenzoat) derselben Verbindung Smp. 52° und $[\alpha]_D = -29{,}2^0$ (c = 8,2 in symm. Tetrachloräthan) an.

Di-(p-nitrobenzoat). 70 mg Substanz in 1 cm³ Methylendichlorid und 0,1 cm³ Pyridin wurden mit 90 mg p-Nitrobenzoylchlorid in 0,5 cm³ Methylendichlorid versetzt und 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde dann in Äther aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure, Wasser, Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Verdampfen des Äthers krystallisierte man den Rückstand aus Methanol. Die bei 57—58° schmelzenden Krystalle (80 mg) wurden über 3 g Aluminiumoxyd (Aktivität III) chromatographisch gereinigt. Die Benzol-Eluate krystallisierte man zuletzt zur Analyse aus Äther-Pentan um. Sie bildeten schwach gelbliche Krystallrosetten vom Smp. 59—60°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 45° getrocknet.

$[\alpha]_D^{16} = -29{,}8^0$ ($\pm$ 0,5°) (c = 6,48 in Chloroform)[1])

3,718 mg Subst. gaben 8,773 mg CO_2 und 2,498 mg H_2O

$C_{33}H_{46}O_9N_2$ Ber. C 64,47 H 7,54%
Gef. „ 64,40 „ 7,52%

Oxydation von Chimyl-alkohol mit Blei(IV)-acetat[2]).

50,5 mg Substanz, in 1 cm³ Eisessig gelöst, wurden mit 5 cm³ 0,1-n. Blei(IV)-acetat-Lösung in Eisessig versetzt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen, worauf man 10 cm³ einer Lösung von 1 g Natriumjodid und 12 g Natriumacetat in 50 cm³ Wasser zugab. Nach 5 Minuten titrierte man mit 0,1-n. Natriumthiosulfat-Lösung (verbraucht 3,27 cm³, ber. 3,20 cm³ 0,1-n. Blei(IV)-acetat-Lösung). Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther ausgeschüttelt und mit Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Verdampfen des Äthers krystallisierte man den Rückstand aus wenig Alkohol um. Das Produkt bildete ein farbloses, krystallines Pulver vom Smp. 53—54°[3]). Da es sich nur mit Verlusten umlösen liess, wurde es durch halbstündiges Erwärmen mit Hydroxylamin-acetat-Lösung (aus 100 mg Hydroxylamin-hydrochlorid, 300 mg Natriumacetat und 5 cm³ Alkohol) in sein gut krystallisierendes Oxim verwandelt. Das Oxim krystallisierte aus Alkohol in Nadeln vom Smp. 79—80°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 60° getrocknet.

3,720 mg Subst. gaben 9,838 mg CO_2 und 4,147 mg H_2O
4,810 mg Subst. gaben 0,198 cm³ N_2 (17°, 733 mm)

$C_{18}H_{37}O_2N$ Ber. C 72,18 H 12,45 N 4,68%
Gef. „ 72,17 „ 12,47 „ 4,67%

Ein nach *G. G. Davies, I. M. Heilbron* und *W. M. Owens*[4]) hergestellter *d,l*-α-Hexadecyl-glyceryl-äther gab unter denselben Bedingungen das gleiche Produkt, welches mit dem aus dem natürlichen Chimyl-alkohol erhaltenen keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

Bei einem andern Ansatz wurde der gebildete Formaldehyd nach der Oxydation in eine gekühlte Vorlage in 1,5 cm³ Alkohol überdestilliert. Zum Destillat wurden 1 cm³ Wasser und 30 mg Dimedon zugefügt und 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Das Gemisch wurde dann im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so aus 25 mg Chimyl-alkohol 7,2 mg des Formaldehyd-Kondensationsproduktes vom Smp. 189—190°.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

---

[1]) Vgl. Fussnote [6]) S. 676.

[2]) Vgl. *W. H. Davies, I. M. Heilbron* und *W. E. Jones*, Soc. **1933**, 166 und *S. Hirano*, J. Pharm. Soc. Japan **56**, 130 (1936).

[3]) *M. Rothart*, C. r. **196**, 2015 (1933), gibt für einen synthetischen Hexadecyl-oxyacetaldehyd den Smp. 47° (bloc *Maquenne*) an. [4]) Soc. **1930**, 2545.

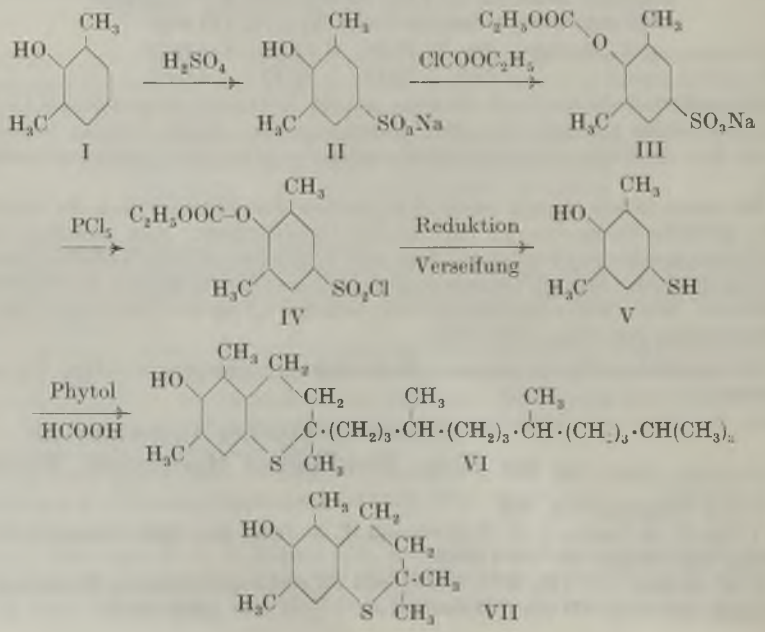
82. Über einige Thiochromanderivate mit Tocopherol-Struktur

von P. Karrer und P. Leiser.

(27. III. 44.)

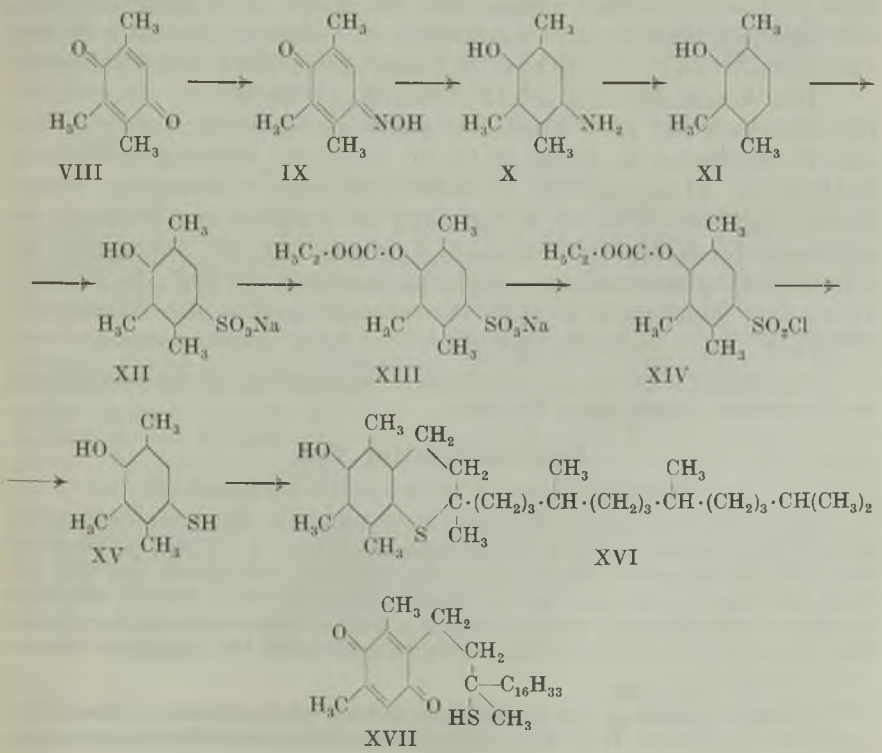
Es schien uns von Interesse zu sein, Thiochromane mit Tocopherol-Struktur, d.h. Tocopherole, deren ringförmig gebundener Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, herzustellen, um sie auf eventuelle Vitamin-E-Wirkung zu prüfen. Zu diesem Zweck mussten Dimethyl- und Trimethyl-4-mercapto-phenole hergestellt werden, die man bisher nicht kannte.

Zum 2,6-Dimethyl-4-mercapto-phenol (V) gelangten wir auf folgendem Weg: 2,6-Dimethyl-phenol (I) wurde durch Sulfurierung in 2,6-Dimethyl-phenol-4-sulfonsäure verwandelt, deren Natriumsalz (II) in O-carbäthoxy-2,6-dimethyl-phenol-4-sulfonsaures Natrium (III) übergeführt, aus diesem das Sulfonsäurechlorid (IV) bereitet und letzteres mit Zinkstaub und Salzsäure zum 2,6-Dimethyl-4-mercapto-phenol (V) reduziert. Dieses Dimethyl-mercapto-phenol liess sich, analog wie 2,6-Dimethyl-hydrochinon, mit Phytol und wasserfreier Ameisensäure kondensieren, wobei als Hauptprodukt 5,7-Dimethyl-thiotocol (VI), d.h. 2-[4′,8′,12′-Trimethyl-tridecyl]-5,7-dimethyl-6-oxy-thiochroman, entstand. Die Verbindung wurde als Acetat isoliert und gereinigt.



In entsprechender Weise konnte 2,6-Dimethyl-4-mercaptophenol (V) mit 3-Methyl-buten-(2)-ol-(1) zum 2,2,5,7-Tetramethylthiochroman (VII) kondensiert werden.

Für die Herstellung des 2,3,6-Trimethyl-4-mercaptophenols (XV) musste zunächst 2,3,6-Trimethyl-phenol synthetisiert werden, welches wir auf einem neuen Weg gewannen, welcher zu wesentlich besseren Ausbeuten als das in der Literatur beschriebene Verfahren führt. Aus Trimethyl-chinon (VIII) wurde das Monoxim (IX) dargestellt und dieses zum 2,3,6-Trimethyl-4-aminophenol (X) reduziert. Wenn man letzteres diazotiert und die Diazoniumsalzlösung mit Alkohol und Zinkstaub behandelt, so wird die Aminogruppe durch Wasserstoff ersetzt und 2,3,6-Trimethyl-phenol (XI) gebildet. Dieses haben wir über 2,3,6-Trimethyl-phenol-4-sulfonsäure (XII), ihr O-Carbäthoxyderivat (XIII) und das O-Carbäthoxy-2,3,6-trimethylphenol-4-sulfonsäurechlorid (XIV) in das 2,3,6-Trimethyl-4-mercapto-phenol (XV) übergeführt. Daraus liess sich durch Kondensation mit Phytol und Ameisensäure 5,7,8-Trimethyl-thiocol, d. h. 2-[4′,8′,12′-Trimethyl-tridecyl]-5,7,8-trimethyl-6-oxy-thiochroman (XVI) gewinnen; die Verbindung war allerdings nicht ganz analysenrein.



Die drei hier beschriebenen „Thiotocole" (VI, VII und XVI) haben wir bisher als viskose Öle erhalten; es ist denkbar, dass es noch gelingen wird, 2,2,5,7-Tetramethyl-thiochroman (VII) zu krystallisieren, während die Verbindungen VI und XVI bei Zimmertemperatur wie die entsprechenden Tocole vermutlich Öle bleiben werden. Die Thiotocole besitzen wie die Tocopherole starkes Reduktionsvermögen und werden wie letztere schon durch Eisen(III)-chlorid, Gold(III)-chlorid und Silbernitrat oxydiert. 5,7-Dimethyl-thiotocol (VI) haben wir mit Eisen(III)-chlorid bei Gegenwart von α-Dipyridyl oxydiert, d. h. nach der Methode, die *Emerie* und *Engel*[1]) zur kolorimetrischen Bestimmung der Tocopherole eingeführt haben. 1 Mol α-Tocopherol verbraucht dabei bekanntlich 2 Äquivalente des Oxydationsmittels, wobei sich „Tocopherol-chinon" bildet. 5,7-Dimethyl-thiotocol (VI) reduzierte dagegen annähernd drei Mol Eisen(III)-chlorid. Das dürfte darauf zurückzuführen sein, dass das primär gebildete Mercaptan XVII durch $FeCl_3$ zum Disulfid weiter oxydiert wird.

Bei der Oxydation des Thiotocols VI in der Kälte mit Gold(III)-chlorid fällt kein Gold aus, sondern ein in Äther vollkommen lösliches, braunes Öl, das Gold enthält. Ob es sich um ein Goldsalz handelt oder ob das Gold kolloid darin gelöst ist, bleibt noch unentschieden; die Reaktion scheint nicht einheitlich zu verlaufen, da auch Spuren von Xylochinon (1—2 mg aus 1 g Ausgangsmaterial) dabei auftraten.

Das Acetat des 2-[4',8',12'-Trimethyl-tridecyl]-5,7-dimethyl-6-oxy-thiochromans (VI) wurde im pharmakologischen Laboratorium von *F. Hoffmann-La Roche & Co.* in Basel auf Vitamin-E-Wirkung in Dosen bis 40 mg geprüft. Es erwies sich dabei wirkungslos. Ferner wurde untersucht, ob die Verbindung die antiabortive Wirkung des α-Tocopherol-acetats aufheben, d. h. ob es sich als Antagonist des Vitamins E betätigen kann. Auch das war nicht der Fall; die 10-fache Dosis des Thiotocols VI (als Acetat) vermochte die Vitamin-E-Wirkung von 3 mg α-Tocopherol-acetat nicht herabzusetzen.

Der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co.* in Basel sprechen wir für die Ausführung der Tierversuche unseren besten Dank aus.

Experimenteller Teil.

2,6-Dimethyl-phenol-4-sulfonsaures Natrium[2]) (II).

21 g 2,6-Dimethyl-phenol, dargestellt durch Diazotieren und Verkochen von 30 g vic.m-Xylidin, werden mit 25 g Schwefelsäuremonohydrat 6 Stunden im Ölbad auf 100—110° (Badtemperatur) erhitzt. Die Masse färbt sich dabei dunkel und wird fest. Nach dem Erkalten setzt man 250 cm³ Wasser hinzu, filtriert ein dunkles, schleimiges Produkt ab und versetzt die wässerige Lösung mit so viel Natronlauge und Barytwasser, dass sie neutral reagiert und alle SO_4'' als $BaSO_4$ gefällt sind. Das ausgefallene Barium-

[1]) R. **57**, 1351 (1938).

[2]) Bei der Herstellung der Verbindungen II bis V lehnten wir uns an Vorschriften von *Lincke* und *Ebel*, B. **47**, 1100 (1914), für die Herstellung von 4-Mercapto-phenol an.

sulfat wird abzentrifugiert, die klare Lösung im Vakuum auf 40—50 cm³ eingeengt und bei 0° zur Krystallisation hingestellt. Man erhält 26 g nadelförmig krystallisiertes Natriumsalz der 2,6-Dimethyl-phenol-4-sulfonsäure, das ohne weitere Reinigung für die Weiterverarbeitung benützt werden kann[1]).

O-Carbäthoxy-2,6-dimethyl-phenol-4-sulfonsaures Natrium (III).

26 g des Natriumsalzes der 2,6-Dimethyl-phenol-4-sulfonsäure werden in 75 cm³ Wasser, das 4,6 g NaOH enthält, gelöst, 14 g Chlorameisensäure-äthylester nach und nach zugegeben und die Flüssigkeit ständig geschüttelt. Beim Kühlen erfolgt teilweise Krystallisation. Nach Zugabe der ganzen Menge Chlorameisensäure-äthylester schüttelt man noch eine Stunde weiter, wobei der im Gefäss herrschende Überdruck öfteres Öffnen desselben nötig macht. Nach mehrstündigem Aufbewahren der Reaktionsmischung bei 0° werden die Krystalle abgesaugt; die Mutterlauge liefert nach dem Einengen eine zweite Krystallisation des O-carbäthoxy-2,6-dimethyl-phenol-4-sulfonsauren Natriums. Ausbeute 22 g. Analyse eines 2mal aus wässerigem Alkohol umkrystallisierten Präparates:

$C_{11}H_{13}O_6SNa, H_2O$	Ber. C 42,02	H 4,80%
(314,1)	Gef. „ 41,80	„ 4,77%

O-Carbäthoxy-2,6-dimethyl-phenol-4-sulfonsäurechlorid (IV).

22 g der vorbeschriebenen Verbindung werden mit 30 g Phosphorpentachlorid verrieben. Während der heftig verlaufenden Reaktion verflüssigt sich die Masse. Man erwärmt sie unter Feuchtigkeitsausschluss 1 Stunde auf dem Wasserbad, lässt erkalten und zersetzt bei stärkster Aussenkühlung mit 100 g Eis. Der ausgeschiedene Krystallbrei des Sulfonsäurechlorids wird abgenutscht, mit eiskaltem Wasser gewaschen und scharf getrocknet. 20,5 g Rohprodukt (93% Ausbeute). Beim Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin-Mischung (1:2) erhält man lange, farblose Nadeln vom Smp. 127° (16 g).

$C_{11}H_{13}O_5ClS$	Ber. C 45,11	H 4,47	Cl 12,13%
(292,6)	Gef. „ 45,11	„ 4,43	„ 12,20%

2,6-Dimethyl-4-mercapto-phenol (V).

Zur Reduktion gelangten 20 g des vorbeschriebenen Sulfonsäurechlorids IV. In ein Gemisch von 160 cm³ Alkohol und 20 g Zinkstaub trug man zunächst 2,0 g des Chlorids ein und gab hierauf 2—3 cm³ konz. Salzsäure hinzu, wobei die Temperatur nicht über 30° steigen soll. Unter Kühlen und ständigem Rühren wurde dann der Rest des Sulfonsäurechlorids in kleinen Portionen eingetragen. (Temperatur stets unter 30°.) Ohne Rücksicht auf die eintretende Erwärmung wurden hierauf 67 cm³ konz. Salzsäure einfliessen gelassen und das Reaktionsgemisch 10 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Schliesslich haben wir noch 12 g Zink und ein Gemisch von 50 cm³ Salzsäure und 80 cm³ Alkohol zugefügt, weitere 10—15 Minuten gekocht, die Lösung filtriert, die Hauptmenge des Alkohols unter Stickstoff im Vakuum eingedampft, etwas Wasser zugefügt und ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde eingedampft und der Rückstand nach Zugabe von 50 cm³ 2-n. Natronlauge 20 Minuten im Stickstoffstrom gekocht. Nach dem Abkühlen säuerte man mit Salzsäure an, wobei das 2,6-Dimethyl-4-mercapto-phenol in festem Zustand ausfiel. Dieses haben wir im Hochvakuum im Schwertkolben destilliert. Bei 100—110° Ölbadtemperatur gingen 6,5—7,5 g der farblosen Verbindung über. Sie bildet nadelförmige Krystalle und schmilzt bei 86°.

$C_8H_{10}OS$	Ber. C 62,29	H 6,54	S 20,77	Mol.-Gew. 154,1
(154,1)	Gef. „ 62,00	„ 6,57	„ 21,24	„ 161 (in Campher)

[1]) Diese Sulfonsäure und ihre Salze sind bisher nicht beschrieben, dagegen findet sich eine Angabe über ihre hydrolytische Spaltung in Z. analyt. Ch. **75**, 290 (1928).

2-[4′,8′,12′-Trimethyl-tridecyl]-5,7-dimethyl-6-oxy-thiochroman (VI).

1,5 g 2,6-Dimethyl-4-mercapto-phenol wurden mit 3,1 g Phytol und 25 cm³ wasserfreier Ameisensäure 5 Stunden unter Einleiten von trockenem Kohlendioxyd und Ausschluss von Feuchtigkeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnte man mit 150 cm³ Wasser und zog mit Äther aus. Der Ätherextrakt wurde zuerst mit Wasser, hierauf 4mal mit je 25 cm³ 2-n. Natronlauge und wieder mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Den Rückstand kochte man 30 Minuten mit 5-proz. methanolischer Natronlauge, verdünnte mit Wasser, extrahierte mit Äther, verdampfte das Lösungsmittel und nahm den Rückstand in Petroläther auf. Diese Lösung wurde in einer Aluminiumoxyd-Säule chromatographiert. (Waschflüssigkeit 500 cm³ Petroläther.) Das Thiochromanderivat VI haftet in der oberen, ca. 20 cm langen Schicht der Adsorptionssäule, die hellbräunliche Farbe besitzt. Man eluierte mit Äther-Methanol-Mischung (9:1), verdampfte das Elutionsmittel und erhielt 2,6 g rohes 2-[4′,8′,12′-Trimethyl-tridecyl]-5,7-dimethyl-6-oxy-thiochroman.

Zur Reinigung haben wir die Substanz in Pyridin (9 cm³) mit Essigsäure-anhydrid (1 g) acetyliert (1 Stunde bei 60°). Nach der üblichen Aufarbeitung der Reaktionsmischung wurde das Acetat des 5,7-Dimethyl-thiotocols im Kugelrohr unter 0,001 mm Druck destilliert; nach einem Vorlauf (0,2 g) ging die Hauptfraktion (1,9 g) als viskoses Öl zwischen 190—205° über.

$C_{30}H_{50}O_2S$	Ber.	C 75,88	H 10,62	S 6,75%
(447,4)	Gef.	„ 76,17	„ 10,63	„ 6,65%

2,2,5,7-Tetramethyl-6-oxy-thiochroman (VII).

Zur Darstellung des als Ausgangsmaterial dienenden 3-Methyl-buten-(2)-ols-(1) benützten wir die Reduktion des 3-Methyl-croton-aldehyds nach der Methode von *Meerwein-Ponndorf*, die für diesen Fall noch nicht beschrieben ist. 25 g 3-Methyl-croton-aldehyd wurden in 200 cm³ Isopropylalkohol mit 45 g Aluminiumisopropylat 3 Stunden im Ölbad (110°) erwärmt, wobei gleichzeitig über einen 50 cm hohen Fraktionieraufsatz das gebildete Aceton abdestillierte. Man zersetzte die Reaktionsmasse mit 100 cm³ 6-n. Schwefelsäure und 100 cm³ Eiswasser, trennte die entstandenen zwei Schichten im Scheidetrichter, ätherte die untere, wässerige Schicht aus und vereinigte den Ätherextrakt mit der oberen Schicht. In diese wurde festes Kaliumcarbonat eingetragen, worauf sich eine gesättigte Kaliumcarbonat-Lösung ausschied. Nachdem diese abgelassen war, trugen wir weiteres K_2CO_3 ein bis das Salz trocken blieb. Nun wurde die Flüssigkeit unter allmählicher Verminderung des Druckes bis auf 15 mm und Verwendung einer Fraktionierkolonne destilliert, und zwar bis die Badtemperatur 130° erreichte. Das Destillat haben wir nochmals mit K_2CO_3 getrocknet und hierauf unter Atmosphärendruck fraktioniert. 3-Methyl-buten-(2)-ol-(1) destillierte zwischen 139—142°. Ausbeute 9,5 g nach der ersten, 6,9 g nach der zweiten Rektifikation.

Zur Kondensation des 2,6-Dimethyl-4-mercapto-phenols (V) mit 3-Methyl-buten-(2)-ol-(1) wurden 5 g der ersteren Substanz mit 3,7 g des Alkohols und 50 cm³ wasserfreier Ameisensäure 2 Stunden in trockenem CO_2-Strom zum Sieden erhitzt. Man zersetzte mit Wasser, zog mit Äther aus, wusch die Ätherlösung mehrmals mit 2-n. Natronlauge, hierauf mit Wasser, verdampfte das Lösungsmittel, kochte den Rückstand im Stickstoffstrom 1 Stunde mit 50 cm³ 6-proz. methanolischer Kalilauge, verdünnte mit Wasser und extrahierte mit Äther. Diese Ätherlösung wurde nach dem Waschen mit Wasser und nach dem Trocknen eingedampft und der Rückstand aus einem Kugelrohr im Vakuum fraktioniert. Nach zweimaliger Fraktionierung erhielten wir 1,5 g unter 0,002 mm bei 120—125° übergehendes viskoses Öl, dessen Analyse mit der Zusammensetzung des 2,2,5,7-Tetramethyl-6-oxy-thiochromans übereinstimmte.

$C_{13}H_{18}OS$	Ber.	C 70,14	H 8,17	S 14,40%
(222,15)	Gef.	„ 69,97	„ 8,16	„ 14,27%

Trimethyl-p-benzochinon-monoxim (IX).

Zur Lösung von 7 g Trimethyl-p-benzochinon in 20 cm³ heissem Alkohol wird eine solche von 3,5 g Hydroxylaminhydrochlorid in 10 cm³ heissem Wasser und 0,5 cm³ Salzsäure gegeben. 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmen, abkühlen. Nach einigen Stunden ist das Oxim auskrystallisiert; durch Wasserzusatz kann eine zweite Krystallisation erhalten werden. Ausbeute 6,5 g. Smp. 182°.

2,3,6-Trimethyl-4-amino-phenol (X).

Zur Lösung von 10 g des vorbeschriebenen Oxims in 50 cm³ heissem Alkohol gibt man unter Erhitzen auf dem Wasserbad eine Lösung von 20 g $Na_2S_2O_4$ in 80 cm³ Wasser. Hierauf werden im Verlauf von 10 Minuten noch 15 g festes $Na_2S_2O_4$ eingetragen. Gleichzeitig fügt man ca. 50 cm³ Alkohol und ca. 250 cm³ Wasser hinzu, wodurch das Ausfallen eines Niederschlages verhindert wird. Nach 10—20 Minuten ist die Lösung farblos geworden; man lässt abkühlen und destilliert ca. 100 cm³ ab. Dabei scheiden sich ca. 2 g farblose Krystallblättchen ab, die nach den Farbreaktionen ein Leukoindophenol zu sein scheinen. Nach der Filtration wird die Lösung durch Eintragen von Natriumbicarbonat lakmus-alkalisch gemacht, worauf sich das 2,3,6-Trimethyl-4-amino-phenol in farblosen Krystallen abscheidet. Man nutscht ab, trocknet im Vakuum auf Ton und bewahrt dieses Rohprodukt (7 g) in evakuierten Ampullen auf.

2,3,6-Trimethyl-phenol (XI).

Zur Lösung von 14 g 2,3,6-Trimethyl-4-amino-phenol in 100 cm³ Alkohol und 18 cm³ konz. Salzsäure gibt man unter Eiskühlung nach und nach 16 cm³ Amylnitrit. Die tiefrote Lösung erwärmt man auf dem Wasserbad unter Rühren und allmählicher Zugabe von 10 g Zinkstaub. Schliesslich kocht man die Reaktionsmischung 10—15 Minuten unter gleichzeitigem Zusatz von 5 g Zink. Die gelbbraune Lösung wird abgekühlt, filtriert, im Vakuum auf 30 cm³ eingeengt, mit etwas Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Ätherextrakt hinterlässt nach dem Vertreiben des Lösungsmittels einen Rückstand, den man im Schwertkolben destilliert. Das 2,3,6-Trimethyl-phenol ging unter 14 mm aus einem Ölbad von 120—130° bei ca. 100° über. Smp. 59—62°. Ausbeute bis 50% der Theorie.

2,3,6-Trimethyl-phenol-4-sulfonsaures Natrium (XII).

19 g 2,3,6-Trimethyl-phenol werden mit 23 g Schwefelsäuremonohydrat 5 Stunden auf 100—110° Ölbadtemperatur erhitzt. Hierauf arbeitet man die dunkle Masse gut mit Wasser durch, filtriert von ca. 8 g schwarzem, unlöslichem Rückstand ab und trägt in das Filtrat bis zur Fällung aller SO_4'' fein gepulvertes Bariumhydroxyd ein; ein Überschuss ist zu vermeiden. Das $BaSO_4$ wird abfiltriert oder abzentrifugiert, das Filtrat mit Natronlauge genau neutralisiert und stark eingeengt. Dabei krystallisieren 14 g des Natriumsalzes der 2,3,6-Trimethyl-4-sulfonsäure aus.

O-Carbäthoxy-2,3,6-trimethyl-phenol-4-sulfonsaures Natrium (XIII).

Zur Lösung von 13,7 g 2,3,6-trimethyl-phenol-4-sulfonsauren Natriums in 40 cm³ Wasser, das 2,3 g NaOH gelöst enthält, gab man unter ständigem Schütteln und Aussenkühlung 6,2 g Chlorkohlensäure-ester in kleinen Portionen. Nach zweistündigem Schütteln (Überdruck öfters ablassen) bleibt die Flüssigkeit über Nacht stehen, wobei das O-Carbäthoxyderivat auskrystallisiert. Aus der Mutterlauge gewinnt man nach dem Einengen im Vakuum eine weitere Menge. Ausbeute 14 g. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert enthält die Substanz 1 Mol Krystallwasser.

$C_{12}H_{15}O_6SNa \cdot H_2O$	Ber. C 43,88	H 5,21%
(328,1)	Gef. „ 43,83	„ 5,27%

O-Carbäthoxy-2,3,6-trimethyl-phenol-4-sulfonsäurechlorid (XIV).

14 g scharf getrocknetes und gepulvertes Natriumsalz der O-Carbäthoxy-2,3,6-trimethyl-phenol-4-sulfonsäure werden mit 20 g Phosphorpentachlorid unter Kühlen verrieben. Unter heftiger Reaktion tritt Verflüssigung ein. Man erwärmt mit aufgesetztem Calciumchloridrohr 1 Stunde auf dem Wasserbad, kühlt und zersetzt mit Eis. Dabei scheidet sich eine viskose, schleimige Masse aus. Diese wird mit Äther ausgezogen, die Ätherlösung mit Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen, getrocknet und auf 20 cm³ eingeengt. Nach Zusatz desselben Volumens Petroläther beginnt die Krystallisation des Sulfonsäurechlorids. Nach mehrstündigem Aufbewahren in der Kälte erhält man ca. 9 g, die man aus Benzol-Petroläther-Mischung umkrystallisiert. Smp. 81°.

$C_{12}H_{15}O_5SCl$	Ber.	C 46,96	H 4,93	Cl 11,57	S 10,44%
(306,6)	Gef.	„ 47,37	„ 4,64	„ 11,80	„ 10,63%

2,3,6-Trimethyl-4-mercapto-phenol (XV).

Zu einem Gemisch von 2 g Zinkstaub und 16 cm³ Alkohol gibt man zunächst 0,2 g des Sulfonsäurechlorids XIV und 0,3 cm³ konz. Salzsäure und trägt dann unter Rühren weitere 1,8 g des Sulfonsäurechlorids ein, wobei die Temperatur nicht über 30° steigen soll. Hierauf wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbad erwärmt und nach und nach mit weiteren 8 cm³ Salzsäure versetzt. Ist die Wasserstoffentwicklung abgeflaut, setzt man erneut 1,5 g Zinkstaub und 4 cm³ konz. Salzsäure hinzu. Der dabei ausfallende Niederschlag wird durch Zusatz von 8 cm³ Alkohol wieder in Lösung gebracht. Nachdem man weitere 10—15 Minuten erwärmt hat, lässt man die Flüssigkeit erkalten, verdünnt mit Wasser und zieht mit Äther aus. Nach dem Auswaschen der Ätherschicht mit Natriumbicarbonatlösung wird das Lösungsmittel im Stickstoffstrom abgedampft und der Rückstand mit 20 cm³ 2-n. Natronlauge unter ständigem Einleiten von reinem Stickstoff 1 Stunde zum gelinden Sieden erhitzt. Beim Ansäuern der gut gekühlten Lösung mit Salzsäure fällt ein krystalliner Niederschlag des Trimethyl-mercapto-phenols aus. Die Verbindung wird nach dem Trocknen durch Hochvakuum-Sublimation (Luftbadtemperatur 90—95°) gereinigt. Ausbeute bis 0,7 g, manchmal etwas weniger. Die Verbindung bildet weiche, verfilzte Nadeln, die bei 87° schmelzen. Gibt ein gelbes Bleisalz.

$C_9H_{12}OS$	Ber.	C 64,24	H 7,19	S 19,04%
(168,1)	Gef.	„ 64,28	„ 7,32	„ 18,75%

2-[4′,8′,12′-Trimethyl-tridecyl]-5,7,8-trimethyl-6-oxy-thiochroman (XVI).

Die Herstellung dieser Verbindung geschah in analoger Weise wie die oben beschriebene Synthese des 2-[4′,8′,12′-Trimethyl-tridecyl]-5,7-dimethyl-6-oxy-thiochromans (VI). Auch hier erfolgte die Isolierung und Reinigung über das Acetat, das unter 0,001 mm Druck im Luftbad von 215—225° überdestillierte. In der Destillationskugel blieb ein beträchtlicher, nicht destillierbarer Rückstand.

Infolge der relativ kleinen, zur Verfügung stehenden Menge (1,2 g) konnten wir das Acetat des 2-[4′,8′,12′-Trimethyl-tridecyl]-5,7,8-trimethyl-6-oxy-thiochromans nicht ganz analysenrein erhalten:

$C_{31}H_{52}O_2S$	Ber.	C 76,17	H 10,72%
(488,4)	Gef.	„ 76,96	„ 10,92%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

83. Über Kondensationen mit *Michler*'s Keton[1])

(Farbstoffbildungen)

von **Hans Louis Kehlstadt.**

(4. II. 44.)

Aus unserem Laboratorium sind schon früher verschiedene Arbeiten hervorgegangen[2]), welche die Kondensationsprodukte von Dimethylamino-benzaldehyd mit Ketonen und ketonartigen Verbindungen näher beschreiben. Diese Körper sind deshalb für uns von Interesse, weil sie alle selbst stark gefärbt, ihre Salze dagegen farblos sind.

Bei dem von *Rupe*, *Collin* und *Hagenbach* dargestellten p-Dimethylamino-benzalchinaldin handelt es sich zwar um eine Substanz, welche keine Ketogruppe aufweist, jedoch stark gefärbt ist und unter bestimmten Bedingungen farblose Salze liefert. In der gleichen Arbeit wird erwähnt, dass sich auch *Michler*'s Keton, ähnlich wie der p-Dimethylamino-benzaldehyd, mit Chinaldin kondensieren lasse; der so entstehende Körper bildet das Ausgangsmaterial der vorliegenden Arbeit. Was an diesem Körper besonders interessierte, war die Anlagerung von Organometallverbindungen, welche in 1 : 4 Stellung erfolgen sollte, was von *H. Hagenbach* auch genau bewiesen wurde.

Was die Darstellungsweise unseres neuen Körpers betrifft, so zeigte es sich, dass die Kondensation in diesem Falle nicht so glatt verläuft wie mit dem Aldehyd; aus Versuchen mit Zinkchlorid als Kondensationsmittel erhielten wir ein noch stark mit *Michler*'s Keton verunreinigtes Produkt, das sich trotz Umkrystallisieren und Bildung von Salzen nicht vollständig reinigen liess. Am geeignetsten erwies sich in der Folge Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel; auf diesem Wege gewonnen und mehrere Male – als freie Base und als Perchlorat – umkrystallisiert, erwies sich der Körper als rein, er entspricht Struktur I[3]).

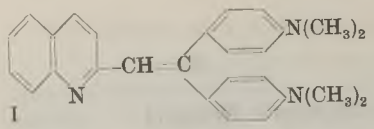
Um die Reinheit besser beurteilen zu können, wurde eine Methode ausgearbeitet, deren Prinzip in einer Reduktion mit Natriumamalgam besteht, etwa noch vorhandenes *Michler*'s Keton wird dabei zu

---

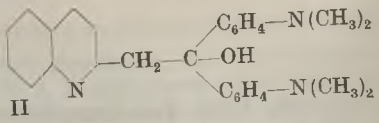
[1]) Diese Arbeit ist auf Anregung von Herrn Prof. Dr. *H. Rupe* und unter seiner Leitung ausgeführt worden; ich benütze gerne die Gelegenheit, ihm auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

[2]) *H. Rupe, A. Collin* und *L. Schmiderer*, Helv. **14**, 1340 (1931); *H. Rupe, A. Collin* und *W. Sigg*, Helv. **14**, 1355 (1931); *H. Rupe, F. Pedrini* und *A. Collin*, Helv. **15**, 1321 (1932); *H. Rupe, A. Collin* und *H. Hagenbach*, Helv. **18**, 1395 (1935).

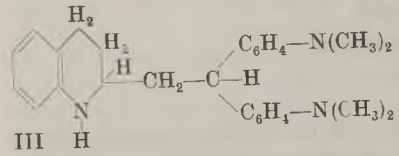
[3]) Wir haben auch die Kondensation von Benzophenon mit Chinaldin versucht, sie gelang jedoch nur einmal, der Körper bildet farblose Prismen vom Smp. 105—106°.



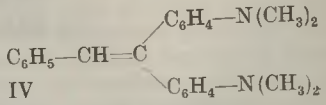
I



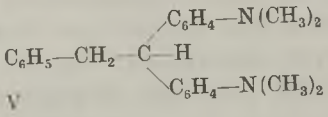
II



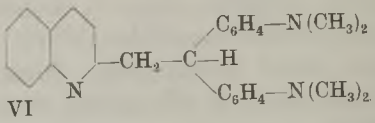
III



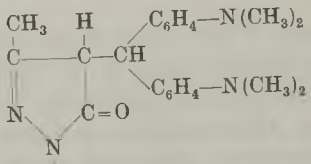
IV



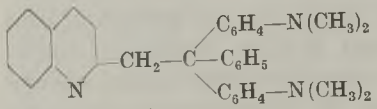
V



VI

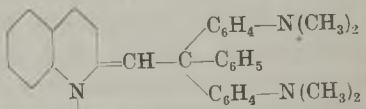


VII



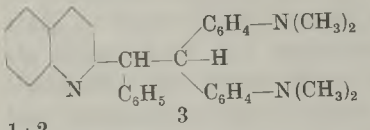
1

1 : 2
Anlagerung



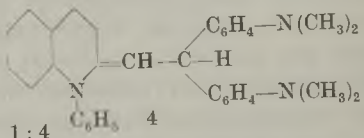
2

1 : 4
Anlagerung



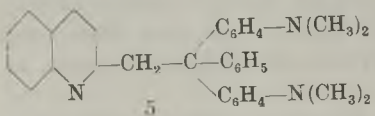
3

1 : 2
Anlagerung

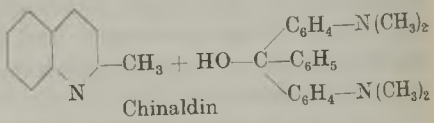


4

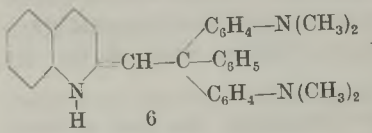
1 : 4
Anlagerung



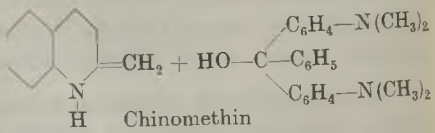
5



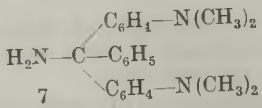
Chinaldin



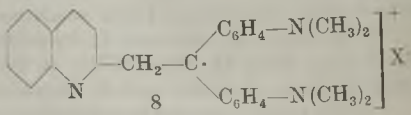
6



Chinomethin



7



8

(Farbsalz von Base VI)

Michler's Hydrol reduziert und dieses verrät sich in essigsaurer Lösung durch seine intensive Blaufärbung.

Die freie Base selbst ist gelb gefärbt und verhält sich bei der Salzbildung wie der von *Rupe*, *Collin* und *Hagenbach* dargestellte Körper. Wir konnten ganz analog zwei Reihen von Salzen darstellen, solche, die am Py-Stickstoff Ammoniumcharakter aufweisen, sie sind stark gefärbt, und solche, die an den Dimethylaminostickstoffen 5-wertig sind, diese sind fast oder ganz farblos. Die Base selbst zieht in essigsaurem Bade mit einem kräftigen, etwas bräunlichen Rot auf tannierte Baumwolle[1]).

Einwirkung von Organometallverbindungen.

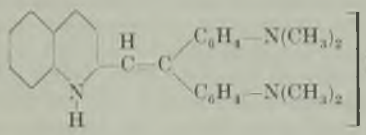
Phenylmagnesiumbromid liess sich nicht an die Base anlagern. Wir griffen deshalb zu dem im allgemeinen erheblich reaktionsfähigeren Lithiumphenyl[2]). Trotzdem das Ausgangsmaterial weitestgehend gereinigt worden war, erhielten wir nach der Zersetzung mit verdünnter Säure eine deutliche Grünfärbung, ähnlich Malachitgrün, die sich beim Kochen noch vertiefte[3]).

Bei dieser Anlagerung von Lithiumphenyl können im Prinzip vier verschiedene Produkte entstehen (Formeln 1, 2, 3, 4). Eine Bildung von Malachitgrün ist natürlich nur dann zu erwarten, wenn das neue Phenylradikal an das Zentral-C-Atom des ursprünglichen *Michler*'s Ketons tritt. Anderseits kann sowohl Anlagerung nach 1:2 als nach 1:4 erwartet werden. Bei der Spaltung durch Wasser verläuft im ersten Falle die Gleichung wie 5, im zweiten wie 6.

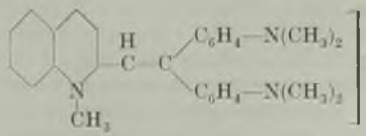
Nach Analogie mit der Arbeit von *Rupe*, *Collin* und *Hagenbach* wäre 1:4-Addition zu erwarten. Bei 1:2-Anlagerung sollte bei der Spaltung durch Wasser Chinaldin und das Hydrol des Malachitgrüns auftreten, im andern Falle aber, bei 1:4-Anlagerung, das Hydrol und

---

[1]) Die Rotfärbung auf tannierter Baumwolle beweist, dass die Säure-Addition nach der Formel erfolgt:



die Verbindung:



wurde von *Wizinger*, *Bellefontaine* und *Gern* (Diss. Bonn 1935 und Diss. *Gern*, Zürich) dargestellt, sie verhält sich ganz ebenso (freundliche Privatmitteilung von Prof. *Wizinger*).

[2]) Am. Soc. **54**, 1957, 1960 (1932); Am. Soc. **55**, 1252 (1933).

[3]) Nur in äusserst seltenen Fällen blieb, aus nicht bekanntem Grund, die Grünfärbung aus.

Chinomethin; Chinaldin konnten wir nie nachweisen. Es scheint festzustehen, dass bei der Anlagerung des dritten Phenylrestes sich ein System bildet, bei dem die Haftfestigkeit der Phenylkerne nicht genügt, sodass es zu einer, wenn auch nicht sehr bedeutenden, Spaltung kommt: Abspaltung von Carbinolbase des Malachitgrüns durch Hydrolyse.

Am raschesten gelangt man zu einem ganz reinen Ausgangsmaterial, wenn man Chinaldin und *Michler*'s Keton vermittelst Natriumamid kondensiert. Es tritt dabei wider Erwarten keine Wasserabspaltung, sondern Anlagerung ein. Das neue Produkt, ein weisses Hydrol, ist merkwürdig beständig; es besitzt die Struktur II.

Wir haben es hier mit einem Körper zu tun, der sich von der Carbinolbase eines wahren Triphenylmethanfarbstoffes nur dadurch unterscheidet, dass an Stelle einer dritten Phenylgruppe ein Chinaldinrest mit dem Zentral-C-Atom verbunden ist. Ein solcher Körper scheint nicht leicht in einen Farbstoff überzugehen: er ist stabil gegen Mineralsäuren in der Kälte, bildet sogar ein farbloses, krystallisiertes Perchlorat, ist umkrystallisierbar, dagegen führt kurzes Erwärmen mit organischen Säuren, am besten Ameisensäure, zu Wasserverlust. Dabei entsteht die Base Formel I, die in sehr reiner Form auftritt und sich wie diese gegen Lithiumphenyl verhält.

Es war uns sehr daran gelegen, die Menge des gebildeten Malachitgrüns wenn möglich quantitativ zu erfassen. Dabei zeigte sich, dass die Anlagerung von Lithiumphenyl nie vollständig verläuft; es begleiten stets erhebliche Mengen unveränderten Ausgangsmaterials den gebildeten Farbstoff.

Eine Abtrennung des Farbstoffs durch Krystallisation war nicht möglich, da der Löslichkeitsunterschied der Carbinolbase des Malachitgrüns nicht gross genug ist gegenüber den Begleitkörpern. Auch eine Verätherung der Carbinolbase [1]) — wir hofften so zu schwerer löslichen Produkten zu gelangen — gab kein besseres Resultat.

Jodometrische Bestimmung: Das Gemisch wird mit Zink und Salzsäure vollständig reduziert bis zur Farblosigkeit; dabei entsteht aus dem Malachitgrün die Leukobase, während Base I in das später zu beschreibende Hydrierungsprodukt III übergeht, welches farblos ist. Wird hierauf das Gemisch mit Di-benzoyl-peroxyd behandelt, so zeigt es sich, dass nur die Leukobase des Malachitgrüns oxydiert wird. Ein Überschuss von Oxydationsmittel, den wir zurück zu titrieren hofften, führte jedoch zu Überoxydation[2]).

Titanometrische Bestimmung[3]) gibt an sich, wie aus der Literatur zu entnehmen ist, im Falle Malachitgrün keine guten Werte. Wie Versuche zeigten, werden sogar die Begleitkörper mitangegriffen, und die Methode ist somit für unseren Fall ganz unbrauchbar.

Auch weitere Versuche (Kolorimetrie, Chromatographie) führten nicht zum Ziel, bis wir in Anlehnung an eine Veröffentlichung von *Villiger* und *Kopetschni*[4]) eine Methode ausarbeiten konnten. Malachitgrün bildet, wenn es in Chloroform mit Ammoniakgas behandelt wird, quantitativ das entsprechende Amin (Formel 7). Beim Erwärmen mit Alkohol wird die Aminogruppe durch die Äthoxygruppe ersetzt, und eine entsprechende Menge Ammoniakgas wird frei. Dieses wird in überschüssiger Säure aufgefangen und

---

[1]) *O. Fischer*, A. **206**, 132 (1880); B. **33**, 3356 (1900).

[2]) Helv. **5**, 153 (1922).

[3]) Ind. Eng. Chem., Okt. 1923. [4]) B. **45**, 2910 (1912).

zurücktitriert. Ich konnte mich durch eigene Versuche von der Richtigkeit dieses Verfahrens überzeugen und nach einer grossen Reihe von Blindversuchen und solchen mit Lithiumphenylanlagerungen fanden wir im Mittel Werte von ca. 3% Farbstoffgehalt (siehe experimenteller Teil). Die Menge des gebildeten Farbstoffs hängt von der Dauer des Erhitzens mit Säure ab; diese Ausbeuten wurden erhalten, wenn etwa 1½ Stunden gekocht wurde.

Um über diese Dinge ins Klare zu kommen, wurde eine optische qualitative Methode benutzt. Wir verwendeten dazu das *Zeiss*'sche Stufenphotometer nach *Pulfrich*[1]). Dieser Apparat erlaubt es, die Durchlässigkeit bzw. die Extinktion einer gefärbten Lösung in verschiedenen Spektralgebieten zu erfassen. Unsere Messungen führten wir, der Einfachheit halber, ohne genaue p_H-Bestimmung durch. Ihre Ergebnisse sind daher lediglich als orientierend aufzufassen. Bei unseren Kurvenbildern wurde, wie üblich, auf der Ordinate der Logarithmus der Extinktion aufgetragen, auf der Abszisse die Wellenlänge in mμ. Die Bilder geben also die sogenannte typische Farbkurve der betreffenden gefärbten Lösung wieder, die unabhängig von Schichtdicke und Konzentration ist.

Kurvenbild A zeigt die gelbe Ausgangsbase in Alkohol (also ohne Salzbildung) und in Eisessig (mit Salzbildung). Wie man sieht, ist die freie Base I durchlässig für Rot und Gelb; dieser Bereich verengert sich jedoch sehr in Eisessig und beschränkt sich nach der Salzbildung fast selektiv auf Rot. Sobald aber eine Beimischung von Malachitgrün vorhanden ist, entsteht sofort die ausserordentlich typische Kurve dieses Farbstoffes. Bei Kurve B 1 und 2 sieht man den Einfluss des Lithiumphenyls sofort, indem eben die charakteristische Kurve des Malachitgrüns entsteht. Kurve C 2 zeigt uns die Wirkung einer Beimischung von 10% Malachitgrün zu Base I und das Kurvenbild C 1 Malachitgrün allein (in Wasser) mit dem typischen Absorptionsmaximum bei 612,5 mμ und den Durchlässigkeitmaxima für Rot und Grün. Durch die optische Untersuchung wird der chemische Befund also weitgehend bestätigt. Ein ganz analoges Bild wie Kurve A 2 ergibt auch der Körper, welcher aus *Michler*'s Keton und Chinaldin durch Einwirkung von Natriumamid entsteht, wenn er in Eisessig gemessen wird, was besagt, dass Wasser abgespalten wurde und sich dabei Base I gebildet hat.

Hydrierung der Base I.

Unter Druck und bei erhöhter Temperatur mit Nickelkatalysator lässt sich Base I glatt hydrieren. Wie die Analyse besagt, werden 6 Atome Wasserstoff aufgenommen und der Chinaldinkern ist, wie erwartet werden konnte, vollständig hydriert. Das farblose Produkt (Tetramethyl-diamino-diphenyl-tetrahydrochinaldyl-methan) entspricht Formel III.

[1]) Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Prof. *W. Kuhn* und Herrn Prof. *F. Bürki*, welche mir erlaubten, die optischen Messungen im physikalisch-chemischen Institut auszuführen, meinen bleibenden Dank aussprechen.

Die Verbindung liefert farblose Salze und reagiert mit Bromessigester; als sekundäre Base bildet sie ein Nitrosamin und reagiert mit Benzoylchlorid. Dagegen gelang es nicht, sie zu acetylieren.

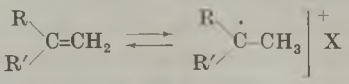
Dieses Hydrierungsprodukt kann als Leukobase eines triphenylmethanähnlichen Farbstoffs aufgefasst werden, indem der eine Rest durch einen Tetrahydro-chinaldinkern ersetzt ist, ferner auch als Hydrierungsprodukt der Base von *Humphries* (siehe diese). Wir oxydierten es deshalb mit Bleidioxyd oder Chloranil (Kurve D). Das resultierende Produkt, obwohl stark grünblau gefärbt in essigsaurer Lösung, hat keinen Farbstoffcharakter mehr. Wir konnten übrigens während der ganzen Arbeit beobachten, dass die Oxydation mit Bleidioxyd einerseits, mit Chloranil anderseits, häufig verschiedene Farbnüancen liefert.

Vor längerer Zeit hat *Busignies*[1]) durch Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf *Michler*'s Keton ein Hydrol dargestellt, das jedoch spontan Wasser verlor und überging in Körper Formel IV. Wir können seine Angaben bestätigen; der Körper ist strohgelb und zeigt in Alkohol schwach zunehmende Absorption gegen die kurzen Lichtwellenlängen (Kurve E 1). Merkwürdig ist sein Verhalten gegen Eisessig: es entsteht eine tief blaugrüne Lösung, die sich auf Zusatz von Mineralsäure entfärbt. Ebenso ist die Färbung in Ameisensäure nur ganz schwach in der Wärme, woraus hervorgeht, dass die Bildung dieser gefärbten Lösungen von einem ganz bestimmten p_H abhängt, welches gerade im Eisessig herrscht. Auf Zusatz von Wasser oder Sodalösung erhält man die unveränderte Base zurück, während Spuren von Oxydationsmitteln die Färbung in Eisessig ausserordentlich vertiefen[2]). Die blaugrüne Lösung der nicht oxydierten Base in Eisessig wurde optisch untersucht (Kurve E 2): ihre typische Farbkurve ist fast analog der von Malachitgrün, nur die Durchlässigkeit bei den kurzen Wellenlängen ist etwas schwächer ausgeprägt[3]). Die

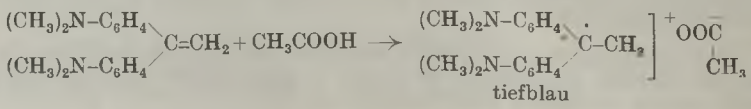
[1]) C.r. **149**, 348 (1909); *C. Hell*, B. **37**, 455 (1904).

[2]) Siehe auch: *Madelung* und *Völker*, J. pr. [2] **115**, 24 (1927).

[3]) Dass die Base von *Busignies* sich mit organischen Säuren zu Farbsalzen verbindet, die in der Absorptionskurve eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Malachitgrün besitzen, passt durchaus in den Rahmen der Erfahrungen, welche *Wizinger* und seine Mitarbeiter bei den Säureadditionsprodukten an Diaryläthylene und ihre β-Substitutionsprodukte machten. Diaryläthylene lagern Säuren zu Farbsalzen an (Diphenylfarbstoffen) bis zu einem bestimmten Gleichgewicht



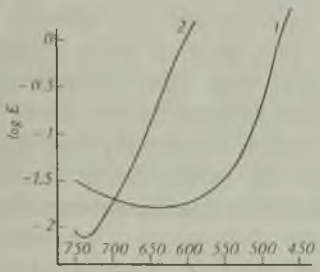
dessen Lage von der Natur der Reste R und R′ abhängt, und von der Stärke der Säure, z. B.:



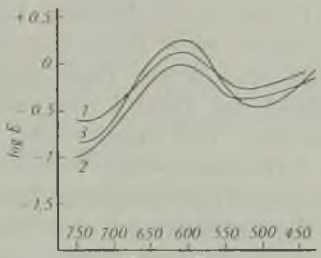
Salze der Base IV, welche wir isolieren konnten, sind farblos oder gelb[1]).

Auch die Base von *Busignies* lässt sich katalytisch, unter Druck, hydrieren zu einem farblosen Körper: Formel V[2]). Diesen Körper kann man als Leukobase eines Homo-Malachitgrüns auffassen. In Eisessig löst er sich anfänglich farblos auf, die Lösung wird aber bald hell grünblau, Kurve E 3[3]); ganz ähnlich verhält sich auch die Leukobase des Malachitgrüns, nur wird die Färbung intensiver. Die grünblaue Lösung in Eisessig färbt tannierte Baumwolle oder Wolle kaum an.

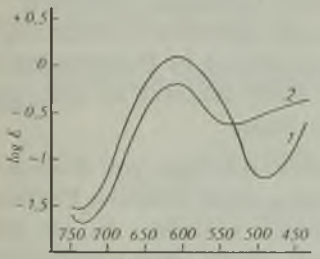
Die optische Untersuchung nach der Oxydation, Kurve F, ergab ein Bild, das mit dem des Malachitgrüns weitgehend übereinstimmt. Die übrigen Salze dieses Hydrierungsproduktes sind farblos, werden aber beim Stehen an der Luft bald grün.



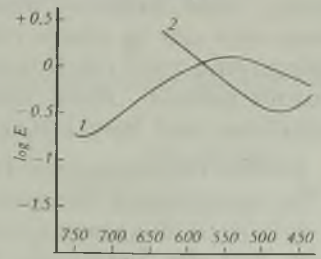
Kurve A.
1 Base I in Alkohol.
2 Base I in Eisessig.



Kurve B.
1 Base I ($AlCl_3$) mit $Li-C_6H_5$.
2 Base I (aus Base II darg.) mit $Li-C_6H_5$.
3 Base IV mit $Li-C_6H_5$.



Kurve C.
1 Malachitgrün.
2 Malachitgrün u. Base I, 1:10.



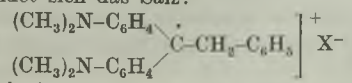
Kurve D.
1 Base III (hydr. Base I) oxydiert mit Chloranil.
2 Base III oxydiert mit PbO_2.

---

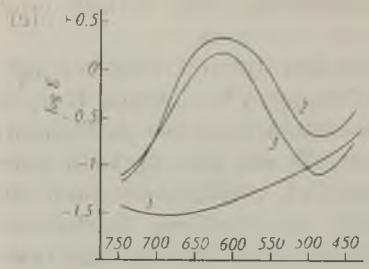
[1]) Wir haben auch die Base von *Busignies* mit Lithiumphenyl behandelt. Es tritt ebenfalls Grünfärbung auf wie bei Base I, die Versuche wurden aber noch nicht weitergeführt (vgl. Kurve B 3).

[2]) C.r. **149**, 348 (1909).

[3]) Wahrscheinlich bildet sich das Salz:

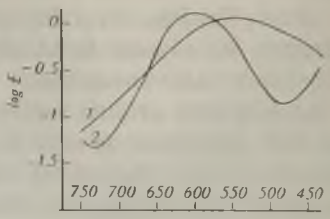


das wie Malachitgrün gefärbt ist.



Kurve E.

1 Base IV in Alhohol.
2 Base IV in Eisessig.
3 Base V (hydr. Base IV) in Eisessig.



Kurve F.

1 Base V (hydr. Base IV) oxydiert mit Chloranil.
2 Base V oxydiert mit PbO_2.

Vor einer Reihe von Jahren hat *Humphries Michler*'s Hydrol mit Chinaldin in Eisessig kondensiert[1]) und erhielt den Körper VI. Wir haben auch diese Arbeit wiederholt und können seine Angaben bestätigen. Diese Base unterscheidet sich von dem Hydrierungsprodukt der Base I nur dadurch, dass der Chinaldinkern nicht hydriert ist. Wir konnten ihn aber leicht durch Nickel-Hydrierung in das 4-Hydroprodukt verwandeln, das sich als vollkommen identisch mit dem Hydrierungsprodukt der Base I erwies (nachgewiesen durch die Benzoylderivate und Pikrate).

Der Körper ist schwach grüngelb (Kurve G), seine Salze sind farblos. Bei der Darstellung dieser Salze konnten wir beobachten, dass bei grosser Verdünnung der Mineralsäure, und mit organischen Säuren, ohne weiteres braunrot gefärbte Lösungen auftreten. Es gelang aber nur in einem Falle, eine solche gefärbte Verbindung zu isolieren, und zwar ein Formiat. Es krystallisiert in Prismen und ist braunrot gefärbt. Beim Liegen an der Luft zersetzt es sich unter Entfärbung und Rückbildung der freien Base.

Bei der Oxydation mit Bleidioxyd liefert die Base von *Humphries* in Übereinstimmung mit seiner Beobachtung einen schönen Farbstoff, der tannierte Baumwolle lebhaft fuchsinrot anfärbt. Es ist interessant, wie der Ersatz der Phenylgruppe durch den Chinaldinrest die grüne Farbe des Malachitgrüntypus in ein kräftiges Fuchsinrot verwandelt (Kurve J).

Wird die fuchsinrote Lösung des Farbstoffs mit Alkalien gefällt, so sollte ein Produkt entstehen, welches identisch ist mit dem vermittelst Natriumamid erhaltenen Kondensationsprodukt II aus *Michler*'s Keton und Chinaldin, das leicht Wasser verlor und überging in Base I. Wir haben spezielle Versuche unternommen in dieser Richtung und reine Produkte der Base nach *Humphries* oxydiert.

[1]) *J. E. Humphries*, Soc. **1926**, 374.

Die Oxydation wurde mit Bleidioxyd von bekanntem, jodometrisch festgestelltem Gehalt ausgeführt. Wird die so erhaltene Farbstofflösung mit Alkalien gefällt, so resultiert wider Erwarten ein dunkler Niederschlag, der auch beim Kochen mit Ameisensäure sich nicht verändert.

Bei der Oxydation hätte entweder Base I entstehen müssen, die bräunlich-rot auf tannierte Baumwolle zieht, oder ein Farbsalz[1]) (Formeln 1 und 8).

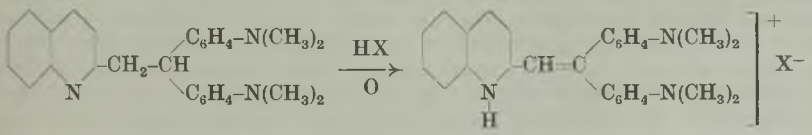
Die Konstitution der Base von *Humphries* dürfte gesichert sein, da sie bei der Hydrierung in das Reduktionsprodukt der Base I übergeht (III), und wie dieses bei der Oxydation in Eisessig stark grünblau wird.

Zwischen dem Verhalten der Base I und ihren Salzen und dem der *Humphries*'schen Base besteht also ein Widerspruch, da die Konstitution beider Basen sicher sein dürfte. Es ist immerhin möglich, dass das fuchsinrot färbende Salz der *Humphries*'schen Base ein wirkliches Farbsalz ist. Wir verweisen ausdrücklich auf die beiden Farbkurven: Base I in Eisessig (Kurve A), und Base von *Humphries* oxydiert (Kurve J), die vollständig verschieden sind!

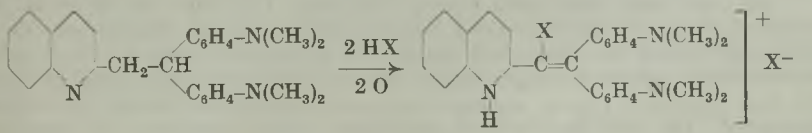
Kondensiert man *Michler*'s Hydrol und Phenyl-methyl-pyrazolon in Eisessig[2]), so entsteht ein farbloser Körper, der zweifellos Struktur VII aufweist. Bei der Oxydation wird er wahrscheinlich gespalten. Mit Chloranil entsteht eine rote Farbstofflösung, mit Bleidioxyd eine undeutlich blaue Lösung. Beide ergeben bei der Ausfärbung auf tannierte Baumwolle ein Blau, das demjenigen von *Michler*'s Hydrol ähnelt (Kurven H und K).

---

[1]) Hier wäre die Bildung des roten Säure-Additionsproduktes der Base I zu erwarten gewesen:

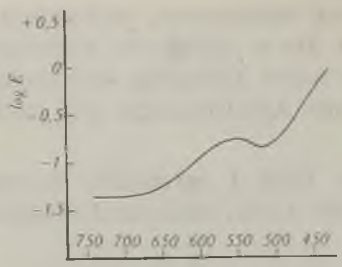


Da dies aber nicht der Fall ist, so ist vielleicht eine Substitution an der Methingruppe eingetreten, im Sinne des folgenden Formelbildes:

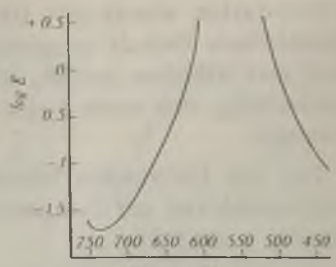


Dieser Reaktionsverlauf ist noch nicht bewiesen, doch muss eine derartige Substitution durch —$OCOCH_3$, —Cl, —Br, —CN nach den Erfahrungen in der Methingruppe tatsächlich eine Farbvertiefung zur Folge haben (freundliche Privatmitteilung von Prof. *Wizinger*). Betr. Oxydation der Base I siehe exper. Teil, S. 696.

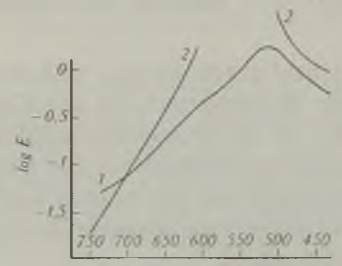
[2]) *Dickhaus*, Diss. Bonn 1938.



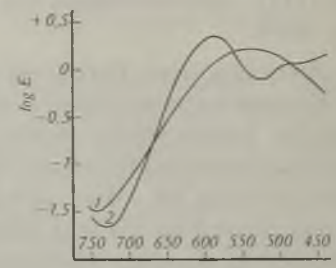
Kurve G.
Base VI in Alkohol.



Kurve H.
Michler's Hydrol in Eisessig.



Kurve J.
1 Base VI oxydiert mit Chloranil.
2 Base VI oxydiert mit PbO_2.



Kurve K.
1 Base VII oxydiert mit Chloranil.
2 Base VII oxydiert mit PbO_2.

Experimenteller Teil.

Tetramethyl-diamino-diphenyl-chinolyl-äthylen, Base I.

Molare Mengen *Michler*'s Keton, Chinaldin (1,1 Mol) und reines Aluminiumchlorid werden im Ölbad zusammen geschmolzen. Das gepulverte Aluminiumchlorid wird in kleinen Anteilen bei 80° zugegeben (Steigrohr!), erst dann die Temperatur auf 170° gesteigert und unter gelegentlichem Rühren 2 Stunden konstant gehalten. Die erkaltete Schmelze wird in warmer verdünnter Salzsäure gelöst. Aus der eisgekühlten Lösung wird die Base mit überschüssiger Natronlauge gefällt und abfiltriert. Das Rohprodukt wird aus Alkohol krystallisiert, dann in warmer 30-proz. Überchlorsäure suspendiert. Nach vollständiger Lösung krystallisiert beim Erkalten das gelblichgefärbte Perchlorat aus; dieses wird noch 3mal aus überchlorsaurem Wasser umkrystallisiert (so viel 60-proz. Überchlorsäure dem Wasser zusetzen, dass die durch Hydrolyse entstehende Rotfärbung verschwindet). Das abfiltrierte Perchlorat wird mit Ammoniakwasser zerlegt und die freie Base in Chloroform aufgenommen. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wird 2mal aus Alkohol krystallisiert.

Die reine Base bildet gelbe Prismen vom Smp. 178—179°. Sie ist leicht löslich in Benzol, weniger in Alkohol, schwer löslich in Äther (statt aus Alkohol kann sie auch aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol 1:3 krystallisiert werden). Wenn sie nach obenstehenden Angaben gereinigt wurde, beträgt die Ausbeute an reiner Substanz ca. 25%. Die Base fluoresziert grün in wässriger Suspension (alkoholische Lösung in viel Wasser eintropfen). Die freie Base ist photoempfindlich; durch Bestrahlen mit Sonnenlicht färbt sie sich orange.

40,2 mg Subst. gaben 0,1221 g CO_2 und 0,0236 g H_2O
1,874 mg Subst. gaben 0,176 cm³ N_2 (21,5°, 739 mm)

$C_{27}H_{27}N_3$	Ber.	C 82,40	H 6,92	N 10,69%
	Gef.	„ 82,84	„ 6,57	„ 10,66%

Bei wiederholten Verbrennungen gab die Substanz keine ganz einheitlichen Analysenresultate; die Zahlen schwanken um einen mittleren Wert, der mit der Theorie gut übereinstimmt.

Wird statt Aluminiumchlorid Zinkchlorid zur Kondensation benützt, so resultiert ein bedeutend unreineres Rohprodukt, das erhebliche Mengen *Michler*'s Keton enthält. Ebenso ergaben Versuche mit verschiedenen anderen Kondensationsmitteln keine besseren Resultate, führten sogar in einzelnen Fällen zu gänzlicher Verschmierung.

Prüfung auf Abwesenheit von *Michler*'s Keton. 0,1 g Base werden in der Wärme in 50 cm³ Alkohol gelöst. Nach Zusatz von Natriumamalgam wird die Lösung auf dem Wasserbade erhitzt, bis sie auf Zugabe von Eisessig keine Rotfärbung oder Violettfärbung mehr zeigt (Farbe des Acetates der Base I). Dies erfordert etwa 20 Stunden. Die jetzt farblose Lösung ergibt nach Zugabe von Eisessig sofort Blaufärbung, sofern noch Keton vorhanden war. Die Grenze der Nachweisbarkeit liegt bei 0,0001%, wie an einer mit Amalgam reduzierten und sukzessive verdünnten Lösung von *Michler*'s Keton festgestellt wurde.

Perchlorat. Base I wird warm in wenig 60-proz. Überchlorsäure gelöst und die Lösung mit 20-proz. Überchlorsäure verdünnt. Beim langsamen Abkühlen krystallisiert das gelbliche Triperchlorat aus. Es schmilzt unter Zersetzung bei 238°. Beim raschen Erhitzen verpufft es; seine saure Lösung hydrolysiert sich auf Zusatz von Wasser sofort und wird tiefrot.

7,145 mg Subst. gaben 4,411 mg AgCl

$C_{27}H_{30}O_{12}N_3Cl_3$ Ber. Cl 15,32 Gef. 15,27%

Wird die Base in heissem Alkohol gelöst und die Lösung nur mit so viel Überchlorsäure versetzt, bis sie tiefrot ist, so krystallisiert ein rotes Monoperchlorat aus in derben, metallisch glänzenden Krystallen vom Smp. 238°.

6,858 mg Subst. gaben 1,999 mg AgCl

$C_{27}H_{28}O_4N_3Cl$ Ber. Cl 7,18 Gef. Cl 7,21%

Pikrat. Aus Lösungen von 0,6 g Pikrinsäure und 1 g Base in heissem Alkohol krystallisiert beim Erkalten ein Pikrat in metallischen, dunklen Krystallen vom Smp. 200° (unter Zersetzung). Auf analoge Weise lässt sich ein Styphnat gewinnen.

4,108 mg Subst. gaben 0,491 cm³ N_2 (16° 738 mm)

$C_{33}H_{30}O_7N_6$ Ber. N 13,50 Gef. N 13,71%

Hydrochlorid. Die Lösung der Base in viel absolutem Äther oder Benzol wird mit ätherischer Salzsäure versetzt im Überschuss. Es entsteht ein fast farbloser Niederschlag, der, unter Feuchtigkeitsausschluss abgesaugt, kurze Zeit im Exsikkator haltbar ist, sich aber rasch rot färbt.

Wird nur so viel ätherische Salzsäure zugegeben, bis die Lösung tiefrot ist, so krystallisiert ein dunkelrotes Hydrochlorid als krystallines Pulver aus. Es ist nicht hygroskopisch und schmilzt bei 210°.

Jodmethylat. Die Base wird im 6-fachen der berechneten Menge Methyljodid unter Zusatz von absolutem Methylalkohol gelöst. Nach 6 Stunden im Einschlussrohr im Wasserbad krystallisiert beim Erkalten der Rohrinhalt, doch bestehen daneben verschmierte Anteile; der ganze Rohrinhalt wird deshalb auf Ton gestrichen und in einen Exsikkator gebracht, der etwas Methylalkohol enthält. Das Produkt krystallisiert darauf vorzüglich aus Alkohol. Es bildet wasserlösliche orangefarbene Krystalle vom Zersetzungspunkt 170°, bei längerem Aufbewahren verfärben sie sich. Beim Umkrystallisieren blieb eine sehr geringe Menge eines schwerlöslichen Körpers zurück, der unter dem Mikroskop feine rote Krystallnadeln zeigt.

Hexacyanoferrat(II). Die Base wird in verdünnter Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz versetzt. Das ausfallende Hexacyanoferrat bildet violette, mikroskopische Krystallnadeln, die sich beim Trocknen in gelinder Wärme unter Blausäuregeruch teilweise zersetzen. Der Niederschlag bildet sich schon aus sehr verdünnten Lösungen[1]).

[1]) A. **190**, 184 (1878).

Dimethylsulfat-Addukt. Wird die Base mit dem 4-fachen der berechneten Menge Dimethylsulfat versetzt und auf dem Wasserbad erhitzt, so färbt sich die Lösung anfänglich dunkel und wird beim längeren Erhitzen gelb. Zum Schluss wird zum Sieden erhitzt, worauf sich beim Erkalten unter Reiben mit dem Glasstab hellgelbe Krystalle absetzen. Sie sind äusserst zerfliesslich. Wird nur wenig Dimethylsulfat angewendet, so gelingt es, ein in violetten Nädelchen krystallisierendes Addukt darzustellen.

Wird die essigsaure Lösung der Base mit Bleitetraacetat versetzt, so färbt sie sich zuerst violett, dann schmutzig grün. Von der violetten Lösung wird tannierte Baumwolle angefärbt.

Tetramethyl-diamino-diphenyl-chinaldyl-carbinol, Base II.

In einem weiten, starkwandigen Reagensglas werden 12 g *Michler*'s Keton, 10,5 cm³ Chinaldin und 4,5 g Natriumamid, das unter Benzol gepulvert und in ca. 10 cm³ Benzol aufgeschlemmt wurde, im Ölbad zusammen geschmolzen. Dabei ist fortgesetztes Rühren erforderlich. Nach dem Entweichen des Benzols verdickt sich die Masse unter Dunkelfärbung und erstarrt bald vollständig. Die Temperatur des Ölbades soll 140—150° betragen; die Dauer der Operation beläuft sich auf 5—10 Minuten. Nach dem Abkühlen wird die Masse mit einem Spatel zerdrückt und vorsichtig mit kleinen Portionen Wasser versetzt zur Zerstörung der Reste des Natriumamids. Das hellgelbe, pulvrige Produkt wird scharf abgesogen und getrocknet. Nach Krystallisation aus Benzol bildet es seidige, farblose Nädelchen vom Smp. 187° unter Gelbfärbung. Ausbeute 60%. Schwer löslich in Alkohol (0,1 g in 10 cm³ Alkohol beim Siedepunkt).

29,7 mg Subst. gaben 0,0859 g CO_2 und 0,0188 g H_2O
3,436 mg Subst. gaben 0,305 cm³ N_2 (22° 739 mm)
0,3371 g Subst. gaben 22,8 cm³ CH_4 (21,5° 724 mm)

$C_{28}H_{29}ON_3$	Ber. C 78,82	H 7,11	N 10,21%	CH_4 18,39 cm³
	Gef. „ 78,88	„ 7,08	„ 9,99%	„ 20,17 cm³

Es ist nicht ratsam, grössere Ansätze auszuführen als angegeben, da die intensive Durchmischung während der kurzen Reaktionszeit sehr wesentlich ist. Auch Annetzmittel (Cumol, Xylol) gaben keine günstigere Ausbeute. Wurde länger erhitzt, so erhielten wir bisweilen neben dem gewünschten Produkt einen gelben Körper, der sich durch seine leichtere Löslichkeit in Alkohol auszeichnete und den Smp. 205—208° aufweist. Er wurde nicht näher untersucht.

Perchlorat. Die Substanz wird kalt in 60-proz. Überchlorsäure gelöst. Nach kurzem Stehen krystallisiert das Salz in derben, fast farblosen Krystallen, die abgesaugt und mit perchlorsaurem Wasser gewaschen werden; Trocknen im Exsikkator. Beim raschen Erhitzen verpuffen die Krystalle heftig; Smp. (unscharf) 180°.

8,509 mg Subst. gaben 0,425 cm³ N_2 (15° 738 mm)
$C_{27}H_{32}O_{13}N_3Cl_3$ Ber. N 5,89 Gef. N 5,75%

Entwässerung des Tetramethyl-diamino-diphenyl-chinaldyl-carbinols (Darstellung der Base I).

Beim blossen Erhitzen, mit Mineral- oder organischen Säuren in der Wärme, verliert Tetramethyl-diamino-diphenyl-chinaldyl-carbinol Wasser und geht in Base I über. Wir verfuhren folgendermassen: Das reine Produkt wird in Ameisensäure gelöst und im Schliffkolben unter Rückfluss erhitzt, bis die Lösung eine tiefrote Farbe aufweist. Nach dem Abkühlen wird mit Alkali gefällt, die Base abfiltriert und aus Alkohol krystallisiert, Smp. 178—179°. Das so erhaltene Produkt ist identisch mit Base I (Nachweis: Misch-Schmelzpunkt, Perchlorate, Verhalten gegen Lithiumphenyl, Hydrierung).

Ein Versuch, den nicht entwässerten Körper mit Benzoylchlorid[1]) zu behandeln, führte nach 2 Tagen zu Wasserabspaltung; ein weiterer Versuch mit Benzoylchlorid und Sodazusatz am Rückfluss ergab das gleiche Resultat. Dasselbe tritt ein, wenn der Körper

[1]) B. **27**, 3182 (1894).

mit Methyljodid und Silberoxyd[1]) behandelt wird. Diazomethan in organischen Lösungsmitteln wirkt überhaupt nicht ein. Der Körper reagiert auch nicht mit Ammoniakgas[2]).

Verhalten der Base I gegen Lithiumphenyl.

Zu einer aus 2 g Lithium und 1,6 cm³ Brombenzol in absolutem Äther unter Stickstoff bereiteten Lösung von Lithiumphenyl[3]) wird die Lösung von 0,75 g Base I in absolutem Benzol zugegeben. Nach 2 Stunden Kochen auf dem Wasserbad (im Stickstoffstrom) wird die Lösung abgekühlt und mit verdünnter Salzsäure versetzt; dabei färbt sie sich stark grün. Nach Abtrennung vom wässrigen Teil wird das Benzol-Äthergemisch noch mehrfach mit salzsaurem Wasser ausgeschüttelt und die wässrigen Teile vereinigt. Dann wird kurz gekocht, dabei entweichen Reste von organischen Lösungsmitteln. Ausfällen des Basengemisches mit Natronlauge, Abfiltrieren, Trocknen und in Äther Aufnehmen. Von den Rückständen (Lithiumverbindungen) wird abfiltriert. Die Ätherlösung wird im Vakuum zur Trockne eingedampft, wobei ein lockeres, gelbes Pulver hinterbleibt, das den Farbstoff als Carbinol enthält. Dieses wird mit reiner Salzsäure zur Trockne abgeraucht, um das Farbsalz zu bilden. Die trockene Substanz wird in Chloroform aufgenommen und trockenes Ammoniakgas eingeleitet bis zur Entfärbung. Vom ausfallenden Ammoniumchlorid wird abfiltriert und dieses mit etwas Chloroform ausgewaschen. Dann wird im Vakuum das Chloroform vorsichtig verjagt; der Rückstand bildet eine feste Masse, die so lange im Vakuum aufbewahrt oder im Vakuum erwärmt wird, bis feuchtes Lackmuspapier kaum mehr merklich beim direkten Auflegen gebläut wird. Selbst nach langem Aufbewahren gibt die Substanz noch Spuren von Ammoniak ab, die vernachlässigt werden müssen. Die so gewonnene Substanz wird direkt zur Analyse eingewogen.

Quantitative Bestimmung des Malachitgrüns.

Die hiezu erforderliche Apparatur besteht aus einem 200 cm³ fassenden *Claisen*-Kolben, dessen Hals mit *Raschig*-Ringen beschickt ist, um ein Überspritzen von Flüssigkeit zu verhindern. Das absteigende Rohr des Kolbens trägt einen kleinen Kühler und ist mit einem kurzen Schlauchstück an die Birne einer *Volhard*'schen Vorlage angeschlossen.

In den Kolben werden 1—2 g Substanz eingewogen und in Alkohol gelöst. Die Vorlage wird mit einem ausreichenden, gemessenen Volumen 0,1-n. Schwefelsäure beschickt. Dann wird vorsichtig (Mikrobrenner) ca. 45 Minuten erhitzt; dabei destilliert fast aller Alkohol in die Vorlage. Sind für die Titration der unverbrauchten Säure, die mit 0,1-n. Natronlauge und Methylorange ausgeführt wird, Vergleichsproben für den Farbumschlag vorhanden, so lässt sich dieser auch in grösserem Volumen erfassen. 28,9 cm³ 0,1-n. Schwefelsäure entsprechen 1 g Amin der Malachitgrün-Carbinolbase (Tetramethyldiamino-triphenylamin).

Um die Richtigkeit der Methode für unseren Fall zu prüfen, wurden je 1 g Amin der Farbbase und 0,5 g Base I der Bestimmung unterworfen. Zwei Bestimmungen ergaben 28,4 bzw. 28,9 cm³ verbrauchte Säure. Base I erwies sich als vollkommen indifferent gegen Ammoniakgas.

Beispiele von Farbstoffbestimmungen (zu den Analysen wurden verschiedene Produkte der Anlagerung von Lithiumphenyl verwendet):

2,0 g Subst. verbrauchten 1,60 cm³ 0,1-n. H_2SO_4; also
1,6 : 28,9 = 0,055 g Amin, entspr. **2,75%** Malachitgrün-Carbinol
2,0 g Subst. verbrauchten 1,70 cm³ 0,1-n. H_2SO_4; also
1,7 : 28,9 = 0,059 g Amin, entspr. **2,9%**
1,1 g Subst. verbrauchten 2,20 cm³ 0,1-n. H_2SO_4; also
2,2 : 28,9 = 0,076 g Amin, entspr. **6,9%**

Wird der Kolbenrückstand von einer solchen Operation wieder mit etwas reiner Salzsäure (um aus dem gebildeten Äthyläther den Farbstoff zurückzubilden) zur Trockne

[1]) Soc. **75**, 157 (1899). [2]) B. **45**, 2910 (1912).
[3]) Am. Soc. **54**, 1957, 1960 (1932); **55**, 1252 (1933).

eingedampft und, in Chloroform gelöst, mit Ammoniakgas behandelt, dann wie oben weiter zur Analyse vorbereitet, so ergeben sich steigende Werte an Farbstoffgehalt. So lieferte eine Substanz mit anfänglich 2,5% Gehalt an Malachitgrün nachher 7,2%, nach einer zweiten Wiederholung 9,8%.

Tetramethyl-diamino-diphenyl-tetrahydrochinaldyl-methan, Formel III (Hydrierung der Base I).

22 g Base I werden in 300 cm³ Essigester, 150 cm³ Alkohol und 50 cm³ Wasser gelöst und 25 g Nickelkatalysator zugegeben. 120 Atm. Wasserstoffdruck, Temperatur 70—80° während 32 Stunden; dann über Nacht abgekühlt unter weiterem Schütteln. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Katalysators krystallisiert das Hydrierungsprodukt aus dem Filtrat aus, evtl. wird vorher etwas eingeengt. Umkrystallisieren aus Alkohol; die Substanz bildet farblose Prismen vom Smp. 106—107°. Sie ist leicht löslich in Benzol, schwerer in Ligroin. Die Ausbeute beträgt 85% an reinem Körper.

57,3 mg Subst. gaben 0,1709 g CO_2 und 0,0429 g H_2O
4,057 mg Subst. gaben 0,370 cm³ N_2 (10,5° 738 mm)

$C_{27}H_{33}N_3$	Ber. C 81,14	H 8,33	N 10,52%
	Gef. „ 81,34	„ 8,38	„ 10,66%

Benzoylderivat. 2 g Hydrierungsprodukt werden in Pyridin gelöst und mit 0,8 g (0,65 cm³) Benzoylchlorid versetzt. Das Gemisch bleibt 4 Stunden stehen, wobei es sich verfärbt, hierauf wird 3 Stunden am Steigrohr erhitzt (statt dessen kann man 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen lassen). Dann wird in Eiswasser gegossen, mit Äther aufgenommen, der Äther mit Wasser, verdünnter Salzsäure und Hydrogencarbonatlösung geschüttelt usw. Nach mehrfacher Krystallisation aus Alkohol bildet der Körper verzweigte, fast farblose Prismen vom Smp. 153—154°.

29,5 mg Subst. gaben 0,0877 g CO_2 und 0,0178 g H_2O
4,510 mg Subst. gaben 0,328 cm³ N_2 (12° 741 mm)

$C_{34}H_{37}ON_3$	Ber. C 81,07	H 7,40	N 8,35%
	Gef. „ 81,10	„ 7,58	„ 8,49%

Tetramethyl-diamino-diphenyl-tetrahydrochinaldyl-methan reagiert auch mit salpetriger Säure und gibt ein gelbes Produkt; es liess sich aber nicht krystallisiert erhalten.

Jodmethylat. Tetramethyl-diamino-diphenyl-tetrahydrochinaldyl-methan reagiert schon in der Kälte mit überschüssigem Methyljodid: 3 g Base werden in 5 g Methyljodid gelöst; das Gemisch erwärmt sich dabei und wird fest. Nach Aufstreichen auf Ton ist die feste Masse löslich in Wasser oder Alkohol, schwer in Essigester; sie lässt sich aber weder aus Alkohol noch aus Wasser krystallin erhalten. Werden die Komponenten in absolutem Benzol zusammengegeben, so fällt ein gelbliches amorphes Pulver aus, das sich bald verfärbt und ziemlich hygroskopisch ist. Smp. 154—156°.

Anlagerung von Bromessigester. Die hydrierte Base ist in der Kälte in Bromessigester löslich; nach 24 Stunden erstarrt das Ganze zu einer festen Masse. Diese wird zerrieben und mehrmals mit absolutem Äther ausgezogen, unter Feuchtigkeitsausschluss scharf abgesogen und, falls noch Estergeruch vorhanden, mit Äther nachgewaschen. Das trockene Produkt ist vollkommen wasserlöslich; die Lösung reagiert sauer gegen Lackmus, neutral gegen Kongo. Es ist löslich in Alkohol, schwer löslich in Essigester und bildet kein Perchlorat. Es ist nicht krystallisierbar und zersetzt sich zwischen 100° und 110°. Ein Versuch zur Darstellung eines Betains daraus (mit Silberoxyd oder Thalliumcarbonat) ergab nur eine glasige Masse.

Tetramethyl-diamino-diphenyl-tetrahydrochinaldyl-methan reagiert nicht mit Methylbromid. Acetylierungsversuche (mit Essigsäure-anhydrid, mit Acetylchlorid in Pyridin oder mit Keten[1]) gaben nur schmierige Produkte. Es gibt auch kein krystallisiertes Perchlorat oder Oxalat, dagegen ein gelbliches Pikrat (2,5 g Pikrinsäure und 4 g Base in warmem Alkohol; aus Alkohol krystallisiert, sintert es zwischen 148° und 158°).

[1]) B. **63**, 437 (1930); J. pr. [2] **130**, 177 (1931).

Wird das Hydrierungsprodukt in absolutem Äther oder Benzol mit Salzsäuregas behandelt, so bildet sich ein Hydrochlorid. Dieses wird unter Feuchtigkeitsausschluss abgesaugt und im Vakuum getrocknet, Smp. 190°. Es ist farblos und sehr hygroskopisch.

Oxydationsversuche. Mit Braunstein, Bromwasser, Bleidioxyd, Wasserstoffperoxyd oder Chloranil ist der Körper leicht oxydierbar. Wir verwendeten Bleidioxyd oder Chloranil.

Tetramethyl-diamino-diphenyl-tetrahydrochinaldyl-methan wird in verdünnter Essigsäure gelöst, gekühlt, etwas Natriumacetat zugegeben und dann tropfenweise mit einer Aufschlemmung von Bleidioxyd versetzt. Die Lösung färbt sich sofort stark grünblau. Wenn sich die Färbung nicht mehr vertieft, wird das Bleiion mit Glaubersalzlösung gefällt und der Niederschlag abfiltriert. Bei zu langer Einwirkung und wenn zuviel Oxydationsmittel angewandt werden, erfolgt Überoxydation unter Verfärbung. Wird mit Chloranil oxydiert, so wird dieses direkt in die saure Lösung eingetragen. Man kann dabei schwach erwärmen; die Lösung färbt sich stumpf violett[1]).

Tetramethyl-diamino-diphenyl-benzal-methan, Formel IV (Base von *Busignies*).

Man bereitet eine *Grignard*-Lösung aus 4,8 g Magnesium und 21,5 cm³ Benzylchlorid in 100 cm³ absolutem Äther[2]); zuerst werden 20 cm³ Äther und 2,5 cm³ Benzylchlorid zum Magnesium gegeben und mit etwas Jod die Reaktion in Gang gebracht. Dann wird unter Rühren und sehr gutem Kühlen mit Eiswasser die Lösung der 21,5 cm³ Benzylchlorid zutropfen gelassen. Das Gemisch bleibt über Nacht stehen; dann werden 50 g (ber. 53 g) *Michler*'s Keton in lauwarmem absolutem Benzol unter Rühren beigefügt. Es tritt keine heftige Reaktion auf, aber ein brauner Niederschlag fällt aus. Nach Stehenlassen über Nacht, einstündigem Erhitzen und Zusatz von 15-proz. Salzsäure, bis alles sich gelöst hat und die Lösung sauer gegen Kongo ist, scheidet sich dann beim Stehen das Hydrochlorid der Base ab. Absaugen (25 g), das Filtrat wird eingeengt und ergibt so weitere 22 g Hydrochlorid. Das Produkt wird 2mal aus verdünnter Salzsäure krystallisiert, das zweite Mal unter Verwendung von etwas Tierkohle. Das reine Hydrochlorid wird in Wasser suspendiert und unter Schütteln konz. Ammoniak zugegeben. Die freie Base scheidet sich farblos ab und wird aus viel Alkohol, in dem sie sich mit blauer Farbe löst, krystallisiert. Mit etwas Ammoniak verschwindet die Färbung. Die reine Base bildet honiggelbe, stark lichtbrechende lange Prismen vom Smp. 131°; sie ist schwer löslich in heissem Alkohol.

Salze. Wird die Base in der Wärme in 60-proz. Überchlorsäure gelöst und die Lösung mit Wasser verdünnt, so krystallisiert beim Erkalten ein Perchlorat in farblosen Blättchen; es färbt sich an der Luft rasch blau. Ebenso krystallisiert aus der Lösung in verdünnter Salzsäure das Hydrochlorid in farblosen Nadeln, Smp. 190—192°. Wird die warme alkoholische Lösung der Base mit Pikrinsäurelösung versetzt, so färbt sie sich anfänglich grün, mit mehr Pikrinsäure verschwindet die Färbung. Beim Stehen krystallisiert das Pikrat und wird aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert; es bildet gelbe, sandige Krystalle, die unter Zersetzung bei 182—190° schmelzen. Über die Färbungen mit Säuren siehe im theoretischen Teil.

Jodmethylat. In der Bombe werden 1,5 g Base und 1,5 g (0,7 cm³) Methyljodid in 5 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst und 6 Stunden im Wasserbad erhitzt; nach dem Erkalten wird der aus gelben Krystallen bestehende Rohrinhalt aus Methylalkohol umkrystallisiert. Das Jodmethylat bildet gelbe, derbe Krystalle, die beim Stehen an der Luft ihren Glanz verlieren; Smp. 195°. Beim Auflösen hinterbleibt ein sehr kleiner Rückstand, der schwer löslich ist und aus feinen roten Krystallen besteht.

6,433 mg Subst. gaben 0,235 cm³ N_2 (15° 737 mm)

$C_{26}H_{32}N_2J_2$ Ber. N 4,47 Gef. N 4,20%

---

[1]) Herrn Dr. *Conzetti* danken wir auch an dieser Stelle bestens für seine wertvollen Ratschläge.

[2]) Siehe auch *C. Hell*, B. **37**, 455 (1904).

Tetramethyl-diamino-diphenyl-benzyl-methan, Formel V. (Hydrierung der Base von *Busignies*).

Hydrierungsversuche mit Natrium und Alkohol führten nicht zum Ziel. Leicht gelang aber die Hydrierung mit 10 g Nickel unter Druck: 3 g Base werden in 150 cm³ Essigester-Alkohol-Gemisch mit Zusatz von wenig Wasser gelöst. Der Anfangsdruck betrug (kalt) 115 Atm., die Temperatur 80—90° während 24 Stunden. Aus der filtrierten Lösung krystallisiert das Reduktionsprodukt in farblosen Blättchen oder Nadeln vom Smp. 131,5—132,5°. Der Schmelzpunkt des Gemisches mit der unhydrierten Base liegt viel tiefer.

41,8 mg Subst. gaben 0,1281 g CO_2 und 0,0300 g H_2O
3,867 mg Subst. gaben 0,278 cm³ N_2 (12,5°, 742 mm)
$C_{24}H_{28}N_2$ Ber. C 83,65 H 8,22 N 8,13%
Gef. „ 83,58 „ 8,03 „ 8,40%

Nebenher wurde versucht, das Hydrierungsprodukt auch synthetisch darzustellen: Werden 5 cm³ Phenylacetaldehyd und 10 cm³ Dimethylanilin mit Zusatz von Zinkchlorid über Nacht im Toluolbad erhitzt, so hinterbleibt nach einer Destillation mit Wasserdampf unter Zusatz von Alkali ein Harz, aus dem mit verdünnter Salzsäure und Fällen mit Alkali eine geringe Menge des gewünschten Produktes gewonnen werden kann. Diese ist vollkommen identisch mit dem aus der Druckhydrierung gewonnenen Körper; die Ausbeute ist aber sehr schlecht, da der grösste Teil des Aldehydes verharzt[1]).

Das Hydrierungsprodukt gibt, in 30-proz. Überchlorsäure gelöst, ein farbloses Perchlorat in Blättchen; es schmilzt unter Zersetzung bei 207—211° unter starker Grünfärbung.

Wird die heisse alkoholische Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt, so krystallisiert beim Erkalten ein gelbes Pikrat aus; Krystallisation aus Alkohol mit Wasserzusatz, Smp. 186°.

Wird die essigsaure Lösung der Base mit Bleidioxyd oxydiert, so entsteht eine tief grünblaue Färbung; mit Chloranil wird diese violett.

Wird eine Lösung von 1 g der Benzylbase in 2 cm³ Methyljodid (6-facher Überschuss) über Nacht stehen gelassen, so erstarrt sie krystallin. Das Jodmethylat besitzt, nach der Umkrystallisation aus Methylalkohol den Smp. 212°; es ist gelblich und wasserlöslich.

9,650 mg Subst. gaben 7,215 mg AgJ
$C_{26}H_{34}N_2J_2$ Ber. J 40,42 Gef. J 40,42%

Tetramethyl-diamino-diphenyl-chinaldyl-methan, Formel VI[2]) (Base von *Humphries*).

8 g *Michler*'s Hydrol und 5 g (5 cm³) Chinaldin werden in Eisessig gelöst und am Steigrohr zum Sieden erhitzt. Die Kondensation ist nach 10 Minuten zu Ende, wobei die Blaufärbung (*Michler*'s Hydrolblau) in eine schmutzig rote Farbe übergegangen ist. Nach dem Erkalten wird vorsichtig mit Sodalösung neutralisiert und die Base als grünliches Öl gefällt. Sie wird in Äther aufgenommen und dieser nach dem Trocknen verjagt. Es hinterbleibt ein Harz, das beim Reiben fast ganz krystallin erstarrt. Dieser Krystallbrei wird mit wenigen Tropfen Anisol[3]) durchfeuchtet und auf Ton gestrichen. Krystallisation aus Alkohol. Die Base bildet feine, blass-grüngelbe Blättchen oder Nadeln vom Smp. 130—132° (*Humphries:* 131°).

Wird die Base warm in Überchlorsäure gelöst, so krystallisiert ein farbloses Triperchlorat aus.

7,255 mg Subst. gaben 0,386 cm³ N_2 (14°, 738 mm)
$C_{27}H_{32}O_{12}N_3Cl_3$ Ber. N 6,03 Gef. N 6,13%

---

[1]) Dieser Versuch ist auf Anregung von Prof. *Wizinger* ausgeführt worden.
[2]) *J. E. Humphries*, Soc. **1926**, 374.
[3]) Anisol scheint sich am besten dafür zu eignen.

In warmer Ameisensäure löst sich Tetramethyl-diaminodiphenyl-chinaldyl-methan mit roter Farbe. Wird die Lösung so konzentriert bereitet, dass sie syrupös ist, so krystallisiert daraus ein bräunlich-rotes Formiat in Prismen, Smp. 57—58°. Mit Wasser hydrolysiert es sich sofort, beim Liegen an der Luft zersetzt es sich.

Wird Tetramethyl-diamino-diphenyl-chinaldyl-methan in Methyljodid gelöst, so erstarrt die Lösung bald. Nach 24 Stunden wird umkrystallisiert aus Alkohol-Essigester-Gemisch. Das Jodmethylat ist farblos und besitzt den Smp. 153—155°.

Oxydation[1]). 1,6 g Base werden in verdünnter Salzsäure (1,0 cm³ konz. Salzsäure auf 80 cm³ Wasser) gelöst, 0,5 cm³ Eisessig zugefügt und mit Eiswasser gekühlt. Unter Rühren wird langsam die entsprechende Menge Bleidioxyd-Aufschlemmung (vorherige Gehaltsbestimmung) zugefügt; die Lösung wird dabei tiefrot. Das Bleiion wird mit Natriumsulfatlösung entfernt.

Tetramethyl-diamino-diphenyl-tetrahydrochinaldyl-methan, Formel III (Hydrierung der Base von *Humphries*).

4 g Tetramethyl-diamino-diphenyl-chinaldyl-methan, gelöst in 60 cm³ Essigester, 30 cm³ Alkohol und 10 cm³ Wasser, werden mit 6 g Nickelkatalysator versetzt und bei 120 Atm. Druck hydriert; Temperatur 60—70°, Reaktionsdauer 20 Stunden. Nach der üblichen Aufarbeitung krystallisiert das Produkt farblos aus, Smp. 106°. Es ist identisch mit dem Hydrierungsprodukt der Base 1 (Tetramethyl-diamino-diphenyl-tetrahydrochinaldyl-methan), nachgewiesen durch Mischschmelzpunkt, Pikrate, Benzoylderivate.

Tetramethyl-diamino-diphenyl-phenylmethylpyrazolyl-methan, Formel VII.

2,8 g *Michler*'s Hydrol und 1,8 g Phenyl-methyl-pyrazolon werden in Eisessig gelöst und 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Dann wird die Base mit Sodalösung ausgefällt. Das feste orangegefärbte Rohprodukt wird aus Alkohol krystallisiert. Es bildet farblose, feine Krystalle vom Smp. 185° bis 195°, unter starker Zersetzung.

38,05 mg Subst. gaben 0,1063 g CO_2 und 0,0243 g H_2O
2,323 mg Subst. gaben 0,293 cm³ N_2 (20°, 730 mm)

$C_{27}H_{30}ON_4$	Ber. C 76,00	H 7,09	N 13,14%
	Gef. „ 76,19	„ 7,15	„ 13,17%

Wird Tetramethyl-diamino-diphenyl-phenylmethylpyrazolyl-methan in verdünntem Eisessig gelöst, mit etwas Natriumacetat versetzt und vorsichtig mit wenig Bleidioxyd-Aufschlemmung oxydiert, so entsteht eine blaue Lösung, die in der Durchsicht rot erscheint. Mit Chloranil in der Wärme entsteht ein violettstichiges Rot.

Sämtliche Kohlenwasserstoff-Bestimmungen wurden nach einem in unserem Laboratorium verbesserten Halbmikro-Verfahren nach *ter Meulen* und *J. Heslinga*, Delft, ausgeführt.

Wir danken der *Ciba-Stiftung* und der *Jacques Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* vielmals für eine Unterstützung.

Herr Dr. *A. Collin*, verstorben am 9. Januar 1943, hat sich stets in verdankenswerter Weise für die vorliegende Arbeit interessiert.

Basel, Anstalt für organische Chemie.

[1]) Soc. **1926**, 374.

84. Zur Methodik der lichtelektrischen Extinktionsmessung II[1])

von H. Keller und H. v. Halban.

(28. III. 44.)

In den früheren Mitteilungen wurde die Apparatur eingehend beschrieben; es sei hier zum Verständnis des Folgenden kurz das Wesentliche rekapituliert[2]).

Das Licht der Lichtquelle (Hg-Dampflampe) geht durch einen Monochromator[3]), das aus diesem austretende monochromatische Lichtbündel wird geteilt und für die Beleuchtung je einer Photozelle verwendet. Ein Einfaden-Elektrometer dient als Nullinstrument.

Die eine Photozelle, die sogenannte Hilfszelle, erhält das um 90° abgelenkte Lichtbündel; der zweiten Photozelle, der eigentlichen Messzelle, die das nicht abgelenkte Lichtbündel erhält, ist eine Lichtschwächungseinrichtung vorgeschaltet (in unserer Anordnung kann mit rotierendem Sektor, mit Graukeil oder mit Polarisationsprismen die Lichtschwächung messbar eingestellt werden). Durch Anlegen verschiedener Spannungen an die beiden Photozellen kann ihr Photostrom für jede beliebige Lichtschwächung vor der Messzelle so reguliert werden, dass die beiden Photoströme sich kompensieren.

Gemessen wird nun in der Weise, dass zuerst z. B. die Lösung sich vor der Messzelle befindet und die Photozellen elektrisch so belastet werden, dass sich die beiden Photoströme kompensieren; dann wird das Lösungsmittel vor die Messzelle gebracht und die Lichtschwächungseinrichtung so lange verändert, bis wieder Kompensation der Photoströme eintritt, wobei die gemessene Extinktion aus der Veränderung der Lichtschwächungseinrichtung berechnet werden kann.

Zum Betrieb dieser Messanordnung werden zwei feste und zwei variable Gleichstromquellen benötigt, nämlich je + und − 300 Volt für die Backen des *Wulf*'schen Einfadenelektrometers und je + und − 100 bis 150 Volt variabel einstellbar für die Photozellen, wobei besonders hervorgehoben werden muss, dass äusserst hohe Anforderungen an die Konstanz der angelegten Spannungen gestellt werden, während diesen Gleichstromquellen praktisch fast kein Strom entnommen wird, da die Photozellen unter den bei solchen Messungen herrschenden Bedingungen Photoströme von höchstens 10^{-9} bis 10^{-8} Amp. liefern.

---

[1]) I: *G. Kortüm* und *H. v. Halban*, Z. physikal. Ch. [A] **170**, 212 (1934). Dort sind die früheren Veröffentlichungen angeführt. Einzelheiten bezüglich der Anwendung der Methodik finden sich auch in den Veröffentlichungen von *H. v. Halban* und *M. Seiler*, Z. physikal. Ch. [A] **181**, 70 (1937); *W. Deck*, Helv. phys. Acta **11**, 3 (1938); *G. Kortüm*, Z. physikal. Ch. [B] **33**, 243 (1936); Z. angew. Ch. **50**, 193 (1937). Es sind in den letzten Jahren so zahlreiche Veröffentlichungen über photoelektrische Messanordnungen erschienen, dass es unmöglich ist, sie alle anzuführen. Es sei auf die Monographie von *G. Kortüm*, Kolorimetrie und Spektralphotometrie, Berlin, Springer 1942, verwiesen.

[2]) Vgl. Fig. 3 in I.

[3]) Wo es sich nur um einen genauen Vergleich der Konzentration zweier Lösungen des gleichen absorbierenden Stoffes handelt, kann statt eines Monochromators auch ein Lichtfilter verwendet werden.

Im Laufe der Weiterentwicklung und ständigen Verbesserung dieser Apparatur wurden verschiedene Gleichstromquellen auf ihre Verwendbarkeit für diesen Zweck geprüft und angewendet. Zuerst wurden für die Speisung der Photozellen kleine Bleiakkumulatorenbatterien von 100–150 Volt verwendet; das Elektrometer war mit eingebauter *Zamboni*'scher Säule[1]) versehen. Später[2]) wurden die Hochspannungsbleiakkumulatoren von 200 Volt zur Belastung der Photozellen beibehalten und die Endpole + und – 200 Volt an die Elektrometerschneiden des *Wulf*'schen Einfadenelektrometers angeschlossen. Schliesslich[3]) wurden die Kleinakkumulatoren, die sich mit der Zeit als zu unkonstant erwiesen, durch Trockenbatterien ersetzt. Obwohl diese *Leclanché*-Batterien in frischem Zustande den Anforderungen vollauf genügten, war es immer notwendig, sie nach 8–10 Monaten zu ersetzen, da beim längeren Lagern auch diese Gleichstromquellen zu unliebsamen Störungen Anlass gaben, und zwar unabhängig davon, ob die Messanordnung während dieser Zeit viel oder wenig benützt wurde.

Es war also vor allem aus praktischen Gründen wünschenswert, diesen Schönheitsfehler der Apparatur zu eliminieren, da eine solche Messanordnung erst dann als geeignetes Hilfsmittel für Chemiker empfohlen werden kann, wenn sie jederzeit, ohne besondere Vorbereitung, in Betrieb gesetzt werden kann, und auch längere Unterbrechungen keinen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Apparatur haben. Dies war jedoch bei der Verwendung von *Leclanché*-Batterien nur in beschränktem Masse der Fall, da auf das Alter der Batterien ständig Rücksicht genommen werden musste; ferner war der Betrieb der Messanordnung durch die immer wiederkehrende Neuanschaffung von Batterien finanziell belastet.

Es konnte nun in Zusammenarbeit mit der Firma Dr. *G. Nobile*, Zürich, dieser Mangel der Apparatur dadurch eliminiert werden, dass die *Leclanché*-Batterien durch ein äusserst leistungsfähiges Netzanschlussgerät ersetzt wurden, das es gestattet, die Apparatur nach beliebig langer Unterbrechung jederzeit in kürzester Frist (ca. eine halbe Stunde) betriebsbereit zu haben.

Das Problem, den Wechselstrom gleichzurichten und derart zu stabilisieren, dass er den gestellten Anforderungen genügt, war insofern nicht so einfach zu lösen, als wir ja nicht nur symmetrisch gleichgerichtete Spannungen (+ oder – 300 Volt für das Elektrometer), sondern auch stabilisierten Gleichstrom verschieden variabler Spannung zum Betrieb der Photozellen benötigen.

---

[1]) *H. v. Halban* und *H. Geigel*, Z. physikal. Ch. **96**, 214 (1920).
[2]) *H. v. Halban* und *K. Siedentopf*, Z. physikal. Ch. **100**, 208 (1922).
[3]) Vgl. I.

Betrachtet man die Charakteristik einer Alkalimetallphotozelle, und vergegenwärtigt man sich, dass im Gebiete von einigen Volt bis hart unter die Glimmspannung der Photozellen (vgl. Fig. 2) gemessen wird, so erkennt man ohne weiteres, dass aussergewöhnliche Anforderungen an die Stabilität des Netzanschlussgerätes gestellt werden.

So würde bei einer Belastung der Hilfszelle mit 6 Volt und der Messzelle mit 100 Volt sich eine symmetrische Schwankung prozentual gleich auf 6 bzw. 100 Volt auswirken. Da aber zwei Photozellen nie genau dieselben Charakteristiken aufweisen, und die Charakteristiken bei 6 und bei 100 Volt verschieden starke Krümmungen zeigen, würde eine geringe Schwankung genügen, um die Kompensation der beiden Photoströme aufzuheben.

Das Netzanschlussgerät hat, wie aus den weiter unten angeführten Versuchen hervorgeht, schliesslich den Anforderungen, die man mit Rücksicht auf das eben Gesagte stellen muss, voll entsprochen[1]).

Bevor wir auf die Beschreibung des Netzanschluss-Gerätes eingehen, sei noch eine andere Verbesserung der Apparatur besprochen, die bereits vor der Anschaffung des Netzanschlussgerätes angebracht wurde und mit jeder Gleichstrom-Hochspannungsquelle kombiniert verwendet werden kann.

Es handelt sich darum, die Einstellung der Kompensation der Ströme der beiden Photozellen rascher und bequemer bewirken zu können, als dies bisher der Fall war. Dies ist von Bedeutung besonders auch im Hinblick auf die Tatsache, dass, wie in I dargelegt, unsere Apparatur tatsächlich einen Zusammenbau von zwei Apparaturen darstellt (bei deren einer die messbare Lichtschwächung durch Polarisationsprismen, bei der andern durch einen rotierenden Sektor oder einen Graukeil bewirkt werden kann). Geht man nun von der Verwendung der einen Apparatur zu der der andern über, oder ist man genötigt, andere Zellen einzubauen, so war bisher die neuerliche Einstellung der Kompensation etwas mühsam. Dieser Fehler ist nun durch die obenerwähnte Potentiometerschaltung beseitigt.

Das in Fig. 1 wiedergegebene Schaltungs-Schema[2]) enthält ausser dieser Potentiometereinrichtung noch die zweite Stabilisierungsstufe des Netzanschluss-Gerätes, während die übrige Stabilisierung und Gleichrichtung der Übersichtlichkeit wegen weggelassen wurde.

Die regulierbaren Teilspannungen für die Photozellen werden je zwei[3]) Potentiometern, die an +300 und −300 Volt liegen, entnommen.

---

[1]) Dr. *Nobile* hat zunächst auf Grund der Angaben, die wir ihm über die zu stellenden Anforderungen auf Grund von Vorversuchen machten, das Gerät konstruiert. Zuerst erfüllte es die Anforderungen noch nicht, und Dr. *Nobile* hat dann in dankenswerter Weise durch wiederholte Verbesserungen das Ziel erreicht.

[2]) Der Buchstabe k in der Figur bedeutet 10^3 Ohm und der Buchstabe M 10^6 Ohm.

[3]) Um die an den Photozellen der beiden oben erwähnten Apparaturen liegenden Spannungen unabhängig voneinander einstellen zu können.

Die Potentiometer für die Entnahme von positiver Spannung bestehen aus je einer Widerstandskette von 18 Widerständen zu je 25000 Ohm, die auf einen Rasterschalter mit 19 Positionen und zwei Schleifkontakten, welche je 50000 Ohm überbrücken, montiert sind.

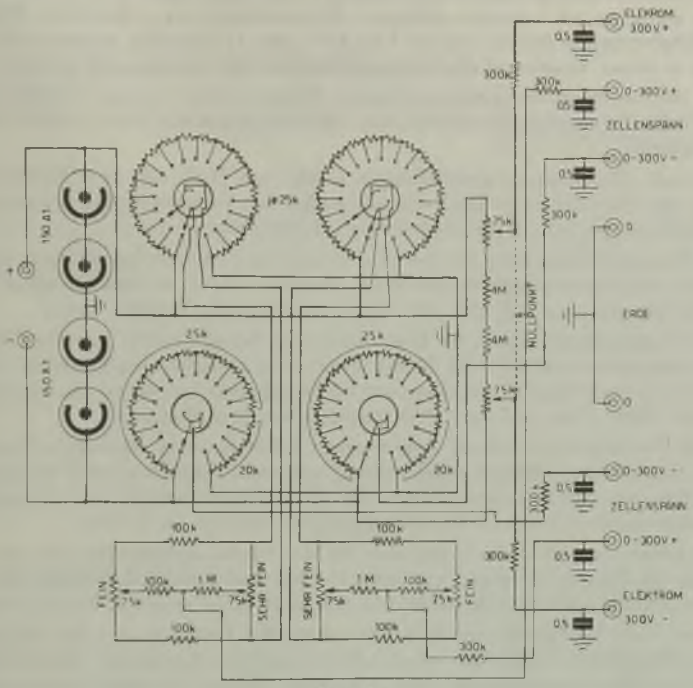


Fig. 1.

Zwischen den 2 Schleifkontakten, die je 2 Widerstände von 25000 Ohm überbrücken, ist ein weiteres (stufenloses) Potentiometer zur Feinregulierung angebracht. Parallel zu diesem Feinregulierpotentiometer ist in einer Teilerschaltung ein zweites (stufenloses) Potentiometer für eine sehr feine Einstellung der positiven Spannung angebracht. Die Widerstände dieser Potentiometer sind so berechnet, dass die Spannung zwischen 0 und 300 Volt lückenlos einstellbar ist.

Zur Entnahme der negativen Zellenspannung sind die —300 Volt an zwei Potentiometer von 18mal 20000 Ohm angeschaltet. Die negative Spannung kann nur im Rahmen dieser 18 Stufen unterteilt werden; an zwei aufeinanderfolgenden Stellen des Rasterschalters besteht eine Spannungsdifferenz von 16,68 Volt.

Zu den verwendeten Potentiometern ist noch zu bemerken, dass die in der Radio- und Schwachstromtechnik verwendeten Bauelemente sich vorzüglich bewährt haben, was besonders auch deshalb von Interesse ist, weil sich dadurch die Herstellungskosten ganz erheblich senken liessen.

Das Netzanschlussgerät[1]) ist zur Entnahme von folgenden stabilisierten Spannungen gebaut:

---

[1]) Wir verzichten im Rahmen dieser Mitteilung, die vorwiegend für Chemiker bestimmt ist, auf eine Beschreibung der Konstruktion des Netzanschlussgerätes und möchten in diesem Zusammenhang auf die Herstellerfirma Dr. *G. Nobile*, Technisches Laboratorium, Zürich, verweisen.

+300 Volt
−300 Volt, nicht variabel für Elektrometerschneidenspannung
+300 Volt, fein variabel zur Speisung der Photozellen
−300 Volt, variabel zur Speisung der Photozellen.

Das Gerät ist in seiner ganzen Ausführung hochohmig; es darf höchstens eine Stromentnahme von etwa 10^{-4} Ampère erfolgen. Berücksichtigt man, dass beim Messen mit Alkalimetallphotozellen Ströme von 10^{-9} bis 10^{-7} Amp.[1]) auftreten, so sieht man jedoch, dass auch in dieser Beziehung die Leistungsfähigkeit des Gerätes voll genügt.

Die Stabilisierung der gleichgerichteten Ströme erfolgt in zwei Stufen, während auf der Wechselstromseite des Gerätes eine Stromregulatorröhre eine gewisse Vorstabilisierung herstellt.

Die erste Gleichspannungsstabilisation erfolgt mit Hilfe von zwei Niederfrequenzpenthoden (die eine Röhre als Penthode, die andere als Verstärkerröhre geschaltet). Die zweite Stabilisierung ist mit Neon-Gasröhren durchgeführt.

Die Steuergitterspannung ist über eine Potentiometerschaltung variabel verstellbar, womit man die Grenzen der Stabilisierung einstellen kann, so dass für spezielle Fälle die Stabilisierungsgrenze auf 185—190 Volt heruntergesetzt werden kann.

Die Schneidenspannungen des Elektrometers in bezug auf den geerdeten Nullpunkt können symmetrisiert werden. Zu diesem Zwecke ist zwischen den Punkten +300 und −300 Volt eine Widerstandskette eingebaut (siehe Schema), bestehend aus zwei Potentiometern von 75000 Ohm und zwei Widerständen von je 4 Megohm.

Beide Potentiometer sind auf einer einzigen Achse montiert, die auf der Bedienungstafel die Bezeichnung Nullpunktseinstellung aufweist. Dadurch wird es ermöglicht, kleine Differenzen der Brennspannungen der Neonstabilisatorröhren zu kompensieren. Der Regulierungsbereich der Nullpunktseinstellung beträgt ca. 5 Volt.

Vor jedem Anschluss des Apparates für die Spannungsentnahme ist zur Strombegrenzung ein Schutzwiderstand von 300000 Ohm und für die Ableitung von kapazitivem Netzbrummen ein Kondensator von 0,5 Mikrofarad gegen Erde eingebaut.

Es sei noch hervorgehoben, dass jetzt sämtliche Installationen der Apparatur in geerdetem Panzerkabel spezieller Konstruktion (geringe Kapazität; Kapa-Goldkabel, Abschirmkabel für Aussenantenne) verlegt wurden. Ebenso ist darauf geachtet worden, dass keine beweglichen Leitungen vorhanden sind, um jede Möglichkeit einer Änderung im elektrischen System (Gesamtkapazität) der Anordnung auszuschliessen.

Prüfung des Netzanschluss-Gerätes.

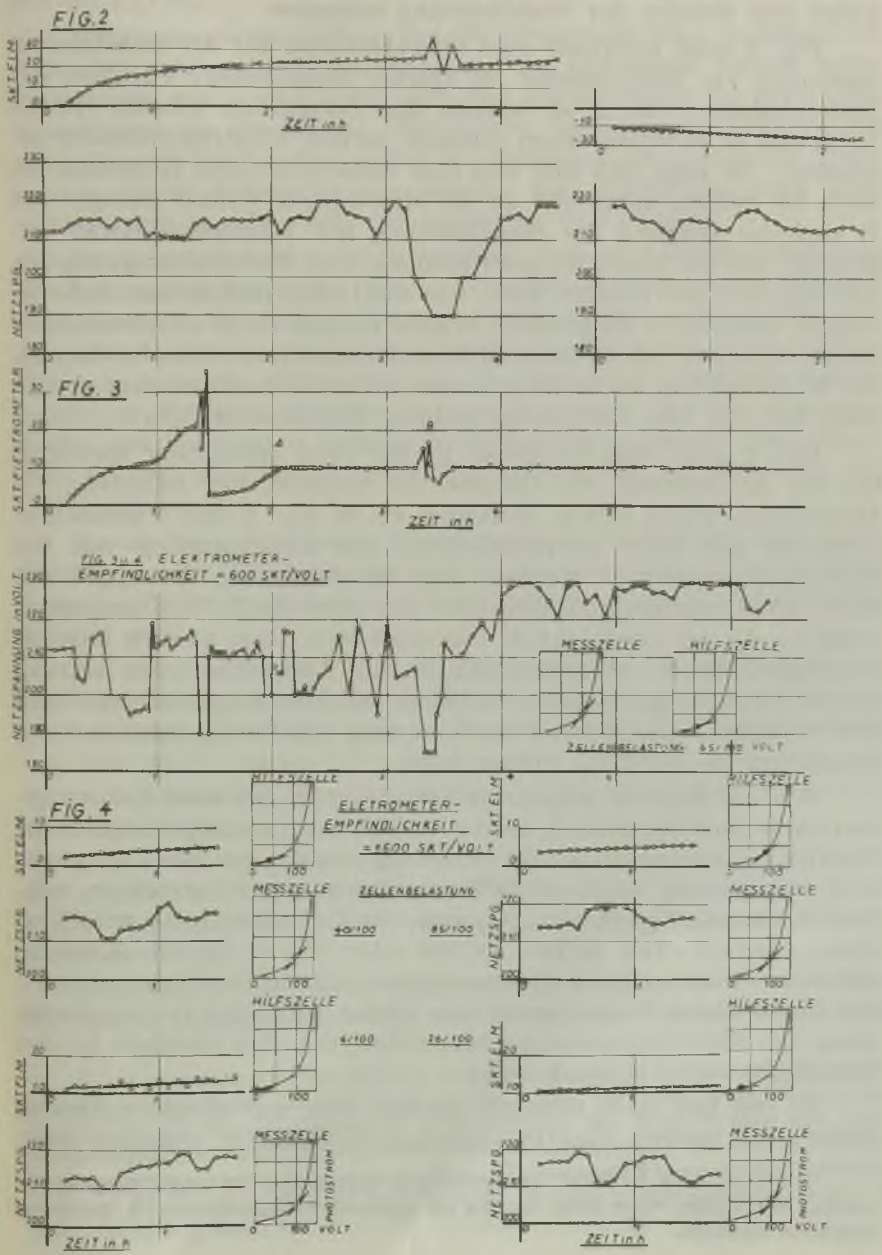
Fig. 2 zeigt zuerst die Konstanz des Elektrometerfadens bei variabler Netzspannung, wobei die Photozellen nicht eingeschaltet sind. Wie aus der Kurve ersichtlich, ist ca. ½ Stunde nach dem Einschalten des Gerätes ein regelmässiges „Wandern“ des Elektrometerfadens zu beobachten; die zeitliche Änderung beträgt 1–2 Sk.T./10 Min. Bedenkt man, dass eine Messung in der Regel[2]) 1–2 Minuten Zeit benötigt, so sieht man, dass dieser Effekt kaum

---

[1]) Oben war als obere Grenze der bei der Messung auftretenden Ströme 10^{-9} bis 10^{-8} Ampère angegeben worden. Beim Manipulieren bis zur eigentlichen Messung können auch etwas grössere Stromstärken, etwa 10^{-7} Ampère, auftreten.

[2]) Bei Messungen, bei denen eine Küvette abwechselnd mit Lösung und Lösungsmittel gefüllt werden muss, weil bei Präzisionsvergleichen Bewegungen der Küvette vermieden werden müssen, ist man allerdings genötigt, Einstellungen zu vergleichen, die um etwa 5—10 Minuten auseinanderliegen.

störend wirkt. Werden die Anschlüsse des Gerätes auf der Wechselstromseite vertauscht, so ist der analoge Gang des Elektrometerfadens in die entgegengesetzte Richtung festzustellen. Diese Erscheinung deutet auf eine kleine Unsymmetrie im Nullpunkt der Anlage



hin; sie verschwindet aber praktisch vollständig beim Belasten der Photozellen, wie noch gezeigt wird.

Die grossen Schwankungen des Elektrometerfadens in Fig. 2 wurden künstlich erzeugt durch Senkung der Netzspannung und sollen den Bereich der Stabilisierung andeuten.

Fig. 3 zeigt nochmals eine Charakteristik mit der stabilisierten Spannung am Elektrometer bei starker (künstlicher) Variation der Netzspannung; von A an wurden die Photozellen belastet (100/65 Volt) und in kompensiertem Zustand an den Elektrometerfaden geschaltet. Es zeigt sich hier nun eine bemerkenswerte Konstanz, die auch für höhere Ansprüche an die Messtechnik vollauf genügt. Bei B sind die Grenzen der Stabilisierung mit belastetem Gerät aufgezeigt. Aus der Kurve ist zu entnehmen, dass Stabilisierung zwischen 230 und 195 Volt erreicht wird, was wohl allen praktischen Anforderungen entspricht, da grössere Schwankungen im Wechselstromnetz kaum auftreten. Im weiteren ist darauf hinzuweisen, dass die Grenzen der Stabilisierung im Gerät geändert werden können, so dass es z. B. auch bei 190 Volt vollständig stabilen Gleichstrom liefert.

Fig. 4 zeigt nun Versuche, in der oben erwähnten Richtung, die die Arbeitsweise des Gerätes bei verschiedener Belastung der Photozellen zeigen sollen. Während die in Fig. 2 und 3 gemachten Versuche mit einer Empfindlichkeit des Elektrometers von 600 Sk.T./Volt ausgeführt wurden, sind die folgenden Messungen mit einer Elektrometerempfindlichkeit von 1600 Sk.T./Volt ausgeführt worden. Es sei ausdrücklich hervorgehoben, dass es sich hier um aussergewöhnliche Anforderungen an die Apparatur (auch bezogen auf die Photozellen) handelt, da schon bei einer Empfindlichkeit von 600 Sk.T./Volt eine Extinktionsänderung von 0,2 $^0/_{00}$ deutlich wahrgenommen (4–5 Sk.T.) werden kann.

Wie die Kurven zeigen, sind wir hier in gewissen Belastungskombinationen tatsächlich an die Grenze der Leistungsfähigkeit des Gerätes gelangt; so ist bei der Belastung von 6 gegen 100 Volt bereits eine Schwankung von 3–5 Sk.T. im Elektrometer feststellbar, während Zellenbelastungen von 26 gegen 100 Volt schon recht gute Konstanz ergeben. Bei 40/100, 60/100 oder 85/100 ist die Konstanz selbst bei dieser enormen Elektrometerempfindlichkeit äusserst gut[1]). Bei diesen letzten Versuchen ist nun wieder ein kleiner systematischer Gang des Elektrometerfadens bemerkbar, der aber ebenfalls bei den Messungen kaum störend wirkt.

Es soll hier noch erwähnt werden, dass nur in den seltensten Fällen mit solchen Elektrometerempfindlichkeiten gemessen wird,

[1]) Man hat es in der Hand, zu verschiedene Belastungen der beiden Zellen zu vermeiden, indem man, wenn nötig, das auf die Hilfszelle fallende Licht z. B. durch eine Irisblende schwächt.

da das Arbeiten mit derart empfindlichem Elektrometer äusserst mühsam und zeitraubend ist; es handelt sich also hier nur um das Auffinden der Grenzen der Leistungsfähigkeit der Anlage. Wir begnügen uns im allgemeinen mit einer Empfindlichkeit von 400 bis 600 Sk.T./Volt.

Die konstante Einstellung des Elektrometerfadens bei belasteten Zellen ist abhängig von der Konstanz der angelegten Elektrometerspannungen von + und − 300 Volt und der Konstanz der angelegten Spannungen an die beiden Photozellen, wobei noch vorausgesetzt wird, dass die Photozellen selber bei Konstanz der angelegten Spannungen keine Schwankungen zeigen, was wiederum nicht ohne weiteres und in allen Belastungsgebieten voll zutrifft.

Es ist daher nicht so leicht möglich, den Grad der Stabilisierung des Netzanschlussgerätes absolut anzugeben, vor allem auch deshalb, weil wir nicht über die dafür notwendigen Instrumente verfügen[1]). Um aber doch wenigstens grössenordnungsmässig eine Orientierung geben zu können, haben wir den Einfluss einer künstlich hervorgerufenen Spannungsänderung, bezogen einmal auf die belasteten Zellen, bei konstanter Elektrometerschneidenspannung, das andere Mal auf die Elektrometerspannung bei konstanter Belastung der Zellen untersucht.

Es ist klar, dass beim Messen mit der Anordnung sich beide Effekte jeweils gleichzeitig bemerkbar machen, sodass eine Schwankung des Elektrometerfadens sich als additive Wirkung dieser beiden Effekte ergibt.

Bei einer Empfindlichkeit des Elektrometers von 1600 Sk.T./Volt und einer Elektrometerschneidenspannung von ± 300 Volt ergibt eine einseitige Änderung von 1,6 Volt einen Elektrometerausschlag von 130 Sk.T. Dabei ist vorausgesetzt, dass der Ausschlag der Spannungsänderung proportional ist, was wohl in erster Annäherung zutreffen dürfte.

Daraus ist zu entnehmen, dass eine Änderung von 0,05 ‰ in der angelegten Elektrometerschneidenspannung von 300 Volt bei obiger Empfindlichkeit einen Ausschlag von 1,3 Sk.T. im Elektrometer hervorruft!

Tatsächlich kann man, wenn nur das Elektrometer (nicht aber die Zellen) eingeschaltet ist, am Elektrometerfaden auch diese

---

[1]) Die oben im Folgenden gegebene Prüfung sagt nur etwas über eine etwaige Änderung in der Symmetrie der Spannung aus. Eine kleine, auf beiden Seiten gleich grosse Schwankung der Spannung würde so nicht bemerkt. Wir haben deshalb dem Netzanschlussgerät eine Spannung von etwa 1 Volt entnommen und mit dem *Wolff*'schen Kompensationsapparat und einem empfindlichen Galvanometer gegen ein Normalelement gemessen. So konnten wir feststellen, dass die absoluten Schwankungen jedenfalls kleiner als 0,02 ‰ sind!

Schwankung beobachten. Da man eine Schwankung von 0,2 Sk.T. sicher bemerken würde, kann man also sagen, dass einseitige Änderungen in der angelegten Elektrometerspannung keinesfalls 0,01‰ erreichen.

Wird die Elektrometerspannung konstant gehalten und nur die Spannung an einer Photozelle variiert, so ergibt sich folgendes Bild:

Elektrometerempfindlichkeit = 1600 Sk.T./Volt
Hilfszellenbelastung = 72 Volt
Messzellenbelastung = 67 Volt

Eine Variation von 835 mV an der Hilfszellenspannung ruft eine Änderung von 140 Sk.T. im Elektrometer hervor, oder umgekehrt, ergeben 6 mV einen Ausschlag von 1 Sk.T. im Elektrometer, d. h. bei einer Variation der Spannung von ca. 0,1‰ ist eine Schwankung im Elektrometer feststellbar.

Wie aus den Charakteristiken (Figg. 2—4) zu entnehmen ist, hat z. B. eine Änderung von 25 Volt auf 220 Volt Netzspannung eine Schwankung von höchstens 1 Sk.T. im Elektrometer zur Folge, d. h. eine Schwankung der Netzspannung um mehr als 10% wird durch das Netzanschlussgerät bis auf ca. 0,1‰ ausgeglichen. Eine Stabilisierung um den Faktor 1000 ist also eher zu tief angesetzt.

Lichtquelle.

Eine weitere Verbesserung, die ebenfalls zur Möglichkeit der sofortigen Inbetriebnahme der Apparatur beiträgt, sei hier noch erwähnt. Wie eingangs angeführt, wird als Lichtquelle eine Hg-Dampflampe verwendet. Wir hatten bisher Gleichstrom-Hg-Dampflampen der bekannten Form verwendet. Zum Betrieb solcher Lampen benötigt man eine Akkumulatorenbatterie von mindestens 60 Volt Spannung, der ein Strom von 4–6 Amp. entnommen werden muss, oder einen Gleichrichter mit Drosselspule[1]). Diese Lichtquelle wurde nun ersetzt durch eine *Philips*-Überhochdruck-Quecksilberdampflampe HP 500 E. Dieser Lampentyp hat eine Reihe zum Teil wesentlicher Vorteile gegenüber der bisher verwendeten Hg-Dampflampe; so kann diese Lampe mit 220 Volt Wechselstrom betrieben werden. Es fällt somit die Anschaffung und der Unterhalt einer teuren Akkumulatorenbatterie oder die eines Gleichrichters weg. Dieser Lampentyp ist in zwei verschiedenen Lichtintensitäten (5000 und 3000 Lumen) im Handel erhältlich; es kann eine wesentliche Erhöhung der Lichtintensität gegenüber den alten Gleichstromlampen erreicht werden, was besonders vorteilhaft ist beim Arbeiten mit Monochromatoren, da jetzt auch mit schwächeren Quecksilberlinien gemessen werden kann.

---

[1]) Wir haben mit einem Hg-Gleichrichter der Firma *Signum*, Wallisellen, und einer von dieser Firma gelieferten Drosselspule gute Erfahrungen gemacht.

Als besonderer Vorteil muss erwähnt werden, dass dieser Lampentyp einen äusserst schmalen, ca. 3 cm langen Lichtbogen besitzt, der sich vorzüglich zur Abbildung auf Monochromatorspalte eignet; gegenüber andern, ähnlichen Fabrikaten zeichnet sich diese Lampe durch die Konstruktion der Elektroden aus. Durch die einfache zylindrische Form der Elektroden wird ein ruhiges Brennen des Lichtbogens ermöglicht, ohne dass das besonders für Messzwecke unerwünschte Wandern längs der Elektrode auftritt.

Die Lampe, die zum Schutz des Quarzbrenners mit einem Glasmantel in der Form einer gewöhnlichen Glühlampe umgeben ist, muss für unsere Messzwecke von dieser Schutzhülle befreit werden (was durch einfaches Absprengen der Glashülle geschehen kann). Es resultiert daraus eine geringe Verminderung der Lebensdauer der Lampe. Nach unseren Erfahrungen kann bei einem solchen Quarzbrenner immer noch mit einer durchschnittlichen Lebensdauer von 600—700 Brennstunden gerechnet werden, gegenüber der von der Firma für den unverletzten Brenner garantierten Lebensdauer von 1000 Brennstunden.

Als weiterer Vorzug ist der relativ geringe Preis der Philoralampe zu nennen; so lassen sich für den gleichen Betrag, mit dem eine Gleichstrom-Hg-Dampflampe regeneriert werden kann, ca. 3—4 neue Quarzbrenner der Philoralampe beschaffen.

Werden besonders hohe Anforderungen an die Konstanz der Lichtquelle gestellt, so ist die Einschaltung eines Kondensators parallel zum Primärstromkreis der Philoradrossel zu empfehlen; es wird dabei gleichzeitig eine Kompensation des Leistungsfaktors erzielt.

Bei der Extinktionsmessung mit rotierendem Sektor als Lichtschwächungsinstrument haben wir ein starkes Vibrieren des Elektrometerfadens feststellen können, das je nach der Tourenzahl des rotierenden Sektors stärker oder schwächer wurde.

Diese Erscheinung wird offenbar durch Überlagern der periodischen Unterbrechung des Photostromes durch den rotierenden Sektor und der Frequenz der mit Wechselstrom betriebenen Philoralampe hervorgerufen. Durch entsprechende Erhöhung der Tourenzahl des rotierenden Sektors konnte diese Erscheinung so abgeschwächt werden, dass auch hier ein gutes Messen ermöglicht wurde.

Abschliessend kann gesagt werden, dass durch die Einführung des Netzanschlussgerätes, sowie die Verwendung der Philoralampe die Messanordnung wesentlich an praktischer Verwendbarkeit gewonnen hat.

Im Vorstehenden wurde nur von der Methodik mittels (Edelgasgefüllter) Alkalimetallzellen gesprochen. Für den mit den photo-

elektrischen Methoden nicht Vertrauten liegt der Gedanke nahe, die relativ hohen Kosten, die durch die Notwendigkeit einer Hochspannungsquelle, noch dazu einer solchen von besonders guter Konstanz, bedingt sind, dadurch zu vermeiden, dass man mit Photoelementen („Sperrschichtzellen") arbeitet. Tatsächlich sind ja in den letzten Jahren zahlreiche Veröffentlichungen über die Verwendung solcher Zellen vor allem zu Zwecken der Kolorimetrie erschienen. Eine derartige Anordnung lässt sich wirklich mit viel geringeren Kosten aufbauen, als eine solche mit Alkalimetallzellen, besonders dann, wenn ein geeignetes Galvanometer bereits vorhanden ist. Im Institut wurde bereits vor Jahren eine Zweizellenanordnung mit Sperrschichtzellen aufgebaut und zur optischen Untersuchung der bei organischen Molekelverbindungen auftretenden Dissoziationsgleichgewichte verwendet. Sie ist in der Dissertation von *H. W. Seligman*, Zürich 1937, beschrieben. Auf eine Veröffentlichung dieser Beschreibung in einer Zeitschrift haben wir verzichtet, weil, wie oben gesagt, ähnliche Veröffentlichungen schon vorlagen. Diese Anordnung wurde später von *G. Kortüm* zusammen mit einer Feinmechaniker-Firma in eine handliche Form gebracht, so dass sie gebrauchsfertig im Handel zu haben ist[1]).

Man kann aber die Apparatur mit zwei Alkalimetallzellen keines falls für alle Zwecke durch eine solche mit Sperrschichtzellen ersetzen. Das liegt einerseits an der zu geringen Empfindlichkeit der bisher vorhandenen Sperrschichtzellen im Ultraviolett, andererseits an ihren ungünstigen Eigenschaften[2]). Wo an die zu erreichende Genauigkeit keine sehr hohen Anforderungen gestellt werden, wird man natürlich sich mit einer solchen Apparatur begnügen.

Der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität*, die uns die Anschaffung des Netzanschlussgerätes ermöglichte, sei auch an dieser Stelle unser Dank ausgesprochen.

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

---

[1]) Vgl. *G. Kortüm*, Z. angew. Ch. **54**, 442 (1941), und die oben angeführte Monographie von *G. Kortüm*, S. 109.

[2]) Einzelheiten finden sich in der angeführten Monographie von *G. Kortüm*.

85. Über Gallensäuren und verwandte Stoffe.

(29. Mitteilung [1]).

Derivate der Bisnor-desoxycholsäure und der 3α,11α-Dioxy-bisnor-cholansäure

von A. Lardon und T. Reichstein.

(28. III. 44.)

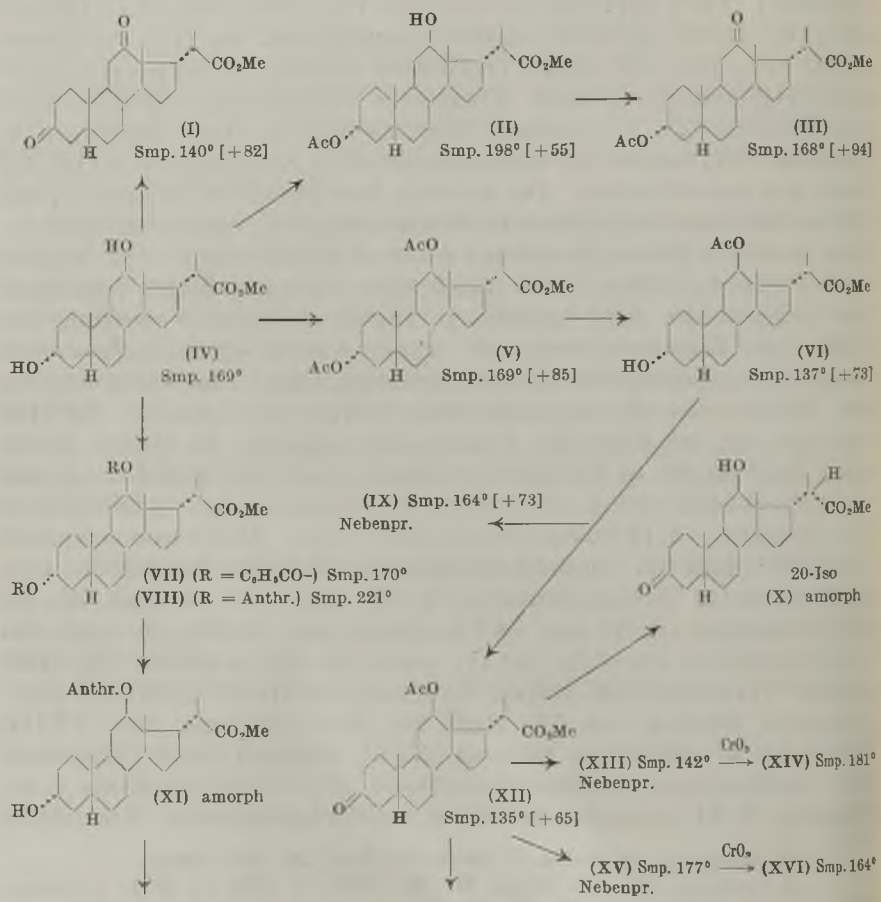
Für synthetische Versuche benötigten wir eine Anzahl von Derivaten der Bisnor-cholansäure, die wie folgt bereitet wurden. 3α, 12β-Dioxy-bisnor-cholansäure-methylester (Bisnor-desoxycholsäure-methylester) (IV)[2]) gibt bei vorsichtiger Oxydation den 3,12-Diketoester (I). Durch partielle Acetylierung entsteht aus (IV) das Monoacetat (II), das sich durch Oxydation in den 3α-Acetoxy-12-ketoester (III) überführen lässt. Energische Acetylierung von (IV) liefert das Diacetat (V). In analoger Weise gelingt die Darstellung des Dibenzoats (VII) sowie des Di-anthrachinon-β-carbonesters (VIII), die beide gut krystallisieren. Die partielle Verseifung von (V) mit 1-proz. HCl in Methanol führt zum 12-Monoacetat (VI), das bei der Oxydation in den 3-Keto-12β-acetoxy-ester (XII) übergeht. Die Konstitution eines bei dieser Stufe anfallenden Nebenproduktes vom Smp. 164° (IX) wurde nicht aufgeklärt. Durch alkalische Verseifung von (XII) und Remethylierung der sauren Anteile entsteht, besonders wenn nicht zu energische Verseifungsbedingungen angewandt werden, zur Hauptsache der krystallisierte 3-Keto-12β-oxyester (XVIII), der sich von der normalen Bisnor-säure ableitet. In kleiner Menge wird daneben der in 20-Stellung isomere Ester (X) gebildet, der nur amorph erhalten wurde, aber bei der Oxydation den krystallisierten, zu (I) isomeren 3,12-Diketo-20-iso-ester vom Doppelschmelzpunkt 118/139° [3]) lieferte. Ausserdem wurden noch kleine Mengen von zwei krystallisierten Nebenprodukten (XIII) und (XV) erhalten, die bei der Oxydation (XIV) und (XVI) gaben, zwei Stoffe, die nach den Analysenwerten ebenfalls mit (I) isomer zu sein scheinen. Bei energischer Verseifung mit starker Lauge in der Hitze nimmt die unerwünschte Bildung von (X) stark zu. Benzoylierung von (XVIII) liefert das krystallisierte Benzoat (XIX), während durch Umsetzung mit Anthrachinon-β-carbonsäurechlorid der 12-Anthrachinon-β-carbonester (XXI) entsteht, der bisher nicht krystallisierte. Thermische

[1]) 28. Mitteilung, *M. Sorkin, T. Reichstein*, Helv. **26**, 2097 (1943).

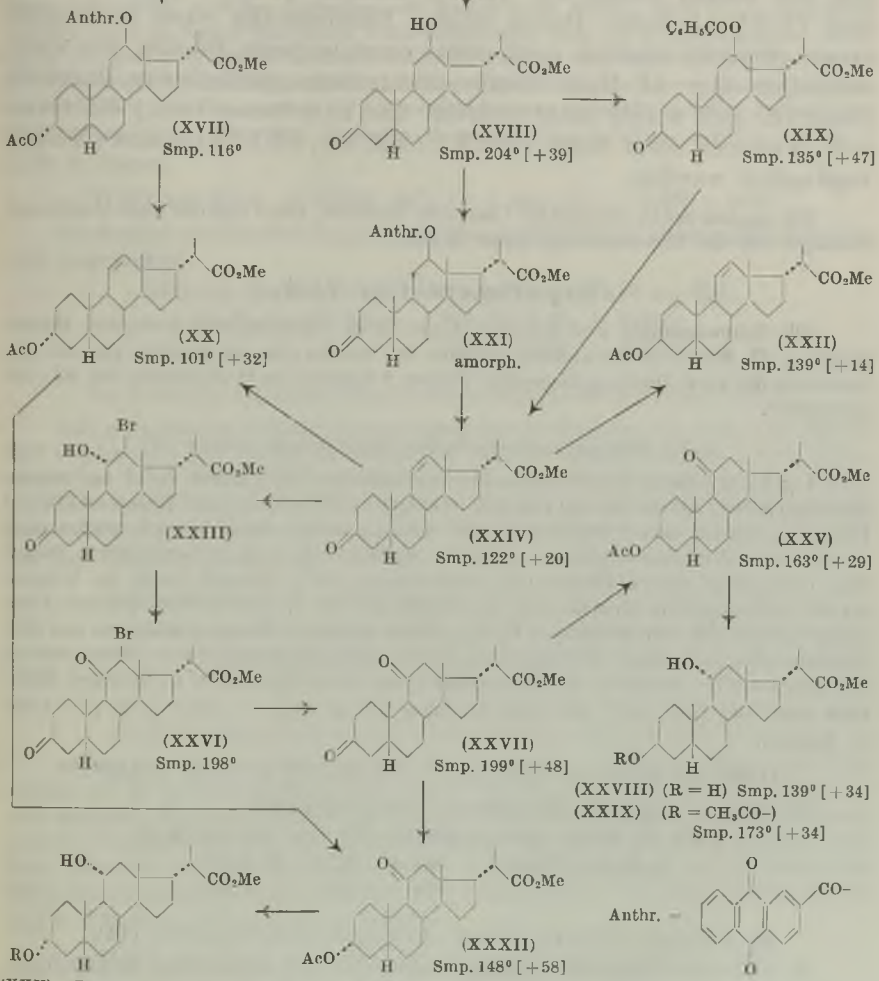
[2]) *J. Sawlewicz*, Roczniki Chemii **18**, 755 (1938); C. **1939**, II, 2074; *T. Kazuno, T. Shimizu*, J. Biochemistry **29**, 421 (1939).

[3]) Durch Mischprobe mit authentischem Material identifiziert, das in einer folgenden Mitteilung von *M. Sorkin* und *T. Reichstein* beschrieben wird.

Zersetzung von (XIX) oder (XXI) gibt den ungesättigten Keto-ester (XXIV), der sich durch Hydrierung in alkalischer Lösung[1]) und anschliessende Acetylierung in ein Gemisch von (XX) und (XXII) überführen lässt, die chromatographisch getrennt wurden. Der Ester (XX) erwies sich als identisch mit einem Präparat, das früher bereits durch Abbau von 3α-Oxy-cholen-(11)-säure gewonnen war[2]), wodurch gleichzeitig die Konstitution bewiesen ist. Er liess sich auch ausgehend von (VIII) nach einer in einer folgenden Mitteilung beschriebenen Methode bereiten, indem (VIII) durch Kochen mit einem Puffergemisch aus Methanol, Phenol und Kaliumphenolat partiell verseift, der amorphe Ester (XI) acetyliert und das krystallisiert erhaltene Acetat (XVII) thermisch zersetzt wurde. Der ungesättigte Keto-ester (XXIV) lässt sich analog wie in früheren Fällen mit unter-



[1]) Vgl. *G. H. Ott, T. Reichstein*, Helv. **26**, 1799 (1943) u. zw. 1804.
[2]) *P. Grandjean, T. Reichstein*, Helv. **26**, 482 (1943).



Die nach dem Smp. in eckigen Klammern angegebenen Zahlen stellen die auf ganze Grade ab- oder aufgerundeten Werte der spez. Drehung für Natriumlicht in Aceton dar.

bromiger Säure in das Oxybromid (XXIII) und dieses durch vorsichtige Oxydation mit Chromtrioxyd in das Ketobromid (XXVI) überführen, das durch Entbromung mit Zink in den 3,11-Diketo-ester (XXVII) übergeht. Aus den Mutterlaugen konnte der 3,12-Diketobisnor-cholen-(9)-säure-methylester isoliert werden. Bei der partiellen Hydrierung von (XXVII) entsteht ein Gemisch, das nach Acetylierung und Reoxydation (zur Dehydrierung kleiner Mengen eventuell entstandener 11-Oxy-Derivate) chromatographisch getrennt wurde

und die beiden reinen 3α- und 3β-Acetoxy-11-keto-ester (XXXII) und (XXV) lieferte. Durch völlige Eliminierung eines Sauerstoffatoms entsteht daneben noch etwas eines weiteren Stoffes, der wahrscheinlich den 11-Keto-bisnor-cholansäure-methylester darstellt. Jeder für sich wurde total hydriert und zum freien Dioxy-ester verseift, wodurch die 4 Ester (XXX), (XXXI), (XXVIII) und (XXIX) zugänglich wurden.

Wir danken der *Gesellschaft für Chemische Industrie*, Basel und der *Haco-Gesellschaft*, Gümligen für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert, Fehlergrenze ± 2°. Soweit nichts anderes erwähnt ist, wurden alle zur Analyse und zur Bestimmung der spez. Drehung dienenden Proben 2 Stunden im Hochvakuum bei 80—90° getrocknet.

3,12-Diketo-bisnor-cholansäure-methylester (I).

1 g 3α,12β-Dioxy-bisnor-cholansäure-methylester (IV)[1]) wurde in 15 cm³ reinem Eisessig[2]) gelöst, mit der Lösung von 0,37 g CrO_3 (= 1,4 Mol) in 0,4 cm³ Wasser und 18 cm³ Eisessig[2]) versetzt und 6 Stunden bei 16° stehen gelassen. Anschliessend wurden noch so oft kleine Portionen Chromtrioxydlösung zugefügt, bis nach mehrstündigem Stehen eben noch etwas unverbrauchtes CrO_3 nachweisbar war[3]). Hierauf wurde im Vakuum bei 30° Badtemperatur eingedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit verdünnter H_2SO_4, Sodalösung und Wasser gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung[4]) lieferte beim Eindampfen den Diketo-ester in fast quantitativer Ausbeute. Er krystallisierte aus Äther-Petroläther in farblosen Blättchen vom Smp. 139—141°. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{13} = +82{,}1° \pm 2°$ (c = 1,414 in Aceton).

14,340 mg Subst. zu 1,0141 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{13} = +1{,}16° \pm 0{,}02°$.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum kurz geschmolzen.

3,466 mg Subst. gaben 9,356 mg CO_2 und 2,85 mg H_2O

$C_{23}H_{34}O_4$ (374,50)	Ber. C 73,76	H 9,15%
	Gef. „ 73,67	„ 9,20%

3α-Acetoxy-12β-oxy-bisnor-cholansäure-methylester (II).

Zu einer unter Rückfluss siedenden Lösung von 5,2 g wasserfreiem 3α,12β-Dioxy-bisnor-cholansäure-methylester (IV) in 5 cm³ absolutem Benzol wurde im Laufe einer Stunde durch den Kühler die Mischung von 1,4 g Essigsäure-anhydrid und 4 cm³ Benzol eingetropft und das Ganze anschliessend noch eine Stunde gekocht. Nach Eindampfen im Vakuum wurde in Äther gelöst, neutral gewaschen, getrocknet, eingeengt und mit Petroläther versetzt. Es krystallisierte 1 g reines Monoacetat (II) vom Smp. 198°. Die Mutterlaugen (5,2 g) wurden über 120 g Al_2O_3 chromatographisch getrennt. Die ersten

[1]) *J. Sawlewicz*, Roczniki Chemii **18**, 755 (1938).

Dieser Ester krystallisiert aus Äther nach Entfernung des Krystallwassers durch Abdampfen mit Benzol in Blättchen vom Smp. 169—170°.

[2]) Für die Oxydation wurde überall Eisessig verwendet, der durch langes Kochen mit CrO_3 und anschliessende Destillation gereinigt und gegen CrO_3 beständig war.

[3]) Dieses Verfahren ist bei allen Steroiden mit Ketogruppe in 3-Stellung angezeigt, um oxydative Öffnung im Ring A zu vermeiden.

[4]) Diese Aufarbeitung wird im folgenden als die „übliche“ bezeichnet.

mit Benzol-Petroläther (1 : 3) eluierten Fraktionen gaben 0,21 g reines Diacetat (V) (Smp. 168—170°). Aus den folgenden mit Benzol sowie Benzol-Äther (1 : 4) abgelösten Anteilen (1,45 g) liessen sich durch Umkrystallisieren noch 1,2 g analysenreines Monoacetat (II) gewinnen, dessen Ausbeute somit 2,2 g betrug. Die folgenden mit Äther sowie Äther-Methanol erhaltenen Anteile (3 g) lieferten beim Umkrystallisieren reines Ausgangsmaterial (IV). Das Monoacetat (II) krystallisierte aus Äther-Petroläther in farblosen Prismen vom Smp. 198—199°. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{19} = +54{,}7^0 \pm 1{,}5^0$ (c = 1,709 in Aceton).

17,087 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = +0{,}93^0 \pm 0{,}02^0$

Zur Analyse wurde 2 Stunden im Hochvakuum bei 100° getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

3,901 mg Subst. gaben 10,180 mg CO_2 und 3,26 mg H_2O

$C_{25}H_{40}O_5$ (420,57) Ber. C 71,39 H 9,59%
Gef. „ 71,22 „ 9,35%

3α-Acetoxy-12-keto-bisnor-cholansäure-methylester (III).

0,51 g 3α-Acetoxy-12β-oxy-bisnor-cholansäure-methylester (II) vom Smp. 198 bis 199° wurden in 5 cm³ reinem Eisessig gelöst, mit der Lösung von 0,14 g CrO_3 (Überschuss[1])) in 7 cm³ Eisessig versetzt und 16 Stunden bei 16° stehen gelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 0,5 g rohes Neutralprodukt. Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther lieferte 0,37 g analysenreinen Ester in Form farbloser Blättchen vom Smp. 168—170°. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{20} = +93{,}9^0 \pm 1{,}5^0$ (c = 1,756 in Aceton).

17,556 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +1{,}65^0 \pm 0{,}02^0$

4,048 mg Subst. gaben 10,670 mg CO_2 und 3,33 mg H_2O

$C_{25}H_{38}O_5$ (418,55) Ber. C 71,73 H 9,15%
Gef. „ 71,93 „ 9,21%

3α,12β-Diacetoxy-bisnor-cholansäure-methylester (V).

44,5 g 3α,12β-Dioxy-bisnor-cholansäure-methylester (IV) vom Smp. 169—170° wurden mit 30 cm³ absolutem Pyridin und 60 cm³ Essigsäure-anhydrid 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die übliche Aufarbeitung gab 50,8 g rohes Neutralprodukt. Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther lieferte 45 g reines Diacetat vom Smp. 169—170° in Form farbloser Prismen. Aus der Mutterlauge (5,8 g) liessen sich durch Chromatographie noch 1,4 g reine Krystalle gewinnen. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{13} = +84{,}8^0 \pm 1^0$ (c = 2,532 in Aceton).

25,686 mg Subst. zu 1,0141 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{13} = +2{,}15^0 \pm 0{,}02^0$

Zur Analyse wurde im Vakuum kurz geschmolzen.

3,690 mg Subst. gaben 9,479 mg CO_2 und 3,030 mg H_2O

$C_{27}H_{42}O_6$ (426,61) Ber. C 70,10 H 9,15%
Gef. „ 70,10 „ 9,19%

3α-Oxy-12β-acetoxy-bisnor-cholansäure-methylester (VI).

45 g 3α,12β-Diacetoxy-bisnor-cholansäure-methylester (V) vom Smp. 169—170° wurden in 300 cm³ 1-proz. methylalkoholischer Salzsäure (wasserfrei) gelöst und 16 Stunden bei 16° stehen gelassen. Nach Eindampfen im Vakuum bei 20° Badtemperatur wurde in Äther gelöst, neutral gewaschen und eingedampft. Der Rückstand (41 g) lieferte beim Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther 36 g reinen Ester (VI) als farblose

---

[1]) Da hier keine Ketogruppe in 3-Stellung vorliegt, kann wie in allen ähnlichen Fällen direkt ein Überschuss von CrO_3 verwendet werden.

Körner vom Smp. 137—138°. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{20} = +73{,}2^0 \pm 1^0$ (c = 1,913 in Aceton).

19,117 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +1{,}40^0 \pm 0{,}02^0$

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 100° getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

3,929 mg Subst. gaben 10,260 mg CO_2 und 3,33 mg H_2O

$C_{25}H_{40}O_5$ (420,57) Ber. C 71,39 H 9,59%
Gef. „ 71,26 „ 9,48%

3-Keto-12β-acetoxy-bisnor-cholansäure-methylester (XII).

36 g 3α-Oxy-12β-acetoxy-bisnor-cholansäure-methylester (VI) vom Smp. 137 bis 138° wurden in 200 cm³ Eisessig wie bei (I) beschrieben vorsichtig oxydiert, wofür 6,8 g CrO_3 nötig waren. Die übliche Aufarbeitung lieferte 35 g Rohprodukt und daraus durch Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther 32 g reinen Keto-ester (XII) in Form grosser, durchsichtiger Körner vom Smp. 136—137°. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{13} = +64{,}8^0 \pm 1{,}5^0$ (c = 1,703 in Aceton).

17,017 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{13} = +1{,}105^0 \pm 0{,}02^0$

3,747 mg Subst. gaben 9,848 mg CO_2 und 3,07 mg H_2O

$C_{25}H_{38}O_5$ (418,30) Ber. C 71,73 H 9,15%
Gef. „ 71,72 „ 9,17%

Nebenprodukt (IX).

Die Mutterlauge des reinen Esters (XII) sowie eine gleiche aus einem zweiten Ansatz, bei dem aber nicht ganz reiner Oxyester (VI) als Ausgangsprodukt gedient hatte, wurden zusammen (5,8 g) über 150 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Petroläther-Benzol bis zu einem Benzolgehalt von 30% eluierbaren Anteile lieferten beim Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther 1,8 g farblose Körner vom Smp. 164—165°.

3,691 mg Subst. gaben 9,746 mg CO_2 und 3,241 mg H_2O

$C_{25}H_{38}O_5$ (418,30) Ber. C 71,73 H 9,15%
Gef. „ 72,06 „ 9,83%

Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{15} = +73{,}4^0 \pm 1{,}5^0$ (c = 1,742 in Aceton).

17,673 mg Subst. zu 1,0141 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = +1{,}28^0 \pm 0{,}02^0$

Es handelt sich bei (IX) möglicherweise um ein Isomeres von (XII)[1]. Aus den folgenden mit Petroläther-Benzol sowie mit reinem Benzol eluierbaren Anteilen liessen sich noch 2,8 g reiner Ester (XII) erhalten.

3-Keto-12β-oxy-bisnor-cholansäure-methylester (XVIII).

31 g 3-Keto-12β-acetoxy-bisnor-cholansäure-methylester (XII) vom Smp. 136—137° wurden in 450 cm³ Methanol gelöst, mit der Lösung von 9 g KOH in 10 cm³ Wasser vermischt und 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dann wurde mit Wasser verdünnt, mit CO_2 neutralisiert und das Methanol im Vakuum entfernt. Die wässerige Suspension wurde mit Salzsäure bis zur eben kongosauren Reaktion versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung wurde eingeengt und hierauf ätherische Diazomethanlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung zugegeben. Nach 15 Minuten wurde neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Krystallisation aus Äther-Petroläther gab 24 g reinen 3-Keto-12-oxyester (XVIII) in

[1]) Die Analysenwerte stimmen zwar besser auf die Formel $C_{26}H_{42}O_5$ (434,6), Ber. C 72 H 9,76%. Dieser Stoff (IX) unbekannter Konstitution wird noch in einer späteren Mitteilung erwähnt.

Form farbloser Prismen vom Smp. 204—206°. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{13} = +38{,}6^0 \pm 1{,}5^0$ (c = 1,512 in Aceton).

15,114 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{13} = +0{,}585^0 \pm 0{,}02^0$

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 100° getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

4,000 mg Subst. gaben 10,760 mg CO_2 und 3,38 mg H_2O

$C_{23}H_{36}O_4$ (376,52) Ber. C 73,36 H 9,64%
Gef. „ 73,41 „ 9,46%

Die 4 g Mutterlaugen dienten zur folgenden Trennung. Bei Verwendung stärkerer Lauge nimmt die Bildung der Nebenprodukte zu.

3-Keto-12β-oxy-bisnor-20-iso-cholansäure-methylester (X) und Nebenprodukte (XIII) und (XV).

Die 12,5 g Mutterlaugen von (XVIII) (aus 2 Versuchen, wobei in einem zur Verseifung stärkere Lauge gedient hatte) wurden über 250 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Petroläther-Benzol (25—50% Benzol) eluierbaren Anteile lieferten 7 g rohen Iso-ester (X), der nicht krystallisierte. Die späteren, mit Benzol und Benzol-Äther abgelösten Fraktionen, die durchwegs Gemische darstellten, lieferten beim fraktionierten Krystallisieren noch 1,75 g normalen Ester (XVIII) sowie je ca. 100 mg der weiteren Nebenprodukte (XIII) vom Smp. 142—144° und (XV) vom Smp. 177—179°.

Eine Probe (0,5 g) des amorphen Iso-esters (X) wurde in Eisessig vorsichtig mit CrO_3 oxydiert und lieferte nach Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther 0,28 g Krystalle, die nach Umkrystallisieren aus Methanol einen doppelten Smp. 116—118° → 140—141° zeigten. Bei den aus Äther-Petroläther gewonnenen Krystallen wurde gelegentlich ein weiterer Schmelzpunkt bei 90° beobachtet. Genau gleich verhielt sich authentischer 3,12-Diketo-bisnor-20-iso-cholansäure-methylester[1]) sowie die Mischprobe.

Eine weitere Probe (0,5 g) des amorphen Iso-esters (X) wurde durch zweistündiges Erhitzen mit je 1 cm³ absolutem Pyridin und Essigsäure-anhydrid acetyliert. Nach üblicher Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung wurden aus Äther-Petroläther 170 mg farblose Nadeln vom Smp. 169—171° erhalten. Authentischer 3-Keto-12β-acetoxy-bisnor-20-iso-cholansäure-methylester[1]) sowie die Mischprobe schmolzen gleich.

Die Oxydation einer nicht ganz reinen Probe Substanz (XIII) (100 mg vom Smp. 137—142°) ergab nach chromatographischer Trennung neben etwas normalem Diketo-ester (I) vom Smp. 140° ein Isomeres (XIV) in farblosen Blättchen (aus Aceton-Äther) vom Smp. 181—183°.

3,734 mg Subst. gaben 10,097 mg CO_2 und 3,082 mg H_2O

$C_{23}H_{34}O_4$ (374,50) Ber. C 73,76 H 9,15%
Gef. „ 73,79 „ 9,24%

Aus einer Probe der Substanz (XV) (100 mg vom Smp. 172—177°) wurde in gleicher Weise neben etwas (I) ein weiteres Isomeres (XVI) gewonnen, das aus Äther-Petroläther in Blättchen vom Smp. 164—166° krystallisierte.

3,576 mg Subst. gaben 9,660 mg CO_2 und 2,93 mg H_2O

$C_{23}H_{34}O_4$ (374,50) Ber. C 73,76 H 9,15%
Gef. „ 73,72 „ 9,17%

3-Keto-12β-benzoxy-bisnor-cholansäure-methylester (XIX).

25 g 3-Keto-12β-oxy-bisnor-cholansäure-methylester (XVIII) vom Smp. 204—206° wurden durch Abdampfen mit Benzol getrocknet, in 160 cm³ absolutem Benzol gelöst, mit 20 cm³ absolutem Pyridin und 20 cm³ Benzoylchlorid versetzt, zunächst 16 Stunden bei 16° stehen gelassen und anschliessend noch eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad

[1]) Dieser Ester wird in einer späteren Mitteilung beschrieben.

unter Rückfluss erhitzt. Nach völligem Eindampfen im Vakuum wurde der Rückstand mit 20 cm³ Methanol und 8 cm³ Pyridin vermischt, ½ Stunde stehen gelassen und die Lösung hierauf wieder im Vakuum eingedampft. Zur Zerstörung von Acetal wurde jetzt mit 20 cm³ Eisessig und wenig Wasser 2 Minuten gekocht, hierauf im Vakuum eingedampft und zum Schluss im Vakuum bei 150—160° Badtemperatur vom Methyl-benzoat befreit. Nun wurde erneut in Äther aufgenommen, neutral gewaschen, getrocknet, eingeengt und mit Petroläther versetzt. Es resultierten 27,6 g Plättchen vom Smp. 135—136°. Die Mutterlauge (5,2 g) lieferte bei chromatographischer Reinigung noch 2,1 g reines Benzoat. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{13} = +46{,}8^0 \pm 1{,}5^0$ (c = 1,794 in Aceton).

17,930 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{13} = +0{,}84^0 \pm 0{,}02^0$

3,732 mg Subst. gaben 10,250 mg CO_2 und 2,78 mg H_2O

$C_{30}H_{40}O_5$ (480,62) Ber. C 74,97 H 8,39%
Gef. „ 74,95 „ 8,34%

3α, 12β-Dibenzoxy-bisnor-cholansäure-methylester (VII).

0,1 g Dioxy-ester (IV) vom Smp. 169—170° wurden durch Abdampfen mit Benzol getrocknet, in 2 cm³ absolutem Benzol gelöst, mit 0,2 cm³ absolutem Pyridin und 0,2 cm³ Benzoylchlorid vermischt, zunächst 16 Stunden bei 16° stehen gelassen und anschliessend 1 Stunde auf 60° erhitzt. Die übliche Aufarbeitung und Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther lieferten 0,12 g farblose Prismen vom Smp. 170—171°.

3,672 mg Subst. gaben 10,196 mg CO_2 und 2,516 mg H_2O

$C_{37}H_{46}O_6$ (586,74) Ber. C 75,73 H 7,90%
Gef. „ 75,78 „ 7,67%

3α, 12β-Di-[anthrachinon-β-carboxy]-bisnor-cholansäure-methylester (VIII).

1,2 g Dioxy-ester (IV) vom Smp. 169—170° wurden getrocknet, in 5 cm³ absolutem Pyridin gelöst, mit der Lösung von 2,8 g Anthrachinon-β-carbonsäurechlorid in 12 cm³ absolutem Toluol versetzt und 3 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Äther verdünnt, filtriert und der Niederschlag mehrmals mit heissem Benzol nachgewaschen. Die vereinigten neutral gewaschenen und getrockneten Filtrate gaben nach Einengen und Umkrystallisieren aus Benzol-Äther 2,16 g leicht gelbliche Körner vom Smp. 221—223°.

3,823 mg Subst. gaben 10,529 mg CO_2 und 2,053 mg H_2O

$C_{53}H_{50}O_{10}$ (846,93) Ber. C 75,16 H 5,95%
Gef. „ 75,16 „ 6,00%

3α-[Anthrachinon-β-carboxy]-12β-oxy-bisnor-cholansäure-methylester.

Unter etwas weniger energischen Bedingungen (Verwendung von Benzol statt Toluol) entstand neben obigem Ester (VIII) auch das 3-Mono-anthrachinonat, das bei der chromatographischen Trennung über Al_2O_3 erst mit Benzol-Äther eluiert wurde, während (VIII) bereits mit Benzol-Petroläther abgelöst wird. Es krystallisierte aus Benzol-Äther in gelblichen feinen Körnern vom Smp. 271—273°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 150° getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

3,626 mg Subst. gaben 9,753 mg CO_2 und 2,248 mg H_2O

$C_{38}H_{44}O_7$ (612,73) Ber. C 74,48 H 7,24%
Gef. „ 73,40 „ 6,94%

3α-Oxy-12β-[anthrachinon-β-carboxy]-bisnor-cholansäure-methylester (XI).

2,2 g Dianthrachinonat (VIII) vom Smp. 220—223° wurden in 16 cm³ frisch über Natrium destilliertem Dioxan gelöst, mit der Lösung von 1,2 g KOH und 13 g Phenol in 15 cm³ Alkohol vermischt und 6 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten

wurde filtriert, der Niederschlag mehrmals mit heissem Benzol und dann mit Äther gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden mit viel Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand lieferte beim Umkrystallisieren aus Äther 0,5 g Ausgangsmaterial (VIII), das nochmals einer analogen Behandlung unterzogen wurde, worauf wieder 0,12 g Dianthrachinonat (VIII) abgetrennt werden konnten. Die vereinigten Mutterlaugen (1,66 g) wurden über 40 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Benzol-Petroläther eluierbaren Anteile lieferten etwas Anthrachinon-β-carbonsäure-methylester (Smp. 148°) sowie den entsprechenden Phenylester (Smp. 147—148°). Aus den mit reinem Benzol abgelösten Fraktionen wurden neben amorphen Anteilen (0,73 g roher 3-Oxy-ester (XI)) noch kleine Mengen Dianthrachinonat (VIII) erhalten. Die folgenden, mit Benzol-Äther erhaltenen Fraktionen (0,71 g) blieben amorph. Total wurden 1,44 g roher Oxyester (XI) als hellgelbes, amorphes Harz erhalten.

3α-Acetoxy-12β-[anthrachinon-β-carboxy]-bisnor-cholansäure-methylester (XVII).

a) Aus (XI). 0,71 g 3α-Oxy-ester (XI) (amorph) wurden mit 2 g absolutem Pyridin und 2 g Essigsäure-anhydrid 16 Stunden bei 16° stehen gelassen und anschliessend noch eine Stunde auf 60° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung gab 0,71 g Rohprodukt, das nach längerem Stehen in Äther-Methanol krystallisierte. Umkrystallisieren aus Äther-Methanol bei 0° lieferte 0,66 g blass gelbliche Körner, die gegen 100° opak wurden und bei 116—118° schmolzen.

3,860 mg Subst. gaben 10,356 mg CO_2 und 2,449 mg H_2O

$C_{40}H_{46}O_8$ (654,77) Ber. C 73,37 H 7,08%
Gef. „ 73,22 „ 7,10%

b) Aus (II). 0,5 g 3α-Acetoxy-12β-oxy-bisnor-cholansäure-methylester (II) vom Smp. 198—199° wurden durch Abdampfen mit Benzol getrocknet, in 2 cm³ absolutem Pyridin gelöst, mit der Lösung von 0,62 g Anthrachinon-β-carbonsäurechlorid in 3 cm³ absolutem Toluol versetzt und 3 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit viel Äther verdünnt, der Niederschlag abfiltriert und gut mit Äther gewaschen. Das neutral gewaschene und getrocknete Filtrat hinterliess beim Eindampfen 0,81 g Rückstand, der aus Äther-Methanol bei 0° 0,625 g krystallisierten Ester (XVII) vom Smp. 116—118° (Mischprobe) lieferte. Aus der Mutterlauge liessen sich durch direkte Krystallisation 30 mg Ausgangsmaterial abtrennen, der Rest (0,13 g) gab bei der chromatographischen Trennung neben wenig Anthrachinon-β-carbonsäure-methylester (Smp. 148°) aus den mit absolutem Benzol eluierbaren Anteilen (90 mg) 55 mg reinen Ester (XVII). Die letzten, mit Benzol-Äther eluierten Fraktionen (16 mg) lieferten noch 8 mg Ausgangsmaterial (II).

3-Keto-12β-[anthrachinon-β-carboxy]-bisnor-cholansäure-methylester (XXI).

0,385 g 3-Keto-12β-oxy-bisnor-cholansäure-methylester (XVIII) vom Smp. 204° wurden durch Abdampfen mit Benzol getrocknet, mit 2 cm³ absolutem Pyridin und 0,85 g Anthrachinon-β-carbonsäurechlorid in 3,7 cm³ absolutem Toluol versetzt und 3 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt (Feuchtigkeitsausschluss). Die wie bei (VIII) durchgeführte Aufarbeitung gab 0,62 g neutrales Rohprodukt als hellgelbes Harz, das bisher nicht krystallisierte und direkt zur thermischen Spaltung benützt wurde.

3-Keto-bisnor-cholen-(11)-säure-methylester (XXIV).

a) Aus (XIX). 26 g 3-Keto-12β-benzoxy-bisnor-cholansäure-methylester (XIX) vom Smp. 135—136° wurden in Portionen von 5—6 g im Vakuum bei 11 mm auf 320—330° Metallbadtemperatur erhitzt, wobei durch die feine Kapillare CO_2 geleitet wurde. Es destillierte reichlich Benzoesäure, nach jeweils 3 Stunden wurde nach Einschaltung von Hochvakuum auch der Kolbenrückstand rasch überdestilliert. Die vereinigten Destillate wurden in Äther gelöst, die Lösung mit Soda und Wasser gewaschen, getrocknet und

eingedampft. Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther gab 6,4 g reinen Ester (XXIV). Die Mutterlauge wurde einer erneuten thermischen Spaltung unterworfen, worauf sich wieder 2 g ungesättigter Ester auskrystallisieren liessen. Die jetzt erhaltene Mutterlauge wurde nochmals bei 330° destilliert, wobei jedoch nur noch Spuren von Benzoesäure entstanden. Das neutral gewaschene Destillat (6,3 g) wurde über 180 g Al_2O_3 chromatographiert. Aus den mit Benzol-Petroläther (1 : 1), reinem Benzol sowie Benzol-Äther (1 : 19) eluierbaren Anteilen konnten noch 1,5 g ungesättigter Ester (XXIV) erhalten werden. Ausbeute total 9,9 g. Der Ester krystallisierte in farblosen Plättchen vom Smp. 122—123°, die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{13} = +20{,}0^0 \pm 1{,}5^0$ (c = 1,800 in Aceton).

17,994 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{13} = +0{,}36^0 \pm 0{,}02^0$

3,809 mg Subst. gaben 10,770 mg CO_2 und 3,21 mg H_2O

$C_{23}H_{34}O_3$ (358,50) Ber. C 77,05 H 9,56%
Gef. „ 77,16 „ 9,43%

b) Aus (XXI). 0,62 g 3-Keto-12β-[anthrachinon-β-carboxy]-bisnor-cholansäure-methylester (XXI) (amorph) wurden in einem kleinen *Claisen*-Kolben wie oben beschrieben, aber im Hochvakuum bei 0,1 mm thermisch zersetzt. Metallbad 320—340°; Dauer 1½ Stunden. Destillat und geringer Kolbenrückstand wurden in Chloroform-Äther gelöst, die Lösung mehrmals mit Sodalösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (0,42 g) wurde über 13 g Al_2O_3 chromatographiert. Aus den mit Benzol-Petroläther (1 : 2) eluierbaren Anteilen wurden beim Umkrystallisieren 50 mg ungesättigter Keto-ester (XXIV) vom Smp. 121—123° erhalten. Die weiteren mit Benzol-Petroläther abgelösten Anteile gaben etwas Anthrachinon-β-carbonsäure-methyl- und -äthylester. Die mit Benzol-Äther eluierten Fraktionen (150 mg) waren amorph und stellten hauptsächlich Ausgangsmaterial dar. Sie lieferten bei nochmaliger analoger Spaltung noch 15 mg reinen (XXIV). Die geringe Ausbeute (total 65 mg) dürfte entweder durch zu hohe Destillationstemperatur oder durch ungenügende Reinheit des amorphen Ausgangsmaterials bedingt sein.

3α- und 3β-Acetoxy-bisnor-cholen-(11)-säure-methylester (XX) und (XXII) aus (XXIV).

0,2 g 3-Keto-bisnor-cholen-(11)-säure-methylester (XXIV) vom Smp. 122—123° wurden in 5 cm³ reinstem Methanol gelöst, mit 1,5 cm³ 4-proz. methylalkoholischer Natronlauge und mit dem frisch aus gepulverter 0,1 g Nickel-Aluminiumlegierung[1]) bereiteten und zuletzt mit Methanol gewaschenen *Raney*-Nickel[2]) versetzt und bis zum Stillstand der Gasaufnahme in H_2-Atmosphäre geschüttelt (ca. 10 Stunden). Nach Filtration wurde das Filtrat mit etwas Wasser versetzt, das Methanol im Vakuum entfernt, die Suspension mit HCl angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit etwas Wasser gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung wurde mit ätherischer Diazomethanlösung nachmethyliert, eingedampft und der Rückstand durch zweistündiges Erwärmen mit 2 cm³ absolutem Pyridin und 2 cm³ Essigsäure-anhydrid auf 70° acetyliert. Die übliche Aufarbeitung gab 0,235 g Rohprodukt, das über 7,5 g Al_2O_3 chromatographisch getrennt wurde.

Aus den mit Benzol-Petroläther bis zu einem Benzolgehalt von 40% eluierbaren Anteilen (140 mg) liessen sich durch Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther 105 mg reiner 3α-Acetoxy-ester (XX) vom Smp. 101—102° gewinnen. Das Produkt gab mit dem früher auf anderem Wege bereiteten Präparat[3]) keine Schmelzpunkterniedrigung. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{15} = +32{,}2^0 \pm 1^0$ (c = 2,764 in Aceton)[4]).

---

[1]) Wir danken Herrn *M. Raney*, Chattanooga, U. S. A., für dieses Material.

[2]) *M. Raney*, A. P. 1 628 190; C. **1927**. II. 653; *L. Covert*, *H. Adkins*, Am. Soc. **54**, 4116 (1932).

[3]) *P. Grandjean*, *T. Reichstein*, Helv. **26**, 482 (1943).

[4]) Der früher[3]) mitgeteilte Wert ist falsch, die mit dem alten Präparat wiederholte Bestimmung gab $[\alpha]_D^{15} = +32^0$ (in Aceton).

28,030 mg Subst. zu 1,0141 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = +0{,}89^0 \pm 0{,}02^0$

3,730 mg Subst. gaben 10,221 mg CO_2 und 3,156 mg H_2O

$C_{25}H_{38}O_4$ (402,55) Ber. C 74,59 H 9,52%
Gef. „ 74,78 „ 9,47%

Nach Entfernung einer Mischfraktion gaben die weiteren mit Benzol-Petroläther sowie mit reinem Benzol eluierbaren Anteile (68 mg) beim Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther 60 mg reinen Acetoxy-ester (XXII) als farblose Körner vom Smp. 139—140°. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{16} = +13{,}8^0 \pm 1^0$ (c = 1,917 in Aceton).

19,448 mg Subst. zu 1,0141 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = +0{,}26^0 \pm 0{,}02^0$

3,562 mg Subst. gaben 9,737 mg CO_2 und 3,005 mg H_2O

$C_{25}H_{38}O_4$ (402,55) Ber. C 74,59 H 9,52%
Gef. „ 74,60 „ 9,44%

3α-Acetoxy-bisnor-cholen-(11)-säure-methylester (XX) aus (XVII).

0,95 g 3α-Acetoxy-12β-[anthrachinon-β-carboxy]-bisnor-cholansäure-methylester (XVII) vom Smp. 116—118° wurden wie bei (XXIV) aus (XXI) beschrieben im Hochvakuum thermisch zersetzt. Metallbad 295—300° (!), Dauer 3 Stunden. Durch die feine Kapillare wurde CO_2 geleitet. Die Aufarbeitung (wie bei (XXIV) aus (XXI)) gab 0,61 g neutrales Rohprodukt. Chromatographische Trennung und Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther lieferten 0,225 g (= 38,5%) reinen Ester (XX) vom Smp. 101—102°, der sich nach Mischprobe mit dem oben beschriebenen, aus (XXIV) gewonnenen Analysenpräparat als identisch erwies. Aus den letzten mit Benzol sowie aus den mit Benzol-Äther eluierbaren Anteilen (0,28 g) liessen sich noch 0,1 g reines Ausgangsmaterial (XVII) gewinnen.

12-Brom-3,11-diketo-bisnor-cholansäure-methylester (XXVI).

5,3 g 3-Keto-bisnor-cholen-(11)-säure-methylester (XXIV) vom Smp. 121—123° wurden in 220 cm³ Aceton gelöst, mit der Lösung von 4,2 g N-Bromacetamid in 50 cm³ Wasser versetzt und 16 Stunden bei 16° stehen gelassen. Die übliche Aufarbeitung lieferte 7,2 g neutrales Rohprodukt, aus dem sich etwas Krystalle vom Smp. 165—175° abschieden, doch wurde auf die Isolierung des Oxybromids (XXIII) verzichtet. Die ganze Menge wurde in 60 cm³ Eisessig gelöst und vorsichtig mit 1,45 g CrO_3 in wenig Wasser und 70 cm³ Eisessig oxydiert. Die übliche Aufarbeitung lieferte 6,3 g neutrales Rohprodukt. Umkrystallisieren aus Chloroform-Äther gab 2,4 g Ketobromid (XXVI) als farblose Prismen vom Smp. 198—202° sowie 3,9 g Mutterlauge.

3,11-Diketo-bisnor-cholansäure-methylester (XXVII).

a) Aus krystallisiertem Ketobromid (XXVI). Die 2,4 g krystallisiertes Ketobromid (XXVI) vom Smp. 198—202° wurden in 8 cm³ Eisessig gelöst und nach Zusatz von 1,5 g Zinkstaub und 1,5 g Natriumacetat unter Schütteln ¼ Stunde auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach Filtration und der üblichen Aufarbeitung wurden beim Umkrystallisieren aus Äther 1,15 g reiner 3,11-Diketo-ester (XXVII) erhalten. Die geringe Mutterlauge wurde mit der entbromten Mutterlauge von (XXVI) chromatographiert. Der Ester krystallisierte aus Äther in farblosen Plättchen vom Smp. 199—201°. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{16} = +47{,}6^0 \pm 1{,}5^0$ (c = 1,702 in Aceton).

17,013 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = +0{,}81^0 \pm 0{,}02^0$

3,863 mg Subst. gaben 10,439 mg CO_2 und 3,178 mg H_2O

$C_{23}H_{34}O_4$ (374,50) Ber. C 73,76 H 9,15%
Gef. „ 73,75 „ 9,21%

Der Ester zeigte im Ultravioletten bei 240 mμ keine selektive Absorption.

b) (XXVII) und Nebenprodukte aus der Mutterlauge von (XXVI).

Die 3,9 g Mutterlaugen von (XXVI) wurden analog entbromt, das Entbromungsprodukt mit den Mutterlaugen von (XXVII) vereinigt und das Ganze (3,6 g) über 110 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Benzol-Petroläther (1 : 2) eluierbaren Anteile (0,65 g) lieferten beim Umkrystallisieren 0,61 g reinen 3-Keto-bisnor-cholen-(11)-säure-methylester (XXIV) vom Smp. 121—123°. Die weiteren mit Benzol-Petroläther (1 : 1) sowie mit reinem Benzol erhaltenen Fraktionen (1 g) lieferten noch 0,56 g 3,11-Diketo-ester (XXVII), dessen Ausbeute somit total 1,71 g betrug. Die folgenden mit Benzol-Äther abgelösten Fraktionen (0,88 g) gaben nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther sowie aus Methanol 300 mg farblose Plättchen vom Smp. 136—138°. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{15} = +73{,}1^0 \pm 1{,}5^0$ (c = 1,449 in Aceton).

14,492 mg Subst. zu 0,9995 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = +1{,}06^0 \pm 0{,}02^0$

3,774 mg Subst. gaben 10,221 mg CO_2 und 2,864 mg H_2O

$C_{23}H_{32}O_4$ (372,49) Ber. C 74,16 H 8,66%
Gef. „ 73,91 „ 8,49%

Es handelt sich aus Analogiegründen höchst wahrscheinlich um den 3,12-Diketo-bisnor-cholen-(9)-säure-methylester. Dementsprechend zeigt die alkoholische Lösung des Stoffes im Ultraviolett-Absorptionsspektrum ein Maximum bei 237 mμ und log $\varepsilon = 3{,}92$[1]).

3α- und 3β-Acetoxy-11-keto-bisnor-cholansäure-methylester (XXXII) und (XXV) aus (XXVII).

1,69 g 3,11-Diketo-bisnor-cholansäure-methylester (XXVII) vom Smp. 199—201° wurden in 20 cm³ Eisessig mit 0,1 g $PtO_2 \cdot H_2O$ in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt, bis 160 cm³ Gas aufgenommen waren. Dann wurde filtriert, das Filtrat im Vakuum eingedampft und der Rückstand zur Acetylierung 3 Stunden mit 5 cm³ absolutem Pyridin und 4 cm³ Essigsäure-anhydrid auf 60° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung lieferte 1,88 g Rohprodukt, das zur Rückoxydation eventuell in 11-Stellung hydrierter Anteile mit 0,2 g CrO_3 in 15 cm³ Eisessig mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen wurde. Nach üblicher Aufarbeitung konnten durch direkte Krystallisation aus Äther-Petroläther 0,6 g 3β-Acetoxy-ester (XXV) vom Smp. 163—165° abgetrennt werden. Die Mutterlauge (1,2 g) wurde über 36 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Petroläther-Benzol bis zu einem Benzolgehalt von 10% eluierten Anteile lieferten beim Umkrystallisieren aus Methanol 0,15 g reinen 3α-Acetoxy-ester (XXXII) vom Smp. 148—150°. Aus den mit Benzol-Petroläther (1 : 4), mit reinem Benzol sowie mit Benzol-Äther abgelösten Fraktionen liessen sich noch 0,5 g reiner 3β-Acetoxy-ester (XXV) gewinnen, dessen Ausbeute somit 1,1 g betrug. Zwei Mischfraktionen und die Mutterlaugen der anderen Fraktionen wurden nochmals für sich chromatographiert. Aus den ersten mit Benzol-Petroläther (1 : 10) eluierten Anteilen liessen sich beim Umkrystallisieren aus Methanol 40 mg farblose Körner vom Smp. 93—94° erhalten, die vermutlich den 11-Keto-bisnor-cholansäure-methylester darstellen. Zur Analyse wurde vor der Verbrennung im Vakuum kurz geschmolzen.

3,630 mg Subst. gaben 10,174 mg CO_2 und 3,204 mg H_2O

$C_{23}H_{36}O_3$ (360,52) Ber. C 76,62 H 10,06%
Gef. „ 76,48 „ 9,88%

Aus den weiteren Fraktionen liessen sich noch kleine Mengen der Ester (XXXII) und (XXV) gewinnen.

Der 3α-Acetoxy-ester (XXXII) krystallisierte aus Methanol in dicken Prismen vom Smp. 148—150°, aus Äther-Petroläther schmolz er zuerst bei 142—144°, worauf die

---

[1]) Wir danken Herrn P. D. Dr. *H. Mohler*, Zürich, für die Ausführung dieser Messung.

Schmelze erstarrte, um bei 153—154° definitiv zu schmelzen. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{15} = +57{,}6^0 \pm 2^0$ (c = 1,285 in Aceton).

12,850 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = +0{,}74^0 \pm 0{,}02^0$

3,776 mg Subst. gaben 9,931 mg CO_2 und 3,114 mg H_2O

$C_{25}H_{38}O_5$ (418,55) Ber. C 71,73 H 9,15%
Gef. „ 71,77 „ 9,23%

Der 3β-Acetoxy-ester (XXV) krystallisierte aus Äther-Petroläther in Körnern oder Nadeln vom Smp. 163—165°. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{12} = +29{,}3^0 \pm 1{,}5^0$ (c = 1,839 in Aceton).

18,384 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{12} = +0{,}54^0 \pm 0{,}02^0$

4,047 mg Subst. gaben 10,660 mg CO_2 und 3,25 mg H_2O

$C_{25}H_{38}O_5$ (418,55) Ber. C 71,73 H 9,15%
Gef. „ 71,88 „ 8,99%

3α-Acetoxy-11-keto-bisnor-cholansäure-methylester (XXXII) aus (XX).

Zur Lösung von 0,86 g 3α-Acetoxy-bisnor-cholen-(11)-säure-methylester (XX) vom Smp. 100—102° in 40 cm³ Aceton und 0,2 cm³ Eisessig wurde unter Umschwenken innerhalb 20 Minuten die Lösung von 0,8 g N-Bromacetamid und 0,8 g Natriumacetat-trihydrat in 15 cm³ Wasser eingetropft. Die wie bei (XXIII) durchgeführte Aufarbeitung gab 1,17 g Rohprodukt, das aus Äther 0,64 g Krystalle vom Smp. 180—205° lieferte. Mehrmaliges Umkrystallisieren aus Chloroform-Äther gab Nadeln vom Smp. 202—210°, auf völlige Reinigung wurde verzichtet. 0,6 g Krystalle (roher 3α-Acetoxy-11-oxy-12-brom-bisnor-cholansäure-methylester) wurden mit 0,15 g CrO_3 in 12 cm³ Eisessig (ohne besondere Vorsichtsmassnahmen) oxydiert. Die 0,53 g Mutterlaugen wurden für sich analog behandelt. Die Krystalle lieferten 0,58 g rohes Ketobromid, das aus Äther-Petroläther in Nadeln vom Smp. 150—155° krystallisierte. Bei der Entbromung von 0,5 g des rohen Ketobromids mit 0,4 g Zinkstaub in 3 cm³ Eisessig wurden 0,42 g Rohprodukt erhalten, das aus Methanol 0,17 g reines (XXXII) vom Smp. 146—148° lieferte. Die 0,53 g Oxybromid-Mutterlauge gaben nach CrO_3-Oxydation 0,5 g Rohprodukt und daraus durch Entbromung mit Zinkstaub 0,42 g bromfreies Material, das mit den (0,25 g) Mutterlaugen von (XXXII) vereinigt und zusammen (0,67 g) über 20 g Al_2O_3 chromatographiert wurde. Die ersten mit Petroläther-Benzol erhaltenen Fraktionen gaben wenig Ausgangsmaterial (XX), aus den folgenden mit Benzol-Petroläther bis zu einem Benzolgehalt von 60% eluierten Anteilen liessen sich durch Umkrystallisieren aus Methanol noch 0,13 g reines (XXXII) erhalten, sodass die Ausbeute total 0,3 g betrug. Die letzten mit absolutem Benzol sowie mit Benzol-Äther eluierten Fraktionen (0,185 g) lieferten beim Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther farblose Blättchen vom Smp. 161—163°. Es handelt sich voraussichtlich um 3α-Acetoxy-12-keto-bisnor-cholen-(9)-säure-methylester, doch wurde das Produkt nicht weiter untersucht.

3,818 mg Subst. gaben 9,996 mg CO_2 und 2,927 mg H_2O

$C_{25}H_{36}O_5$ (416,53) Ber. C 72,08 H 8,71%
Gef. „ 71,45 „ 8,57%

3α-Acetoxy-11α-oxy-bisnor-cholansäure-methylester (XXXI).

0,25 g 3α-Acetoxy-11-keto-bisnor-cholansäure-methylester (XXXII) vom Smp. 148 bis 150° wurden in 5 cm³ reinstem Eisessig gelöst, mit 0,1 g $PtO_2 \cdot H_2O$ versetzt und 48 Stunden bei 15° in H_2-Atmosphäre geschüttelt, wobei am letzten Tag noch zweimal mit Luft aktiviert wurde. Zuletzt wurde noch 4 Stunden auf 40—45° erwärmt. Nach Filtration wurde im Vakuum eingedampft, in Äther gelöst, neutral gewaschen, eingeengt und mit Petroläther versetzt. Nach längerem Stehen begann die Krystallisation. Es wurden 0,23 g farblose Körner vom Smp. 131—132° erhalten. Manchmal wurde auch

ein zweiter Smp. bei 137—139° beobachtet. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{15} = +56{,}5^0 \pm 1{,}5^0$ (c = 1,593 in Aceton).

15,934 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = +0{,}90^0 \pm 0{,}02^0$

Zur Analyse wurde unmittelbar vor der Verbrennung kurz im Vakuum geschmolzen.

3,828 mg Subst. gaben 10,001 mg CO_2 und 3,278 mg H_2O

$C_{25}H_{40}O_5$ (420,57) Ber. C 71,39 H 9,59%
Gef. „ 71,30 „ 9,58%

3α, 11α-Dioxy-bisnor-cholansäure-methylester (XXX).

0,67 g 3α-Acetoxy-11α-oxy-bisnor-cholansäure-methylester (XXXI) vom Smp. 131 bis 132° wurden in 8 cm³ Methanol gelöst, mit der Lösung von 0,4 g KOH in 0,4 cm³ Wasser und 6 cm³ Methanol versetzt und 16 Stunden bei 16° stehen gelassen. Nach Zusatz von etwas Wasser wurde das Methanol im Vakuum entfernt und die Suspension mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung hinterliess beim Eindampfen 0,61 g Rückstand. Aus Benzol konnten unscharf schmelzende Krystalle (Hydrat ?) vom Smp. 75—85° erhalten werden. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{16} = +38{,}8^0 \pm 1^0$ (c = 1,903 in Aceton).

19,020 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = +0{,}74^0 \pm 0{,}02$.

3β-Acetoxy-11α-oxy-bisnor-cholansäure-methylester (XXIX).

1,1 g 3β-Acetoxy-11-keto-bisnor-cholansäure-methylester (XXV) vom Smp. 163 bis 165° wurden mit 0,5 g $PtO_2 \cdot H_2O$ in 15 cm³ Eisessig genau wie bei (XXXI) beschrieben hydriert. Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther gab 0,97 g farblose Körner vom Smp. 173—175°. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{12} = +33{,}7^0 \pm 1{,}5^0$ (c = 1,629 in Aceton).

16,280 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{12} = +0{,}70^0 \pm 0{,}02^0$

3,710 mg Subst. gaben 9,715 mg CO_2 und 3,169 mg H_2O

$C_{25}H_{40}O_5$ (420,57) Ber. C 71,39 H 9,59%
Gef. „ 71,46 „ 9,56%

3β, 11α-Dioxy-bisnor-cholansäure-methylester (XXVIII).

1,15 g 3β-Acetoxy-11α-oxy-bisnor-cholansäure-methylester (XXIX) vom Smp. 173 bis 175° wurden mit der Lösung von 0,5 g KOH in 20 cm³ Methanol 24 Stunden bei 16° stehen gelassen. Die wie bei (XXX) durchgeführte Aufarbeitung gab 1,1 g neutrales Rohprodukt. Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther lieferte lange Nadeln vom Smp. 139 bis 140°. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{16} = +34{,}2^0 \pm 0{,}8^0$ (c = 2,750 in Aceton).

27,491 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = +0{,}94^0 \pm 0{,}02^0$.

Die Mikroanalysen wurden im mikrochemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich (Leitung *W. Manser*) ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

86. Über Steroide und Sexualhormone.

(96. Mitteilung[1])

Über Umwandlungsprodukte des 2-Acetoxy-cholestanons-(3)

von **L. Ruzicka, Pl. A. Plattner** und **M. Furrer.**

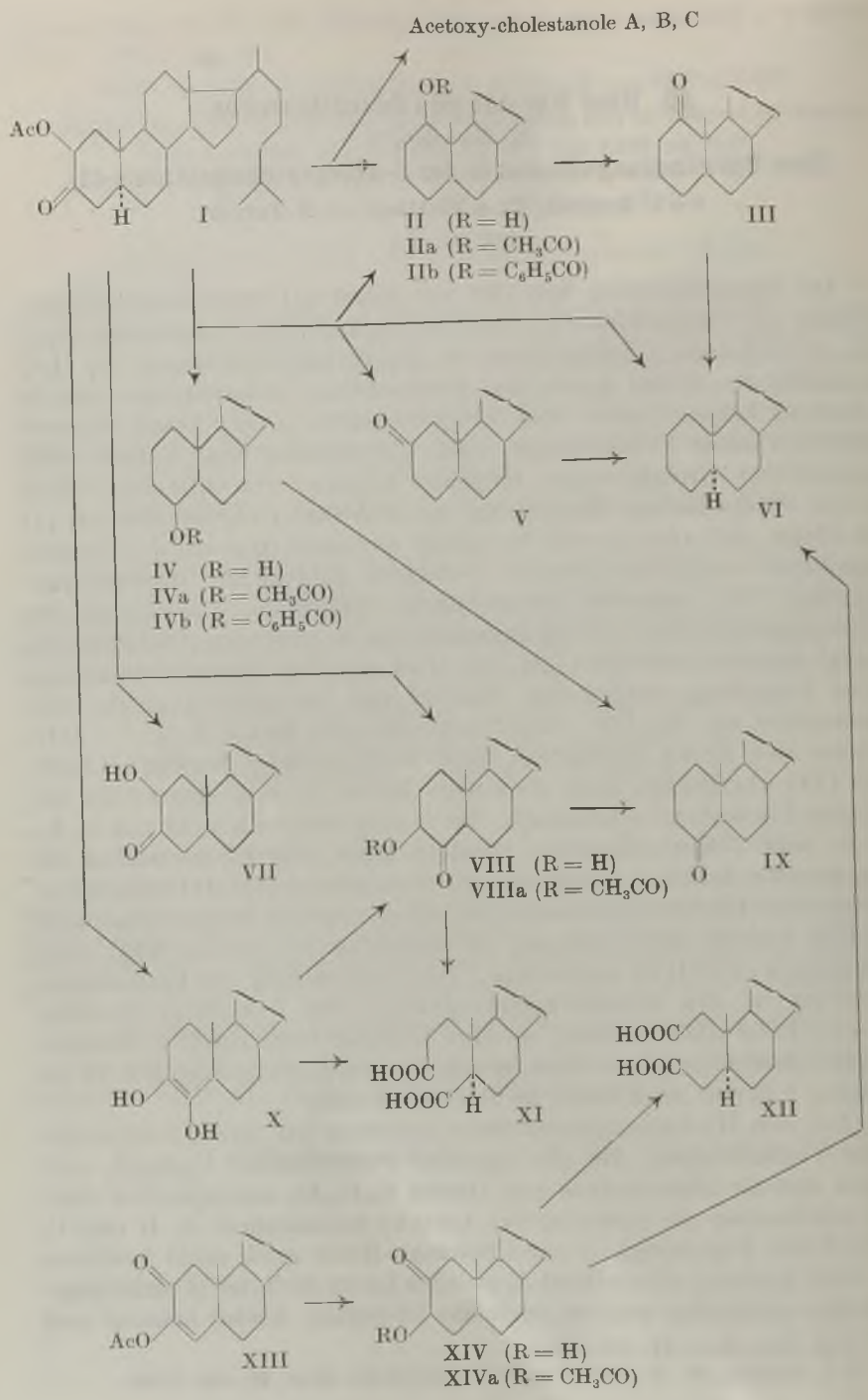
(29. III. 44.)

Im Zusammenhang mit der vor kurzem[1]) beschriebenen Herstellung des Cholestanons-(2) und der beiden 2-Oxy-cholestane wurden verschiedene Umsetzungen am 2-Acetoxy-cholestanon-(3) (I)[2]) durchgeführt. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, dass dieses α-Acetoxy-keton, sowie das entsprechende α-Oxy-keton ausserordentlich labile Verbindungen sind, die offenbar eine Anzahl recht unerwarteter Umlagerungen eingehen können. So entstehen schon bei der katalytischen Hydrierung von 2-Acetoxy-cholestanon-(3) (I) mit Platin und zwar sowohl in saurer wie auch in neutraler Lösung kompliziert zusammengesetzte Gemische zahlreicher Hydrierungsprodukte. Wir isolierten daraus durch mehrfache Anwendung der chromatographischen Reinigungsmethode in geringer Ausbeute ein Acetat der Bruttoformel $C_{29}H_{50}O_2$. Der aus dem Acetat durch alkalische Verseifung hergestellte Alkohol gab bei der Oxydation mit Chromsäure ein bei 120–120,5° schmelzendes Keton ($[\alpha]_D = +41°$), welches sich durch Reduktion nach *Wolff-Kishner* leicht in Cholestan (VI) überführen liess. Das neue Keton ist mit keinem der bekannten Cholestanone identisch. Da es sich demnach nicht um 2-, 3-, 4-, 6- oder 7-Keto-cholestan handeln kann, dürfte demselben die Konstitution des noch unbekannten Cholestanons-(1) (III) zukommen. Das aus den Hydrierungsprodukten isolierte Acetat und der zugrunde liegende Alkohol sind demnach als Cholestanol-(1)-acetat (IIa), bzw. Cholestanol-(1) (II) zu bezeichnen. Das Vorkommen von Cholestanol-(1)-acetat in den Hydrierungsprodukten von 2-Acetoxy-cholestanon-(3) (I) ist überraschend, da eine Umwandlung von 2,3-disubstituierten Steroiden unter Wanderung des einen Substituenten in die Stellung 1 bisher noch nicht beobachtet wurde.

Aus den Hydrierungsprodukten isolierten wir ferner 3 krystallisierte Verbindungen, die alle dieselbe Bruttoformel $C_{29}H_{48}O_3$ aufwiesen und als Monoacetate von Diolen $C_{27}H_{46}O_2$ anzusprechen sind. Wir beschreiben sie vorläufig als Acetoxy-cholestanole A, B und C, obwohl ihre Zugehörigkeit zur Cholestan-Reihe noch nicht bewiesen ist. Vom Acetoxy-cholestanol A, welches bis zu 20 % der Hydrierungsprodukte ausmacht, wurden noch das Di-acetat, Acetat-benzoat und

[1]) 95. Mitt. Helv. **27**, 524 (1944).

[2]) *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner* und *R. Aeschbacher*, Helv. **21**, 866 (1938).


Acetoxy-cholestanole A, B, C
AcO
O
H
I
OR
II (R = H)
IIa (R = CH3CO)
IIb (R = C6H5CO)
O
III
OR
IV (R = H)
IVa (R = CH3CO)
IVb (R = C6H5CO)
O
V
H
VI
HO
O
VII
RO
O
VIII (R = H)
VIIIa (R = CH3CO)
O
IX
HO
OH
X
HOOC
HOOC
H
XI
HOOC
HOOC
H
XII
O
AcO
XIII
O
RO
XIV (R = H)
XIVa (R = CH3CO)

Acetat-tosylat hergestellt. Bei der Oxydation mit Chromsäure gab das Acetoxy-cholestanol A das um 2 Wasserstoffatome ärmere Acetoxy-cholestanon A, welches nicht mit dem als Ausgangsmaterial verwendeten 2-Acetoxy-cholestanon-(3) (Smp. 148–149°) identisch ist. Wir haben diese Verbindungen, ebenso wie die beiden Acetoxycholestanole B und C, nicht weiter untersucht.

Schliesslich konnten wir aus den Hydrierungsprodukten in etwa 20-proz. Ausbeute eine bei 196°—197° schmelzende Dioxy-Verbindung isolieren, die möglicherweise mit dem von *Marker* und *Plambeck*[1]) beschriebenen Cholestandiol-(2,3) (Smp. 195–197°) identisch ist. Daneben wurden auch höherschmelzende Diol-Gemische erhalten.

Ebenfalls uneinheitlich verlief die Reduktion von 2-Acetoxycholestanon-(3) (I) nach *Wolff-Kishner*. Die Reduktionsprodukte bestanden hier etwa zu 50% aus Cholestan (VI). Daneben wurde wenig Cholestanol-(1) (II) und Cholestanol-(4) (IV) gefunden. Die Anwesenheit eines Cholestanols-(2) ist ebenfalls gesichert, da aus unscharf bei 172–176° schmelzenden Krystallisaten nach der Oxydation mit Chromsäure Cholestanon-(2) (V) erhalten wurde. Cholestanol-(2) ist die bei normalem Verlauf der Reduktion erwartete Verbindung. Eine der Entstehung von Cholestanol-(4) (IV) ähnliche Umlagerung ist bei der Pyridinium-Verbindung von 2-Brom-cholestanon-(3)[2]) und beim 2,2-Dibrom-cholestanon-(3)[3]) nachgewiesen worden. Es erscheint in diesem Zusammenhange nicht ausgeschlossen, dass auch unter den oben erwähnten drei Acetoxy-cholestanolen A, B und C sich in Stellung 4 substituierte Derivate der Cholestanol-Reihe befinden.

Umlagerungen treten auch bei der alkalischen Verseifung des 2-Acetoxy-cholestanons-(3) sehr leicht ein, was aus früheren Arbeiten[2])[4]) nicht ersichtlich ist. Bei der Behandlung des Acetoxyketons (I) mit Kaliumcarbonat entstand das bereits beschriebene[2])[4]) 2-Oxy-cholestanon-(3) (VII) nur in mässiger Ausbeute. Daneben bildeten sich grössere Mengen eines damit isomeren Oxy-ketons (Smp. 173–175°), dem auf Grund seiner Überführung in die Dihydro-*Diels*-säure (XI)[5]) die Struktur eines 3-Oxy-cholestanons-(4) (VIII) bzw. 4-Oxy-cholestanons-(3) zukommen muss. Die dem isomeren Oxyketon vorläufig zugewiesene Formel (VIII) ist inbezug auf die gegenseitige Anordnung von Oxy- und Keto-Gruppe nicht gesichert. Für die angenommene Struktur (VIII) spricht die Umwandlung des Oxyketons in Cholestanon-(4) (IX), welche beim Behandeln von (VIII) mit Bromwasserstoff-Eisessig und nachfolgenden Entbromen mit Zink in Eisessig stattfindet.

---

[1]) Am. Soc. **61**, 1332 (1939).

[2]) *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner* und *R. Aeschbacher*, Helv. **21**, 866 (1938).

[3]) Vgl. *H. H. Inhoffen* und *G. Zühlsdorff*, B. **76**, 233 (1943) und frühere Mitt.

[4]) *H. H. Inhoffen* und *Huang-Minlon*, B. **71**, 1720 (1938); vgl. dazu *H. H. Inhoffen*, B. **70**, 1695 (1937).

[5]) *A. Windaus*, B. **52**, 170 (1919); *O. Diels* und *E. Abderhalden*, B. **37**, 3092 (1904).

Bei der Verseifung des Acetoxy-ketons (I) (Smp. 148,5–149,5°) mit Kalilauge fanden wir als einziges fassbares Produkt ein Isomeres (Smp. 125,5–127°) des Oxy-ketons (VIII). Mit Tetranitromethan zeigt diese Verbindung (X) im Gegensatz zum Oxy-keton (VIII) eine Gelbfärbung. Aus beiden Isomeren entstand mit Acetanhydrid in Pyridin das gleiche, gegen Tetranitromethan gesättigte Monoacetat (VIIIa)[1]). Auch werden beide durch alkalisches Perhydrol unter Öffnung des Ringes A zur Dihydro-*Diels*-säure[2]) (XI) oxydiert. Im Isomeren vom Smp. 125,5–127° liegt also vermutlich das Endiol (X) oder das Δ^2- bzw. Δ^4-Cholestandiol-(3,4) vor.

Aus dem Δ^3-3-Acetoxy-cholestenon-(2) (XIII)[3]) wurde durch katalytische Hydrierung mit *Raney*-Nickel in Alkohol ein weiteres α-Acetoxy-keton, das 3-Acetoxy-cholestanon-(2) (XIVa) erhalten. Dieses ergab bei der Behandlung mit Alkali und Wasserstoffperoxyd wie erwartet die von *Windaus* und *Uibrig*[4]) beschriebene Dicarbonsäure (XII). Bei der Reduktion nach *Wolff-Kishner* entstand aus dem Acetoxy-keton (XIVa) in guter Ausbeute ausschliesslich Cholestan. Das aus dem Acetoxy-keton (XIVa) durch alkalische Verseifung erhaltene Oxy-keton (XIV) wird mit Vorteil über das schwerlösliche Digitonid gereinigt. Auf Grund der Fällbarkeit mit Digitonin dürfte das 3-Oxy-cholestanon-(2) (XIV) der 3β-Oxy-Reihe angehören.

Der *Rockefeller Foundation* in New York und der *Gesellschaft fur Chemische Industrie* in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil[5]).

A. Katalytische Hydrierungen von 2-Acetoxy-cholestanon-(3) (I).

1. Ansatz. 4,4 g 2-Acetoxy-cholestanon-(3)[6]) wurden in 350 cm³ Eisessig gelöst und nach Zugabe von 700 mg Platinoxyd unter Wasserstoff geschüttelt. Nach 1 Stunde waren 420 cm³ Wasserstoff aufgenommen[7]) (Ber. 400 cm³ für 1 Mol H_2). Zur Aufarbeitung wurde vom Platin abfiltriert, das Filtrat mit viel Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit 2-n. Soda und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers blieben 4,12 g einer teilweise krystallisierten Substanz zurück. Durch mehrfache chromatographische Reinigung an Aluminiumoxyd (Aktivität I) wurden daraus 170 mg[8]) Cholestanol-(1)-acetat

[1]) Die Formel (VIIIa) ist mit denselben Unsicherheiten behaftet, wie Formel (VIII). Aus dem Endiol entstand das Acetat unter den gewählten Bedingungen nur in schlechter Ausbeute.

[2]) *A. Windaus*, B. **52**, 170 (1919); *O. Diels* und *E. Abderhalden*, B. **37**, 3092 (1904).

[3]) Vgl. Helv. **27**, 524 (1944); *E. T. Stiller* und *O. Rosenheim*, Soc. **1938**, 353.

[4]) B. **47**, 2384 (1914).

[5]) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. Für sämtliche Bestimmungen der optischen Drehungen wurde Chloroform als Lösungsmittel verwendet.

[6]) Helv. **21**, 871 (1938). Das chromatographisch gereinigte Präparat schmolz bei 148,5—149,5°. $[\alpha]_D = +27°$ (c = 0,997 in Chloroform).

[7]) Wurde die Hydrierung nach der Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff nicht abgebrochen, so kam sie erst nach 24 Stunden bei einer Gesamtaufnahme von 1,5 Mol H_2 zum Stillstand.

[8]) Aus den vollständig hydrierten Ansätzen konnte bis zur dreifachen Menge Cholestanol-(1)-acetat isoliert werden.

(IIa) vom Smp. 79—80° erhalten. Das Präparat wurde aus Methanol umkrystallisiert (Smp. 80—81°) und zur Analyse 5 Stunden bei 60° im Luftstrom getrocknet.

$[\alpha]_D = +9{,}5^0$ (c = 1,99 in Chloroform)

3,792 mg Subst. gaben 11,199 mg CO_2 und 3,974 mg H_2O

$C_{29}H_{50}O_2$ Ber. C 80,78 H 11,70%
Gef. „ 80,60 „ 11,73%

Die Mischprobe mit Cholestan zeigte eine starke Schmelzpunktserniedrigung.

Äther-Chloroform 1:1 eluierten aus dem Aluminiumoxyd 380 mg[1]) Acetoxycholestanol A, welches nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 168—169° schmolz. Das Analysenpräparat wurde 14 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

$[\alpha]_D = +41^0$ (c = 1,04 in Chloroform)

3,760 mg Subst. gaben 10,727 mg CO_2 und 3,764 mg H_2O

$C_{29}H_{50}O_3$ Ber. C 77,97 H 11,28%
Gef. „ 77,86 „ 11,20%

Die aus dem Chromatogramm mit Chloroform eluierten Öle (820 mg) wurden 15 Minuten mit 30 cm³ 0,07-n. methanolischer Kalilauge gekocht. Zur Analyse wurden die verseiften Anteile aus Essigester-Methanol umkrystallisiert und bei 190° im Hochvakuum sublimiert. Das sublimierte Cholestan-diol schmolz bei 196—197°.

3,672 mg Subst. gaben 10,794 mg CO_2 und 3,915 mg H_2O

$C_{27}H_{48}O_2$ Ber. C 80,14 H 11,96%
Gef. „ 80,22 „ 11,93%

Die Methanol-Eluate (310 mg) schmolzen unscharf bei 200°. Sie wurden 35 Minuten mit 0,03-n. methanolischer Kalilauge gekocht. Das aus Essigester-Methanol umkrystallisierte und bei 195° (0,01 mm Hg) sublimierte Analysenpräparat schmolz bei 213—218° (sintern ab 200°); es besteht aus einem Gemisch verschiedener Cholestan-diole.

3,750 mg Subst. gaben 11,010 mg CO_2 und 4,013 mg H_2O

$C_{27}H_{48}O_2$ Ber. C 80,14 H 11,96%
Gef. „ 80,12 „ 11,97%

2. Ansatz. 1 g 2-Acetoxy-cholestanon-(3) wurden in 50 cm³ Eisessig gelöst und nach Zugabe von 150 mg Platinoxyd 4 Stunden bei 120° und 170 Atm. hydriert. Aus den Hydrierungsprodukten konnten neben wenig Diacetoxy-cholestan A (siehe unten) 200 mg Acetoxy-cholestanol B isoliert werden. Das Präparat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 182,5—183,5°. Zur Analyse wurde es 20 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,717 mg Subst. gaben 10,624 mg CO_2 und 3,725 mg H_2O

$C_{29}H_{50}O_3$ Ber. C 77,97 H 11,28%
Gef. „ 78,00 „ 11,21%

3. Ansatz. 500 mg 2-Acetoxy-cholestanon-(3) wurden in 20 cm³ Feinsprit und 15 cm³ Äther gelöst und nach Zugabe von Platin aus 100 mg Platinoxyd hydriert. Nach 1 Stunde war die Hydrierung beendet. Aus den Hydrierungsprodukten wurden 200 mg Acetoxy-cholestanol C isoliert. Es krystallisierte aus Methanol in Platten vom Smp. 174—176°. Das Analysenpräparat wurde 20 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,753 mg Subst. gaben 10,696 mg CO_2 und 3,744 mg H_2O

$C_{29}H_{50}O_3$ Ber. C 77,97 H 11,28%
Gef. „ 77,78 „ 11,16%

Cholestanol-(1) (II).

70 mg Cholestanol-(1)-acetat (IIa) vom Smp. 79—80° wurden mit 5 cm³ 0,1-n. methanolischer Kalilauge 1 Stunde gekocht. Nach Zugabe von Wasser wurde das Methanol

[1]) In weiteren Ansätzen wurde bis zur dreifachen Menge Acetoxy-cholestanol A erhalten.

im Vakuum abgesaugt, das Cholestanol-(1) in Äther aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach mehrmaligem Krystallisieren aus Methanol schmolz das Präparat bei 165,5—166°. Zur Analyse wurde es 8 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

$[\alpha]_D = +14^0$ (c = 2,03 in Chloroform)

2,710 mg Subst. gaben 8,281 mg CO_2 und 2,981 mg H_2O

$C_{27}H_{48}O$	Gef. C 83,43	H 12,45%
	Gef. „ 83,39	„ 12,31%

Cholestanol-(1) gibt mit Digitonin keine Fällung.

Acetylierung. Cholestanol-(1) wurde in Pyridin mit Acetanhydrid behandelt. Das Acetat krystallisierte aus Methanol in Nadeln. Es war nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spez. Drehung identisch mit dem vorne beschriebenen Cholestanol-(1)-acetat.

Benzoat (IIb). 50 mg Cholestanol-(1) wurden in 1 cm³ Pyridin gelöst und mit 50 mg Benzoylchlorid versetzt. Nach 15 Stunden wurde aufgearbeitet. Aus Methanol krystallisierte das Cholestanol-(1)-benzoat in Blättchen vom Smp. 107—108°, die zur Analyse 22 Stunden bei 50° im Hochvakuum getrocknet wurden.

$[\alpha]_D = +0,2^0$ (c = 1,09 in Chloroform)

3,759 mg Subst. gaben 11,422 mg CO_2 und 3,597 mg H_2O

$C_{34}H_{52}O_2$	Ber. C 82,87	H 10,64%
	Gef. „ 82,92	„ 10,71%

Cholestanon-(1) (III).

200 mg Cholestanol-(1) wurden in 2,5 cm³ Chloroform und 20 cm³ Eisessig gelöst und mit 52 mg Chromtrioxyd in 1,5 cm³ Wasser versetzt. Nach 15 Stunden wurde aufgearbeitet. Das aus Methanol umkrystallisierte Keton (195 mg) schmolz bei 120—120,5°. Zur Analyse wurde es bei 155° im Hochvakuum sublimiert.

$[\alpha]_D = +41^0$ (c = 1,02 in Chloroform)

3,722 mg Subst. gaben 11,414 mg CO_2 und 4,010 mg H_2O

$C_{27}H_{46}O$	Ber. C 83,87	H 11,99%
	Gef. „ 83,69	„ 12,06%

Reduktion zu Cholestan (VI). 90 mg Cholestanon-(1) wurden mit 3 cm³ Amylalkohol und 150 mg Hydrazinhydrat 2 Stunden gekocht und dann zu einer Natriumalkoholat-Lösung aus 120 mg Natrium und 3 cm³ Amylalkohol gegeben. Das Gemisch wurde im Rohr 8 Stunden auf 190° erwärmt und dann im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in Petroläther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und durch Aluminiumoxyd filtriert. Das Filtrat wurde eingedampft. Der Rückstand krystallisierte aus Essigester-Methanol in grossen Platten vom Smp. 79—80°. Die Mischprobe mit Cholestan anderer Herkunft gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

$[\alpha]_D = +25^0$ (c = 1,03 in Chloroform)

Diacetoxy-cholestan A.

50 mg Acetoxy-cholestanol A vom Smp. 168—169° ($[\alpha]_D = +41^0$) wurden in 1,5 cm³ Pyridin gelöst, mit 100 mg Acetanhydrid versetzt und 1 Stunde auf 100° erwärmt. Dann wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Petroläther-Benzol 1:1 aufgenommen und durch wenig Aluminiumoxyd filtriert. Aus verdünntem Aceton und aus Methanol wurde das Diacetoxy-cholestan A in Krystallen vom Smp. 161—162° erhalten. Das Analysenpräparat wurde 8 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

$[\alpha]_D = +33^0$ (c = 0,97 in Chloroform)

3,760; 3,607 mg Subst. gaben 10,537; 10,040 mg CO_2 und 3,530; 3,428 mg H_2O

$C_{31}H_{52}O_4$	Ber. C 76,18	H 10,73%
	Gef. „ 76,47; 75,96	„ 10,51; 10,63%

Acetoxy-cholestanol-A-benzoat. Das analog dem Cholestanol-(1)-benzoat hergestellte Derivat schmolz bei 180—182°. Das Analysenpräparat wurde 8 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,740 mg Subst. gaben 10,737 mg CO_2 und 3,268 mg H_2O

$C_{36}H_{54}O_4$ Ber. C 78,50 H 9,88%
Gef. „ 78,35 „ 9,78%

Acetoxy-cholestanol-A-tosylester. 110 mg Acetoxy-cholestanol A, 2 cm³ Pyridin und 52 mg Tosylchlorid wurden zusammengegeben. Nach 15 Stunden wurde mit Wasser versetzt, der Tosylester in Äther aufgenommen und mit 2-n. Salzsäure, 2-n. Sodalösung und Wasser gewaschen. Der chromatographisch gereinigte Tosylester krystallisierte aus Petroläther in Körnern vom Smp. 146,5—147,5°. Das Analysenpräparat wurde 8 Stunden bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

3,688 mg Subst. gaben 9,737 mg CO_2 und 3,076 mg H_2O

$C_{36}H_{56}O_5S$ Ber. C 71,96 H 9,39%
Gef. „ 72,05 „ 9,33%

Acetoxy-cholestanon A.

200 mg Acetoxy-cholestanol A wurden in 5 cm³ Chloroform und 40 cm³ Eisessig gelöst und mit 45 mg Chromtrioxyd in wenig Wasser versetzt. Nach dem Stehen über Nacht wurde aufgearbeitet. Das Acetoxy-keton krystallisierte aus Methanol in Nadeln vom Smp. 145—146°. Das Analysenpräparat wurde 14 Stunden bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

$[\alpha]_D = +1^0$ (c = 1,09 in Chloroform)

3,754 mg Subst. gaben 10,793 mg CO_2 und 3,683 mg H_2O

$C_{29}H_{48}O_3$ Ber. C 78,32 H 10,88%
Gef. „ 78,46 „ 10,98%

Das Acetoxy-cholestanon A gab mit 2-Acetoxy-cholestanon-(3) bei der Mischprobe eine starke Schmelzpunktserniedrigung.

B. Reduktion von 2-Acetoxy-cholestanon-(3) (I) nach *Wolff-Kishner*[1]).

1 g 2-Acetoxy-cholestanon-(3) wurde mit 25 cm³ Amylalkohol und 1,5 g Hydrazinhydrat 2 Stunden gekocht und dann zu einer Alkoholat-Lösung aus 1,2 g Natrium und 15 cm³ Amylalkohol gegeben. Verschiedene solche Ansätze wurden im Rohr 6—15 Stunden auf 180—200° erhitzt. Nach dem Abdampfen des Amylalkohols im Vakuum wurde in Äther und Wasser aufgenommen. Die schwer löslichen Anteile[2]) wurden dann durch Filtration entfernt. Die ätherische Lösung wurde mit 2-n. Salzsäure, 2-n. Soda und Wasser gewaschen. Nach dem Abdampfen des Äthers blieben als Rückstand 780 mg gelbliches Öl, welches mehrmals an Aluminiumoxyd *Merck* (standardisiert nach *Brockmann*)

---

[1]) Die Reduktion von 2-Acetoxy-cholestanon-(3) nach *Clemmensen* gab ausschliesslich Cholestan.

[2]) Aus den schwerlöslichen Anteilen verschiedener Ansätze konnten durch chromatographische Trennung 2 Ketazine isoliert werden. Azin A schmolz bei 235—242° (u. Zers.). Es wurde zur Analyse 6 Stunden bei 120° im Hochvakuum getrocknet.

3,654 mg Subst. gaben 11,291 mg CO_2 und 3,927 mg H_2O
4,009 mg Subst. gaben 0,134 cm³ N_2 (15°, 727 mm)

$C_{54}H_{92}N_2$ Ber. C 84,30 H 12,05 N 3,64%
Gef. „ 84,33 „ 12,03 „ 3,79%

Azin B schmolz bei 200—210° (u. Zers.). Zur Analyse wurde 15 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,773 mg Subst. gaben 11,669 mg CO_2 und 4,010 mg H_2O
5,628 mg Subst. gaben 0,192 cm³ N_2 (14°, 727 mm)

$C_{54}H_{92}N_2$ Ber. C 84,30 H 12,05 N 3,64%
Gef. „ 84,40 „ 11,89 „ 3,88%

chromatographiert wurde. Petroläther-Benzol eluierten 320 mg Cholestan (VI). Mit Benzol-Äther 4:1 wurden zunächst 180 mg Cholestanol-(4)[1]) vom Smp. 189,5—190° und beim weiteren Auswaschen noch 90 mg Cholestanol-(1) (II) vom Smp. 165—166° aus dem Aluminiumoxyd abgelöst. Die Eluate mit Äther-Aceton 9:1 wogen 250 mg (Smp. 172—176°). Sie wurden in 50 cm³ Chloroform-Eisessig 1:9 gelöst und mit einer Lösung von 65 mg Chromtrioxyd in 6 cm³ 80-proz. Essigsäure 15 Stunden stehen gelassen. Aus den Oxydationsprodukten konnten durch Chromatographieren 32 mg reines Cholestanon-(2) (V) abgetrennt werden.

Cholestanol-(4)-acetat (IVa). Das aus Cholestanol-(4) mit Pyridin und Acetanhydrid bei Zimmertemperatur hergestellte Acetat krystallisierte aus Methanol in langen Nadeln vom Smp. 112,5—113°. Es wurde zur Analyse im Hochvakuum sublimiert.

$[\alpha]_D = +16^0$ (3 = 1,02 in Chloroform)

3,623 mg Subst. gaben 10,719 mg CO_2 und 3,792 mg H_2O

$C_{29}H_{50}O_2$ Ber. C 80,78 H 11,70%
Gef. „ 80,74 „ 11,71%

Cholestanol-(4)-benzoat (IVb) — aus Cholestanol-(4) in Pyridin mit Benzoylchlorid hergestellt — krystallisierte aus Methanol in Blättchen vom Smp. 117,5—118°. Das Analysenpräparat wurde 22 Stunden bei 50° und 0,01 mm getrocknet.

3,730 mg Subst. gaben 11,333 mg CO_2 und 3,529 mg H_2O

$C_{34}H_{52}O_2$ Ber. C 82,87 H 10,64%
Gef. „ 82,92 „ 10,59%

Cholestanon-(4) (IX). Aus Cholestanol-(4) durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig hergestellt und zur Analyse bei 145° im Hochvakuum sublimiert. (Smp. 99° bis 99,5°).

$[\alpha]_D = +29,5^0$ (c = 2,01 in Chloroform)

3,730 mg Subst. gaben 11,446 mg CO_2 und 3,988 mg H_2O

$C_{27}H_{46}O$ Ber. C 83,87 H 11,99%
Gef. „ 83,74 „ 11,96%

Reduktion von Cholestanon-(2) (V) zu Cholestan (VI).

22 mg Cholestanon-(2) wurden mit 5 Tropfen Hydrazinhydrat und 2 cm³ Amylalkohol 2 Stunden gekocht. Das Gemisch wurde zu einer Alkoholat-Lösung aus 30 mg Natrium und 1 cm³ Amylalkohol gegeben und im Rohr 10 Stunden auf 190° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde in Petroläther aufgenommen und die Lösung durch 1 g Aluminiumoxyd filtriert. Das eingedampfte Filtrat gab Krystalle vom Smp. 79° bis 80° (aus Essigester-Methanol). Sie waren nach der Mischprobe identisch mit Cholestan anderer Herkunft.

C. Einwirkung von Alkali auf 2-Acetoxy-cholestanon-(3) (I).

Verseifung mit Kalilauge.

Δ^3-Cholesten-diol-(3,4) (X). 5 g 2-Acetoxy-cholestanon-(3) wurden in 750 cm³ Alkohol suspendiert, mit 12 cm³ 1-n. methanolischer Kalilauge versetzt und kurz auf 40° erwärmt. Die Suspension ging bald in Lösung. Nach 20 Stunden wurde mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und der Alkohol im Vakuum abgesaugt. Nun wurde in Äther und Wasser aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb ein gelbliches Öl (4,3 g), welches teilweise krystallisierte. Die abgetrennten Krystalle schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 125,5—127°. Mit Tetranitromethan gab das Cholesten-diol-(3,4) eine starke Gelbfärbung. Das Analysenpräparat wurde 8 Stunden bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

---

[1]) Das Produkt war identisch mit einem nach *Tschesche* und *Hagedorn*, B. **68**, 2251 (1935), hergestellten Cholestanol-(4). Für das zu Vergleichszwecken ebenfalls hergestellte 4-epi-Cholestanol fanden wir einen Schmelzpunkt von 135—136° (Lit. Smp. 132°).

$[\alpha]_D = +35^0$ (c = 1,02 in Chloroform)

3,814 mg Subst. gaben 11,249 mg CO_2 und 3,902 mg H_2O

$C_{27}H_{46}O_2$ Ber. C 80,54 H 11,52%
Gef. „ 80,49 „ 11,45%

Die Mischprobe mit 2-Oxy-cholestanon-(3) (VII) (Smp. 126—128°) schmolz bei 114—120°.

Acetylierung. 300 mg Endiol wurden mit 5 cm³ Pyridin und 1 cm³ Acetanhydrid versetzt, 15 Stunden bei 20° stehen gelassen und dann im Vakuum eingedampft. Der Rückstand (300 mg) schmolz bei 102—112°. Er war gegen Tetranitromethan gesättigt. Bei der chromatographischen Reinigung konnten daraus 40 mg Krystalle vom Smp. 142° bis 143° erhalten werden. Das aus Methanol umkrystallisierte Präparat schmolz bei 143,5—144,5° Es war nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spez. Drehung identisch mit 3-Acetoxy-cholestanon-(4). Die Mischproben mit 2-Acetoxy-cholestanon-(3) (I) und mit 3-Acetoxy-cholestanon-(2) (XIVa) zeigten starke Schmelzpunktserniedrigungen.

Oxydation des Endiols (X) mit Perhydrol. 15 mg Δ^3-Cholestendiol-(3,4) wurden in 4 cm³ Alkohol gelöst und nach Zugabe von 0,5 cm³ 2-n. Natronlauge und 0,5 cm³ Perhydrol 45 Minuten auf 100° erwärmt. Dann wurde mit Wasser verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit 2-n. Soda gewaschen. Die aus der Sodalösung isolierten sauren Anteile wurden aus Eisessig in glasklaren Krystallen vom Smp. 248—250° erhalten. Die Mischprobe mit Dihydro-*Diels*-säure (XI) anderer Herkunft gab keine Schmelzpunktserniedrigung. Auch die aus beiden Säuren mit Diazomethan bereiteten Dimethylester (Smp. 124—125°) erwiesen sich in der Mischprobe als identisch.

Verseifung mit Kaliumcarbonat.

3-Oxy-cholestanon-(4) (VIII). 2 g 2-Acetoxy-cholestanon-(3) wurden in 50 cm³ Benzol gelöst und zu einer frisch bereiteten Lösung von 312 mg Kaliumcarbonat in 5 cm³ Wasser und 80 cm³ Methanol zugegeben. Nach 24 Stunden wurde mit Wasser verdünnt, mit 2-n. Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit eiskalter Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Aus dem teilweise krystallisierten Rückstand konnten 590 mg Krystalle von 3-Oxy-cholestanon-(4) gewonnen werden, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol im evakuierten Röhrchen bei 173—175° (sintern ab 171°) schmolzen. Das Analysenpräparat (350 mg) gab mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung. Es wurde 7 Stunden bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

$[\alpha]_D = +14,5^0$ (c = 1,00 in Chloroform)

3,799 mg Subst. gaben 11,166 mg CO_2 und 3,910 mg H_2O

$C_{27}H_{46}O_2$ Ber. C 80,54 H 11,52%
Gef. „ 80,21 „ 11,52%

Aus den Mutterlaugen schieden sich nach 4 Tagen bei −10° erneut Krystalle ab. Sie schmolzen nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 125—128°. Mit Tetranitromethan gaben sie keine Gelbfärbung. Das Analysenpräparat (140 mg) wurde 14 Stunden bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

$[\alpha]_D = +38^0$ (c = 1,01 in Chloroform)

3,865 mg Subst. gaben 11,429 mg CO_2 und 4,011 mg H_2O

$C_{27}H_{46}O_2$ Ber. C 80,54 H 11,52%
Gef. „ 80,70 „ 11,61%

Die Substanz ist nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch mit 2-Oxy-cholestanon-(3) (VII).

3-Acetoxy-cholestanon-(4) (VIII a). Das aus 3-Oxy-cholestanon-(4) mit Pyridin und Acetanhydrid in der Kälte hergestellte Acetoxy-keton schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 143,5—144,5°. Das Analysenpräparat wurde 15 Stunden bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

$[\alpha]_D = -7{,}5^0$ (c = 1,00 in Chloroform)

3,637 mg Subst. gaben 10,446 mg CO_2 und 3,566 mg H_2O

$C_{29}H_{48}O_3$ Ber. C 78,32 H 10,88%
Gef. „ 78,38 „ 10,97%

2-Acetoxy-cholestanon-(3) (I). 100 mg 2-Oxy-cholestanon-(3) wurden in Pyridin-Acetanhydrid 30 Minuten auf 100° erwärmt. Das Acetoxy-keton schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 147—148°. Es war nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spez. Drehung identisch mit 2-Acetoxy-cholestan-(3) anderer Herkunft[1]).

Oxydation von 3-Oxy-cholestanon-(4) (VIII) mit Perhydrol. Die mit alkalischem Perhydrol wie oben beschrieben ausgeführte Oxydation gab Dihydro-*Diels*-säure (XI). Die Identität wurde durch die Mischprobe der Säuren wie der daraus hergestellte Dimethylester sichergestellt.

Cholestanon-(4) (IX) aus 3-Oxy-cholestanon-(4) (VIII).

100 mg 3-Oxy-cholestanon-(4) wurden in 1 cm³ Chloroform gelöst, 10 cm³ 33-proz. Bromwasserstoff-Eisessig zugegeben und 5 Minuten auf 100° erwärmt. Nach 15 Stunden Stehen bei Zimmertemperatur wurde in eiskalte 2-n. Soda gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Eindampfen der ätherischen Lösung bleiben 130 mg nicht krystallisierbares halogenhaltiges Öl zurück. Dieses wurde in 10 cm³ Eisessig gelöst und mit 1 g Zinkstaub 30 Minuten auf 100° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Chromsäure in Eisessig einige Stunden bei 20° stehen gelassen. Die in üblicher Weise isolierten Neutralteile schmolzen bei 93—94,5°. Umkrystallisieren aus Methanol und Sublimieren im Hochvakuum führte zu einem Präparat vom Smp. 98—99°. Die Verbindung war nach spez. Drehung und Mischprobe identisch mit Cholestanon-(4) anderer Herkunft.

D. 3β-Oxy-cholestanon-(2) (XIV) aus Δ^3-3-Acetoxy-cholestenon-(2) (XIII).

3β-Acetoxy-cholestanon-(2) (XIVa). 4,5 g Δ^3-3-Acetoxy-cholestenon-(2)[2]) vom Smp. 138—139° wurden in 150 cm³ Feinsprit suspendiert und in Gegenwart von 2 g *Raney*-Nickel 6 Stunden bei 50° hydriert. Nun wurde durch wenig Aluminiumoxyd heiss filtriert und das Filtrat auf 50 cm³ eingeengt. Bei −10° schieden sich aus der Lösung über Nacht 3,69 g Krystalle vom Smp. 144—145° ab. Eine Probe wurde zweimal aus Methanol umkrystallisiert und zur Analyse 14 Stunden bei 80° im Hochvakuum getrocknet (Smp. 145,15—146,5°).

$[\alpha]_D = +73^0$ (c = 1,02 in Chloroform)

3,716 mg Subst. gaben 10,643 mg CO_2 und 3,564 mg H_2O

$C_{29}H_{48}O_3$ Ber. C 78,32 H 10,88%
Gef. „ 78,16 „ 10,73%

Die Mischprobe mit 2-Acetoxy-cholestanon-(3) schmolz bei 115—117°. Das 3β-Acetoxy-cholestanon-(2) konnte auch durch katalytische Hydrierung des Enolacetates (XIII) mit Platin in Eisessig (Aufnahme von 2 Mol H_2) und nachfolgende Oxydation mit Chromsäure erhalten werden.

Die Reduktion von 1 g 3β-Acetoxy-cholestanon nach *Wolff-Kishner* gab 700 mg Cholestan.

Oxim. 200 mg 3β-Acetoxy-cholestanon-(2) wurden mit 200 mg Hydroxylaminhydrochlorid und 390 mg kryst. Natriumacetat in 20 cm³ Alkohol 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, heiss filtriert, auf ein kleines Volumen eingeengt und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach 15 Stunden wurde das Oxim abfiltriert und mit heissem Wasser und Methanol gewaschen. Das rohe Oxim (165 mg) schmolz bei 175—177° (u. Zers.). Beim Umkrystallisieren aus Petroläther und Methanol erhielt man es in Drusen vom Smp. 178—179,5° (u. Zers.). Zur Analyse wurde 14 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,620 mg Subst. gaben 10,049 mg CO_2 und 3,468 mg H_2O
4,166 mg Subst. gaben 0,112 cm³ N_2 (13°, 727 mm)

$C_{29}H_{49}O_3N$ Ber. C 75,77 H 10,74 N 3,05%
Gef. „ 75,76 „ 10,72 „ 3,07%

---

[1]) Helv. **21**, 866 (1938). [2]) Helv. **27**, 528 (1944).

Alkalische Verseifung der Acetoxy-Gruppe des Oxims. 200 mg Oxim wurden in 5 cm³ Methanol und 2,5 cm³ Benzol gelöst und mit 4,4 cm³ 0,1-n. methanolischer Kalilauge 24 Stunden stehen gelassen. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Äther ausgeschüttelt. Das Rohprodukt, 180 mg Krystalle vom Smp. 195—197°, wurde mit Methanol ausgekocht, von schwer löslichen Anteilen abfiltriert und das Filtrat krystallisieren gelassen. Umkrystallisieren aus Petroläther, wobei wiederum von Spuren schwer löslicher Anteile abfiltriert wurde, lieferte das Oxim vom Smp. 207—208° (u. Zers.). Zur Analyse wurde 14 Stunden bei 100° am Hochvakuum getrocknet.

3,858 mg Subst. gaben 10,976 mg CO_2 und 3,925 mg H_2O
3,866 mg Subst. gaben 0,115 cm³ N_2 (14°, 734 mm)

$C_{27}H_{47}O_2N$ Ber. C 77,64 H 11,34 N 3,35%
Gef. „ 77,64 „ 11,38 „ 3,42%

3-β-Oxy-cholestanon-(2) (XIV). 1200 mg 3-Acetoxy-cholestanon-(2) wurden in 90 cm³ Methanol-Benzol (2:1) gelöst und mit 27,3 cm³ 0,1-n. methanolischer Natronlauge 15 Stunden bei 20° stehen gelassen. Die Aufarbeitung gab 1090 mg ölige Neutralkörper. Sie wurden in 15 cm³ Alkohol gelöst und mit einer heissen Lösung von Digitonin in 80-proz. Alkohol versetzt. Nach dem Erkalten wurde das Digitonid abfiltriert, in 5 cm³ Pyridin heiss gelöst und die Lösung mit 150 cm³ Äther versetzt. Die klar filtrierte, mit verdünnter Salzsäure, Kaliumhydrogencarbonat und Wasser gewaschene Ätherlösung gab 210 mg Rückstand. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wässerigem Methanol schmolz das Oxy-keton bei 104—105°. Zur Analyse wurde 2 Stunden bei 60° im Hochvakuum getrocknet.

$[\alpha]_D = +65°$ (c = 0,38 in Chloroform)

3,640 mg Subst. gaben 10,760 mg CO_2 und 3,811 mg H_2O

$C_{27}H_{46}O_2$ Ber. C 80,54 H 11,52%
Gef. „ 80,67 „ 11,72%

Acetylierung. 20 mg Oxy-keton wurden mit 0,5 cm³ Pyridin und 0,5 cm³ Acetanhydrid versetzt und über Nacht stehen gelassen. Bei der Aufarbeitung wurden Krystalle erhalten, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 145—146° schmolzen. Sie waren nach spez. Drehung und Mischprobe mit 3β-Acetoxy-cholestanon-(2) identisch.

Oxydation von 3β-Oxy-cholestanon-(2) (XIV) mit Perhydrol. 50 mg Oxy-keton wurden in 10 cm³ Alkohol gelöst und mit 0,5 cm³ Perhydrol und 1 cm³ 10-proz. Natronlauge 45 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Soda ausgezogen. Die aus der Sodalösung erhaltene Dicarbonsäure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus wässerigem Eisessig bei 193—195°. Sie gab mit der Dicarbonsäure (XII) von *Windaus* und *Uibrig*[1]) bei der Mischprobe keine Schmelzpunktserniedrigung. Auch die mit Diazomethan bereiteten Dimethylester der beiden Säuren schmolzen nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wässerigem Methanol einzeln und in der Mischprobe bei 58—59°. Bei der oben beschriebenen alkalischen Verseifung von 3β-Acetoxy-cholestanon-(2) konnte aus den in Alkali löslichen Anteilen eine geringe Menge derselben Dicarbonsäure (XII) vom Smp. 192—194° isoliert werden.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

[1]) B. **47**, 2384 (1914).

87. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

(63. Mitteilung [1])).

Über die Alkohole, Kohlenwasserstoffe und Oxyde der Sesquiterpenreihe aus französischem Lavendelöl[2])

von C. F. Seidel, P. H. Müller[3]) und H. Schinz.

(29. III. 44.)

Über die im Lavendelöl vorkommenden Sesquiterpenverbindungen war bisher nur wenig bekannt. Die Sesquiterpenalkohole wurden anscheinend überhaupt nie untersucht. Als Bestandteile der Kohlenwasserstoff-Fraktionen sind dagegen Caryophyllen[4]) und Cedren[5]) angeführt worden.

Wir konnten aus dem von uns untersuchten Öl folgende Verbindungen isolieren:

1. Einen in freier Form vorhandenen primären (oder vielleicht sekundären), wahrscheinlich tricyclischen Alkohol $C_{15}H_{24}O$ vom Sdp. 96° (0,07 mm), der ein schlecht krystallisierendes Allophanat vom Smp. 183–187° lieferte.

2. Einen ebenfalls frei vorkommenden primären, monocyclischen Alkohol $C_{15}H_{26}O$ vom Sdp. 107° (0,07 mm), der in eine Tetrahydroverbindung übergeführt und zu einem Aldehyd oxydiert werden konnte.

3. Einen als Ester vorhandenen, primären, bicyclischen Alkohol $C_{15}H_{24}O$ vom Sdp. 100–105° (0,04 mm), der durch das gut krystallisierte Allophanat vom Smp. 188–189° charakterisiert wurde. Bei der Hydrierung wurden 2 Mol Wasserstoff aufgenommen und bei der Oxydation bildete sich ein Aldehyd.

4. Ein als Ester vorhandenes Diol $C_{15}H_{26}O_2$ vom Smp. 150° bis 151°, das sich im Nachlauf des ebenfalls durch Esterverseifung gewonnenen bicyclischen Alkohols $C_{15}H_{24}O$ befand.

5. Freies Cadinol, als Cadinen-dihydrochlorid nachgewiesen.

6. Freies Bisabolol, dem Cadinol zu 5% beigemischt, als Bisabolen-trihydrochlorid nachgewiesen.

7. Caryophyllen, als Dihydrochlorid und als Caryophyllenalkohol identifiziert.

---

[1]) 62. Mitt. Helv. **27**, 57 (1944).

[2]) Zugleich 4. Mitteilung *zur Kenntnis des Lavendelöls*, vgl. 3. Mitt. Helv. **27**, 663 (1944).

[3]) Vgl. Diss. E.T.H. 1943. [4]) *Schimmel* Ber. **1913**, 66.

[5]) *Volmar* und *Thurkauf*, J. pharm. chim. [8] **10**, 199 (1929). Als Beweis für die Anwesenheit des Cedrens wurde ein um 17° zu tief (bei 150°) schmelzendes Glykol angegeben.

8. Cadinen, als Dihydrochlorid identifiziert.

9. Bisabolen, als Trihydrochlorid identifiziert.

10. Ein bicyclisches[1]) krystallisiertes Oxyd $C_{15}H_{24}O$ vom Smp. 62–63°, von dem eine Dihydroverbindung hergestellt wurde. Man trennte es durch Adsorption an Silicagel von den Kohlenwasserstoffen.

Wir konnten dagegen kein Cedren nachweisen[2]).

Bei der Dehydrierung der Cadinen- und Bisabolen-haltigen Kohlenwasserstoff-fraktion mit Selen bei 340° erhielten wir neben Cadalin einen niedrigeren homologen Kohlenwasserstoff, den wir als 1,6-Dimethyl-naphthalin identifizieren konnten. Da auch Cadalin je eine Methylgruppe in 1- und 6-Stellung trägt, war zu prüfen, ob sich das 1,6-Dimethyl-naphtalin vielleicht durch Absprengen der Isopropylgruppe des Cadalins gebildet haben konnte, obwohl eine solche Abspaltung bisher nie beobachtet worden war.

Wir haben deshalb Selendehydrierungen mit einem bicyclischen Kohlenwasserstoff der Cadinengruppe, dem Isozingiberen[3]), bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. In der Tat bildete sich neben Cadalin immer etwas 1,6-Dimethyl-naphtalin, und zwar erhöhte sich seine Ausbeute mit steigender Dehydrierungstemperatur. Bei 380° war die Abspaltung der Isopropylgruppe bereits vollständig, so dass Cadalin nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

Inzwischen berichtete *Linstead*[4]) über die gleiche Beobachtung bei der katalytischen Dehydrierung von Cadinen mit „platinised charcoal" bei 305°. Auch er erhielt neben Cadalin 1,6-Dimethylnaphthalin.

Der Firma *Firmenich & Cie.* in Genf danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil[5])

1. Freie primäre Sesquiterpenalkohole.

Bei der in der vorangehenden Mitteilung[6]) beschriebenen Aufarbeitung B von 2,7 kg über 100° (11 mm) siedenden Nachläufen aus 19,25 kg französischem Lavendelöl erhielt man folgende Fraktionen von primären und sekundären freien Alkoholen:

α) von der Behandlung mit Phthalsäure-anhydrid bei 100°.

1. 90–100° (12 mm), 12,6 g; 2. 100–105°, 18,3 g; 3. 105–110°, 17,6 g; 4. 110–112°, 9,9 g; 5. 112–130°, 4,0 g; 6. 95–125° (0,1 mm), 11,6 g; 7. 125–150°, 7,8 g; Rückstand 1,0 g.

---

[1]) Dabei ist der Oxydring nicht mitgezählt.

[2]) In dem von *Volmar* und *Thurkauf* untersuchten Öl war das Cedren wohl entweder als Verfälschung vorhanden oder aber das zu tief schmelzende Glykol bestand aus einer andern Verbindung.

[3]) Erhalten aus dem monocyclischen Zingiberen durch Cyclisieren mit Schwefelsäure.

[4]) Soc. **1940**, 1140.

[5]) Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

[6]) Helv. **27**, 663 (1944).

β) von der Behandlung mit Phtalsäure-anhydrid bei 120—130°.

1. 100—130° (12 mm), 3,7 g; 2. 90—150° (0,1 mm), 2,8 g.

Die Fraktionen 6 und 7 von α) und 2 von *β*) mussten die Sesquiterpenalkohole enthalten. Da ihre Menge (22,2 g) ziemlich gering war, wurde sie mit den entsprechenden Fraktionen, die bei der Verarbeitung einer zweiten Portion von 2,7 kg Lavendelölnachläufen erhalten worden waren[1]), zusammen weiterverarbeitet. Um die primären Alkohole möglichst anzureichern, wurde die gesamte 44,1 g betragende Sesquiterpenalkohol-Fraktion vom Sdp. 90—150° (0,1 mm) mit 60 g Phthalsäure-anhydrid in 90 cm³ absolutem Benzol 7 Stunden am kochenden Wasserbad erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielten wir bei 6-maliger sorgfältiger fraktionierter Destillation (*Widmer*-Aufsatz) folgende Hauptfraktionen der primären Alkohole:

1. 63—67° (0,045 mm), 2,2 g; 2. 96° (0,07 mm), 2,1 g; 3. 107° (0,07 mm), 10,7 g; 4. 107° bis 140° (0,07 mm), 8 g.

Die Zwischenfraktionen wurden vernachlässigt. Fraktion 1 bestand noch aus Alkoholen der C_{10}-Reihe, und zwar — wie die Untersuchung mittels der Allophanate zeigte — aus einem Gemisch von Geraniol und Cuminalkohol[2]). Die Fraktionen 2 und 3 dagegen enthielten Sesquiterpenalkohole.

Tricyclischer Alkohol $C_{15}H_{24}O$ (Fraktion 2).

$d_4^{20} = 0{,}9890$; $n_D^{20} = 1{,}5067$; M_D Ber. für $C_{15}H_{24}O$ $\overline{|1}$ 65,93 Gef. 66,27

Allophanat. Aus 2 g Substanz erhielten wir 2,1 g halbfestes klebriges Rohallophanat. Durch 14tägiges Stehenlassen der in Äther gelösten Substanz bei —10° konnten 1,1 g einer gallertigen Abscheidung gewonnen werden, die nach Trocknen bei 110—120° schmolz. Die weitere Reinigung gelang aus einem Gemisch von Essigester und Petroläther, doch konnten keine deutlich ausgebildeten Krystalle erhalten werden. Nach 7maliger Reinigung wurde der noch nicht ganz konstante Smp. 183—187° erreicht.

3,782 mg Subst. gaben 9,261 mg CO_2 und 2,939 mg H_2O
1,780 mg Subst. gaben 0,147 cm³ N_2 (16°, 712 mm)

$C_{17}H_{26}O_3N_2$ (aus $C_{15}H_{24}O$)	Ber. C 66,64	H 8,55	N 9,14%
	Gef. „ 66,83	„ 8,70	„ 9,14%

Nach der Molekularrefraktion ist der Alkohol tricyclisch, wofür auch die hohe Dichte spricht.

Monocyclischer Alkohol $C_{15}H_{26}O$ (Fraktion 3).

$\alpha_D = -25{,}6°$; $d_4^{19} = 0{,}9708$; $n_D^{19} = 1{,}5096$; M_D Ber. für $C_{15}H_{26}O$ $\overline{|2}$ 69,86 Gef. 68,46

3,399 mg Subst. gaben 10,09 mg CO_2 und 3,56 mg H_2O

$C_{15}H_{26}O$	Ber. C 81,02	H 11,79%
	Gef. „ 81,01	„ 11,72%

Hydrierung. 0,4 g Alkohol nahmen in Essigesterlösung mit 0,5 g vorhydriertem Platinoxyd während 5 Stunden ca. 1,5 Mol Wasserstoff auf. Zur vollständigen Sättigung musste der Essigester durch Eisessig ersetzt werden. Zur Aufnahme der noch fehlenden 0,5 Mol Wasserstoff waren nach Zusatz von 30 mg frischem Platinoxyd weitere 6 Stunden nötig. Der gegen Tetranitromethan gesättigte Alkohol zeigte den Sdp. ca. 100° (0,04 mm).

$d_4^{19} = 0{,}9417$; $n_D^{19} = 1{,}4862$; M_D Ber. $C_{15}H_{30}O$ 70,79 Gef. 69,05

3,632 mg Subst. gaben 10,560 mg CO_2 und 4,288 mg H_2O

$C_{15}H_{30}O$	Ber. C 79,57	H 13,36%
	Gef. „ 79,34	„ 13,20%

---

[1]) Siehe ebenda, S. 669, Anm. 4.

[2]) Diese beiden Alkohole wurden in den tiefern Fraktionen in reiner Form nachgewiesen, s. vorangehende Mitt.

Da die Werte für die Molekularrefraktion sowohl beim ursprünglichen Alkohol als auch bei der gesättigten Verbindung um 1,4 bzw. 1,7 zu niedrig sind, muss die Substanz noch eine Verunreinigung enthalten, die durch die Analyse nicht erfassbar ist. Von keinem der beiden Alkohole konnte ein krystallisiertes Derivat erhalten werden.

Oxydation. Mit Chromtrioxyd (1 Atom Sauerstoff) in Eisessiglösung bei 0° wurde ein schwach gelbes, viskoses Öl vom Sdp. 100—110° (0,04 mm) erhalten, das mit fuchsinschwefliger Säure intensive Violettfärbung zeigte. Semicarbazon und 2,4-Dinitro-phenylhydrazon waren schmierig.

Ozonisation. Nach der Behandlung mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff konnte aus den mit Wasserdampf flüchtigen Spaltprodukten Formaldehyd als Dimedonverbindung vom Smp. 188° nachgewiesen werden. Seine Menge war jedoch so gering (5 mg aus 0,5 g Ausgangssubstanz), dass daraus keine Schlüsse auf die Konstitution gezogen werden konnten.

2. Freie tertiäre Sesquiterpenalkohole.

Bei der Aufarbeitung B von 2,7 kg über 100° (11 mm) siedenden Nachläufen aus 19,25 kg französischem Lavendelöl erhielten wir im ganzen 35,7 g aus freien, über die Borester gereinigten Sesquiterpenalkoholen bestehende Fraktionen[1]). Diese ergaben bei der fraktionierten Destillation bei 0,02 mm:

1. 90—104°, 1,8 g; 2. 105—110°, 26,9 g; 3. 110—130°, 4,3 g.

Die Hauptfraktion 2 lieferte einen mittleren Anteil vom Sdp. 110° (0,03 mm) mit folgenden Daten:

$\alpha_D = -8{,}5°$; $d_4^{20} = 0{,}9614$; $n_D^{20} = 1{,}5019$; M_D Ber. für $C_{15}H_{26}O$ $|\bar{1}$ 68,12 Gef. 68,12

3,658 mg Subst. gaben 10,87 mg CO_2 und 3,88 mg H_2O

$C_{15}H_{26}O$ Ber. C 81.02 H 11,79%
Gef. „ 81,09 „ 11,87%

Hydrochlorid. 2 g Substanz wurden in 40 cm³ absolutem Äther gelöst und mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Nach Stehenlassen über Nacht bei 0° und Absaugen des Äthers bei Zimmertemperatur wurde der Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und 0,63 g farbloser, bei 116—117° schmelzender Nädelchen erhalten. Sie gaben mit einem Kontrollpräparat von Cadinen-dihydrochlorid (von Cadinen aus dem gleichen Lavendelöl) keine Schmelzpunktserniedrigung. $[\alpha]_D = -37{,}45°$ (c = 5,52 in Chloroform).

Durch Einengen der Mutterlauge wurden noch 0,43 g Hydrochlorid erhalten. Hier befanden sich neben den Nädelchen noch schön ausgebildete Blättchen, die mechanisch getrennt werden konnten und bei 76—78° schmolzen. Sie gaben keine Schmelzpunktserniedrigung mit einem Kontrollpräparat von Bisabolen-trihydrochlorid vom Smp. 77° bis 79° (Bisabolen aus dem gleichen Lavendelöl). Nach der Menge der Hydrochloride zu schliessen, ist das Verhältnis Cadinol : Bisabolol[2]) ca. 1:20. Auch aus den physikalischen Daten[3]) der ganzen Fraktion folgt, dass nur geringe Mengen Bisabolol vorhanden sein können. Es ist nicht möglich zu sagen, mit welchem Cadinol bzw. Bisabolol wir es hier zu tun haben, d. h. welche der den Kohlenwasserstoffen Cadinen und Bisabolen entsprechenden Doppelbindung hydratisiert ist.

---

[1]) In der vorangehenden Mitt. Helv. **27**, 670 (1944) Tabelle 1 als Fraktionen 4a bis 6a bezeichnet.

[2]) Natürliches Bisabolol wurde bisher erst einmal in einem ätherischen Öl aufgefunden. *Y. R. Naves*, Parfums de France **12**, 61 (1934), beschreibt die Abscheidung dieses Alkohols aus Neroliwasseröl als Bisabolen-trihydrochlorid.

[3]) Reines Cadinol zeigt nach *Ruzicka* und *Stoll*, Helv. **7**, 100 (1924), $d_4^{14} = 0{,}9665$, $n_D^{14} = 1{,}5054$. Die Werte der oben beschriebenen Fraktion stimmen gut mit diesen Angaben überein. Bisabolol (synthetisch) zeigt dagegen nach *Ruzicka* und *Liguori*, Helv. **15**, 3 (1932), $d_4^{20} = 0{,}924$, $n_D^{20} = 1{,}493$.

3. Als Ester vorhandene primäre Sesquiterpenalkohole.

Chromatographische Trennung der Ester von den Kohlenwasserstoffen.

Die zu diesen Versuchen verwendeten Ölanteile stammten von der in der Mitt. 1[1]) beschriebenen Aufarbeitung von 2,7 kg Nachläufen von französischem Lavendelöl. Nach Abtrennung der Aldehyde, Ketone und freien Alkohole hatten wir damals einen von 90—105° (11 mm) siedenden, 852 g betragenden Anteil verseift und unter den durch Verseifung entstandenen Alkoholen Lavandulol isoliert.

Eine von 80—110° (0,1 mm) siedende Fraktion (496 g) wurde einer chromatographischen Behandlung unterworfen. Man liess das Öl in Portionen von 50 g und in der fünffachen Menge Petroläther gelöst durch eine Säule von 300 g kurz vorgetrocknetem Silicagel (Silica Corp. N.S.A.) von 35 cm Höhe und 3,8 cm Durchmesser durchlaufen. Hierauf wurde mittels einer kontinuierlich arbeitenden Vorrichtung mit dem gleichen Lösungsmittel erschöpfend eluiert. Die zum grössten Teil aus Kohlenwasserstoffen bestehende Petrolätherlösung wurde nicht untersucht. Durch einen Vorversuch hatte man sich überzeugt, dass die Ester des Lavendelöls durch Silicagel nicht verseift werden. Der adsorbierte Teil wurde durch mehrmalige Behandlung mit je 500 cm³ Methylalkohol ausgewaschen. Der Rückstand der Methanollösung (104 g) wurde von Spuren Säuren durch Auswaschen mit Soda befreit. Nach zweimaligem Destillieren erhielt man folgende Fraktionen:

1. 90—100° (11 mm), 19,1 g; 2. 100—112°, 42,2 g; 3. 112—118°, 20,3 g; 4. 70—80° (0,05 mm), 1,6 g; 5. 80—85°, 9,0 g; 6. 85—93°, 1,4 g; 7. 93—105°, 3,8 g; 8. 105—120°, 0,6 g.

Als Ester vorhandener bicyclischer Alkohol $C_{15}H_{24}O$.

Fraktion 5 vom Sdp. 80—85° (0,05 mm) zeigte den charakteristischen guten Geruch der Rohfraktion vor der Chromatographierung in sehr verstärktem Masse. Sie wurde mit methylalkoholischer Kalilauge verseift und aus dem neutralen Anteil die primären und sekundären Alkohole durch Behandeln mit Phthalsäure-anhydrid zuerst bei 100, dann bei 120° abgetrennt. Mit Borsäure-triäthylester erhielt man darauf 0,24 g tertiäre Alkohole vom Sdp. 100—120° (0,1 mm). Das zurückbleibende neutrale Öl ergab: 1. 130—132° (11 mm), 0,6 g; 2. 132—140°, 0,3 g; Rückstand 1,1 g. Die tabakähnlich riechende neutrale Hauptfraktion 1 zeigte: $d_4^{15} = 0{,}9618$; $n_D^{15} = 1{,}4954$; sie schien in der Hauptsache aus einem Sesquiterpenoxyd zu bestehen. Gef. C 80,75 und H 10,96% Ber. $C_{15}H_{24}O$ C 81,76 H 10,98%).

Aus dem Gemisch der primären und sekundären Alkohole (roh 3,5 g) erhielt man bei der Destillation:

1. 125—130° (10 mm), 0,7 g; 2. 90—100° (0,05 mm), 0,27 g; 3. 100—105°, 1,35 g; Rückstand 1,1 g.

Die Hauptfraktion 3 bestand aus einem bicyclischen Sesquiterpenalkohol.

3,658 mg Subst. gaben 10,944 mg CO_2 und 3,583 mg H_2O

$C_{15}H_{24}O$ Ber. C 81,76 H 10,98%
Gef. „ 81,65 „ 10,96%

$\alpha_D = -66{,}96°$; $d_4^{13} = 0{,}9806$; $n_D^{13} = 1{,}5140$; M_D Ber. für $C_{15}H_{24}O$ $\overline{|2}$ 67,66 Gef. 67,65

Allophanat. Das auf die übliche Art aus 0,1 g Substanz erhaltene Rohprodukt war amorph. Es wurde mehrmals mit Hexan ausgekocht und der ungelöste Teil aus Methylalkohol umkrystallisiert, wobei man leicht verfilzende Krystallbüschel erhielt. Schmelzpunkt nach zweimal. Umkrystallisieren 188—189°.

3,782 mg Subst. gaben 9,252 mg CO_2 und 2,908 mg H_2O

$C_{17}H_{26}O_3N_2$ (aus $C_{15}H_{24}O$) Ber. C 66,64 H 8,55%
Gef. „ 66,76 „ 8,60%

---

[1]) Helv. **25**, 1581 (1942), s. auch 3. Mitt. Helv. **27**, 669 (1944), Anmerkung 4.

Hydrierung. 0,5 g des Alkohols nahmen in Essigesterlösung mit Platinoxydkatalysator 2 Mol Wasserstoff auf. Der gegen Tetranitromethan gesättigte Alkohol gab ein Allophanat, das nach dreimal. Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 178—179° schmolz.

3,748 mg Subst. gaben 9,036 mg CO_2 und 3,287 mg H_2O

$C_{17}H_{30}O_3N_2$ (aus $C_{15}H_{28}O$) Ber. C 65,77 H 9,74%
Gef. „ 65,79 „ 9,81%

Oxydation. Bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig wurde ein Öl erhalten, welches Aldehydreaktion zeigte. (Silberabscheidung aus ammoniakalischer Silberlösung). Semicarbazon und 2,4-Dinitro-phenylhydrazon waren amorph.

Die auf die gleiche Art ausgeführte Oxydation des hydrierten Alkohols lieferte eine citralähnlich riechende Substanz vom Sdp. 95—100° (0,05 mm).

Dehydrierung. Bei 26-stündigem Erhitzen einer Probe mit Selen auf 335—350° wurde ein Dehydrierungsprodukt erhalten, aus dem jedoch kein Pikrat gewonnen werden konnte. Die Oxydation (Kochen mit Kaliumpermanganat) des Dehydrierungsproduktes ergab in der Hauptsache amorphe Säuren neben Spuren eines krystallisierten Anteils, der bei 300° sinterte und nicht näher charakterisiert werden konnte.

Tricyclisches Diol $C_{15}H_{26}O_2$.

Der Kolbenrückstand (1,1 g) von der Destillation der mit Phthalsäure-anhydrid abgetrennten Alkohole krystallisierte zum Teil. Die flüssigen Beimengungen wurden mit Äther herausgelöst. Der krystallisierte Anteil lieferte nach Umkrystallisieren aus Benzol bei 150—151° schmelzende, leicht verfilzende Nadeln. Die Substanz ist beinahe geruchlos. Ausbeute ca. 0,1 g.

3,740 mg Subst. gaben 10,354 mg CO_2 und 3,663 mg H_2O
7,041 mg Subst. gaben 1,306 cm³ CH_4 (0°, 760 mm)

$C_{15}H_{26}O_2$ Ber. C 75,56 H 11,00 akt. H 0,85% (für 2 OH)
Gef. „ 75,56 „ 10,95 „ 0,83%

Das Diol war gegen Tetranitromethan und Brom in Schwefelkohlenstoff gesättigt. In Eisessig wird mit Platinoxydkatalysator kein Wasserstoff aufgenommen.

4. Sesquiterpenkohlenwasserstoffe.

Bei der Aufarbeitung B von 2,7 kg Lavendelölnachläufen erhielten wir u. a. nach Abtrennung der gesamten freien Alkohole eine 88 g betragende Fraktion[1]) vom Sdp. 80° bis 90° (0,1 mm), die noch Ester, Äther und Kohlenwasserstoffe enthielt. Bei der Verseifung wurden daraus neben 7 g Säuren 6,7 g primäre und 10 g tertiäre Alkohole in Freiheit gesetzt und es blieben 58,8 g neutrale, aus Kohlenwasserstoffen und Oxyden bestehende Anteile[2]) zurück. 57,4 g davon bestanden nach einer Orientierungsanalyse aus annähernd reinem Kohlenwasserstoff (C + H 99,4%), während 1,4 g etwas höher siedender Nachlauf mehr Sauerstoff enthielt.

Die Weiterverarbeitung erfolgte 1 Jahr später. In der Zwischenzeit war teilweise Verharzung eingetreten und man erhielt dann bei der Destillation über Natrium 8 g Rückstand. Es wurde ein zweites Mal über Natrium destilliert, wobei das Metall nur noch wenig angegriffen wurde und hierauf im *Widmer*-Kolben sorgfältig bei 0,07 mm fraktioniert.

1. 72—75°	14,5 g	d_4^{17} 0,9006	n_D^{17} 1,4994	α_D + 4,70°
2. 75—78°	16,2 g	„ 0,9006	„ 1,5001	„ + 20,30°
3. 78—85°	8,8 g	„ 0,9100	„ 1,5027	„ + 3,4°

Alle Fraktionen zeigten einen krautartigen Geruch. Nach weiterer zweimaliger Destillation bei 0,03 mm (beim zweitenmal wurden die Zwischenfraktionen von der ersten Destillation verworfen) erhielten wir:

1. 58—60°, 12,3 g (A); 2. 60—71°, 3,5 g; 3. 71—73°, 20,9 g (B); 4. 73—80°, 1,3 g.

---

[1]) In der vorangehenden Mitteilung, l. c. in Tab. 1 als Frakt. 4b bezeichnet.

[2]) Ebenda in Tabelle 2 als 4f bezeichnet.

Fraktion A, Sdp. 58—60° (0,03 mm).

$\alpha_D = -6{,}20^0$; $d_4^{16} = 0{,}8996$; $n_D^{16} = 1{,}4977$; M_D Ber. für $C_{15}H_{24}$ $|\overline{2}$ 66,15 Gef. 66,47

3,365 mg Subst. gaben 10,89 mg CO_2 und 3,59 mg H_2O

$C_{15}H_{24}$ Ber. C 88,16 H 11,84%
Gef. „ 88,32 „ 11,94%

Diese Fraktion wies nach Dichte und Molekularrefraktion auf einen bicyclischen Kohlenwasserstoff der Caryophyllengruppe hin[1]).

Hydrochlorid. 2 g Kohlenwasserstoff wurden in 25 cm³ absolutem Äther gelöst und unter Eis-Kochsalzkühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Über Nacht wurde im Eiskeller stehen gelassen, dann der Äther abgesogen und der dicke, rotbraune Rückstand in der Wärme mit wenig absolutem Alkohol gelöst. Da beim Abkühlen und Reiben mit dem Glasstab keine Krystallisation erzeugt werden konnte und das Hydrochlorid stets in öliger Form ausfiel, wurde mit ca. 5 cm³ Alkohol versetzt und bei —10° stehen gelassen. Nach 14 Tagen hatten sich zwei feste Krystalldrusen gebildet, die abgenutscht 0,3 g wogen und bei 63—65° schmolzen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol stieg der Schmelzpunkt auf 64—67°[2]). Da das Caryophyllen-dihydrochlorid bei mehrmaligem Umkrystallisieren leicht unter Salzsäureabspaltung Zersetzung erleidet, wurde auf weiteres Umkrystallisieren verzichtet. Bei der Mischprobe mit einem Präparat von Caryophyllen-dihydrochlorid vom Smp. 66—68°, das aus einem Caryophyllen von Nelkenstielöl gewonnen worden war, trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein.

Hydratisierung zu Caryophyllenalkohol. Nach einer Vorschrift von *Wallach*[3]) wurden 1,75 g Kohlenwasserstoff mit einer aus 50 g Eisessig, 1 g konz. Schwefelsäure und 4 g Wasser bestehenden *Bertram-Wahlbaum*-Lösung während 9 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Es wurde über Nacht stehen gelassen und dann der Caryophyllenalkohol mit Wasserdampf destilliert. Es konnten direkt 0,2 g Rohalkohol als feste Masse vom Wasser abfiltriert werden. Nach Abpressen auf der Tonplatte schmolz das Produkt bei 91—92°. Nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 93—94°. Die Mischprobe mit auf dieselbe Art hergestelltem Caryophyllenalkohol vom gleichen Schmelzpunkt gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Dehydrierung. 2 g Kohlenwasserstoff wurden mit 6 g Selen im Einschlussrohr während 26 Stunden auf 320° erhitzt. Aus dem Dehydrierungsgemisch konnten 20 mg Cadalin als Pikrat isoliert werden, die offenbar von Cadinen herrührten, womit diese Fraktion noch verunreinigt war. Die Hauptmenge bildete kein Pikrat. Sie war noch optisch aktiv ($\alpha_D = -2{,}44^0$) und auch die übrigen Daten waren kaum verändert ($d_4^{18} = 0{,}9123$, $n_D^{18} = 1{,}5007$).

Fraktion B, Sdp. 71—73° (0,03 mm).

$\alpha_D = +35{,}5^0$; $d_4^{16} = 0{,}9010$; $n_D^{16} = 1{,}5020$; M_D Ber. für $C_{15}H_{24}O$ $|\overline{2}$ 66,15
für $C_{15}H_{24}O$ $|\overline{3}$ 67,8 Gef. 66,88

3,831 mg Subst. gaben 12,34 mg CO_2 und 4,09 mg H_2O

$C_{15}H_{24}$ Ber. C 88,16 H 11,84%
Gef. „ 87,90 „ 11,95%

Diese Fraktion enthielt — nach der Molekularrefraktion zu schliessen — wahrscheinlich noch etwas monocyclischen Kohlenwasserstoff. Der bicyclische Anteil musste dann eine über 0,90 liegende Dichte aufweisen und somit dem Cadinen-Typ[4]) angehören.

---

[1]) In der Zusammenstellung der verschiedenen Gruppen von Sesquiterpenkohlenwasserstoffen bei *Gildemeister* und *Hoffmann*, Die ätherischen Öle, 3. Aufl. Bd. 1, S. 368 (1928), ist für die Caryophyllengruppe $d^{15} = 0{,}900$ angegeben.

[2]) Reines Caryophyllen-hydrochlorid schmilzt bei 68—70°, vgl. *Schimmel*, Ber. **1910**, II, 173. [3]) A. **271**, 288 (1892).

[4]) In der Zusammenstellung bei *Gildemeister*, l. c., ist für die Cadinengruppe $d^{15} = 0{,}917$ angegeben.

Hydrochlorid. 1 g Kohlenwasserstoff lieferte ein Rohprodukt, das beim Absaugen des Äthers vollständig erstarrte. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man 0,5 g weisse Krystalle vom Smp. 68—72°. Es liessen sich deutlich Nädelchen und Blättchen unterscheiden, die durch mechanisches Auslesen getrennt werden konnten.

Die Nädelchen schmolzen bei 116—117° und waren nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch mit einem Präparat von Cadinen-dihydrochlorid aus Copaivabalsamöl.

Die Blättchen schmolzen bei 77—80° und gaben mit Bisabolen-trihydrochlorid vom Smp. 77—79 [1]) (aus Opoponaxöl gewonnen) keine Schmelzpunktserniedrigung.

Dehydrierung. Je 2,5 g Kohlenwasserstoff und je 7,5 g Selen wurden in zwei Einschlussröhren innert 4 Stunden auf 320° erhitzt und während 26 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abblasen des Selenwasserstoffs wurde der Rohrinhalt mit Äther herausgespült, vom Selen abfiltriert und dann die vereinigten Ätherlösungen mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Nach Abdampfen des Äthers mit Hilfe eines Spiralaufsatzes wurde das Dehydrierungsprodukt dreimal fraktioniert destilliert, wovon einmal über geschmolzenem Natrium. Es wurden folgende Fraktionen aufgefangen (13 mm): 1. 115—123°, 1,02 g; 2. 124—130°, 1,16 g; 3. 130—150°, 0,44 g; 4. 154°, 1,08 g. Alle Fraktionen wurden einzeln mit heiss gesättigter, alkoholischer Pikrinsäurelösung angesetzt. Aus allen Lösungen krystallisierten gelbbraune bis rotbraune Nädelchen aus.

Fraktionen 1 und 2 lieferten 1,03 g Pikrat vom Smp. 107—108°. Letzterer stieg nach Umkrystallisieren aus Methanol auf 110—111°. Das Pikrat war nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch mit einem Präparat, das aus 1,6-Dimethyl-naphthalin hergestellt worden war[2]).

3,940 mg Subst. gaben 8,108 mg CO_2 und 1,396 mg H_2O

$C_{18}H_{15}O_7N_3$ (aus $C_{12}H_{12}$) Ber. C 56,10 H 3,92%
Gef. „ 56,16 „ 3,96%

Das Pikrat wurde mit der berechneten Menge verdünnter Natronlauge und viel Wasser gespalten und der regenerierte Kohlenwasserstoff in Äther aufgenommen. Nach mehrmaligem Auswaschen mit Wasser und Verdampfen des Äthers erhielt man 0,3 g Kohlenwasserstoff vom Sdp. 126° (13 mm).

$d_4^{14} = 1{,}0050$; $n_D^{16} = 1{,}6068$; M_D ber. für $C_{12}H_{12}$ $\overline{|5}$ 50,88, gef. 53,57; $EM_D = +2{,}87$[3])

3,303 mg Subst. gaben 11,184 mg CO_2 und 2,304 mg H_2O

$C_{12}H_{12}$ Ber. C 92,26 H 7,74%
Gef. „ 92,40 „ 7,80%

Das Styphnat wurde aus 0,28 g Kohlenwasserstoff und 0,52 g Trinitroresorcin hergestellt. Es war sehr leicht löslich und schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 121—122°. Ein Vergleichsprodukt aus 1,6 Dimethyl-naphthalin vom gleichen Schmelzpunkt gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,745 mg Subst. gaben 7,410 mg CO_2 und 1,299 mg H_2O

$C_{18}H_{15}O_8N_3$ (aus $C_{12}H_{12}$) Ber. C 53,87 H 3,76%
Gef. „ 54,00 „ 3,88%

Das Trinitro-benzolat wurde aus 0,23 g regeneriertem Kohlenwasserstoff und 0,32 g Trinitro-benzol hergestellt. Es bildete schöne gelbe Nadeln vom Smp. 131—132° und erwies sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe als identisch mit 1,6-Dimethyl-naphtalin-trinitro-benzolat.

---

[1]) *R. Schmidt*, B. **39**, 657 (1906) gibt den Smp. von Bisabolen-trihydrochlorid zu 79—80° an.

[2]) Das Präparat stammte von der *Gesellschaft für Teerverwertung*, Duisburg. *O. Kruber* und *W. Schade*, B. **69**, 1722 (1936) geben den Smp. des Pikrats zu 114° an.

[3]) *K. v. Auwers* gibt für 1,6-Dimethyl-naphtalin die gefundene Exaltation mit $EM_D = +2{,}90$ an, A. **422**, 201 (1921).

Fraktion 3 gab nach dem Abnutschen wenig Pikrat vom Smp. 82—85°, welches aus einem Gemisch der Derivate von 1,6-Dimethyl-naphthalin und Cadalin bestand und nicht weiter untersucht wurde.

Fraktion 4 lieferte 1,6 g rotbraune Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren bei 114—115° schmolzen. Sie waren nach Mischprobe und Schmelzpunkt identisch mit Cadalin-pikrat.

Ein Teil des Pikrats wurde mit Natronlauge zersetzt und aus dem so regenerierten Kohlenwasserstoff das Trinitro-benzolat hergestellt. Der Schmelzpunkt betrug 112—113°. Die Mischprobe mit Cadalin-trinitro-benzolat ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Anhang. Dehydrierung von Isozingiberen bei 250, 340 und 380° mit Selen. Als Ausgangsmaterial standen uns 12 g Isozingiberen zur Verfügung, die durch Cyclisierung von Zingiberen mit Schwefelsäure gewonnen worden waren und folgende Daten aufwiesen:

$$d_4^{15} = 0{,}9180; \quad n_D^{15} = 1{,}5022^{1)}; \quad \text{Sdp. } 124\text{—}132^0 \text{ (13 mm)}.$$

Zur Dehydrierung wurden jeweils 3 g Isozingiberen mit 9 g Selen während 26—30 Stunden erhitzt. Bei der Dehydrierung Nr. 1 wurde die Reaktion in einem Rundkölbchen mit angeschmolzenem Steigrohr ausgeführt; in den anderen Fällen arbeitete man im Einschlussrohr. Nach dem Abkühlen wurde das Dehydrierungsprodukt in Äther aufgenommen, vom Selen abfiltriert, mit Natronlauge gewaschen und dann mindestens dreimal fraktioniert destilliert. Eine Destillation wurde dabei über geschmolzenem Natrium vorgenommen. Bei einer Unterteilung der Fraktionen in solche von 100—130° (10 mm) und 130° bis 150° (10 mm) liess sich eine ziemlich vollständige Trennung von 1,6-Dimethyl-naphthalin und Cadalin erreichen, wobei sich das erstere in der tieferen Fraktion befand. Durch Ansetzen mit einem Überschuss an Pikrinsäure wurde von beiden Fraktionen das Pikrat hergestellt. In einer offenen Porzellanschale liess man den Alkohol verdunsten und nach eintägigem Stehen an der Luft entfernte man durch Abpressen auf einem Tonteller die öligen Bestandteile von dem krystallisierten Pikrat.

Durch Spalten des Pikrats mit Natronlauge erhielt man den reinen Naphthalinkohlenwasserstoff, dessen Gewicht bestimmt wurde. Dann wurden durch Ansetzen mit der genau äquivalenten Menge von Reagens die Trinitro-benzolate und Styphnate hergestellt und so die beiden Naphthalinhomologen auf Reinheit geprüft und identifiziert.

Die Ausbeuten an Cadalin und 1,6-Dimethyl-naphthalin sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle.

Dehydrierung von je 3 g Isozingiberen mit Selen.

No.	Dehydrierungstemperatur	Cadalin	1,6-Dimethyl-naphthalin
1	250°	0,335 g	0,061 g
2	340°	0,550 g	0,240 g
3	380°	—	0,500 g

5. Über ein bicyclisches Sesquiterpenoxyd $C_{15}H_{24}O$.

Bei der in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Verarbeitung von 2,7 kg Lavendelöl-Nachläufen wurde u. a. eine aus Kohlenwasserstoffen und Oxyden bestehende, 92,6 g betragende Fraktion[2]) vom Sdp. 120—125° (11 mm) erhalten. Diese wurde in der

[1]) *Semmler* und *Becker*, B. **46**, 1817 (1913), geben die Daten von Isozingiberen zu d_{20} 0,9118, n_D 1,5062 an.

[2]) l. c., in Tabelle 2 als 3f bezeichnet.

10-fachen Menge Petroläther gelöst und an Silicagel chromatographiert. Den adsorbierten Anteil eluierte man mit Methylalkohol und erhielt darauf aus dem Eluat folgende Fraktionen:

1. 80—120° (11 mm), 0,3 g; 2. 120—138°, 2,2 g; 3. 77—85° (0,03 mm), 4,05 g.

Fraktion 3 wurde in 100 cm³ Petroläther gelöst und nochmals an Silicagel chromatographiert. Beim Nachwaschen mit Petroläther wurden pro 200 cm³ Lösungsmittel ca. 0,2 g Substanz eluiert, welche fast vollständig krystallisierte. Es wurde nun mit einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur mit dem gleichen Lösungsmittel durchgewaschen (durchlaufende Menge ca. 8—10 Liter). Man erhielt auf diese Weise 3,5 g krystallisierte Substanz. Beim Nacheluieren mit Methylalkohol erhielt man noch 0,8 g eines zähflüssigen Öls. Die Krystalle aus der Petrolätherlösung schmolzen nach Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus 90-proz. Methylalkohol bei 62—63°. Die Substanz ist in Petroläther leicht löslich und weist einen schwachen, angenehmen Geruch auf. $[\alpha]_D$ —67,85 (c = 13,5 in Chloroform).

3,609 mg Subst. gaben 10,803 mg CO_2 und 3,516 mg H_2O

$C_{15}H_{24}O$ Ber. C 81,76 H 10,98%
Gef. „ 81,69 „ 10,90%

Der Sdp. liegt bei 141—142° (11 mm). Das längere Zeit flüssig bleibende Destillat zeigt: $d_4^{18} = 0{,}9663$; $n_D^{18} = 1{,}4958$; M_D Ber. für $C_{15}H_{24}O$ $|\overline{1}$ 66,04 Gef. 66,59.

Hydrierung. 0,65 g Oxyd wurden in Essigesterlösung mit vorhydriertem Platinoxyd hydriert, wobei 1 Mol Wasserstoff aufgenommen wurde. Sdp. der Hydroverbindung 140—141° (11 mm).

$d_4^{18} = 0{,}9488$; $n_D^{18} = 1{,}4830$ M_D Ber. für $C_{15}H_{26}O$ 66,51 Gef. 66,94.

Das ungesättigte Oxyd $C_{15}H_{24}O$ besitzt also eine Doppelbindung und ist demnach bicyclisch (dabei ist der Oxydring nicht mitgezählt).

Dehydrierung. 0,5 g Oxyd wurden mit 1,5 g Selen 27 Stunden auf 320—330° und hernach, da das Einschlussrohr beim Öffnen keinen Druck zeigte, weitere 20 Stunden auf 360—370° erhitzt. Aus dem Dehydrierungsprodukt konnte kein Pikrat erhalten werden. Bei der Oxydation mit siedender Kaliumpermanganatlösung erhielt man eine geringe Menge einer bei 220—223° schmelzenden Säure, die nicht identifiziert werden konnte.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

88. Über Steroide und Sexualhormone.

(97. Mitteilung[1])).

Über Beziehungen zwischen Konstitution und optischer Drehung in der Cholsäure-Reihe

von **Pl. A. Plattner** und **H. Heusser.**

(29. III. 44.)

Bernstein, *Kauzmann* und *Wallis*[2]) haben vor einiger Zeit an Hand vieler Beispiele darauf hingewiesen, dass unter bestimmten Voraussetzungen die spezifischen bzw. molaren Drehungen von Sterin-Derivaten in Beiträge einzelner Molekelbezirke aufgeteilt werden können. Aus den molaren Drehungen geeigneter Steroide lassen sich danach annähernd konstante Drehungs-Inkremente ableiten, mit deren Hilfe, ausgehend von dem als Grundsubstanz gewählten Cholestan, die molaren Drehungen vieler Steroide durch einfache Addition errechnet werden können. Das Interesse, das ein solches Vorgehen für die Lösung vieler konstitutiver Probleme auf dem Sterin-Gebiet besitzt, liegt wohl auf der Hand. Leider stehen aber der praktischen Anwendung und der experimentellen Überprüfung der Gedankengänge der genannten Autoren vorläufig noch sehr viele Schwierigkeiten im Wege.

So sind einerseits die spez. Drehungen einer grossen Anzahl, sogar leicht zugänglicher, Steroide unbekannt, während anderseits viele der in der Literatur angegebenen Drehungswerte sich nicht in das angegebene Schema einfügen wollen. Es ist vorläufig schwierig, für die Gründe dieser Abweichungen eine Erklärung zu geben[3]), und es wird noch eine Fülle experimenteller und kritisch sichtender Kleinarbeit notwendig sein, bevor der Gültigkeitsbereich derartiger Berechnungen in der Sterin-Reihe genauer abgegrenzt werden kann. Man hat sich deshalb auch in neuerer Zeit noch meist mit mehr qualitativen Vergleichen, wie sie auch schon vor den Publikationen von *Bernstein*, *Kauzmann* und *Wallis* durchgeführt wurden, begnügt.

Vor allem ist es heute noch schwierig, abzuschätzen, welche Genauigkeit der Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell gefundenen Werten der molaren Drehungen verlangt werden darf, da die Additivität der einzelnen Drehungsbeiträge schon aus theoretischen Gründen nur in erster Annäherung gültig sein kann und die mannigfachen Einflüsse von Konzentration, Temperatur usw. vernachlässigt werden.

---

[1]) 96. Mitt., Helv. **27**, 727 (1944).

[2]) *S. Bernstein*, *W. J. Kauzmann*, und *E. S. Wallis*, J. Org. Chem. **6**, 319 (1941); *S. Bernstein*, *E. J. Wilson* jr. und *E. S. Wallis*, J. Org. Chem. **7**, 103 (1942).

[3]) Vgl. dazu *S. Bernstein*, *W. J. Kauzmann* und *E. S. Wallis*, J. Org. Chem. **6**, 329 (1941).

Ein Weg, die erwähnten Probleme weiter abzuklären, besteht nun darin, vorerst die Verhältnisse bei einzelnen, leichter zugänglichen Verbindungen genauer zu untersuchen. Es wird dann eine zweite Aufgabe sein, festzustellen, ob die dabei gewonnenen Erfahrungen auf andere ähnlich gebaute Verbindungen übertragen werden können.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen in der Cholsäure-Reihe haben wir deshalb der Bestimmung der spez. Drehungen der hergestellten Derivate unsere besondere Aufmerksamkeit zugewandt.

Die spez. Drehungen wurden dabei mit den bei organisch-chemischen Arbeiten üblichen Hilfsmitteln gemessen. Fast alle Bestimmungen wurden mehrfach, teilweise mit verschieden gereinigten Präparaten durchgeführt[1]). Die einzelnen Messungen zeigten bei den vorliegenden Verbindungen erfahrungsgemäss Abweichungen von maximal 5%. In dieser Grössenordnung dürften wahrscheinlich auch die Unsicherheiten liegen, die sich naturgemäss aus dem Vergleich von bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Konzentrationen gemachten Messungen ergeben. Solange nicht gleichzeitig systematische Untersuchungen über diese letztgenannten Faktoren beabsichtigt sind, scheint deshalb eine Verfeinerung der Messtechnik unnötig zu sein.

Einfluss des Lösungsmittels.

Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die spez. Drehungen nach Möglichkeit auszuschalten, schlagen *Bernstein* und Mitarbeiter vor, alle Bestimmungen in demselben Lösungsmittel — und zwar in Chloroform — durchzuführen. Wir haben in unserem Institut für neu zu bestimmende spez. Drehungen diesen Grundsatz so weit als immer möglich befolgt. Da jedoch einige der hier untersuchten Verbindungen, insbesondere die freien Säuren, in Chloroform für eine genauere Bestimmung der spez. Drehung zu wenig löslich sind und anderseits die meisten in der Literatur bekannten Drehungen der Cholsäure-Reihe in Alkohol bestimmt wurden, so haben wir eine Anzahl Verbindungen sowohl in Chloroform als auch in Alkohol gemessen. Es zeigte sich dabei, dass die spez. Drehungen in Alkohol durchwegs um 4—10° höher lagen als in Chloroform. Da aber bestimmte konstitutive Einflüsse hier vorläufig nicht ersichtlich sind, verzichten wir auf eine Zusammenstellung der einschlägigen Messungen und verweisen nur auf die Angaben im experimentellen Teil.

Drehungsverschiebungen bei Änderungen in der Seitenkette.

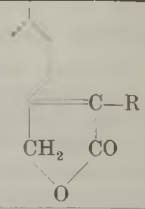
Schon *Bernstein* und Mitarbeiter haben darauf hingewiesen, dass Änderungen an der Seitenkette von Sterinen keinen grossen Einfluss auf die spez. Drehung haben dürften. Dieser Einfluss müsste besonders dann äusserst gering sein, wenn solche Abwandlungen in einiger Entfernung vom asymmetrischen C-Atom 20 vorgenommen werden, und wenn dabei kein neues Asymmetrie-Zentrum entsteht.

[1]) Im exp. Teil sind meist nur die zuverlässigsten, mittleren Werte angegeben.

Die in Chloroform bestimmten molaren Drehungen[1]) einer Anzahl entsprechender Verbindungen sind in Tabelle A zusammengestellt. Es zeigt sich, dass tatsächlich die meisten dieser Verbindungen recht ähnliche molare Drehungen besitzen.

Tabelle A[2]).

Molare Drehungen einiger Sterin-Derivate mit identischem Kern (Chloroform).

	Kern	COOCH$_3$	CO CH$_2$OAc	 C—R CH$_2$ CO O
1	3α,7α,12β-Trioxy-ätio-cholanyl-(17)–	+115°		+103° R = H[3])
2	3α-Oxy-7α,12β-diacet-oxy-ätio-cholanyl-(17)–	+322°		+334° R = H[3])
3	3α,7α,12β-Triacetoxy-ätio-cholanyl-(17)–	+421°	+455°[3])	+424° R = H[3])
4	3α,7α,12β-Triformoxy-ätio-cholanyl-(17)–	+435°	+425°[3])	+399° R = H[3])
5	Δ^5-3β-Oxy-ätio-cholenyl-(17)–	−164°		−175° R = H[4]) −187° R = CH$_3$[5])
6	Δ^5-3β-Acetoxy-ätio-cholenyl-(17)–	−192°	−213°[4])	−184° R = H[4]) −195° R = CH$_3$[5])

Den Verbindungen der Zeile 4 schliesst sich auch das 3α, 7α, 12β-Triformoxy-24-keto-25-diazo-25-homocholan[3]) $[M]_D = +447°$, denjenigen der Zeile 5 das Cholesterin $[M]_D = -143°$ [6]) und denen der Zeile 6 das Cholesterin-acetat $[M]_D = -182°$ [6]) und das Δ^5-3β-Acetoxy-24-keto-25-diazo-25-homocholen[4]) $[M]_D = -230°$ an.

Drehungsverschiebungen bei der Acetylierung von Cholsäure-methylester.

Eine der wichtigsten Tatsachen, die bei der Berechnung der molaren Drehungen von Sterinen nach dem Verfahren von *Bernstein* und Mitarbeitern berücksichtigt werden muss, ist die Erscheinung,

---

[1]) $[M]_D = \frac{[\alpha]_D \cdot M}{100}$; vgl. dazu *H. Landolt*, Das optische Drehungsvermögen, Braunschweig 1898, 2. Aufl., S. 6.

[2]) Die nicht näher bezeichneten Drehungen sind dem experimentellen Teil dieser Arbeit entnommen.

[3]) *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner* und *H. Heusser*, Helv. **27**, 186 (1944).

[4]) *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner* und *H. Heusser*, Helv. **25**, 435 (1942).

[5]) Über die Herstellung dieser Verbindung vgl. eine spätere Mitteilung.

[6]) *H. Wieland, F. Rath* und *W. Benend*, A. **548**, 27 (1941).

dass in manchen Fällen die einzelnen Asymmetrie-Zentren sich gegenseitig sehr stark beeinflussen. Besonders hervorgehoben wird von diesen Autoren die Einwirkung, welche die Zentren C3 und C5 aufeinander ausüben. Für eine Weiterentwicklung des Verfahrens muss also festgestellt werden, inwieweit solche Einflüsse auch in anderen Molekelbezirken bestehen.

Tabelle B[1]).

Molare Drehungen acetylierter Cholsäure-methylester.

	$[M]_D$		Diff. gegen Cholsäure-methylester	
	Alkohol	Chloroform	Alkohol	Chloroform
Cholsäure-methylester .	+154°	+115°	—	—
3α-Acetyl-	+245°	+221°	+91°	+106°
3α, 7α-Diacetyl- . . .	+179°	+157°	+25°	+ 42°
7α, 12β-Diacetyl- . . .	+364°	+322°	+210°	+207°
3α, 7α, 12β-Triacetyl- .	+448°	+421°	+294°	+306°

Aus dem Verhalten des Cholsäure-methylesters bei der teilweisen bzw. vollständigen Acetylierung kann nun der Schluss gezogen werden, dass die Drehungsbeiträge der Asymmetrie-Zentren an C3, C7 und C12 voneinander weitgehend unabhängig sind. Aus den Zahlen der Tab. B errechnen sich für die Acetylierung der einzelnen Oxy-Gruppen folgende molare Inkremente in Alkohol bzw. Chloroform als Lösungsmittel.

Acetylierung an: C3 = +91° bzw. +106°; C7 (25° − 91°) = −66° bzw. (42° − 106°) = −64°; C12 (210° + 66°) = +276° bzw. (207° + 64°) = +271°.

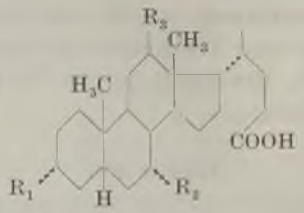
Die Summen (+301° bzw. +313°) dieser Inkremente stimmen gut mit den bei der vollständigen Acetylierung von Cholsäure beobachteten Differenzen (+294° bzw. +306°) überein.

Während die für die Acetylierung an C7 und C12 in Alkohol bzw. Chloroform gefundenen Inkremente gut übereinstimmen, finden wir für C3 in den beiden Lösungsmitteln etwas abweichende Werte, was vielleicht auf eine spez. Beeinflussung der 3-Oxy-Gruppe durch dieselben hinweist.

Betrachtet man übrigens die gleichen Verschiebungen nicht bei den Methylestern, sondern bei den freien, partiell acetylierten Säuren, so erhält man stark abweichende Zahlen. Diese Tatsache zeigt, dass bei solchen Betrachtungen mit manchen a priori nicht voraussehbaren Einflüssen gerechnet werden muss.

[1]) Die Drehungswerte sind dem experimentellen Teil dieser Arbeit entnommen.

Drehungsverschiebungen bei der Einführung von Oxy-Gruppen in Stellung 7α, 7β und 12β der Lithocholsäure.



Lithocholsäure . . . . . $R_1 = OH$ $R_3 = R_2 = H$
Cheno-desoxy-cholsäure . . . $R_1 = R_2 = OH$ $R_3 = H$
Desoxy-cholsäure . . . . . $R_1 = R_3 = OH$ $R_2 = H$
Cholsäure . . . . . $R_1 = R_2 = R_3 = OH$

Tabelle C.

		$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Diff. gegen Lithocholsäure
1	Lithocholsäure . . . . . (3α-Oxy-cholansäure)	+32,1° [1])	+121°	—
2	Cheno-desoxy-cholsäure (3α, 7α-Dioxy-cholans.)	+12,5° [2])	+ 49°	− 72°
3	Urso-desoxy-cholsäure . (3α, 7β-Dioxy-cholans.)	+57,0° [3])	+224°	+103°
4	Desoxy-cholsäure . . . (3α, 12β-Dioxy-cholans.)	+57,0° [4])	+224°	+103°
5	Cholsäure . . . . . (3α, 7α, 12β-Trioxy-cholansäure)	+36,9° [5])	+149°	+ 28°

Alle Drehungen in Alkohol.

Die relative Unabhängigkeit der Asymmetrie-Zentren in Stellung 7 und 12 des Sterin-Gerüstes voneinander zeigt sich auch, wenn man die bei der Einführung von Oxy-Gruppen in die Lithocholsäure auftretenden Drehungsverschiebungen betrachtet.

Aus Tabelle C, Zeile 2 und 4, errechnet man für den Übergang Lithocholsäure zu Cholsäure eine molare Verschiebung von +31°, während experimentell (Zeile 5) eine solche von +28° festgestellt wird.

Die totale Verschiebung beim Übergang von der 7α- zur 7β-Oxy-Verbindung (+175°), wie sie hier in Alkohol gefunden wurde, stimmt übrigens dem absoluten Betrag nach gut mit dem in der Cholestan-Reihe von *Wintersteiner*[6]) (in Chloroform) für den

[1]) *H. Fischer*, Z. physiol. Ch. **73**, 235 (1911).
[2]) Vgl. den experimentellen Teil dieser Arbeit.
[3]) *Takeshi Iwasaki*, Z. physiol. Ch. **244**, 181 (1936).
[4]) *H. Wieland* und *H. Sorge*, Z. physiol. Ch. **97**, 16 (1916).
[5]) Vgl. *S. Miyazi* und *T. Kumura*, J. Biochem. **26**, 337; nach C. **1939** II, 2240.
[6]) *O. Wintersteiner* und *M. Moore*, Am. Soc. **65**, 1503 (1943).

Übergang 3β,7,,α"-Dioxy-cholestan ($[M]_D$ + 214°) zu 3β,7,,β"-Dioxy-cholestan ($[M]_D$ = + 33°) beobachteten Wert (− 181°) überein. Die Bezeichnungen 7α bzw. 7β stimmen demnach offenbar in der Cholestan- bzw. Cholsäure-Reihe nicht miteinander überein. In der Cholsäure-Reihe steht die sterische Lage der 7-Oxy-Gruppe in der Cheno- bzw. Urso-desoxy-cholsäure fest, und die verwendeten Bezeichnungen befinden sich hier in Übereinstimmung mit dem Vorschlag, dass in der üblichen Schreibweise des Sterin-Skelettes die mit α indizierten Gruppen unter, die mit β indizierten über der Projektionsebene stehen sollen.

In Zusammenhang mit dieser Untersuchung wurden verschiedene neue Derivate der Cholsäure hergestellt und die bereits früher von *Sin'iti Kawai*[1]) vorgenommene Überführung von Cholsäure in Chenodesoxy-cholsäure auf einem etwas abgeänderten Wege, der eine Berührung der 7-Oxy-Gruppe vermeidet, durchgeführt. Die sterische Übereinstimmung der 7-Oxy-Gruppe in den beiden genannten Verbindungen[2]) steht demnach zweifelsfrei fest.

Der *Rockefeller Foundation* in New York und der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil[3]).

Triacetyl-cholsäure-methylester[4]).

10,0 g Cholsäure-methylester[5]), 10 cm³ Pyridin und 100 cm³ Acetanhydrid wurden bei 165° 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Eindampfen zur Trockene im Vakuum wurde der Rückstand in Benzol aufgenommen und durch 20 g Aluminiumoxyd filtriert. Nach dem Nachspülen mit Äther und Abdampfen der Lösungsmittel wurde der Triacetyl-cholsäure-methylester aus Aceton-Hexan umkrystallisiert. Ausbeute 9,2 g. Smp. 89—90°. Zur Analyse und Bestimmung der spez. Drehung wurde noch dreimal aus Aceton-Hexan bis zum konstanten Schmelzpunkt von 90,5—91° umkrystallisiert und dann 24 Stunden im Hochvakuum bei 50° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

$[\alpha]_D^{14} = +81{,}8°$; $[M]_D^{14} = +448°$[6]) (c = 1,063 in Feinsprit)

$[\alpha]_D^{17} = +76{,}8°$; $[M]_D^{17} = +421°$ (c = 1,295 in Chloroform)

4,000 mg Subst. gaben 9,950 mg CO_2 und 3,200 mg H_2O

$C_{31}H_{48}O_8$	Ber. C 67,85	H 8,82%
	Gef. „ 67,88	„ 8,95%

Triformyl-cholsäure-methylester.

700 mg Triformyl-cholsäure[7]) wurden in Äther aufgeschlemmt und mit ätherischer Diazomethan-Lösung verestert. Nach dem Abdampfen dss Lösungsmittels verblieb ein farbloses Harz, das auf Zusatz von wenig Methanol in feinen Nadeln krystallisierte. Die Reinigung des Triformyl-cholsäure-methylesters ist sehr verlustreich, da er sich in reinem Methanol ausserordentlich leicht löst, bei Verwendung von wässerigem Methanol aber nur als Öl erhalten wird. Nach dreimaligem Umkrystallisieren verblieben 155 mg gut ausgebildeter Nadeln vom Smp. 133,5—134,5°. Zur Analyse wurde 48 Stunden bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

---

[1]) Z. physiol. Ch. **214**, 71 (1933). [2]) Vgl. den exp. Teil dieser Arbeit.

[3]) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert und im evakuierten Röhrchen bestimmt.

[4]) Vgl. *H. Wieland* und *W. Kapitel*, Z. physiol. Ch. **212**, 269 (1932).

[5]) Hergestellt nach der Vorschrift von *H. Morsmann, M. Steiger* und *T. Reichstein*, Helv. **20**, 3 (1937).

[6]) $[M]_D = \frac{[\alpha]_D \cdot M}{100}$; vgl. *H. Landolt*, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 6.

[7]) *F. Cortese* und *L. Baumann*, Am. Soc. **57**, 1393 (1935); *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner* und *H. Heusser*, Helv. **27**, 186 (1944).

$[\alpha]_D^{14} = +90{,}0^0; 89{,}5^0; [M]_D^{14} = +455^0; 453^0$ (c = 1,397; 1,398 in Feinsprit)

$[\alpha]_D^{17;14} = +86{,}0^0; 85{,}8^0$ $[M]_D^{17;14} = +435^0; 434^0$ (c = 0,961; 1,400 in Chloroform)

3,768 mg Subst. gaben 9,169 mg CO_2 und 2,790 mg H_2O

$C_{28}H_{42}O_8$ Ber. C 66,38 H 8,36%
Gef. „ 66,41 „ 8,29%

3α-Oxy-7α,12β-diacetoxy-cholansäure[1]).

1,700 g Triacetyl-cholsäure-methylester wurden unter leichtem Erwärmen in 25,0 cm³ einer 0,5-n. methanolischen Natronlauge gelöst und anschliessend bei 20° 55 Minuten stehen gelassen. Nach 55 Minuten waren 1,94 Äquiv. Natronlauge verbraucht (Titration mit 0,1-n. Salzsäure auf Phenolphtalein). Durch Neutralisation der überschüssigen Lauge wurde nun die Verseifung unterbrochen und dann der Methylalkohol im Vakuum abgedampft. Auf Zugabe von Salzsäure fiel die rohe Diacetyl-cholsäure aus. Sie wurde abgenutscht, gut mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1,40 g. Zur Reinigung wurde dieses Rohprodukt in Äther aufgenommen und die sauren Anteile mit Bariumhydroxydlösung ausgezogen. Die aus der Bariumsalz-Lösung mit Salzsäure gefällte und mit Wasser gut gewaschene Säure wurde in Alkohol gelöst und in der Hitze bis zur leichten Trübung mit Wasser versetzt. Innerhalb 6 Stunden wurde die Lösung langsam auf 20° abgekühlt, wobei die Säure in grossen Rhomboedern krystallisierte. Ausbeute 1,33 g. Smp. 202—203°. Bei raschem Abkühlen fällt die Säure als Öl aus. Zur Analyse wurde 48 Stunden bei 140° über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum getrocknet.

$[\alpha]_D^{14;17} = +71{,}6^0; 70{,}3^0; [M]_D^{14;17} = +352^0; 346^0$ (c = 0,916; 1,273 in Feinsprit)

3,826 mg Subst. gaben 9,586 mg CO_2 und 3,072 mg H_2O

$C_{28}H_{44}O_7$ Ber. C 68,26 H 9,00%
Gef. „ 68,37 „ 8,99%

Methylester. 600 mg 3α-Oxy-7α,12β-diacetoxy-cholansäure, gelöst in 10 cm³ Dioxan, wurden mit Diazomethan verestert. Das durch Verdampfen zur Trockene erhaltene ölige Rohprodukt wurde in Äther gelöst durch wenig Aluminiumoxyd filtriert. Nach dem Einengen wurde in der Kälte tropfenweise mit Petroläther versetzt. Der Ester krystallisierte langsam in langen Spiessen. Ausbeute: 480 mg; Smp. 49—51°. (Aus einer warm gesättigten Lösung fällt der Ester als Öl aus.) Nach zweimaligem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 57—59°. Das Produkt enthält Krystallösungsmittel. Zur Analyse wurde 12 Stunden bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet und vor dem Verbrennen kurz im Vakuum bei 150° geschmolzen.

$[\alpha]_D^{14} = +72{,}0^0; 71{,}0^0; [M]_D^{14} = +364^0; 359^0$ (c = 1,150; 0,739 in Feinsprit)

$[\alpha]_D^{14} = +63{,}7^0; 63{,}9^0; [M]_D^{14} = +322^0; 323^0$ (c = 0,720; 0,729 in Chloroform)

3,648 mg Subst. gaben 9,174 mg CO_2 und 2,989 mg H_2O

$C_{29}H_{46}O_7$ Ber. C 68,74 H 9,15%
Gef. „ 68,63 „ 9,17%

3α,7α-Diacetoxy-12β-oxy-cholansäure[2]).

23,2 g Cholsäure wurden nach den Angaben von *W. Borsche*[2]) in Eisessig mit Acetylchlorid acetyliert. Die Krystallisation aus Essigester ergab 8,4 g einer rohen Säure vom Smp. 255—259°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 261—263°. Zur Analyse wurde 48 Stunden bei 140° über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum getrocknet.

---

[1]) *W. S. Knowles, J. Fried* und *R. C. Elderfield*, J. Org. Chem. **7**, 383 (1942), zit. nach B. C. A. **1942** A II, 415.

[2]) *W. Borsche*, B. **57**, 1620 (1924); *H. Wieland* und *E. Boersch*, Z. physiol. Ch. **110**, 143 (1920); vgl. auch *H. Wieland* und *W. Kapitel*, Z. physiol. Ch. **212**, 269 (1932).

$[\alpha]_D^{17;14} = +49{,}8^0;\ 49{,}4^0;\ [M]_D^{17;14} = +245^0;\ 243^0$ (c = 0,806; 0,891 in Feinsprit)

3,722 mg Subst. gaben 9,344 mg CO_2 und 3,025 mg H_2O

$C_{28}H_{44}O_7$ Ber. C 68,26 H 9,00%
Gef. „ 68,51 „ 9,09%

Methylester. 300 mg 3α,7α-Diacetoxy-12β-oxy-cholansäure wurden, in Dioxan gelöst, mit Diazomethan in Äther verestert. Nach dem Verdampfen zur Trockne wurde der Rückstand in Methanol gelöst, durch wenig Aluminiumoxyd filtriert und anschliessend aus Methanol-Wasser umkrystallisiert. Feine Nadeln vom Smp. 182—183°. Ausbeute: 290 mg. Zur Analyse wurde 48 Stunden bei 120° über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum getrocknet und vor dem Verbrennen im Vakuum bei 190° geschmolzen.

$[\alpha]_D^{14} = +35{,}3^0;\ [M]_D^{14} = +179^0$ (c = 0,697 in Feinsprit)

$[\alpha]_D^{14;17} = +31{,}0^0;\ 30{,}3^0;\ [M]_D^{14;17} = +157^0;\ 153^0$ (c = 1,224; 1,064 in Chloroform)

3,680 mg Subst. gaben 9,263 mg CO_2 und 2,995 mg H_2O

$C_{29}H_{46}O_7$ Ber. C 68,74 H 9,15%
Gef. „ 68,69 „ 9,11%

3α-Acetoxy-7α,12β-dioxy-cholansäure-methylester[1]).

7,3 g Cholsäure-methylester[2]) wurden in 30 cm³ absolutem Benzol gelöst und durch Abdestillieren des Lösungsmittels getrocknet. Dann wurden weitere 30 cm³ Benzol zugefügt und zur siedenden Lösung des Esters innert 45 Minuten eine Mischung von 4,3 g Acetanhydrid und 10 cm³ Benzol zugetropft. Nach 2 Stunden Kochen am Rückfluss wurde das Benzol im Vakuum abgesaugt, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers verblieben 7,9 g eines schwach gefärbten Harzes, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Das Rohprodukt wurde in wenig Benzol gelöst und an 100 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Die mit Benzol-Äther und Äther erhaltenen Eluate wurden einmal aus Methanol und anschliessend zweimal aus Methanol-Wasser umkrystallisiert und ergaben 1,04 g feine Nadeln vom scharfen Smp. 149—150°.

Zur Kontrolle der Einheitlichkeit wurde ein zweites Mal an Aluminiumoxyd chromatographiert und eine mittlere Fraktion dreimal aus Methanol-Wasser umkrystallisiert. Zur Analyse wurde 48 Stunden bei 140° über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum getrocknet. Der Schmelzpunkt dieses Produktes lag bei 149,5—150°.

$[\alpha]_D^{14} = +52{,}8^0;\ 52{,}5^0;\ [M]_D = +245^0;\ 244^0$ (c = 0,880; 0,697 in Feinsprit)

$[\alpha]_D^{15} = +47{,}6^0;\ 48{,}0^0;\ [M]_D = +221^0;\ 223^0$ (c = 0,729; 0,868 in Chloroform)

3,745 mg Subst. gaben 9,584 mg CO_2 und 3,192 mg H_2O

$C_{27}H_{44}O_6$ Ber. C 69,79 H 9,55%
Gef. „ 69,83 „ 9,54%

3α,7α-Diacetoxy-12-keto-cholansäure[3]).

1,50 g 3α,7α-Diacetoxy-12β-oxy-cholansäure wurden nach den Angaben von *H. Wieland* und *W. Kapitel*[3]) mit Chromtrioxyd in Eisessig oxydiert. Die Krystallisation des Rohproduktes aus Alkohol-Wasser ergab 1,16 g der Säure in Form feiner Platten, die Krystallösungsmittel enthalten. Sie schmolzen zwischen 103 und 109°; bei 130° erstarrte die Substanz wieder, wobei feine Nadeln gebildet werden, die sich bei 227—228° erneut verflüssigten.

---

[1]) *T. Reichstein* und *M. Sorkin*, Helv. **25**, 797 (1942), haben mit Acetanhydrid in Benzol Desoxy-cholsäure-methylester partiell in Stellung 3 acetyliert. In analoger Weise wurde versucht, Cholsäure-methylester in Stellung 3 und 7 zweifach zu acetylieren. Es traten jedoch komplexe Gemische auf, aus denen nur das oben beschriebene 3-Monoacetat in krystallisierter Form isoliert werden konnte.

[2]) *H. Morsmann, M. Steiger* und *T. Reichstein*, Helv. **20**, 3 (1937).

[3]) *H. Wieland* und *W. Kapitel*, Z. physiol. Ch. **212**, 269 (1932).

Anschliessend wurde noch zweimal aus Alkohol-Wasser und dann aus Aceton-Hexan umkrystallisiert. Das letztere Produkt enthielt kein Krystallösungsmittel mehr und schmolz scharf bei 229—230°. Zur Analyse wurde 48 Stunden bei 120° über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum getrocknet.

$[\alpha]_D^{17} = +86{,}5^0$; $[M]_D^{17} = +424^0$ (c = 0,755 in Chloroform)

3,770 mg Subst. gaben 9,474 mg CO_2 und 2,959 mg H_2O

$C_{28}H_{42}O_7$ Ber. C 68,54 H 8,63%
Gef. „ 68,58 „ 8,78%

Methylester. 900 mg 3α,7α-Diacetoxy-12-keto-cholansäure wurden in Dioxan mit Diazomethan umgesetzt. Der Ester krystallisierte aus Methanol-Wasser in langen Nadeln vom Smp. 176,5—178°. Ausbeute 810 mg. Eine zweite Krystallisation ergab ein analysenreines Produkt vom Smp. 177—178,5°. Es wurde 12 Stunden bei 130° über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum getrocknet.

$[\alpha]_D^{17} = +83{,}5^0$; $[M]_D^{17} = +421^0$ (c = 0,879 in Chloroform)

3,792 mg Subst. gaben 9,557 mg CO_2 und 3,022 mg H_2O

$C_{29}H_{44}O_7$ Ber. C 69,02 H 8,79%
Gef. „ 68,78 „ 8,92%

Cheno-desoxy-cholsäure (3α, 7α-Dioxy-cholansäure)[1]).

Zu einer Lösung von 1,0 g Natrium in 15 cm³ absolutem Alkohol wurden 2,0 g Hydrazinhydrat und 400 mg 3α,7α-Diacetoxy-12-keto-cholansäure-methylester gegeben. Der Ansatz wurde 14 Stunden im Einschlussrohr auf 160° erhitzt, dann mit Wasser verdünnt und 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Der Alkohol wurde nun im Vakuum abgedampft und der wässerigen Lösung Spuren von neutralen Anteilen mit Äther entzogen. Dann wurde die Cheno-desoxy-cholsäure mit verdünnter Schwefelsäure als feiner flockiger Niederschlag gefällt. Ausbeute 340 mg.

Die rohe Säure wurde in verdünnter Ammoniak-Lösung aufgenommen, das überschüssige Ammoniak durch Erhitzen auf dem Wasserbad im Vakuum entfernt und die heisse Lösung mit Bariumchlorid versetzt. Schon in der Hitze fiel das Bariumsalz der Cheno-desoxy-cholsäure als feine Nadeln aus, die nach dem Erkalten abgenutscht und mit Wasser gut gewaschen wurden. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser wurde das Bariumsalz rein erhalten. Zur Analyse wurde 12 Stunden bei 130° über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum getrocknet.

3,327 mg Subst. gaben 0,842 mg $BaSO_4$

$(C_{24}H_{39}O_4)_2Ba$ Ber. Ba 14,92 Gef. Ba 14,89%

62 mg Bariumsalz wurden in 4 cm³ 3-n. Soda-Lösung 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Vom ausgeschiedenen Bariumcarbonat wurde abfiltriert und die Cheno-desoxy-cholsäure mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Sie wurde abgenutscht, gut mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus wenig Essigester krystallisierte sie in Drusen von feinen Nadeln, die beim Trocknen zerfielen. Ausbeute 51,5 mg. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 100° zeigte die Cheno-desoxy-cholsäure einen scharfen Schmelzpunkt von 140—141,5°. Zur Analyse wurde 2 Stunden bei 110° im Hochvakuum getrocknet und vor dem Verbrennen im Vakuum geschmolzen.

$[\alpha]_D^{17} = +12{,}5^0$; $[M]_D = +49^0$ (c = 0,582 in Chloroform)[2])[3])

3,663 mg Subst. gaben 9,843 mg CO_2 und 3,364 mg H_2O

$C_{24}H_{40}O_4$ Ber. C 73,43 H 10,27%
Gef. „ 73,33 „ 10,28%

---

[1]) *A. Windaus, A. Bohne* und *E. Schwarzkopf*, Z. physiol. Ch. **140**, 177 (1924). *Sin'iti Kawai*, Z. physiol. Ch. **214**, 71 (1932); *Takeshi Iwasaki*, Z. physiol. Ch. **244**, 181 (1936), $[\alpha]_D^{20} = +12{,}52^0$ in Alkohol.

[2]) *A. Windaus, A. Bohne* und *E. Schwarzkopf*, l. c.

[3]) *S. Miyazi* und *T. Kimura*, J. Biochem. **26**, 337 (1938), $[\alpha]_D^{22} = +10{,}6^0$ in Alkohol.

3α, 7α-Diformoxy-cholansäure (Diformyl-cheno-desoxy-cholsäure)[1]).

16 mg Cheno-desoxy-cholsäure wurden in 5 cm³ 95-proz. Ameisensäure 5 Stunden auf 60° erwärmt. Nach dem Absaugen der Ameisensäure im Vakuum wurde aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert. Es wurden 5,6 mg feine Nadeln vom Smp. 132,5—133,5° bzw. 181—182° erhalten. Zur Analyse wurde 2 bzw. 12 Stunden bei 120° über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum getrocknet.

$[\alpha]_D^{16} = +31{,}0°$; 31,8°; $[M]_D = +139°$; 142° (c = 1,085; 0,845 in Feinsprit)

3,637; 3,710 mg Subst. gaben 9,219; 9,520 mg CO_2 und 2,802; 3,024 mg H_2O

$C_{26}H_{40}O_6$	Ber. C 69,61	H 8,99%	
	Gef. „ 69,17; 70,03	„ 8,62; 9,12%	

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den HH. *Hs. Gubser*, *W. Manser* und *W. Ingold* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

---

89. Etude critique des réactifs des cations.
11. Réactifs des cations du fer

par **Paul Wenger** et **Roger Duckert.**
(Collaboratrice Mlle **Y. Rusconi.**)

(30 III 44)

Nous reprenons, au cours de ce travail, notre série d'études sur les réactifs qualitatifs des cations du groupe du sulfure d'ammonium [2]). Les réactifs ne manquent pas pour la recherche du fer. Les dérivés phénoliques peuvent en fournir un grand nombre (pour le cation $Fe^{\cdots}$); et c'est précisément un de ces dérivés qui représente le meilleur de tous les réactifs de ce cation. Le cation bivalent, par son pouvoir réducteur énergique, peut être décelé à l'aide d'indicateurs rédox, ce qui permet une identification aisée, très sensible et spécifique dans plusieurs cas.

Nous avons conduit nos essais comme précédemment, en observant toujours les mêmes principes critiques pour le choix des réactifs dont nous recommandons ici l'emploi.

1. *Réactifs des ions du fer dont nous ne recommandons pas l'emploi.*

Nous énumérons ci-dessous tous les réactifs que nous avons décidé d'écarter au cours de nos recherches; ils sont répartis en quatre groupes d'après leurs défauts caractéristiques.

---

[1]) *H. Wieland* und *G. Reverey*, Z. physiol. Ch. **140**, 186 (1924).
[2]) Voir Helv. **26**, 338, 416 et 1465 (1943).

N°	Réactifs	Auteurs	Pas sensibles	Trop généraux	Réagissent avec les ions du même groupe ($Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$,.....)	Réactifs utilisables, mais de moindre intérêt
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 1*)	Chlorure de césium (rubidium)	*J. Vermande*			+	
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 2	Fluorure d'ammonium	*Behrens-Kley*				+
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 3	Dichromate de potassium + pyridine	*I. M. Korenman*	+		+	
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 6	Salicylate de sodium	*C. van Zijp*	+		+	
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 7	Cocaïne	*M. Wagenaar*	+			
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 8	Dibromo-5,7-hydroxy-8-quinoléine	*R. Berg* et *H. Küstenmacher*			+	
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 9	Acide picrique	*C. Frangopol*	+	+		
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 10	Acide p-n-butylarsonique	*K. A. Kraig* et *G. C. Chandlee*			+	
$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 14	Tétrathiocyanatomercurate(II) diammonique + cation zinc	*I. M. Korenman*				+
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 15	Tétrasélénocyanomercurate(II) dipotassique	*A. A. Benedetti-Pichler* et *W. F. Spikes*			+	
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 16	Sulfure de zinc	*I. M. Korenman*	+		+	
$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 19	Teinture d'alcanna	*J. Formanek*	+			
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 20	Acide dihydroxy-1,8-naphtalène disulfonique-3,6 (ac. chromotropique)	*P. Koenig*			+	
$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 21	Acides naphténiques	*N. Charitschkow*	+		+	
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 22	Brasiline	*J. Mavas*				+
$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 23	Noir ériochrome A	*C. Brenner*	+	+		
$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 24	Vert chypre	*C. Brenner*	+	+		
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 25	Dinitroso-2,4-résorcinol	*M. Goldstück*	+			
$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 26	Noir diamant F	*C. Brenner*		+		
$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 27	Amines aliphatiques	*E. Fischer*	+	+		

*) Ces numéros ont été adoptés dans le premier rapport de la « Commission des Réactifs » (1938).

N°	Réactifs	Auteurs	Pas sensibles	Trop généraux	Réagissent avec les ions du même groupe ($Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$.....)	Réactifs utilisables, mais de moindre intérêt
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 29	Bis-[chloro-4-phényl]-phosphate de sodium	*F. Zetzsche* et *M. Nachmann*			+	
$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 30	Hydroxy-8-quinoléine (oxine)	*R. Berg*	+	+		
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 31	Hexaméthylènetétramine (urotropine) + thiocyanate d'ammonium	*A. Martini*	+	+		
$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 32	Pyrocatéchol + pipéridine (guanidine)	*E. Sellès*	+	+		
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 33	N-nitrosophénylhydroxylamine ammonium (cupferron)	*G. Sensi* et *R. Testori*	+			
$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 34	Quinoléine + thiocyanate d'ammonium	*I. M. Korenman*			+	
$Fe^{\cdot\cdot}$ 35	Phénanthrènequinonemonoxime	*T. Pavolini*			+	
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 36	Chlorhydrate d'acridine + thiocyanate d'ammonium	*A. Martini*				+
$Fe^{\cdot\cdot}$ 37	Phényl-1-méthyl-5-nitroso-4-pyrazolone	*J. V. Dubský*			+	
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 38	Di-iodure de hydroxy-2-propyl-bis-triméthylammonium-1,3	*L. Rosenthaler*				+
$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 39	Résorufine	*H. Eichler*	+	+		
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 40	Chlorhydrate de p-aminophénol	*S. Augusti*				+
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 41	Méthyl-5-hydroxy-8-quinoléine	*C. E. Gietz* et *A. Sá*			+	
$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 42	Dithiocarbamate d'ammonium	*W. Parri*		+		
$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 53	Polythionate de sodium + peroxyde d'hydrogène + cation baryum	*F. Feigl*				+
$Fe^{\cdot\cdot}$ 57	Acide sélénieux	*Wittstock*	+			
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 58	Thiosulfate de sodium	*W. Gibbs*	+			
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 59	Chlorure de cobalt(II)	*Venable*	+		+	
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 60	Hexacyanomolybdate(VI) tripotassique	*A. Chilesotti*			+	
$Fe^{\cdot\cdot}$ 61	Nitrate de potassium	*L. Blum*	+			
$Fe^{\cdot\cdot}$ 62	Acide phosphotungstique + hydroxyde de sodium	*A. Richaud* et *Bidot*				+

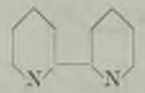
N°	Réactifs	Auteurs	Pas sensibles	Trop généraux	Réagissent avec les ions du même groupe ($Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$,.....)	Réactifs utilisables, mais de moindre intérêt
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 63	Acide chlorhydrique	*G. Denigès*			+	
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 67	Acide salicylique	*Dollfus*				+
$Fe^{\cdot\cdot}$ 68	Hématoxyline	*R. Wildenstein*				+
$Fe^{\cdot\cdot}$ 69	Pyrogallol	*E. Jacquemin*				+
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 70	Acide thioglycolique	*F. Andreasch*				+
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 73	Diphénylcarbazide	*P. Cazeneuve*	+			
$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 74	Alloxane + ammoniaque	*G. Denigès*	+		+	
$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 75	Acide protocatéchique	*O. Lutz*				+
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 76	Ether diméthylique-1,2 du pyrogallol	*J. Meyerfeld*			+	
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 78	Diphénylamine	*Rüdisüle*	+			
$Fe^{\cdot\cdot}$ 79	Nitrosoacétylacétate d'éthyle	*F. Feigl* et *F. Rappaport*				+
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 80	Teinture de Boletus	*R. Guyot*	+			
$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 81	Phénylsemicarbazide (cryogénine) + peroxyde d'hydrogène	*L. Bornet*	+			
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 82	Hydroxy-1-cyclohexène-1-one-3	*D. Wallach* et *A. Weissenborn*			+	
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 83	Résine de gaïac	*R. Fleming*				+
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 84	Alloxanthine	*G. Denigès*				+
$Fe^{\cdot\cdot}$ 85	Nitrosoacétylacétone	*W. Küster* et *K. Schiller*	+			
$Fe^{\cdot\cdot}$ 86	Pyrocatéchol	*V. Sázavský*				+
$Fe^{\cdot\cdot}$ 88	Isonitrosoacétophénone	*F. Kröhnke*			+	+
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 89	Acétaminoguanidine	*P. Fautl* et *H. Silbermann*			+	
$Fe^{\cdot\cdot}$ 90	Acide anthranilique	*G. Sensi* et *R. Testori*	+			
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 91	Antipyrine	*G. Sensi* et *R. Testori*	+		+	
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 92	Vanilline	*G. Sensi* et *R. Testori*	+			

N°	Réactifs	Auteurs	Pas sensibles	Trop généraux	Réagissent avec les ions du même groupe ($Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$,.....)	Réactifs utilisables, mais de moindre intérêt
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 93	Morphine	*G. Sensi* et *R. Testori*	+			
$Fe^{\cdot\cdot}$ 94	Diisonitrosoacétone	*J. V. Dubský* et *M. Kuraš*			+	+
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 95	m-Phénylènediamine	*D. Katakouzinos*	+			
$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 96	Hexacyanoferrate tétrapotassique + sulfate de zinc	*J. Guéron*	+		+	
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 97	Iodo-7-sulfo-5-hydroxy-8-quinoléine (ferron)	*J. H. Yoe*				+
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 98	Formaldoxime + hydroxyde de sodium	*G. Denigès*			+	
$Fe^{\cdot\cdot}$ 99	Acide α-quinaldique + chlorhydrate d'hydroxylamine + cyanure de potassium	*P. Rây* et *M. K. Bose*			+	+
$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 100	Acide gallique	*K. Tanemura* et *K. Nishimura*				+
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 101	Dérivés azoïques de l'hydroxy-8-quinoléine	*G. Gutzeit* et *R. Monnier*	+	+		
$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 126	p-Phénylènediamine + peroxyde d'hydrogène	*A. Quartaroli*			+	
Fe 128	Sulfure de sodium	*A. Glazunow*		+	+	
Fe 129	Benzidine	*A. Glazunow*		+	+	
$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 136	Diéthyldithiocarbamate de sodium	*A. Steigmann*			+	
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 137	α- ou β-Naphtoquinoléine + thiocyanate d'ammonium	*R. Berg*			+	
$Fe^{\cdot\cdot}$ 139*)	Isonitroso-3-méthyl-5-pyrazolone	*V. Hovorka* et *V. Sykora*			+	
$Fe^{\cdot\cdot}$ 140	Phényl-1-méthyl-2-pyrazolone	*J. V. Dubský*			+	
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 141	Gallocyanine	*J. V. Dubský*			+	
$Fe^{\cdot\cdot}$ 142	Isonitramino-menthone-semicarbazonoxime	*M. Brambilla*			+	
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 143	Hydroxyméthyl-2-hydroxy-5-γ-pyrone (acide kojique)	*Moss Mellon*			+	
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 144	Pyridine + thiocyanate d'ammonium	*A. Korinfski*				+
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 146	Nitro-5-salicylaldoxime	*J. Flagg-Furman*				+

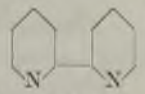
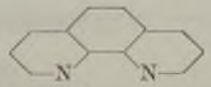
*) Les réactifs 139 à 166 ne figurent pas dans le premier rapport de la « Commission des Réactifs ».

N°	Réactifs	Auteurs	Pas sensibles	Trop généraux	Réagissent avec les ions du même groupe ($Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$,.....)	Réactifs utilisables, mais de moindre intérêt
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 147	Acide hydroxy-2-mercapto-5-benzoïque	*Frierson*				+
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 148	Hexanitrodiphénylamine (aurantia)	*O. G. Scheinziss*	+		+	
$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 149	Isonitroso-3-phényl-5-pyrazolone	*V. Hovorka* et *V. Sykora*		+	+	
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 150	Mercapto-5-aryl-3-thiodiazoles-1,2,4	*M. Kuran*		+	+	
$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 151	Dithiocarbamate de cyclohexyléthylamine (Dimine ou Vulcacite 774)	*M. Herrmann-Gurfinkel*		+		
$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 152	Acide nitroso-2-naphtol-1-sulfonique-4	*L. A. Sarver*			+	+
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 153	β-Isatoxime	*V. Hovorka* et *V. Sykora*	+		+	
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 154	Spartéine + thiocyanate de potassium	*A. Martini*			+	+
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 155	Salicylaldoxime	*D. E. Howe* et *M. G. Mellon*			+	+
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 156	Thio-2-céto-5-carbéthoxy-4-dihydro-1,3-pyrimidine	*S. E. Sheppard* et *H. R. Brigham*			+	
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 157	Aniline + chlorate de potassium	*L. Rosenthaler*	+		+	
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 158	Hexacyanoferrate tétrapotassique	*I. M. Korenman*			+	+
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 159	Pentahydroxy-3,5,7,3′,4′-flavone (quercétine)	*E. A. Kocsis*				+
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 160	Acides isonitrosoarylthiobarbituriques	*S. Dutt*			+	
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 161	Dithioxamide (acide rubéanique)	*G. Nilsson*	+		+	
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 162	α,α'-Bipyridyle + p-phénétidine + peroxyde d'hydrogène	*L. Szebellédy* et *M. Ajtai*				+
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 163	Tétraméthyl-p-phénylènediamine	*L. M. Kuhlberg*				+
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 164	Résorcylaldoxime	*S. L. Chien* et *T. M. Shih*			+	
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 165	Dihydroxy-2,4-acétophénone	*M. Nencki* et *N. Sieber*			+	
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 166	Phénylglycine	*J. V. Dubský*			+	

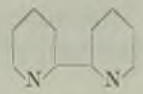
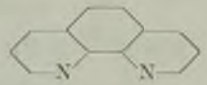
2. *Réactifs des ions du fer dont nous recommandons l'emploi.*

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	Spécificité
	Cation $Fe^{\cdot\cdot}$	1. Godet (A).				
$Fe^{\cdot\cdot}$ 72	α, α'-*Bipyridyle*  Sol. à 2 % dans l'acide chlorhydrique 3 N	1 à 3	III—IV*) $HONH_4$ 20° □r	$0{,}02[A]^{0{,}03}$	$1:1{,}5\times10^6$ ($10^{-6{,}18}$)	n.○: $Fe^{\cdot\cdot}$ n.○ et n.✳: Ag, Hg, Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Nb, Ta, Al, Cr, $UO_2^{\cdot\cdot}$, Ce, La, Y, Zr, Ti, Th, Tl, Be, Zn, Mn, Co, Ni, Ca, Sr, Ba, Mg, alcalins
$Fe^{\cdot\cdot}$ 145	*o-Phénanthroline* Sol. 0,025 molaire dans l'eau	4 à 8	II—III 20° □r	$0{,}02[A]^{0{,}02}$	$1:1{,}5\times10^6$ ($10^{-6{,}18}$)	n.○: $Fe^{\cdot\cdot}$ ○: Ir n.○ et n.✳: Ag, Hg, Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Au, Rh, Pd, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Nb, Ta, Al, Cr, $UO_2^{\cdot\cdot}$, Ce, La, Y, Zr, Th, Ti, Tl, Be, Zn, Mn, Co, Ni, Ca, Sr, Ba, Mg, alcalins

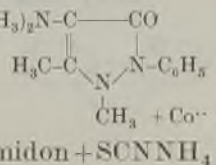
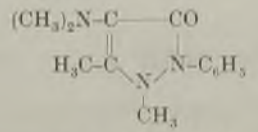
*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	Spécificité
Fe·· 77	*Diméthylglyoxime* $CH_3—C(=NOH)—C(=NOH)—CH_3$ Sol. à 1 % dans C_2H_5OH	9 à 11	IV*) $HONH_4$ 20° □r	0,06[A]^{0,03}	1 : 5 × 10^5 ($10^{-5,70}$)	n.○ : Fe··· ○ : Cu··, Pt····, Co··, Ni·· ✳ : Cu··, As, Au, Rh, Ir, W, V, Mn·· n.○ et n.✳ : Ag, Hg, Pb, Bi, Cd, Sb, Sn, Pd, Se, Mo, Nb, Ta, Al, Cr, UO_2··, Ce, La, Y, Zr, Th, Tl, Be, Ti, Zn, Ca, Sr, Ba, Mg, alcalins
	2. Touche sur papier-filtre (B).					
Fe·· 72	*α-α'-Bipyridyle*  Sol. à 2 % dans l'acide chlorhydrique 3 N	1 à 3	III—IV $HONH_4$ 20° □r	0,02[B]^{0,03}	1 : 1,5 × 10^6 ($10^{-6,18}$)	Voir plus haut
Fe·· 145	*o-Phénanthroline*  Sol. 0,025 molaire dans l'eau	4 à 8	II—III 20° □r	0,06[B]^{0,03}	1 : 5 × 10^5 ($10^{-5,70}$)	Voir plus haut

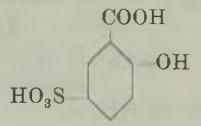
*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	Spécificité
	3. Micro- et macro-éprouvettes (C et D).					
$Fe^{\cdot\cdot}$ 72	α,α'-*Bipyridyle*  Sol. à 2% dans l'acide chlorhydrique 3 N	1 à 3	III—IV*) $HONH_4$ 20° □r	0,5[D]^5	1 : 10^7 (10^{-7})	Voir plus haut
$Fe^{\cdot\cdot}$ 145	*o-Phénanthroline*  Sol. 0,025 molaire dans l'eau	4 à 8	II—III 20° □r	0,5[D]^5	1 : 10^7 (10^{-7})	Voir plus haut
$Fe^{\cdot\cdot}$ 77	*Diméthylglyoxime* $CH_3-C=NOH$ / $CH_3-C=NOH$ Sol. à 1% dans C_2H_5OH	9 à 11	IV $HONH_4$ 100° □r	1[D]^5	1 : 5×10^6 ($10^{-6,70}$)	Voir plus haut

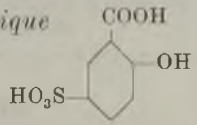
*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	Spécificité
	Cation $Fe^{\cdots}$					
			1. Microscope (M).			
$Fe^{\cdots}$ 28	*Diméthylamino-4-phényl-1-diméthyl-2,3-pyrazolone-5+cation cobalt+thiocyanate d'ammonium* (pyramidon)  Sol. sat. de pyramidon+$SCNNH_4$ dans H_2O; sol. de Cl_2Co à 0,02 % dans ClH à 1 %	12 à 14	II—III*) ClH 60° ↓□r	$0,1[M]^{0,01}$	1 : 10^4 (10^{-4})	n.○: $Fe^{\cdot\cdot}$ ○: Rh, Ir, TeO_3'', $V^{\cdots}$, Ti, Th, Tl, Zn ⁎: + + $Co^{\cdot\cdot}$ n.○ et n.⁎: Ag, Hg, Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Au, Pd, Pt, Se, Mo, W, Nb, Ta, Al, Cr, $UO_2^{\cdot\cdot}$, Ce, La, Y, Zr, Be, Mn, Co, Ni, Ca, Sr, Ba, Mg, alcalins
			2. Godet (A).			
$Fe^{\cdots}$ 28	*Diméthylamino-4-phényl-1-diméthyl-2,3-pyrazolone-5* (pyramidon)  Sol. sat. de pyramidon dans H_2O	12 à 14	II—III ClH 20° □bl	$1[A]^{0,03}$	1 : 3×10^4 ($10^{-4,48}$)	Voir plus haut

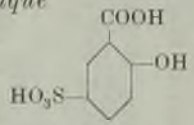
*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	Spécificité
$Fe^{\cdots}$ 87	*Acide sulfo-5-salicylique*  Sol. à 5 % dans H_2O	15—16	II—III*) 20° □v	$0{,}1[A]^{0{,}03}$	$1 : 3 \times 10^5$ $(10^{-5{,}48})$	n.○: $Fe^{\cdot\cdot}$ ✳: Ti n.○ et n.✳: Ag, Hg, Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Nb, Ta, Al, Cr, $UO_2^{\cdot\cdot}$, Ce, La, Y, Zr, Th, Tl, Be, Zn, Re, Mn, Co, Ni, Ca, Sr, Ba, Mg, alcal.
$Fe^{\cdots}$ 56	*Thiocyanate de potassium* NCSK Sol. saturée dans H_2O	17 à 22	II—III 20° □r	$0{,}06[A]^{0{,}03}$	$1 : 5 \times 10^5$ $(10^{-5{,}70})$	n.○: $Fe^{\cdot\cdot}$ ○ et ✳: $Hg^{\cdot}$, Cu, Bi, $As^{\cdots\cdot}$, Sb, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Mo, W, Nb, Ta, Co n.○ et n.✳: Ag, $Hg^{\cdot\cdot}$, Pb, Cd, $As^{\cdots}$, Sn, Se, V, Al, Cr, $UO_2^{\cdot\cdot}$, Ce, La, Y, Tl, Zr, Th, Be, Zn, Mn, Ni, Ca, Sr, Ba, Mg, alcalins
$Fe^{\cdots}$ 71	*Acétylacétone* $CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$ Liquide pur	23—24	II 20° □r	$1[A]^{0{,}03}$	$1 : 3 \times 10^4$ $(10^{-4{,}48})$	○: $Fe^{\cdots}$ (□j) ○ et ✳: $Hg^{\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$, Ti n.○ et n.✳: Ag, $Hg^{\cdot\cdot}$, Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Nb, Ta, Al, Cr, Ce, La, Y, Tl, Zr, Th, Be, Mn, Zn, Co, Ni, Ca, Sr, Ba, Mg, alcalins

*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	Spécificité
Fe···138	*Isonitrosothioglycolate de baryum* $\left(\begin{array}{c}H-S-C-COO\\ \quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad NOH\end{array}\right)_2 Ba$ Sol. à 10 % dans ClH N	25 à 27	II*) 20° □bl	0,3[A]^{0,03}	1 : 10^5 (10^{-5})	n.○: Fe·· ○ et ✳: Hg·, Cu, As, Sb, Pd, Se, V·····, Tl··· n.○ et n.✳: Ag, Hg··, Pb, Bi, Cd, Sn, Au, Rh, Ir, Pt, Te, Mo, W, V, Nb, Ta, Al, Cr, UO_2··, Ce, La, Y, Zr, Th, Be, Ti, Zn, Mn, Co, Ni, Ca, Sr, Ba, Mg, alcalins
	3. Touche sur papier-filtre (B).					
Fe··· 87	*Acide sulfo-5-salicylique*  Sol. à 5 % dans H_2O	15—16	II—III 20° □v	0,6[B]^{0,03}	1 : 5×10^4 ($10^{-4,70}$)	Voir plus haut
Fe··· 56	*Thiocyanate de potassium* NCSK Sol. sat. dans H_2O	17 à 22	II 20° □r	0,3[B]^{0,03}	1 : 10^5 (10^{-5})	Voir plus haut
Fe··· 71	*Acétylacétone* $CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$ Liquide pur	23—24	II 20° □r	3[B]^{0,03}	1 : 10^4 (10^{-4})	Voir plus haut

*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	Spécificité
Fe''' 138	*Isonitrosothioglycolate de baryum* $\left(\begin{matrix}HS-C-COO\\ \|\\ NOH\end{matrix}\right)_2^{Ba}$ Sol. à 10% dans ClH N	25 à 27	II*) 20° □bl	0,5[B]^{0,03}	$1:6\times10^4$ ($10^{-4,78}$)	Voir plus haut
	4. Micro- et macro-éprouvettes (C et D).					
Fe''' 87	*Acide sulfo-5-salicylique* 	15—16	II—III 20° □v	1[C]^1	$1:10^6$ (10^{-6})	Voir plus haut
Fe''' 56	*Thiocyanate de potassium* NCSK Sol. sat. dans H_2O	15—16	II 20° □r	5[D]^5	$1:10^6$ (10^{-6})	Voir plus haut
Fe''' 71	*Acétylacétone* $CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$ Liquide pur	23—24	II 20° □r	1[C]^1	$1:10^6$ (10^{-6})	Voir plus haut
Fe''' 138	*Isonitrosothioglycolate de baryum* Sol. à 10% dans ClH N $\left(\begin{matrix}HS-C-COO\\ \|\\ NOH\end{matrix}\right)_2^{Ba}$	25 à 27	II 20° □bl/n	5[D]^5	$1:10^6$ (10^{-6})	Voir plus haut

*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

ABRÉVIATIONS

(Adoptées par la « Commission Internationale des Réactifs ».)

A: godet
B: papier-filtre
C: micro-éprouvette
D: macro-éprouvette
M: microscope

I: fortement acide
II: acide
III: neutre
IV: alcalin
V: fortement alcalin
20^0: température à laquelle la réaction doit être faite

↓: précipité
w: blanc
n: noir
bl: bleu
r: rouge
gr: vert

□: coloration
v: violet
j: jaune
br: brun
or: orange
w/n: gris

exemple: ↓□ r = précipité rouge
○: réaction identique
n. ○: ne réagit pas (permet de discriminer)
✳: gêne la réaction
n. ✳: réagit, mais sans amener de perturbation
+ + + cat. = un grand nombre de cations
$0{,}3[A]^{0{,}03}$ (symbole de *Feigl*) = sur la plaque de touche, on peut distinguer 0,3 μg (γ) de l'élément dans un volume de 0,03 ml (cm^3)
$1:10^5$ ou 10^{-5} = limite de dilution.

BIBLIOGRAPHIE.

1) *F. Blau*, M. **19**, 647 (1898).
2) *F. Feigl* et *H. Hamburg*, Z. anal. Ch. **86**, 7 (1931).
3) *F. Feigl*, *P. Krumholz* et *H. Hamburg*, Z. anal. Ch. **90**, 199 (1932).
4) *F. Blau*, M. **19**, 647 (1898).
5) *G. H. Walden*, *L. P. Hammett* et *R. P. Chapman*, Am. Soc. **53**, 3908 (1931).
6) *G. H. Walden*, *L. P. Hammett* et *R. P. Chapman*, Am. Soc. **55**, 2649 (1933).
7) *A. Gaines*, *L. P. Hammett* et *G. H. Walden*, Am. Soc. **58**, 1668 (1936).
8) *L. G. Saywell* et *B. B. Cunningham*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **9**, 67 (1937).
9) *P. Slawik*, Ch. Z. **36**, 54 (1912).
10) *L. Tschugaeff* et *B. Orelkin*, Z. anorg. Ch. **89**, 401 (1914).
11) *P. Koenig*, Chimie et Ind. **7**, 55 (1922).
12) *H. W. van Urk*, Pharm. Weekblad **63**, 1078 (1926); C. **1926**, II, 1996; Abstr. **1926**, 3329.
13) *G. Gutzeit*, Thèse Genève 1929, p. 18.
14) *A. Martini*, Mikrochemie **16**, 233 (1934).
15) *L. Lorber*, Bioch. Z. **181**, 391 (1927); C. **1927**, I, 2673; Abstr. **1927**, 2237.
16) *G. Gutzeit*, Helv. **12**, 840 (1929).
17) *F. Emich* et *S. Donau*, M. **28**, 825 (1907).
18) *R. Willstätter*, B. **53**, 1152 (1920).
19) *N. A. Tananaeff*, Z. anorg. Ch. **140**, 320 (1924).
20) *E. Kahane*, Ann. chim. anal. chim. appl. [2] **9**, 196 (1927).
21) *K. Heller* et *P. Krumholz*, Mikrochemie **7**, 213 (1929).
22) *K. Heller*, Mikrochemie **12**, 339 (1933).
23) *A. Combes*, C. r. **105**, 868 (1887).
24) *H. B. Pulsifer*, Am. Soc. **26**, 967 (1904).
25) *J. V. Dubský*, Coll. Trav. Chim. Tchécoslov. **11**, 295 (1939); C. **1940**, I, 1713; Abstr. **1941**, 1275.
26) *J. V. Dubský*, Mikrochemie **29**, 213 (1941).
27) *J. V. Dubský*, Chem. Listy **34**, 307 (1940); C. **1941**, II, 2232.

Genève, Laboratoire de Chimie Analytique
et de Microchimie de l'Université.

90. Über die Löslichkeitsprodukte der Oxyde und des Hydroxyds von Kupfer und über die Löslichkeit von Kupferhydroxyd in Natronlauge

von W. Feitknecht.

(30. III. 44.)

Zur Deutung der Ergebnisse einer Untersuchung über das anodische Verhalten von Kupfer in Natronlauge interessierten uns die Löslichkeitsprodukte des Hydroxyds sowie der Oxyde des Kupfers; ferner die Frage der Löslichkeit von Kupferhydroxyd und -oxyd in verdünnter Natronlauge.

1. Das Löslichkeitsprodukt des Kupfer(II)-hydroxyds ist mehrmals bestimmt worden. Die von den verschiedenen Forschern erhaltenen Werte schwanken aber sehr stark. Während *Remy* und *Kuhlmann*[1]) $1{,}2 \times 10^{-12}$, *Jellineck* und *Gordon*[2]) $1{,}7 \times 10^{-13}$ finden, geben *Allmand*[3]) 1×10^{-19} und *Britton*[4]) 1×10^{-20} dafür an. Für das Löslichkeitsprodukt des Kupfer(I)-oxyds $L_{Cu_2O} = [Cu^{\cdot}][OH']$ berechnete *Allmand*[3]) aus E.M.K.-Messungen einen Wert von 1×10^{-14}. Für das Löslichkeitsprodukt des Kupfer(II)-oxyds, das dem Gleichgewicht

$$CuO + H_2O \rightleftharpoons Cu^{\cdot\cdot} + 2\ OH'$$

entspricht, fehlen Angaben in der Literatur.

Die Löslichkeitsprodukte lassen sich in einfacher Weise aus den Reaktionsarbeiten berechnen. Die Reaktionsarbeiten der in Frage kommenden Verbindungen sind in einer umfangreichen und kritischen Arbeit von *Randall*, *Nielsen* und *West*[5]) ermittelt worden. Als Standard-Bildungsarbeiten geben sie die folgenden Werte als die wahrscheinlichsten an:

a)	$2\ Cu + \frac{1}{2}\ O_2 = Cu_2O$	$\mathfrak{A} = -\ 34{,}99$ kgcal
b)	$Cu + \frac{1}{2}\ O_2 = CuO$	$\mathfrak{A} = -\ 30{,}30$,,
c)	$Cu + O_2 + H_2 = Cu(OH)_2$	$\mathfrak{A} = -113{,}77$,,

Der Wert für Kupfer(II)-hydroxyd erschien uns zu hoch und wir haben eine Neuberechnung in folgender Weise durchgeführt.

Wir setzen die Reaktion

$$1.\ 2\ Cu + 2\ H_2 + 2\ O_2 = 2\ Cu(OH)_2$$

---

[1]) Z. anal. Ch. **65**, 178 (1924).
[2]) Z. physikal. Ch. **112**, 212 (1924).
[3]) Soc. **95**, 2151 (1909).
[4]) Soc. **127**, 2799 (1925).
[5]) J. Ind. Eng. Chem. **23**, 388 (1931).

aus folgenden Einzelreaktionen zusammen, deren Reaktionsarbeiten bekannt sind:

a) $2\ Cu + \frac{1}{2}\ O_2 = Cu_2O$ $\mathfrak{A} = -\ 34{,}99$ kgcal
b) $3\ H_2 + 1\frac{1}{2}\ O_2 = 3\ H_2O$ $\mathfrak{A} = -170{,}16$ „
c) $Cu_2O + 3\ H_2O = 2\ Cu(OH)_2 + H_2$ $\mathfrak{A} = +\ 34{,}34$[1]) „

1. ergibt sich aus a) + b) + c) = $-34{,}99 - 170{,}16 + 34{,}34 = -170{,}81$.

Die Bildungsarbeit von 1 Formelgewicht Kupferhydroxyd ist die Hälfte davon, also **– 85,41.**

Mit diesem Wert und mit der Bildungsarbeit von Wasser[2]) von – 56,72 kgcal erhält man für die Reaktionsarbeit des Kupferhydroxyds aus Kupferoxyd und Wasser den folgenden Betrag:

$$CuO + H_2O = 2\ Cu(OH)_2 \qquad \mathfrak{A} = +1{,}62 \text{ kgcal}$$

d. h. die freie Energie des Kupferoxyds ist um 1,62 kgcal kleiner als die des Hydroxyds; das Oxyd ist also im System Kupferoxyd/Wasser bei Zimmertemperatur die beständigere Verbindung.

Das Löslichkeitsprodukt L des Hydroxyds oder Oxyds eines ν-wertigen Metalls bei Raumtemperatur lässt sich aus der bekannten Beziehung berechnen:

$$E = E_0 + \frac{0.058}{\nu} \log \frac{L}{[OH']}\,\nu \qquad (1)$$

wobei E das Potential der Elektrode Metall/Metallhydroxyd bzw. Metalloxyd in einer Lösung von der Hydroxylionenaktivität [OH'] gegen die Normalwasserstoffelektrode und E_0 das Normalwasserstoffpotential des betreffenden Metalls bedeutet[3]).

Zur Ermittlung von E berechnen wir zuerst die Bildungsarbeiten von Oxyd bzw. Hydroxyd aus Metall und Wasser, wozu wir die oben angegebenen Bildungsarbeiten aus den Elementen und die Bildungsarbeit des Wassers (– 56,72 kgcal) benutzen. Rechnen wir sie in Volt um, so erhalten wir die folgenden Werte:

d) $2\ Cu + H_2O = Cu_2O + H_2$ $\mathfrak{A} = +21{,}73$ kgcal $= +0{,}470$ V
e) $Cu + H_2O = CuO + H_2$ $\mathfrak{A} = +26{,}42$ kgcal $= +0{,}572$ V
f) $Cu + 2\ H_2O = Cu(OH)_2 + H_2$ $\mathfrak{A} = +28{,}04$ kgcal $= +0{,}608$ V

Das Normalwasserstoffpotential der Metall-Metalloxyd-Elektrode in Natronlauge mit der Wasserstoffionenaktivität [H·] ergibt sich aus der Formel

$$E = E_{Me_\nu O/Me} + 0.058 \log [H^\cdot] \qquad (2)$$

Für 1-n. Natronlauge, für die wir die Aktivität der Hydroxylionen zu 0,668 annehmen, wird das zweite Glied von Formel (2)

---

[1]) *Allmand*, Soc. **95**, 2151 (1909); **97**, 603 (1910).

[2]) *Giauque* und *Ashley*, Phys. Rev. **43**, 81 (1932).

[3]) Es kann dabei vernachlässigt werden, dass die Standardbildungsarbeiten für 25° gelten, das Löslichkeitsprodukt aber für 18° berechnet wird.

$-0{,}813$. Mit diesem Wert erhält man die folgenden Werte für die Normalwasserstoffpotentiale der durch die Gleichungen d)—f) charakterisierten Kupfer-Kupferoxyd- bzw. -Hydroxyd-Elektroden in 1-n. Natronlauge.

$$E_d = -0{,}343;\ E_e = -0{,}241;\ E_f = -0{,}139$$

Setzt man für das Normalwasserstoffpotential der $Cu^{\cdot}/Cu$-Elektrode 0,520 [1]) und für dasjenige von $Cu^{\cdot\cdot}/Cu$ den neuesten Wert von *Müller* und *Reuther* [2]) von 0,340, so ergeben sich nach Formel (1) die gewünschten Löslichkeitsprodukte.

$$\text{g)}\ L_{Cu_2O} = [Cu^{\cdot}]\,[OH'] = 1{,}26 \times 10^{-15}$$
$$\text{h)}\ L_{CuO} = [Cu^{\cdot\cdot}]\,[OH']^2 = 1{,}0 \times 10^{-20}$$
$$\text{i)}\ L_{Cu(OH)_2} = [Cu^{\cdot\cdot}]\,[OH']^2 = 1{,}6 \times 10^{-19}$$

Allmand's Werte für L_{Cu_2O} und $L_{Cu(OH)_2}$ weichen von unsern deshalb ab, weil er für das $Cu^{\cdot}/Cu$-Normalwasserstoffpotential einen Wert von 0,454 einsetzte.

Die Löslichkeitsprodukte hangen bekanntlich von der Aktivität der Bodenkörper ab. Die oben angegebenen Werte beziehen sich auf inaktive Formen.

Das energieärmere Kupferoxyd besitzt ein kleineres Löslichkeitsprodukt als Kupferhydroxyd; trotzdem entsteht in wässeriger Lösung primär meistens zuerst Hydroxyd, weil die Bildung des Oxydes komplizierter und deshalb stark gehemmt ist.

2. Kupferhydroxyd löst sich bekanntlich in Natronlauge auf. Nach *E. Müller* [3]) ist infolge der geringeren Beständigkeit des Hydroxyds dieses wesentlich leichter löslich als das Oxyd. Aus Hydroxyd hergestellte Lösungen sind metastabil und scheiden nur sehr langsam und unregelmässig Kupfer(II)-oxyd aus. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von *Scholder*, *Felsenstein* und *Apel* [4]) können die sich einstellenden Gleichgewichte wie folgt formuliert werden:

$$\text{a)}\ Cu(OH)_2 + 2\ OH' \rightleftharpoons Cu(OH)_4'' \qquad K_{Cu(OH)_2} = \frac{[OH']^2}{[Cu(OH)_4'']} \tag{3}$$

$$\text{b)}\ CuO + H_2O + 2\ OH' \rightleftharpoons Cu(OH)_4'' \qquad K_{CuO} = \frac{[OH']^2}{[Cu(OH)_4'']} \tag{4}$$

Für $K_{Cu(OH)_2}$ und K_{CuO} erhielt *E. Müller* annähernd konstante Werte bei Natriumhydroxydkonzentrationen zwischen 5- bis 15-n., wenn er für $[OH']$ die Hydroxydkonzentration einsetzte, und zwar im Mittel $6{,}0 \times 10^2$ bzw. 12×10^3.

Es schien uns gewagt, von den Ergebnissen der Versuche mit diesen konzentrierten Lösungen auf die uns interessierenden Konzentrationen von 1-n. und niedriger ohne weiteres Rückschlüsse zu

---

[1]) *Fenwick*, Am. Soc. **48**, 860 (1926).
[2]) Z. El. Ch. **48**, 682 (1942).
[3]) Z. physikal. Ch. [A] **105**, 73 (1920).
[4]) Z. anorg. Ch. **216**, 138 (1934).

ziehen, und da Angaben über Löslichkeit von Kupfer(II)-hydroxyd bzw. Oxyd in diesen verdünnteren Lösungen fehlen, haben wir selber einige orientierende Versuche ausgeführt.

Wir versetzten Natronlauge mit wenig Kupfernitrat, so dass die Mutterlauge gerade 1-n. war und in einem Parallelversuch wenig Kupfernitrat mit soviel Lauge, dass ebenfalls eine an OH′-Ionen 1-n. Lösung entstand. Der Bodenkörper wurde sofort durch Zentrifugieren abgetrennt und in der blauen Lösung das Kupfer kolorimetrisch bestimmt.

Die nach der ersten Methode hergestellten Lösungen enthielten im Mittel 1,79 mMol im Liter, die nach der zweiten hergestellten 1,97 mMol, im Mittel nach beiden Methoden 1,88 mMol im Liter. Mit diesem Wert erhält man für $K_{Cu(OH)_2}$ $5,3 \times 10^2$, also eine erstaunlich gute Übereinstimmung mit dem Wert von *E. Müller.*

Aus diesen Lösungen schied sich, und zwar sehr verschieden rasch, Kupfer(II)-oxyd aus. Der Kupfergehalt der Lösungen wurde nach 4 Monaten nochmals bestimmt, und zwar kolorimetrisch als Kupfer(II)-hexacyanoferrat(II). Im Mittel wurde 0,15 mMol im Liter gefunden, was ein K_{CuO} von $6,5 \times 10^3$ ergibt. Berücksichtigt man, dass *E. Müller* zu diesen Bestimmungen inaktives Oxyd verwendete, so ist die Übereinstimmung befriedigend.

Zwischen den Konstanten $K_{Cu(OH)_2}$ bzw. K_{CuO} und den Löslichkeitsprodukten $L_{Cu(OH)_2}$ bzw. L_{CuO} besteht eine Beziehung. Das Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und Lösung kann für das metastabile System mit Kupferhydroxyd folgenderweise formuliert werden:

$$Cu(OH)_2 \rightleftharpoons 2\ OH' + Cu^{\cdot\cdot} + 2\ OH' \rightleftharpoons Cu(OH)_4''$$

Es gelten die folgenden Gleichgewichtsbedingungen:

$$[Cu^{\cdot\cdot}]\cdot[OH']^2 = L_{Cu(OH)_2} \quad (5) \qquad + \frac{[Cu^{\cdot\cdot}][OH']^4}{[Cu(OH)_4'']} = K_{Cu(OH)_4''} \quad (6)$$

$K_{Cu(OH)_4''}$ entspricht der Komplexzerfallskonstanten; setzt man (5) in (6) ein, so wird:

$$K_{Cu(OH)_4''} = \frac{L_{Cu(OH)_2}[OH']^2}{[Cu(OH')_4'']} = L_{Cu(OH)_2}\cdot K_{Cu(OH)_2} \quad (7)$$

Für das stabile Gleichgewicht mit Kupferoxyd ergibt sich in analoger Weise:

$$K_{Cu(OH)_4''} = K_{CuO}\cdot L_{CuO} \quad (8)$$

(7) und (8) führen zu der Beziehung

$$K_{CuO} : K_{Cu(OH)_2} = L_{Cu(OH)_2} : L_{CuO}$$

Für das Verhältnis der Konstanten ergibt sich 12,2:1, für dasjenige der Löslichkeitsprodukte 16:1. Berücksichtigt man, dass die Löslichkeitsprodukte für inaktive Formen berechnet sind, das Gleich-

gewicht mit den Cupritlösungen sich aber auf mehr oder weniger aktive Niederschläge bezieht, so ist die Übereinstimmung befriedigend.

Formeln (7) und (8) gestatten die Komplexzerfalls- und die Komplexbildungskonstante des Kupfertetrahydroxo-ions zu ermitteln.

Man erhält aus (7)

$$K_{Cu(OH)_4''} = 5{,}3 \times 10^2 \times 1{,}6 \times 10^{-19} = 8{,}5 \times 10^{-17}$$

aus (8)

$$K_{Cu(OH)_4''} = 6{,}5 \times 10^3 \times 1{,}0 \times 10^{-20} = 6{,}5 \times 10^{-17}$$

und als Mittelwert $\mathbf{7{,}5 \times 10^{-17}}$.

Die Komplexbildungskonstante ist dann

$$K'_{Cu(OH)_4''} = \frac{1}{K_{Cu(OH)_4''}} = 1{,}33 \times 10^{16}$$

Die Grösse dieser Konstanten zeigt, dass der Kupfertetrahydroxokomplex sehr fest ist; wenn sich Kupfer(II)-hydroxyd und -oxyd trotzdem nur schwer in verdünnter Lauge lösen, so ist dies auf die sehr grosse Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen zurückzuführen.

Bern, Chem. Institut der Universität,
Anorganische Abteilung.

---

91. Über die anodische Passivierung von Kupfer in verdünnter Natronlauge [1])

von **W. Feitknecht** und **H. W. Lenel.**

(30. III. 44.)

I. Einleitung.

1. Die vorliegende Arbeit steht im Zusammenhang mit Versuchen über die Bedeutung der chemischen Natur und morphologischen Beschaffenheit der Deckschichten bei der Korrosion der Metalle [2]) und bezweckt ähnlich wie dort diese Bedeutung für die Anodenvorgänge zu ermitteln. Dass beim anodischen Verhalten der Metalle, vor allem bei der Passivierung wie auch bei der Korrosion, Deckschichten eine massgebende Rolle spielen, ist allgemein bekannt.

---

[1]) Diese Untersuchung wurde 1938 auf Anregung von *V. Kohlschütter* von *H. W. Lenel* in Angriff genommen und nach dem Tode des ersteren nach etwas anderen Gesichtspunkten unter Leitung von *W. Feitknecht* weitergeführt. Aus äusseren Gründen wurde die Fertigstellung verzögert, und es erwies sich als wünschenswert, die im Frühjahr 1942 als Dissertation eingereichten Ergebnisse durch weitere Versuche zu ergänzen.

[2]) Vgl. *Feitknecht*, Schweiz. Archiv **6**, 1 (1940); *Feitknecht* und *Petermann*, Korr. u. Metallschutz **19**, 181 (1943).

Es ist auch versucht worden, ihre Wirkung in beiden Fällen quantitativ zu erfassen[1]). Aber die Ablehnung, die diese quantitative Theorie bei verschiedenen Forschern gefunden hat, und die Diskussion, die sich gerade neuerdings erhoben hat, zeigen, wie wenig abgeklärt die Verhältnisse sind[2]). Es scheint, dass eine allgemein befriedigende theoretische Deutung der Verhältnisse erst möglich ist, wenn mehr Tatsachenmaterial über die chemische Natur und Struktur der Deckschichten beigebracht worden ist[3]). Die vorliegende Arbeit hat zum Zweck, die sich auf Kupfer in Natronlauge bildenden Deckschichten und ihren Einfluss auf die elektrischen Stromverhältnisse zu untersuchen.

Wir wählten für unsere Versuche aus verschiedenen Gründen das Kupfer als Versuchsmetall. Durch seine zwei Wertigkeitsstufen bietet es die Gewähr einer gewissen Mannigfaltigkeit. Es gilt im allgemeinen als ein Metall, das keine Passivität zeigt. *E. Müller*[4]) konnte allerdings nachweisen, dass es als Anode in Lauge passiv wird, doch ist dieser passive Zustand nicht haltbar. Der leichte Übergang zwischen aktivem und passivem Verhalten erscheint geeignet zur Erlangung weiterer Einblicke in das Problem der Passivität.

2. Das anodische Verhalten des Kupfers in saurer Lösung ist gut bekannt. Das Kupfer geht direkt als zweiwertiges Ion in Lösung, weil das Potential $Cu/Cu^{\cdot\cdot}$ unedler als $Cu/Cu^{\cdot}$ ist. Passivierungserscheinungen treten normalerweise nicht auf. Nur bei spezieller Versuchsanordnung, d. h. bei Verwendung einer wagrechten Kupferanode mit kleiner Oberfläche wird diese passiv, sobald die Kupfersalzlösung an der Oberfläche gesättigt bzw. übersättigt wird und sich Kupfersalz ausscheidet[5]). Dabei findet, bis zu Spannungen von 9 Volt, keine Sauerstoffentwicklung statt.

Das anodische Verhalten von Kupfer in neutralen und alkalischen Lösungen dagegen scheint bis jetzt nur wenig untersucht worden zu sein. Uns ist nur die schon erwähnte Arbeit von *E. Müller*[6]) bekannt, der mit konzentrierten Lösungen von Natronlauge arbeitete, in denen Kupferhydroxyd beträchtlich löslich ist. Nach *E. Müller* wie nach *Allmand*[7]) ist wegen der geringeren Löslichkeit des Kupfer(I)-oxyds das Potential $Cu/Cu^{\cdot}$ in alkalischer Lösung unedler als dasjenige $Cu/Cu^{\cdot\cdot}$.

---

[1]) *W. J. Müller*, Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle, Verlag Chemie 1933; ferner vor allem M. **73**, 82 (1940).

[2]) *Weiner* und *Halla*, Z. El. Ch. **48**, 361 (1942); *Machu*, Z. El. Ch. **48**, 619 (1942).

[3]) Vgl. auch die Arbeiten von *K. Huber*, Helv. **26**, 1037 und 1254 (1943).

[4]) Z. El. Ch. **13**, 133 (1907).

[5]) *W. J. Müller*, Z. El. Ch. **35**, 656 (1929); *E. Müller* und *K. Schwabe*, Z. El. Ch. **38**, 497 (1932).

[6]) Z. El. Ch. **13**, 133 (1907). [7]) Soc. **95**, 2151 (1909).

Die Hauptergebnisse über den anodischen Angriff von Kupfer in konzentrierter Natronlauge deutet *E. Müller* kurz wie folgt. Bei blankem Kupfer findet zunächst nach Stromfluss nur die Reaktion $Cu + F \rightarrow Cu^{\cdot}$ statt. Infolge der Schwerlöslichkeit des Kupfer(I)-oxyds überzieht sich die Anode rasch damit und wird für diesen Vorgang passiv. Damit setzt die Reaktion $Cu^{\cdot} + F \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$ ein. Die Kupfer(I)-oxydschicht, die innen immer wieder nachgebildet wird, wird aussen weiter zu zweiwertigem Kupfer oxydiert, das zunächst als Cuprition in Lösung geht. Wird die Lösung an Cuprit übersättigt, so bildet sich eine Oxydschicht, die Anode wird auch für den zweiten Vorgang passiv. Die Spannung muss, um die Stromstärke konstant zu halten, wesentlich gesteigert werden. Unter diesen Bedingungen entsteht Kupferperoxyd, das unter Sauerstoffabgabe wieder zerfällt.

Wir haben an die Untersuchung von *E. Müller* angeknüpft und einige Versuche mit konzentrierten Lösungen durchgeführt, die zu keinen neuen Resultaten führten; sie können deshalb hier übergangen werden. Dagegen werden durch die eingehenden Versuche in 1-n. und verdünnterer Lauge die *Müller*'schen Ergebnisse doch in wesentlichen Punkten ergänzt und führen zu einer anderen Auffassung über die die Passivierung einleitenden Vorgänge.

II. Versuchsmethodik.

Die Versuche wurden in einem elektrolytischen Glastrog von 100 bzw. 150 cm^3 ausgeführt. Die Elektroden lagen an den Schmalseiten direkt an und waren leicht auswechselbar. Die Anode bestand aus einem 1 cm breiten Blechstreifen von Elektrolytkupfer, der 5 cm tief in die Lösung eintauchte und auf der Rückseite mit Paraffin überzogen war.

Bei einem Teil der Versuche wurde hart gewalztes Blech verwendet; für die Untersuchung der Deckschichten erwies es sich als zweckmässig, dieses durch Anlassen im Vakuum bei 1000° in eine grobkrystalline Form überzuführen. Die Bleche wurden vor dem Versuch entfettet und durch kurzes Eintauchen in Salpetersäure 1 : 1 und 2-n. Schwefelsäure geätzt und nach gründlichem Spülen in destilliertem Wasser sofort in das Bad gehängt. Als Anode diente ein Platindrahtnetz von ungefähr gleichen Dimensionen.

Es wurden Versuche mit und solche ohne Rührung durchgeführt. Wir verwendeten einen Zickzackrührer, dessen Durchmesser nur wenig kleiner als die Schmalseite des Elektrolysiertroges war. Die Bespülung der Anode war bei dieser Anordnung nicht über die ganze Fläche gleich, sie war am intensivsten an dem der Strömung zugekehrten Rand.

Der Strom wurde einer 8 Volt-Batterie entnommen und durch einen als Gefällsdraht geschalteten Widerstand reguliert. Die elektrischen Grössen wurden durch ein entsprechend geschaltetes Milliampère- und Millivoltmeter gemessen. Es erwies sich aber als wünschenswert, neben der Klemmenspannung auch das Anodenpotential einzeln zu messen. Es geschah dies in üblicher Weise mit einer *Haber-Luggin*'schen Kapillare, die mit dem verwendeten Elektrolyten gefüllt war und über ein Gefäss mit gesättigter Kaliumchloridlösung mit einer n. Kalomelektrode in Verbindung stand. Die Resultate wurden stets auf die Normalwasserstoffelektrode umgerechnet.

Es wurden hauptsächlich zweierlei Messreihen durchgeführt. Einerseits wurden in der üblichen Weise die Strom-Spannungs- und Strom-Anodenpotential-Kurven aufgenommen, indem die Spannung schrittweise erhöht und zusammengehörige Werte von Stromstärke und Spannung sowie Stromstärke und Anodenpotential gemessen wurden.

Nebstdem wurde zur Verfolgung der Ausbildung der Deckschichten bei konstant gehaltener Stromstärke die zeitliche Veränderung des Anodenpotentials verfolgt.

Die Versuche wurden hauptsächlich in 1-n. Natronlauge ausgeführt, nebstdem auch einige bei 0,8-n., 0,2-n. und 0,1-n.

III. Die Strom-Spannungsverhältnisse.

a) Das Ruhepotential wurde vor jedem Versuch ermittelt, die erhaltenen Werte schwanken etwas. Die Tabelle I gibt eine Zusammenstellung der Mittelwerte der unter den verschiedenen Bedingungen erhaltenen Resultate (E_R). Bei 1-n. Lauge liegen für jede Blechart z. T. recht viele, d. h. bis 40 Einzelmessungen vor, der mittlere Fehler der Einzelmessung beträgt in diesen Fällen im Maximum $\pm$ 0,008 Volt, der mittlere Fehler des Mittels im Maximum $\pm$ 0,002. Das kaltgewalzte Kupfer ergab etwas negativere Werte als das rekrystallisierte.

Tabelle 1.

Ruhepotentiale.

Material und Vorbehandlung	Konz. der NaOH	Ruhepotent. E_R	E_{th}	$E_R - E_{th}$
Cu hart, HNO_3, H_2SO_4, H_2O	1-n.	– 0,083	– 0,343	0,260
Cu rekryst., HNO_3, H_2SO_4, H_2O	1-n.	– 0,071	– 0,343	0,272
Cu rekryst., kath. pol.	1-n.	– 0,066	– 0,343	0,277
Cu rekryst., anod. pol.	1-n.	– 0,071	– 0,343	0,272
Cu hart, HNO_3, H_2SO_4, H_2O	0,2-n.	– 0,008	– 0,303	0,295
Cu rekryst., HNO_3, H_2SO_4, H_2O	0,2-n.	– 0,009	– 0,303	0,294
Cu rekryst., HNO_3, H_2SO_4, H_2O	0,1-n.	+ 0,025	– 0,288	0,313
Cu rekryst., HNO_3 H_2SO_4, H_2O	0,01-n.	+ 0,091	– 0,231	0,322

Wir haben auch untersucht, welchen Einfluss eine vorherige kathodische oder anodische Polarisation auf das Ruhepotential ausübt. Nach kathodischer Polarisation von 2 Minuten Dauer und mit 2 mA pro cm² war das Potential nach Ausschalten des Stromes ungefähr – 0,28 Volt und stieg dann im Laufe von etwa 10 Minuten auf einen konstanten Wert, wobei es gelegentlich zunächst etwas positiver wurde und nachher wiederum absank. Das schliesslich erreichte Ruhepotential ist nur unbedeutend positiver als bei den in üblicher Weise vorbehandelten Blechen.

Das nach anodischer Polarisation erhaltene Ruhepotential ist gleich dem bei üblich vorbehandelten Blechen. Die Messung dieser Potentiale erfolgte in einigen Versuchen nach erfolgter Passivierung, wobei die Versuchsbedingungen ganz verschiedene waren. Über den zeitlichen Verlauf des Rückganges des Potentials nach der Passivierung auf das Ruhepotential werden wir später berichten.

Bei kleinerer Laugenkonzentration sind die Ruhepotentiale positiver. Wir haben zu Vergleichszwecken auch noch einige Werte in sehr verdünnter Natronlauge bestimmt.

Das Kupfer überzieht sich unter den gegebenen Bedingungen mit einer Schicht von Kupfer(I)-oxyd. Es wäre möglich, dass das gemessene Ruhepotential dem Normal-

wasserstoffpotential der Cu/Cu_2O-Elektrode in den entsprechenden Lösungen zukommen würde[1]).

Über die zur Berechnung vorliegenden Unterlagen und Formeln ist in der vorangehenden Arbeit berichtet worden[2]). Die nach Formel 2 für verschiedene Laugenkonzentrationen erhaltenen Werte sind als E_{th} in der Tab. 1 angeführt, ebenso die Differenz zwischen den gefundenen und den berechneten (E_R—E_{th}).

Wie man sieht, sind die beobachteten Potentiale beträchtlich edler als die berechneten, das Kupfer verhält sich also in diesen Lösungen schwach passiv. Der Unterschied zwischen berechnetem und beobachtetem Potential nimmt mit abnehmender Laugenkonzentration zu. Das Potential nähert sich dem berechneten Wert, wenn durch die Lösung Stickstoff geleitet, der Sauerstoff also verdrängt wird. Das Verhalten ist also ganz ähnlich demjenigen des Eisens[3]).

b) Die Stromdichte-Potentialkurven wurden in der üblichen Weise aufgenommen, indem die Stromstärke allmählich gesteigert und das zugehörige Anodenpotential ermittelt wurde. Um auch den Anfang der Kurve möglichst genau zu erhalten, wurde bei einigen Versuchen die Stromstärke mit einem Galvanometer gemessen. Verschiedene unter gleichen Bedingungen aufgenommene Kurven zeigen kleinere Streuungen. Charakteristisch ist, dass schon beim Anlegen kleinster Spannungen ein sehr schwacher Strom fliesst. Bei allmählicher Steigerung der Spannung nimmt die Stromstärke zunächst nur langsam aber stetig zu, um nachher bei wenig veränderter Spannung rasch zu steigen.

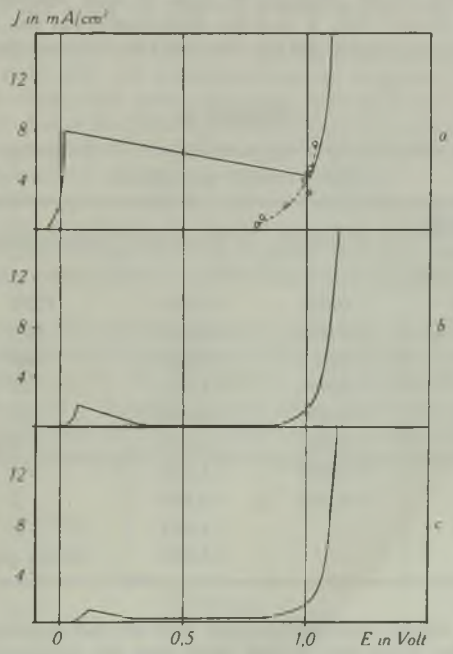


Fig. 1.

Stromdichte-Potentialkurven für a) NaOH 1-n., b) NaOH 0,2-n. und c) NaOH 0,1-n. (gestrichelte Kurve und Kreise beziehen sich auf die Versuche über den zeitlichen Verlauf der Passivierung).

---

[1]) Dies trifft z. B. beim Zink zu, vgl. *K. Huber* l. c.

[2]) *Feitknecht*, Helv. **27**, 771 (1944).

[3]) Vgl. z. B. Korrosion des Eisens von *Carius* und *Schulz* in „Die Korrosion metallischer Werkstoffe", Bd. 1, Verlag Hirzel 1936.

Die Ergebnisse typischer Versuche sind für 3 Konzentrationen auf Fig. 1 wiedergegeben. Man erhält das von andern Metallen her bekannte Kurvenbild. Der oben beschriebene Kurvenast für sehr kleine Stromdichte erscheint darauf stark verkleinert. Bei einer bestimmten Stromdichte reisst die Kurve ab und springt auf einen zweiten Ast über. Ähnlich wie das Ruhepotential ist bei den verdünnten Lösungen das Potential beim Abreissen etwas höher, die Stromdichte wesentlich kleiner.

Durch diese Ergebnisse erfahren die von *E. Müller* aus seinen Versuchen in konzentrierteren Lösungen gezogenen Schlüsse eine gewisse Korrektur. Es folgt nämlich in Übereinstimmung mit den Bestimmungen des Ruhepotentials, dass das in sauerstoffhaltige Lauge tauchende Kupfer in bezug auf den Übergang in die einwertige Stufe passiv ist. Der erste Ast der Kurve ist der $Cu^{\cdot}$-passiv-$Cu^{\cdot\cdot}$-aktive, der zweite der $Cu^{\cdot\cdot}$-passive.

c) Der zeitliche Verlauf der Passivierung hängt, wie dies *E. Müller* bei konzentrierten Lösungen gefunden hat, wie es auch bei andern Metallen beobachtet wird, stark von der Stromdichte ab. In der Fig. 2 sind einige Kurven wiedergegeben, auf denen die Abhängigkeit des Anodenpotentials von der Zeit bei konstanter Stromdichte in 1-n. Natronlauge aufgetragen sind. Sofort nach Stromschluss findet ein erster kleiner Potentialanstieg statt und es stellt sich ein Potential ein wie es nach den Stromdichte-Potentialkurven zu erwarten ist. Der Wert dieses ersten Potentials ist nicht immer genau gleich und scheint auch etwas davon abhängig zu sein, ob kalt bearbeitetes oder geglühtes Kupfer benützt wird. In der Tab. 2 sind die Mittelwerte aus den beobachteten Daten zusammengestellt. Wie man sieht, ist das Potential bei kleiner Stromdichte etwas negativer.

Tabelle 2.

Strom-Spannungsverhältnisse bei zeitlicher Verfolgung der Passivierung (Elektrolyt gerührt).

Stromstärke mA/cm²	1. Potential	2. Potential	Passivierungszeit t_p
0,5	−0,031	−0,798	1320′
1	−0,024	−0,826	390′
2	−0,011	−0,919	46′
3	−0,006	−1,011	13′
4	+0,001	−0,989	10′
5	+0,007	−1,013	3,5′
7	+0,008	−1,032	1′
8 a	+0,014	−0,996	1′
b	—	−1,061	5″
10	—	−1,096	sofort passiv

Die Elektrolyse erfolgt während längerer Zeit bei fast konstant bleibender Spannung und Stromstärke. Nach einiger Zeit muss aber die Spannung allmählich erhöht werden. Dies ist der Beginn der Passivierung, kurz darauf beim Passivierungssprung muss sie sehr stark gesteigert werden, um die Stromstärke konstant zu halten. Bei Weiterführung des Versuchs steigt die Spannung zunächst noch etwas an, um nachher fast konstant zu bleiben. Der zweite Passivierungssprung ist nicht ganz konstant, ebensowenig wie die Passivierungszeit. In der Fig. 2 sind einige typische Versuchsergebnisse wiedergegeben, in der Tab. 2 sind die Mittelwerte für das Endpotential eingetragen. Es folgt, dass der 2. Potentialsprung mit zunehmender Stromstärke ansteigt und dass das Anodenpotential um so grösser ist, je grösser die Stromstärke. Die Werte liegen ungefähr

auf der Verlängerung des passiven Astes der Stromstärke-Potentialkurve der Fig. 1 und sind dort eingetragen.

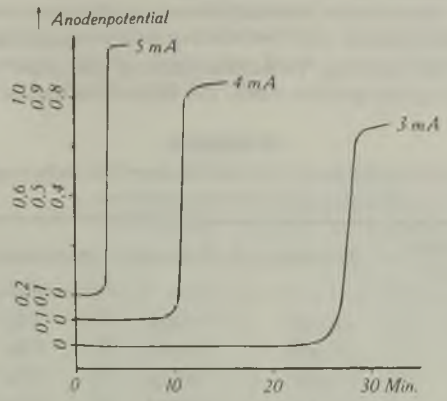


Fig. 2.

Potential-Zeit-Kurven für verschiedene Stromdichten. Elektrolyt gerührt. (Die Kurven für 4 mA, bzw. 5 mA sind gegen die Kurve für 3 mA um 0,1 bzw. 0,2 Volt verschoben.)

Die Passivierungszeit, d. h. die Zeit, die zur Erreichung einer Passivierung benötigt wird, ist wiederum nicht sehr gut reproduzierbar, die einzelnen Werte streuen um ca. ± 30%, gelegentlich sogar noch mehr. Sie steigt sehr rasch mit abnehmender Stromdichte an. In der Tab. 3 sind die Mittelwerte sämtlicher Versuche angegeben. Die Grösse des 2. Potentialsprunges und die Passivierungszeit sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich für kaltbearbeitetes wie für rekrystallisiertes Kupfer.

Ein besonderes Verhalten wurde bei einer Stromdichte von 8 mA/cm² beobachtet. Während bei einem Teil der Bleche die Passivierungszeit ungefähr eine Minute betrug, wurden die anderen nach wenigen Sekunden passiv. Bei noch höherer Stromdichte erfolgte die Passivierung immer sofort, wie dies nach der Stromdichte-Potentialkurve zu erwarten war.

Trägt man den log der Passivierungszeit gegen den log der Stromdichte auf, so liegen die Punkte ungefähr auf einer Geraden (Fig. 3). Es lässt sich also die Abhängigkeit der Passivierungszeit t_p von der Stromdichte i durch folgende Gleichung $t_p = a/i^n$ wiedergegebn, wobei a und n Konstanten sind. Diese Gleichung entspricht formal dem sog. Flächenbedeckungsgesetz von *W. J. Müller*[1]). Wir werden später sehen, wie weit die für die theoretische Ableitung dieses Gesetzes gemachten Voraussetzungen in unserem Falle erfüllt sind.

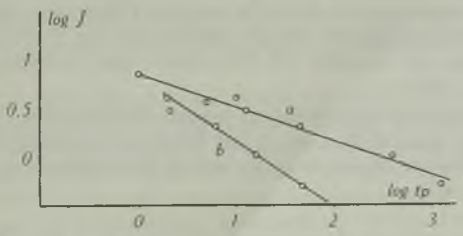


Fig. 3.

Zusammenhang zwischen Passivierungszeit und Stromdichte.
a) Elektrolyt gerührt, b) Elektrolyt nicht gerührt.

[1]) l. c.

Von den bei der Stromdichte von 8 mA/cm² gefundenen beiden Werten liegt der eine mit grösserer Passivierungszeit ebenfalls ungefähr auf der Geraden, der zweite aber weit daneben. Diese Stromdichte bedeutet demnach offenbar einen kritischen Grenzwert, bei dem der Mechanismus der Passivierung sich sprungartig ändert.

Wir haben mit der gleichen Versuchsanordnung auch eine Reihe von Versuchen durchgeführt, bei denen nicht gerührt wurde. Die Ergebnisse sind in der Tab. 3 aufgeführt.

Tabelle 3.

Strom-Spannungsverhältnisse bei zeitlicher Verfolgung der Passivierung (Elektrolyt nicht gerührt).

Stromstärke mA/cm²	1. Potential	2. Potential	Passivierungszeit t_p
0,5	− 0,010	− 0,826	46′
1	+ 0,002	− 0,899	16′
2	+ 0,011	− 0,958	6′
3	+ 0,003	− 0,982	2,3′
4	+ 0,006	− 1,000	2′
5 a	+ 0,008	− 1,064	1,6′
b	—	− 1,074	sofort passiv

Die Potentiale liegen nur unwesentlich höher als bei Rührung, dagegen ist die in der Tabelle nicht angegebene Klemmenspannung als Folge des grösseren Badwiderstandes um rund 0,8 Volt grösser. Wie zu erwarten, ist die Passivierungszeit sehr viel kürzer, wenn nicht gerührt wird. Der Unterschied ist viel grösser bei kleiner Stromdichte, wird doch die Anode beispielsweise bei einer Stromdichte von 0,5 mA ohne Rührung 30mal, bei einer solchen von 3 mA nur noch 6mal rascher passiv als mit Rührung. Auch hier besteht zwischen dem log der Passivierungszeit und dem log der Stromdichte eine ungefähr lineare Beziehung, doch verläuft aus dem oben angegebenen Grunde die Kurve viel steiler (vgl. Fig. 3).

Unter diesen Bedingungen beträgt die kritische Stromdichte, bei der die Passivierung bei einem Teil der Bleche von der Grössenordnung einer Minute, bei anderen fast momentan einsetzt, nur 5 mA/cm².

d) Der Rückgang der Passivierung wurde in einer grösseren Zahl von Versuchen verfolgt und es zeigten sich dabei sehr grosse Schwankungen. Während vielfach unabhängig davon, ob die Elektrolyse nach Eintritt der Passivierung noch kürzere oder längere Zeit fortgesetzt wurde, die Bleche fast momentan nach Unterbruch des Stromes das Ruhepotential zeigten, wurde dieses in anderen Fällen erst nach mehreren Stunden erreicht. Bei den letzteren Blechen erfolgte ähnlich wie bei *E. Müller* zuerst ein rascher Abfall des Potentials um ungefähr 0,2 Volt, dann sank es langsam und zum Schluss nahm es wiederum rasch ab.

Es lässt sich vorläufig nicht angeben, weshalb diese starken Unterschiede auftreten, doch scheinen sie im wesentlichen durch den Zustand der Kupferbleche bedingt zu sein. So zeigten rekrystallisierte Bleche stets eine rasche Entpassivierung. Am längsten blieben die kaltgewalzten passiv.

IV. Chemische und morphologische Beobachtungen.

1. Wie in der vorangehenden Mitteilung gezeigt wurde, löst sich Kupferhydroxyd auch in 1-n. Lösung in beträchtlichen Mengen auf und bildet metastabile Lösungen. Der Gehalt des Elektrolysierbades an Kupfer während und nach der Elektrolyse schwankte in sehr weiten Grenzen. Während er meistens sehr klein war, häufig unter der Nachweis-

grenze mit Blutlaugensalz (kleiner ca. 0,05 mg/100 cm³) wurden gelegentlich blaue Lösungen mit einem Gehalt bis zu 12,4 mg/100 cm³, d. h. rund 2 mMol/L beobachtet, die also an Hydroxyd gesättigt waren. Im allgemeinen nahm nach der Passivierung der Kupfergehalt der Lösungen wieder ab. Auch bei einer Stromdichte von 10 mAmp/cm², bei der Passivierung sofort eintrat, zeigte die Lösung nach längerer Elektrolyse u. U. einen geringen Gehalt an Kupfer (vgl. Tab. 4).

Tabelle 4.

Versuch Nr.	I/cm²	t	t_p	mMol Cu im Lit.	% d. anod. oxyd. Cu	mg Cu an Kathode	% des anod. gel.	% Lös. + Kathode
289	0,5	1350′	1345′	1,52	12	62,0	77,5	89,5
302	0,5	1300′	1300′	< 0,008	0	80,0	90,0	90,0
288	1	388′	388′	1,95	32	13,8	35,6	67,6
183	1	280′	240′	< 0,008	0,1	24,2	88	88
373	1	460′	460′	< 0,008	—	—	—	—
375	3	49′	49′	< 0,008	—	—	—	—
377 a	3	50′	50′	0,47	—	—	—	—
b	3	175′	50′	0,032	—	—	—	—
c	3	200′	50′	0,16	1,7	16,7	28	29,7
386	10	130′	sofort	0,24	1,2	9,6	7,5	8,7

Die Passivierungszeit erwies sich als unabhängig von der Menge des in der Lauge gelösten Kupfers. Wie aus Tab. 4, in der einige typische Ergebnisse angegeben sind, folgt, sind die Passivierungszeiten innerhalb der normalen Streuungen gleich, ob der Kupfergehalt sich der Sättigungsgrenze für Hydroxyd nähert oder nicht mehr nachweisbar ist.

Im Laufe der Elektrolyse schied sich an der Kathode Kupfer ab. In einigen Fällen wurde diese Kupfermenge gewogen und mit der durchgeschickten Strommenge verglichen. Einige Resultate sind in der Tab. 4 angegeben. Wie man sieht, schwanken auch bei gleicher Stromdichte die Werte. Addiert man aber die in Lösung gebliebene Menge und die kathodisch abgeschiedene, so erhält man für eine bestimmte Stromdichte ungefähr einen gleichen Prozentsatz anodisch in Lösung gegangenes Kupfer. Der übrige Stromanteil wird zur Bildung einer Deckschicht verbraucht. Wie man sieht, geht bei kleiner Stromdichte ca. 90% des anodisch oxydierten Kupfers in Lösung, bei grösserer Stromdichte dagegen weniger.

Im passiven Zustand wird die Hauptmenge des Stromes zur Sauerstoffentwicklung verbraucht, nebstdem geht aber auch etwas Kupfer in Lösung, als Beleg ist in der Tab. 4 Vers. 386 angeführt.

Aus diesen Tatsachen folgt, dass der Gehalt der Lösung an Kupfer nicht durch die Vorgänge an der Anode, sondern an der Kathode bedingt ist. Anodisch geht bei einer bestimmten Stromdichte stets ungefähr der gleiche Prozentsatz an Kupfer in Lösung. Die kathodische Ausscheidung scheint aber ähnlich wie die Ausscheidung als Oxyd gelegentlich stark gehemmt zu sein und es entstehen dann kupferreiche Lösungen. Wir haben eine solche Hemmung der kathodischen Ausscheidung bei der Elektrolyse von Cupritlösungen in 1-n. Natronlauge zwischen Platinelektroden direkt feststellen können, indem bei kleiner Stromdichte kein Kupfer kathodisch abgeschieden wurde.

Damit ist aber nachgewiesen, dass die Passivierung bei den Versuchen mit Rührung in keinem Zusammenhang steht mit der Bildung einer übersättigten Cupritlösung und einer daraus erfolgenden Ausscheidung einer Deckschicht.

2. Die Deckschichten, die sich auf den Anoden bilden, sind verschieden, je nachdem ob der Elektrolyt gerührt wird oder nicht. Sie sind chemisch identisch bei kleiner und bei grösserer Stromdichte, werden aber im ersten Falle viel dicker, so dass ihre chemische Natur unter diesen Bedingungen leichter ermittelt werden kann.

Die äusseren Erscheinungen bei den Versuchen, bei denen gerührt wird, sind die folgenden. Die Bleche laufen kurz nach Stromschluss an und überziehen sich mit einer gelben Schicht. Diese beginnt sich je nach der Stromdichte mehr oder weniger rasch an den von der bewegten Flüssigkeit am wenigsten bespülten Stellen dunkel zu färben, die Dunkelfärbung breitet sich allmählich über das ganze Blech aus und sobald dies der Fall ist, tritt Passivierung ein.

Wir haben versucht, diese Deckschicht auch röntgenographisch zu identifizieren, da sie aber auch bei der kleinsten in Frage kommenden Stromdichte von 0,5 mA/cm² zu dünn bleibt und zu fest haftet, um abgekratzt werden zu können, sind wir dabei so vorgegangen, dass wir neben das Versuchsblech Kupferdrähte einspannten und von diesen Röntgenaufnahmen herstellten. Bei kleiner Stromdichte wurden die Deckschichten so dick, dass die Röntgendiagramme neben den Linien des Grundmetalls auch diejenigen der Deckschicht aufwiesen und zwar im günstigsten Falle ebenso intensiv. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den mikroskopischen Beobachtungen. Bei letzteren wurden durch Ritzen der Schicht auch die unteren Partien der Beobachtung zugänglich gemacht.

Für 0,5 mA/cm² ergibt sich, dass auf dem Blech eine Schicht von gelbem, dispersem Kupfer(I)-oxyd gebildet wird, die mit der Zeit dicker wird. Dabei ist die Schichtbildung zunächst von der Krystallitorientierung abhängig, indem sie je nach dieser verschieden rasch vor sich geht, was bei diffuser Beleuchtung an der verschiedenen Farbtiefe zu erkennen ist (Fig. 4, Tafel I). Vereinzelte Krystalle bleiben ohne sichtbare Deckschicht und sind stark glänzend, bei schiefer Beleuchtung erscheinen sie ganz dunkel. Bei zunehmender Schichtdicke verschwand im allgemeinen dieser Unterschied und nur vereinzelte Krystallite zeigen eine sehr stark herabgeminderte Schichtbildung, so dass auch nach eingetretener Passivierung über ihnen eine Vertiefung in der Deckschicht vorhanden ist und sich nur wenig disperses Oxyd darauf befindet (Fig. 5).

Die Schichtdicke scheint mit der Zeit nicht gleichmässig zuzunehmen. Aus dem Verhältnis der Intensität der Linien von Kupfer(I)-oxyd und Kupfer auf nach verschiedenen Zeiten aus dem Bad genommenen Kupferdrähten folgt, dass die Dickenzunahme zu Beginn viel rascher ist und nach ungefähr der halben Passivierungszeit unmerklich wird. Während etwa $^{9}/_{10}$ der Passivierungszeit bleibt die Deckschicht Kupfer(I)-oxyd, nachher beginnt sie sich in Kupfer(II)-oxyd umzuwandeln. Diese Umwandlung ist von einem allmählichen schwachen Spannungsanstieg begleitet (vgl. Fig. 2).

Nach der Passivierung besteht die Schicht ganz aus Kupfer(II)-oxyd, das eine dunkle, disperse, mikroskopisch gleich wie das (I)-Oxyd aussehende Beschaffenheit hat.

Bei höherer Stromdichte ist die Bildung der Deckschichten prinzipiell gleich, nur zeitlich wesentlich verschoben und die Überzüge bleiben viel dünner. Sie sind nach der Passivierung an den Stellen, an denen die Bleche weniger intensiv von der Flüssigkeit bespült waren, dicker als an Stellen, an denen die Rührwirkung heftiger war. An erstern sind sie auch gleichmässiger, bei schwacher Beleuchtung fast schwarz und die Färbung der verschiedenen Krystallite wenig differenziert. Nur vereinzelte Krystallite zeigen noch einen fast unveränderten Kupferglanz, sie erscheinen bei senkrechter Beleuchtung hell (vgl. Fig. 6). Auf der der strömenden Flüssigkeit zugekehrten Seite ist die Schicht dünner und schon von blossem Auge dunklere und hellere Krystallite erkennbar. Bei mikroskopischer Betrachtung erscheint bei schiefer Beleuchtung die Krystallitstruktur infolge der verschiedenen Schichtdicke sehr deutlich entwickelt (Fig. 7). (Die kleinen länglichen, unregelmässigen Aufwüchse (vgl. Fig. 7) sind schon auf den geätzten, noch nicht elektrochemisch behandelten Blechen zu erkennen.)

Wird nach erfolgter Passivierung weiter elektrolysiert, so hellt, besonders bei nicht zu kleiner Stromdichte, die Schicht etwas auf und blättert dann allmählich ab. Das ab-

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 4. 0,5 mA, 200′, nicht passiv, helle Krystallite gelb, die übrigen dunkle Anlauffarben.

Fig. 5. 0,5 mA, 1350′, passiv, dunkelbraune disperse Schicht, vereinzelte Krystallite vertieft ohne disperse Schicht.

Fig. 6. 3 mA, 13′, passiv, dunkle Schicht, Krystallite wenig differenziert, vereinzelte stark reflektierend, senkrechte Beleuchtung.

Fig. 7. 5 mA, 8′, passiv, Farbe der Krystallite matt kupferfarben bis grau, vereinzelte stark reflektierend. Belichtungszeit 80″.

Anmerkung: Bei den Proben von Fig. 4—8 wurde der Elektrolyt gerührt, bei denjenigen von Fig. 9—11 wurde nicht gerührt. Mit Ausnahme von Fig. 6 sind alle Bilder mit schiefer Beleuchtung aufgenommen. Vergrösserung 35mal.

Tafel II.

Fig. 8.

Fig. 9.

Fig. 10.

Fig. 11.

Fig. 8. 8 mA, 10″, passiv, keine sichtbare Schicht, Krystallite verschieden reflektierend. Belichtungszeit 25″.

Fig. 9. 5 mA, 5′, passiv, hellblaue Schicht, Unterlage durchscheinend.

Fig. 10. 0,5 mA, 10′, nicht passiv, hellblaue Schicht, Unterlage bei einzelnen Krystalliten durchscheinend.

Fig. 11. 0,5 mA, 40′, passiv, hellblaue Schicht, je nach Krystallit verschieden dick.

gedeckte Blech erscheint kupferrot und die Krystallite zeigen starke Farb- und Helligkeitsunterschiede. Das Kupfer ist dann nur noch von einer sehr dünnen, von der Orientierung der Krystallite abhängigen Schicht bedeckt, die sich bei weiterem Stromdurchgang wiederum verdickt, wie an der allmählichen Farbänderung nach Gelb zu erkennen ist.

Bei hohen Stromdichten und sofortiger Passivierung ist keine Deckschicht zu beobachten. Die einzelnen Krystallite zeigen aber bei schiefer Beleuchtung verschiedene Aufhellung (Fig. 8, Tafel II). Auf der Mikroaufnahme erscheint das Bild sehr ähnlich dem bei Passivierung nach einigen Minuten (Fig. 7). Bei subjektiver Betrachtung sind die beiden aber sehr verschieden, im erstern Fall reflektieren sämtliche Krystallite, im zweiten sind sie matt, deshalb sind die Belichtungszeiten sehr verschieden (vgl. Fig. 7 und 8).

Bei den Versuchen, bei denen der Elektrolyt nicht gerührt wird, werden die folgenden äusseren Erscheinungen beobachtet: Die Bleche zeigen zuerst, besonders bei kleiner Stromdichte (0,5 mA/cm²) Anlauffarben. Dann überzieht sich das Blech mit einer hellblauen Hydroxydschicht. Die Schicht ist bei ein und derselben Stromdichte nicht über dem ganzen Blech gleichmässig, zeigt vielmehr in den unteren Partien eine grössere Dicke. Die Schichtdicke ist geringer bei hoher Stromdichte und bei 5 und mehr mA/cm² ist das Hydroxyd nicht mehr deutlich erkennbar.

Unter dem Mikroskop sind die Krystallite nach kurz dauernder Elektrolyse am verschiedenen Farbton deutlich zu unterscheiden (Fig. 10). Mit zunehmender Dicke der Hydroxydschicht werden die Farbunterschiede schwächer. Nach längerer Elektrolyse ist die Schicht bei kleiner Stromdichte auf den verschiedenen Krystalliten verschieden hoch, da das Dickenwachstum offenbar von der Krystallitorientierung abhängt (Fig. 11).

Bei höherer Stromdichte, bei der die Hydroxydschicht dünn bleibt, ist auch bei Eintritt der Passivierung der Farbunterschied der Krystallite noch deutlich sichtbar (Fig. 9).

Wird bei kleiner Stromdichte nach Eintritt der Passivierung weiter elektrolysiert, so erhält die Hydroxydschicht nach einiger Zeit Risse und blättert schliesslich ab; es bleibt ähnlich wie bei den Versuchen, bei denen gerührt wird, eine sehr dünne Schicht, die sehr wahrscheinlich aus Oxyd besteht.

Bei hoher Stromdichte, bei der die Passivierung sehr rasch eintritt, sind die Erscheinungen gleich wie bei den Versuchen, bei denen gerührt wird.

V. Deutung der Ergebnisse.

Bevor wir versuchen, die von uns gemachten Beobachtungen zu deuten, wollen wir die in Frage kommenden Anodenvorgänge und die ihnen entsprechenden Potentiale, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, zusammenstellen. Da sich unsere Versuche hauptsächlich auf 1-n. Natronlauge beziehen, geben wir die Normalwasserstoffpotentiale für diese Lösung an (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5.
Mögliche Anoden-Vorgänge.

Nr.	Vorgang	Pot. in 1-n. NaOH gegen N.W.E.
a)	$Cu \rightarrow Cu^{\cdot} + e$	$+0{,}520 + 0{,}058 \log [Cu^{\cdot}]$
b)	$2\,Cu + 2\,OH' \rightarrow Cu_2O + H_2O + 2\,e$	$-0{,}343$
c)	$Cu + 2\,OH' \rightarrow CuO + 1\,H_2O + 2\,e$	$-0{,}241$
d)	$Cu + 2\,OH' \rightarrow Cu(OH)_2 + 2\,e$	$-0{,}205$
e)	$Cu + 4\,OH' \rightarrow Cu(OH)_4'' + 2\,e$	$-0{,}128 + 0{,}029 \log [Cu(OH_4'']$
f)	$Cu_2O + 2\,OH' \rightarrow 2\,CuO + H_2O + 2\,e$	$-0{,}139$
g)	$Cu_2O + 2\,OH' + H_2O \rightarrow 2\,Cu(OH)_2 + 2\,e$	$-0{,}070$
h)	$Cu_2O + 6\,OH' + H_2O \rightarrow 2\,Cu(OH)_4'' + 2\,e$	$+0{,}09 + 0{,}058 \log [Cu(OH)_4'']$
i)	$4\,OH' \rightarrow O_2 + 2\,H_2O + 2\,e$	$+0{,}416$

Bei Reaktion a) ist das Potential von der Konzentration der $Cu^{\cdot}$-Ionen abhängig. Da keine Anhaltspunkte vorliegen, dass sich übersättigte Lösungen bilden, ist diese durch das Löslichkeitsprodukt von Cu_2O bestimmt.

Die Potentiale der Reaktionen b)—d) haben wir in der vorhergehenden Arbeit berechnet. In analoger Weise ergeben sich die Potentiale für f) und g).

Aus den Berechnungen der vorangehenden Arbeit ist zu schliessen dass zweiwertiges Kupfer nur in Form des Hydroxokomplexes in Lösung gehen kann, und zwar ist dieses nach Vorgang e) und h) möglich. Das Potential für Reaktion e) ergibt sich ohne weiteres aus dem Normalpotential $Cu/Cu^{\cdot\cdot}$ und der Komplexbildungskonstanten und dasjenige von Reaktion h) aus den Potentialen der Reaktion b) und e) und der Komplexbildungskonstanten.

Für Lösungen, die an komplex gebundenem zweiwertigem Kupfer mit $Cu(OH)_2$ als Bodenkörper gesättigt sind, werden die Potentiale für die Reaktionen e) bzw. h) gleich wie diejenigen der Reaktionen d) bzw. g). Ist die Konzentration dagegen kleiner, so sind die Potentiale negativer. Würde sich der Komplex auch mit CuO als Bodenkörper ins Gleichgewicht setzen, so würde sich das Potential der Vorgänge c) bzw. f) ergeben. Diese Gleichgewichtseinstellung ist aber erfahrungsgemäss stark gehemmt.

Die oben angegebenen Potentiale sind Gleichgewichtswerte und nicht identisch mit den an den Phasengrenzen auftretenden Potentialsprüngen. Sie sind aber die einzigen Anhaltspunkte, die wir haben zur Beurteilung der Leichtigkeit, mit der sich die einzelnen Reaktionen abspielen können.

Aus den Ausführungen über das Ruhepotential und über die bei Stromdurchgang gemessenen Potentiale folgt, dass bei Beginn der Elektrolyse prinzipiell alle Vorgänge a)—h) möglich sind. Da infolge der Bildung einer Kupfer(I)-oxydschicht die Bleche von vornherein $Cu^{\cdot}$-passiv sind, so ist nach den geltenden Anschauungen anzunehmen, dass sich einer oder mehrere der Vorgänge c)—h) abspielen, wobei diejenigen mit negativerem Potential zunächst bevorzugt sein dürften. Die Tatsache, dass bei den Versuchen, in denen gerührt wurde, das Kupfer bei kleiner Stromdichte zur Hauptsache in der zweiwertigen Form in Lösung geht und sich nachher meistens an der Kathode abscheidet und zu einem kleineren Teil eine Schicht von dispersem Kupfer(I)-oxyd bildet, kann am zwanglosesten so gedeutet werden, dass nebeneinander die Vorgänge b) und e) verlaufen, wobei e) den Vorrang hat, b) aber auch vor sich geht, trotz des für den Übergang $Cu \rightarrow Cu^{\cdot}$ passiven Zustandes des Kupfers. Möglich ist auch Vorgang h). Das komplexe Kupferion wird durch die Rührung wegtransportiert und scheidet sich z. T. an der Kathode

als Kupfer aus. In dem Masse wie die Cu_2O-Schicht dicker wird, wird Vorgang b) gebremst und es beginnt sich Vorgang f) abzuspielen, d. h. die (I)-Oxydschicht wandelt sich in (II)-Oxyd um. Hand in Hand mit der Umwandlung des (I)- in das (II)-Oxyd geht ein allmählicher Spannungsanstieg, der sich gegen Schluss stark steigert und schliesslich zur Passivierung führt. Die Anode ist dann für den Vorgang c) passiv und es findet zur Hauptsache Vorgang i) statt. Es entwickelt sich also Sauerstoff, wobei sich wahrscheinlich als Zwischenstufe ein Peroxyd bildet. Das auch nach der Passivierung in Lösung gehende Kupfer muss sich nach Vorgang e) evtl. h) bilden und nicht durch Auflösung von CuO, da die Lösungen nach Tabelle 4 konzentrierter werden können als dem Gleichgewicht $Cu(OH)_4''/CuO$ entspricht.

Bei höherer Stromdichte wird das Kupfer(I)-oxyd in dichterer Form ausgeschieden. Die oben geschilderten Vorgänge spielen sich in rascherer Reihenfolge ab und Passivierung tritt rascher ein.

Bei der kritischen Stromdichte können sich offenbar je nach dem Versuchsblech zwei verschiedene Reaktionsfolgen abspielen; die erste — wie eben auseinandergesetzt — benötigt noch eine verhältnismässig lange Passivierungszeit. Bei der zweiten, bei der sehr rasche Passivierung eintritt, spielt sich möglicherweise der Vorgang von Anfang an nach Gleichung c) ab und führt zu einer sehr dichten Kupfer(II)-oxydschicht. Oberhalb der kritischen Stromdichte haben wir stets sofortige Bildung einer äusserst dünnen und sehr dichten Schicht von Kupfer(II)-oxyd, und nachher spielt sich hauptsächlich Reaktion i) ab.

Wird der Elektrolyt nicht gerührt, so dürften die Vorgänge an der Elektrode prinzipiell dieselben sein. Die komplexgebundenen Kupfer(II)-ionen, die nun nicht von der Anode wegtransportiert werden, reichern sich stark an; es kommt zur Überschreitung des Löslichkeitsproduktes und zur Ausscheidung von Kupfer(II)-hydroxyd. Die so entstehende Hydroxydschicht behindert die Diffusion der Ionen und führt zu einer raschen Passivierung. Das Hydroxyd scheidet sich wiederum um so dichter ab je höher die Stromdichte ist und deshalb ist die Passivierungszeit kürzer. Bei kleinerer Laugenkonzentration findet ebenfalls raschere Passivierung statt, weil weniger Kupfer komplex in Lösung gehen kann.

Nach dem Gesagten besteht zwischen dem Mechanismus der Passivierung bei gerührtem und nicht gerührtem Elektrolyt ein prinzipieller Unterschied. Im ersten Fall bildet sich die zur Passivierung führende Deckschicht nicht, wie in der Theorie von *W. J. Müller* angenommen wird, durch Ausscheidung eines festen Überzuges aus übersättigter Lösung, sondern direkt durch eine Reaktion fest $\rightarrow$ fest. Im zweiten Fall dagegen scheidet sich das Kupferhydroxyd tatsächlich aus der übersättigten Lösung aus.

Die Entwicklung der Krystallitstruktur, die zu Beginn des anodischen Angriffs besonders ausgeprägt ist, ist darauf zurückzuführen, dass die Geschwindigkeit der verschiedenen Vorgänge von der Orientierung der Krystallitoberfläche abhängt. Die Schicht von Kupfer(I)-oxyd wird auf den einzelnen Krystalliten verschieden dick und wahrscheinlich auch mit verschiedenem Porenvolumen abgeschieden, infolge ungleich rascher Bildung. Dies bedingt, dass auch die Umwandlung in Kupferoxyd verschieden rasch erfolgt, wie dies bei höherer Stromdichte besonders deutlich zu beobachten ist. Die Tatsache, dass nach längerem Stromdurchgang die Krystallitoberflächen Höhenunterschiede aufweisen können, spricht dafür, dass auch das Verhältnis der Geschwindigkeit, mit der sich die einzelnen Vorgänge abspielen, von der Orientierung der angegriffenen Fläche abhängt. Es ist möglich, dass die dichten Kupfer(I)-oxydschichten ähnlich orientiert aufgewachsen sind, wie die von *Huber*[1]) untersuchten Schichten von Zinkoxyd.

Bei den Versuchen, bei denen nicht gerührt wurde, ist das ungleich rasche Inlösunggehen des Kupfers als Hydroxokomplex an der verschiedenen Dicke der Hydroxydschicht auf den einzelnen Krystalliten deutlich erkennbar.

Die hier diskutierten Reaktionen sind mögliche Deutungen der gemachten Beobachtungen. Es muss vorläufig offen bleiben, ob nicht noch andere Vorgänge eine Rolle spielen.

Es folgt aus dem Gesagten, dass die chemischen Vorgänge an der Anode sehr verwickelt sind. Die Gültigkeit einer Beziehung zwischen Passivierungszeit und Stromdichte, die formal dem Flächenbedeckungsgesetz von *W. J. Müller* entspricht, zeigt, dass aus einer solchen Formel nichts über den Mechanismus der Vorgänge an der Anode geschlossen werden darf.

VI. Zusammenfassung.

1. Es werden die Spannungs- und Stromdichteverhältnisse festgelegt, unter denen Kupfer in verdünnter Lauge passiv wird. Die dabei auftretenden Deckschichten werden vor allem mikroskopisch und röntgenographisch untersucht.

2. Ein Vergleich der gemessenen Ruhepotentiale der in Natronlauge eintauchenden Kupferbleche mit den aus der Bildungsarbeit von Kupfer(I)-oxyd berechneten Potentialen ergibt, dass in sauerstoffhaltige Lauge eintauchendes Kupfer für den Vorgang Kupfer → Kupfer(I)-oxyd passiv ist.

3. Die Stromdichte-Potential- und Stromdichte-Zeitkurven zeigen den gleichen Verlauf wie bei vielen anderen zu Passivierung

[1]) l. c.

führenden Anodenvorgängen. Zwischen Stromdichte und Passivierungszeit gilt eine Beziehung, die formal dem Flächenbedeckungsgesetz von *W. J. Müller* entspricht.

4. Wird während des Stromdurchgangs der Elektrolyt gerührt, so bildet sich zuerst eine Schicht von Kupfer(I)-oxyd, die allmählich in (II)-Oxyd übergeht. Wenn dieser Übergang vollzogen ist, so tritt der Passivierungssprung ein. Wird der Elektrolyt nicht gerührt, so bildet sich über dem (I)-Oxyd eine Schicht von Hydroxyd. Die Dicke und Struktur der Deckschichten ist von der Orientierung der Krystallite abhängig.

5. Es wird eine Reihe von Vorgängen diskutiert, die sich beim anodischen Angriff des Kupfers in Natronlauge abspielen können und die ihnen entsprechenden Potentiale gegenüber der Normalwasserstoffelektrode werden für 1-n. Natronlauge berechnet. Die Beobachtungen gestatten eine Auswahl der wahrscheinlichsten Vorgänge zu treffen. Es ergibt sich, dass sich stets mehrere Reaktionen nebeneinander abspielen, und dass das Passivwerden für eine bestimmte Wertigkeitsstufe die weitere Bildung dieser nicht ausschliesst.

Bern, Chemisches Institut der Universität,
Anorganische Abteilung.

---

92. Über die Wirkung der Lipoxydase auf die Oxydation von Eläostearinsäure

von **H. Süllmann.**

(24. III. 44.)

In den bisherigen Untersuchungen über die pflanzliche Lipoxydase[1]) wurden vorwiegend Linolsäure und Linolensäure (bzw. diese Säuren enthaltende Fette und Phosphatide) als Substrate verwendet. Die Oxydation dieser Fettsäuren mit isolierten Doppelbindungen wird von dem Enzym wirksam beschleunigt. Um über den Wirkungsbereich der Lipoxydase weiteren Aufschluss zu erhalten, war es von Interesse, das Verhalten des Enzyms gegenüber einer Fettsäure mit einem System konjugierter Doppelbindungen kennen zu lernen. Hierzu wurde uns von Herrn Dr. *W. Treibs* in entgegenkommender

[1]) Vgl. die vorhergehende Mitteilung: Helv. **26**, 2253 (1943).

Weise ein von ihm aus Holzöl dargestelltes Präparat der α-Eläostearinsäure zur Verfügung gestellt[1]).

Nach *R. J. Sumner*[2]) wird die „Peroxydation" der α-Eläostearinsäure durch die Lipoxydase nicht beschleunigt. Ergebnisse dieser Arbeit sind uns vorerst nur durch ein kurzes Referat zugänglich; sie stützen sich vermutlich auf die Bestimmung des Peroxydsauerstoffs. Unsere bei der zeitlichen Verfolgung des Sauerstoffverbrauchs gemachten Beobachtungen geben Anhaltspunkte dafür, dass die Oxydation der Eläostearinsäure von lipoxydasehaltigen Enzymlösungen in einem gewissen Umfange beschleunigt werden kann. Die stark ausgeprägte Neigung der Eläostearinsäure zur Autoxydation gestaltet jedoch den Nachweis des Vorliegens oder der Abwesenheit einer Enzymkatalyse schwieriger als bei der viel weniger autoxydablen isomeren Linolensäure. Ferner liess sich auf dem Wege über Sekundäroxydationen der eindeutige Nachweis einer enzymatischen Oxydation der Eläostearinsäure nicht erbringen.

Eine Entscheidung der Frage, ob die Eläostearinsäure als Substrat der Lipoxydase dienen kann, stellen wir deshalb noch zurück. Die gemachten Beobachtungen dürften für weitere Untersuchungen von Wert sein und zur Kenntnis des Verhaltens der verschiedenen ungesättigten Fettsäuren bei dieser biologischen Oxydation beitragen.

Versuchsteil.

Methodisches. Abgewogene Mengen Eläostearinsäure wurden in Wasser suspendiert, unter schwachem Erwärmen mit der äquivalenten Menge Natronlauge umgesetzt und die Lösung mit Salzsäure annähernd neutralisiert. Die Säure kam so in feiner Suspension zur Anwendung. Die Lösungen wurden unmittelbar vor dem Einpipettieren in die Versuchsgefässe, die die übrigen Flüssigkeiten bereits enthielten, jedesmal frisch bereitet. Manometrische Messung des Sauerstoffverbrauchs bei 37°; Sauerstoff im Gasraum; Natronlauge im Einsatz; Eläostearinsäure im Anhang; Enzym und Phosphatpuffer im Hauptraum. Die bis zum Messbeginn verstreichende Zeit wurde möglichst kurz gehalten. Die Bereitung der dialysierten Enzymlösungen aus Sojabohnen und aus Kartoffeln (unverdünnter Pressaft) erfolgte entsprechend den Angaben in der vorhergehenden Arbeit. Inaktivierung der Enzymlösungen durch 20 Minuten langes Erwärmen auf 75—80°. Lösungen aus Hanfsamen wurden durch Extraktion von 10 g entfettetem Pulver mit 100 cm³ Wasser bereitet. Die Versuche über Sekundäroxydationen wurden in der früher[3]) geschilderten Weise angestellt.

Die Kurven in den Figuren 1 und 2 und die in der Tabelle aufgeführten Werte veranschaulichen die bei der Messung der Sauerstoffaufnahme erhaltenen Ergebnisse.

---

[1]) Herrn Dr. *Treibs* möchten wir dafür auch an dieser Stelle unseren herzlichen Dank aussprechen.

[2]) *R. J. Sumner*, J. Biol. Chem. **146**, 211 (1942); zit. n. Brit. Abstr. (III), **1943**, 200.

[3]) Helv. **24**, 465, 646 (1941).

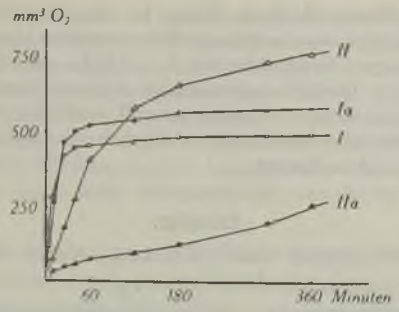


Fig. 1. Versuche mit aktivem und inaktiviertem Kartoffelenzym. Phosphatpuffer, $p_H = 6{,}1$

I: 1 cm³ Enzym + 1 cm³ 0.025-m. Eläostearinsäure
Ia: wie I, + 1 cm³ inaktiviertes Enzym
II: 1 cm³ 0.025-m. Eläostearinsäure
IIa: wie II, + 1 cm³ inaktiviertes Enzym.

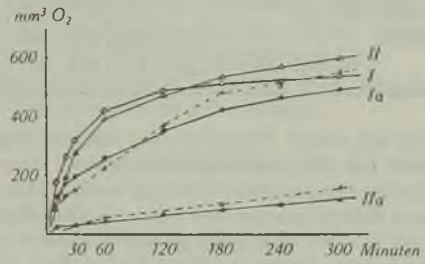


Fig. 2. Versuche mit Sojaenzym, inaktiviertem Kartoffelpressaft und mit Hanfsamenextrakt. — Phosphatpuffer, $p_H = 6{,}6$

Ausgezogene Kurven:

I: 1 cm³ Enzym + 1 cm³ 0.025-m. Eläostearinsäure
Ia: wie I, + 1 cm³ inaktiv. Kartoffelsaft
II: 1 cm³ 0.025-m. Eläostearinsäure
IIa: wie II, + 1 cm³ inaktiv. Kartoffelsaft.

Gestrichelte Kurven:

Obere Kurve: 1 cm³ Enzym + 1 cm³ Hanfsamenextrakt + 1 cm³ 0.025-m. Eläostearinsäure
Untere Kurve: 1 cm³ Hanfsamenextrakt + 1 cm³ 0.025-m. Eläostearinsäure.

Vergleicht man die nach längeren Versuchszeiten (etwa über 90 Minuten) von Eläostearinsäure allein (autoxydativ) aufgenommenen Sauerstoffmengen mit dem Sauerstoffverbrauch von Eläostearinsäure + Soja- bzw. Kartoffelenzym, so ist keine Beschleunigung, sondern eine gewisse „Hemmung" der Eläostearinsäure-Oxydation durch die lipoxydasehaltigen Enzymlösungen festzustellen[1]). Dagegen wird in der ersten Messzeit (10 Minuten) in den Versuchen mit Enzym immer bedeutend mehr Sauerstoff

[1]) Dieser Verlauf könnte sowohl dadurch zustande kommen, dass die Oxydation der Säure durch die Lipoxydase in andere Bahnen gelenkt wird, als auch durch das Vorhandensein von Inhibitoren in den Enzymlösungen (s. weiter unten). Zu gegebener Zeit sollen ergänzende Versuche mit weitergehend gereinigtem Enzym erfolgen.

aufgenommen, als von Eläostearinsäure allein. Im Durchschnitt von 7 Versuchsreihen mit 1 cm³ 0,025-m. Eläostearinsäure werden von der letzteren allein in 10 Minuten 90 mm³ Sauerstoff, bei gleichzeitiger Anwesenheit von 1 cm³ Soja- oder Kartoffelenzym 220 mm³ Sauerstoff aufgenommen[1]). Die Differenz wird im weiteren Verlauf durch die erhebliche Autoxydation der Eläostearinsäure ziemlich schnell ausgeglichen, so dass nach etwa 30 bis 90 Minuten in den Versuchen mit Enzym nicht mehr Sauerstoff aufgenommen worden ist als in den Versuchen ohne Enzym.

Tabelle.

Versuche mit aktivem und inaktiviertem Kartoffelpressaft bei verschiedenem p_H.

Ansätze mit : 1 cm³ Kartoffelenzym; 1 cm³ inaktiviertem Pressaft; 1 cm³ 0.025-m. Eläostearinsäure; 1 cm³ 0.2-m. Phosphatpuffer. — mm³ O_2 nach den angegebenen Zeiten in Minuten (2. Zeile).

Versuche mit	Puffer p_H = 5,8				Puffer p_H = 6,6			
	10	30	60	180	10	30	60	180
Eläostearinsäure	94	301	424	616	72	301	500	735
„ + inaktiv. Enzym	41	114	237	476	31	50	80	183
„ + Enzym	284	423	456	495	262	374	436	505
„ + „ + inaktiv. Enzym	284	425	464	501	216	305	357	491

Diese, also nur für die ersten Versuchszeiten festzustellende Mehraufnahme von Sauerstoff bei Gegenwart der Enzymlösungen könnte auf einer unspezifischen, durch Begleitstoffe der Lipoxydase verursachten Wirkung beruhen. Um diese Frage zu prüfen, wurde 1. der Einfluss von Enzymlösungen aus Soja und Kartoffeln, in denen die Lipoxydase durch Erwärmen bei 75—80° unwirksam gemacht worden war, und 2. der Einfluss eines Extraktes aus Hanfsamen, der keine Lipoxydase enthält, auf die Eläostearinsäure-Oxydation — sowohl in Abwesenheit als auch in Anwesenheit aktiver Enzymlösungen — untersucht.

Die inaktivierten Lösungen und die Hanfsamenextrakte bewirken in keiner Phase der Oxydation eine Mehraufnahme von Sauerstoff. Der mit den aktiven Enzymlösungen in den ersten Messzeiten beobachtete erhöhte Sauerstoffverbrauch bleibt hier also vollständig aus und könnte demnach auf einer spezifischen Wirkung der Lipoxydase beruhen. Die inaktivierten Lösungen sowohl als auch die Hanfsamenextrakte hemmen — im Gegensatz zu den lipoxydasehaltigen Lösungen — die Autoxydation der Eläostearinsäure bereits zu Beginn in bedeutendem Masse. Mit inaktivierten Lösungen aus der Kartoffel wird in der Regel eine stärkere Hemmung der Autoxydation erzielt als mit den entsprechenden Lösungen aus der Sojabohne. Diese hemmende Wirkung nimmt in vielen Fällen nach längeren Versuchszeiten deutlich ab (vgl. Kurve IIa in Fig. 1), was wahrscheinlich auf einem Verbrauch der in den Extrakten vorhandenen Inhibitoren beruht.

Im Vergleich zu der beträchtlichen Hemmung der Autoxydation wird die in Gegenwart des aktiven Enzyms erfolgende Sauerstoffaufnahme durch die oxydatisch unwirksamen Lösungen nur wenig gehemmt. In manchen Versuchen, besonders in solchen bei niedrigem p_H (vgl. Fig. 1 und die Tabelle), wirken die inaktivierten Lösungen auf die in Gegenwart der Lipoxydase erfolgende Oxydation der Eläostearinsäure überhaupt nicht hemmend, während sie die Autoxydation — wie gezeigt — regelmässig in bedeutendem Masse hemmen.

---

[1]) In gleichartigen Versuchen mit Leinölsäure und Enzym ist der Sauerstoffverbrauch bedeutend grösser.

Will man den in Gegenwart der lipoxydasehaltigen Enzymlösungen von der Eläostearinsäure aufgenommenen Sauerstoff ausschliesslich auf autoxydative Vorgänge zurückführen, so ist die sehr verschieden starke hemmende Wirkung der inaktiven Lösungen — einserseits in den Versuchen mit Eläostearinsäure allein, andererseits mit Eläostearinsäure + Lipoxydase — nicht leicht zu verstehen. Es sei denn, man nimmt an, dass die in den inaktiven Lösungen vorhandenen Inhibitoren bei Anwesenheit der lipoxydasehaltigen Enzymlösungen ihre Wirkung auf die Autoxydation verlieren oder doch zum grossen Teil einbüssen. Vorerst liegen keine Beobachtungen vor, die für diese Annahme sprechen würden.

Abschliessend seien kurz Ergebnisse von Versuchen zum Nachweis von Sekundäroxydationen im System: Lipoxydase + Eläostearinsäure + Sauerstoff und einem „Akzeptor" erwähnt. Diese Versuche konnten vorerst nur in beschränktem Umfange durchgeführt werden.

Mit Guajakharz wurde weder mit Eläostearinsäure allein, noch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sojaenzym eine Blaufärbung erzielt, während diese in entsprechenden Versuchen mit einer der Leinölsäuren und dem Sojaenzym immer sofort auftritt[1]). Versuche mit Carotin fielen nicht einheitlich aus: In einigen Versuchen mit Enzym + Eläostearinsäure erfolgte zunächst ein etwas schnelleres Abblassen der Carotinfarbe als in Parallelversuchen mit Eläostearinsäure allein; in anderen Versuchen war der Zusatz von Enzym ohne Einfluss auf die Entfärbungsgeschwindigkeit.

Auf diesem Wege konnte also keine sichere Beschleunigung der Eläostearinsäure-Oxydation durch die Lipoxydase festgestellt werden.

Basel, Laboratorium der Univ.-Augenklinik.

---

93. Über Steroide und Sexualhormone.

(98. Mitteilung [2])).

Herstellung des β-(trans-p-Oxy-cyclohexyl)-$\Delta^{\alpha,\beta}$-butenolids

von **E. Hardegger, Pl. A. Plattner** und **F. Blank.**

(30. III. 44.)

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über Herzgift-Aglucone[3]) schien es von Bedeutung zu sein, einige einfache, in β-Stellung substituierte $\Delta^{\alpha,\beta}$-Butenolide herzustellen[4]).

Es erschien besonders reizvoll, ein Modell-Lacton aus einem hydroaromatischen Gerüst mit einer Hydroxyl-Gruppe und einem

---

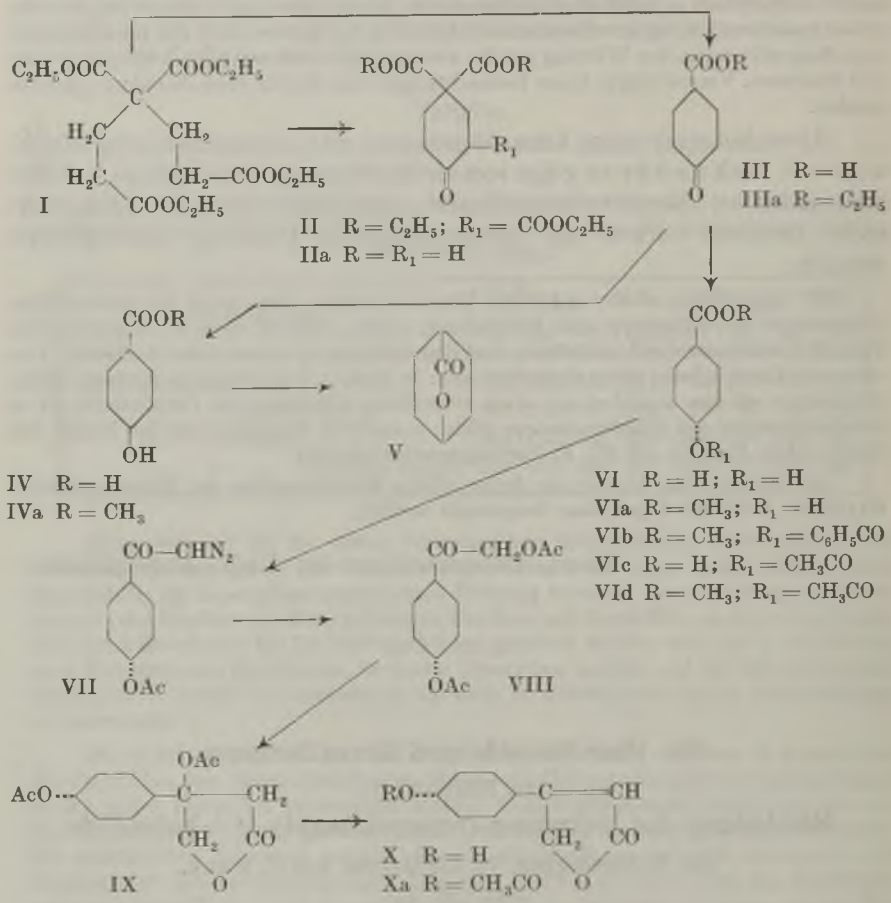
[1]) Helv. **24**, 646 (1941); vgl. auch Helv. **26**, 2253 (1943).

[2]) 97. Mitt., Helv. **27**, 748 (1944).

[3]) *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner* und *H. Heusser*, Helv. **27**, 186 (1944) und frühere Mitt.

[4]) Vgl. dazu die Untersuchungen von *R. C. Elderfield* und Mitarbeitern, J. Org. Chem. **8**, 29 (1943); B. C. A. **1943**, A. II, 191 und frühere Arbeiten.

damit in β-Stellung des Lacton-Ringes verknüpften $\Delta^{\alpha,\beta}$-Butenolid-Rest aufzubauen. Zu diesem Zwecke wurde das β-(trans-p-Oxycyclohexyl)-$\Delta^{\alpha,\beta}$-butenolid (X) synthetisiert.



Als Ausgangsmaterial für unsere Synthese wurde die trans-p-Oxy-hexahydro-benzoesäure (VI) benutzt. Diese Säure wurde erstmals von *W. H. Perkin* jun.[1]) durch Reduktion der schwer zugänglichen Cyclohexanon-4-carbonsäure (III) mit Natriumamalgam hergestellt. Wir versuchten, sie vorerst durch katalytische Hydrierung der p-Oxy-benzoesäure und ihres Methylesters zu erhalten. Obwohl Hydrierungsversuche mit verschiedenen Katalysatoren und Lösungsmitteln durchgeführt wurden, waren die Ergebnisse wenig erfolgversprechend. Es entstand unter Abspaltung der Hydroxyl-Gruppe in der Hauptsache stets Hexahydro-benzoesäure. Diese

[1]) Soc. **85**, 419 (1904).

Versuchsergebnisse stehen im Einklang[1]) mit Untersuchungen von *A. Einhorn* und *J. S. Lumsden*[2])[3]), *A. St. Pfau*[4]), *W. Ipatiew* und *G. Rasuwajew*[5]), *F. Balaš* und *L. Šrol*[6]) und *N. L. Edson*[7]).

Wir entschlossen uns deshalb, die trans-p-Oxy-säure (VI) über die Cyclohexanon-4-carbonsäure (III) herzustellen. Für den Aufbau dieser Ketosäure (III) wurde in Anlehnung an die Synthese von *W. H. Perkin* jun.[8]) ein neues, einfacheres Verfahren ausgearbeitet, da nach *F. W. Kay* und *W. H. Perkin* jun.[9]) die ursprüngliche Methode zur Herstellung der Säure (III) mühsam, zeitraubend und kostspielig ist. Pentan-1,3,3,5-tetracarbonsäure-tetraäthylester (I) — hergestellt aus β-Chlorpropionsäure-äthylester und Dinatrium-malonsäure-diäthylester — wurde mit Natrium und Alkohol cyclisiert und anschliessend direkt verseift. Wir erhielten so in einem Arbeitsgang in einer Ausbeute von 60%, bezogen auf den Pentan-1,3,3,5-tetracarbonsäure-ester (I), die Cyclohexanon-4-carbonsäure (III).

In Vorversuchen konnten als Zwischenprodukte Cyclohexanon-2,4,4-tricarbonsäure-triäthylester (II), Cyclohexanon-4,4-dicarbonsäure (IIa) und Cyclohexanon-4-carbonsäure-äthylester (IIIa) gefasst werden.

Die Ketosäure (III) wurde durch katalytische Hydrierung mit *Raney*-Nickel quantitativ in cis-p-Oxy-hexahydro-benzoesäure (IV) übergeführt. Das Lacton (V) dieser Säure wurde aus (IV) durch Kochen mit Acetanhydrid erhalten. Sein Schmelzpunkt (128°) liegt bedeutend höher als der von *F. Balaš* und *L. Šrol*[6]) angegebene (109–110°). Die trans-p-Oxy-säure (VI) wurde nach *W. H. Perkin* jun.[8]) aus der Ketosäure (III) durch Reduktion mit Natriumamalgam hergestellt. Die Acetylierung der trans-p-Oxy-hexahydro-benzoesäure (VI) bereitete einige Schwierigkeiten; es gelang bisher nicht, die Ausbeute an trans-Acetoxy-säure (VIc) über 50% zu steigern.

Das Diazoketon (VII) wurde aus der Acetoxy-säure (VIc) über das Säurechlorid mit Diazomethan in bekannter Weise hergestellt. Aus dem Diazoketon (VII) entstand beim Erhitzen mit Essigsäure das Ketol-acetat (VIII). Die Umsetzung desselben mit Bromessigester nach *Reformatsky* vollzog sich ohne Schwierigkeiten. Das Reaktionsprodukt wurde acetyliert und daraus das Diacetoxy-lacton (IX) in etwa 40-proz. Ausbeute gewonnen. Dieses gesättigte Lacton (IX) spaltete beim Destillieren im Vakuum Essigsäure ab und lieferte das in schönen langen Nadeln krystallisierende Acetoxy-butenolid (Xa). Das β-(trans-p-Acetoxy-cyclohexyl)-$\Delta^{\alpha,\beta}$-butenolid (Xa) wurde

[1]) Vgl. dagegen *K. Mitsui*, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. Ser. A., **18**, 335 (1935)
[2]) A. **286**, 257 (1895). [4]) Diss. Univ. Berlin 1919.
[3]) Soc. **87**, 87 (1905). [5]) B. **59**, 306 (1926).
[6]) Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie **1**, 658 (1929).
[7]) J. Soc. Chem. Ind. **53**, T 138 (1934).
[8]) Soc. **85**, 419 (1904). [9]) Soc. **89**, 1640 (1906).

mit methanolischer Salzsäure zu dem gewünschten wasserlöslichen β-(trans-p-Oxy-cyclohexyl)-$\Delta^{\alpha,\beta}$-butenolid (X) vom Smp. 95–95,5° verseift.

Der *Rockefeller Foundation* in New York und der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil[1]).

Pentan-1, 3, 3, 5-tetracarbonsäure-tetraäthylester (I).

210 g Malonsäure-diäthylester wurden unter Rühren zu einer 50° warmen Alkoholat-Lösung aus 57,5 g Natrium und 1250 cm³ absolutem Alkohol gegeben. Die Mischung wurde auf −10° gekühlt. 340 g β-Chlorpropionsäure-äthylester wurden innerhalb zwei Stunden zufliessen gelassen und anschliessend das Gemisch noch 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Abdestillieren von 750 cm³ Alkohol wurde der Rückstand in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Der Pentan-1,3,3,5-tetracarbonsäure- tetraäthylester (I) destillierte im Hochvakuum bei 157 bis 160°. Die Ausbeute betrug 77%. Die Vorläufe (ca. 20%) bestanden vorwiegend aus unverbrauchtem β-Chlorpropionsäure-äthylester.

$$n_D^{18,5} = 1,4480$$

4,352; 4,486 mg Subst. gaben 8,896; 9,176 mg CO_2 und 2,961; 3,064 mg H_2O

$C_{17}H_{28}O_8$	Ber. C 56,65	H 7,83%
	Gef. „ 55,78; 55,82	„ 7,61; 7,64%

Cyclohexanon-2, 4, 4-tricarbonsäure-triäthylester (II).

2,45 g Natrium wurden in 50 cm³ absolutem Xylol pulverisiert. Nach Abkühlung wurden 18 g Pentan-1,3,3,5-tetracarbonsäure-tetraäthylester (I) zugesetzt. Die beim Erwärmen energisch verlaufende Cyclisierung war nach 2—3 Minuten beendigt. Die Lösung wurde nach dem Erkalten in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Cyclohexanon-2,4,4-tricarbonsäure-triäthylester (II) (2,5 g) destillierte im Wasserstrahlvakuum bei 187—189°. Der Ester war in Wasser wenig löslich.

$$n_D^{18,5} = 1,4713$$

4,039 mg Subst. gaben 8,409 mg CO_2 und 2,640 mg H_2O

$C_{15}H_{22}O_7$	Ber. C 57,31	H 7,06%
	Gef. „ 56,82	„ 7,31%

Cyclohexanon-4-carbonsäure-äthylester (IIIa).

Der wässerige Anteil aus der oben beschriebenen Cyclisierung wurde mit Äther mehrmals ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Cyclohexanon-4-carbonsäure-äthylester (IIIa) (2,5 g) destillierte im Wasserstrahlvakuum bei 137°.

$$n_D^{18,5} = 1,4591$$

3,935 mg Subst. gaben 9,171 mg CO_2 und 2,875 mg H_2O

$C_9H_{14}O_3$	Ber. C 63,51	H 8,29%
	Gef. „ 63,60	„ 8,18%

Cyclohexanon-4, 4-dicarbonsäure (IIa).

3,14 g Cyclohexanon-2,4,4-tricarbonsäure-triäthylester (II) wurden in 10 cm³ Benzol gelöst. Nach Zufügen von 50 cm³ 2-n. Natronlauge wurde 24 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die wässerige Lösung wurde mit konz. Salzsäure angesäuert und mehrmals

[1]) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Es blieben 1,18 g Cyclohexanon-4,4-dicarbonsäure (IIa), die nach dem Umkrystallisieren aus Essigester-Aceton bei 147,5—149,5° schmolzen. Das Analysenpräparat wurde 6 Stunden bei 70° und 0,01 mm getrocknet.

3,952 mg Subst. gaben 7,427 mg CO_2 und 1,883 mg H_2O

$C_8H_{10}O_5$ Ber. C 51,61 H 5,41%
Gef. „ 51,29 „ 5,33%

Cyclohexanon-4-carbonsäure (III).

240 g Pentan-1,3,3,5-tetracarbonsäure-tetraäthylester (I) wurden mit 32 g in kleine Stücke geschnittenem Natrium 1 Stunde auf 100° erwärmt. Dann wurden 24 cm³ absoluter Alkohol zugegeben. Nach einer weiteren Stunde Erhitzen wurden 720 cm³ Benzol zugesetzt. Das Gemisch wurde noch 4 Stunden auf dem Dampfbad erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten mit 2 Liter 2-n. Natronlauge versetzt und 24 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Das Benzol, das nun keine höher siedenden Anteile mehr enthielt, wurde im Scheidetrichter abgetrennt. Der wässerige Anteil wurde mit konz. Salzsäure kongosauer gemacht und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und dann eingedampft. Die Ketosäure (III) destillierte nach wenig Vorlauf (Sdp. 83—95°) im Wasserstrahlvakuum bei 179—183°. Das Destillat (57 g) krystallisierte sofort beim Abkühlen. Das Analysenpräparat wurde aus Äther-Petroläther umkrystallisiert, bei 0,01 mm sublimiert und vor dem Verbrennen im Vakuum geschmolzen. Der Schmelzpunkt lag bei 67—68°.

3,642 mg Subst. gaben 7,873 mg CO_2 und 2,305 mg H_2O

$C_7H_{10}O_3$ Ber. C 59,14 H 7,08%
Gef. „ 58,99 „ 7,09%

cis-p-Oxy-hexahydro-benzoesäure (IV).

1,42 g Cyclohexanon-4-carbonsäure (III) wurden in 11 cm³ reiner 1-n. Natronlauge gelöst und nach Zusatz von 125 mg *Raney*-Nickel in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Innerhalb 6 Stunden wurde die für 1 Mol berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Das *Raney*-Nickel wurde dann abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 2-n. Salzsäure angesäuert, mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers blieben 1,24 g Öl zurück, das sofort krystallisierte. Die Krystalle schmolzen zwischen 137 und 148°. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Essigester lag der Schmelzpunkt bei 150,5—151°. Das Analysenpräparat wurde 8 Stunden bei 110° und 0,01 mm getrocknet.

3,802 mg Subst. gaben 8,120 mg CO_2 und 2,856 mg H_2O

$C_7H_{12}O_3$ Ber. C 58,31 H 8,39%
Gef. „ 58,28 „ 8,41%

Methylester (IVa). 100 mg cis-Oxy-säure wurden mit der berechneten Menge Diazomethan versetzt. Der farblose Methylester (IVa) destillierte im Wasserstrahlvakuum bei einer Ölbadtemperatur von 150°.

$$n_D^{21,5} = 1,4705$$

3,912 mg Subst. gaben 8,679 mg CO_2 und 3,165 mg H_2O

$C_8H_{14}O_3$ Ber. C 60,74 H 8,92%
Gef. „ 60,54 „ 9,05%

Lacton der cis-p-Oxy-hexahydro-benzoesäure (V).

500 mg cis-p-Oxy-hexahydro-benzoesäure (IV) wurden mit 2 cm³ Acetanhydrid 30 Minuten gekocht. Das überschüssige Acetanhydrid und die Essigsäure wurden im Vakuum abgesaugt. In fast quantitativer Ausbeute blieb eine bei 108—110° schmelzende, leicht wasserlösliche Substanz zurück. Nach Umkrystallisieren aus Äther schmolz das

Lacton (V) scharf bei 128°. Das Analysenpräparat wurde noch im Hochvakuum sublimiert.

3,676 mg Subst. gaben 8,957 mg CO_2 und 2,666 mg H_2O
$C_7H_{10}O_2$ Ber. C 66,64 H 7,99%
Gef. „ 66,50 „ 8,12%

trans-p-Oxy-hexahydro-benzoesäure (VI).

50 g Cyclohexanon-4-carbonsäure (III) wurden in 2,8 Liter 2-n. Natriumcarbonat gelöst und unter Eiskühlung 2 Stunden gerührt. 1,5 kg 4-proz. Natriumamalgam wurden während dieser Zeit in kleinen Stücken zugefügt. Nach 15 Stunden wurde nach Zusatz von 200 g Natriumhydrogencarbonat erneut 6 Stunden gerührt. Das Quecksilber wurde dann abgetrennt und die wässerige Lösung im Vakuum eingeengt. Nach vorsichtigem Ansäuern mit konz. Salzsäure wurde die eingeengte Lösung mit Äther extrahiert. Die rohe trans-Oxy-säure (VI) schmolz bei 112°. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Essigester lag der Schmelzpunkt bei 119—120°. Die Ausbeuten an reiner trans-p-Oxy-hexahydro-benzoesäure (VI) schwankten zwischen 65 und 70%. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum sublimiert.

3,796; 3,640 mg Subst. gaben 8,134; 7,760 mg CO_2 und 2,909; 2,720 mg H_2O
$C_7H_{12}O_3$ Ber. C 58,31 H 8,39%
Gef. „ 58,48; 58,18 „ 8,58; 8,36%

Die trans-Oxy-säure (VI) wurde auch durch katalytische Hydrierung von Cyclohexanon-4-carbonsäure (III) mit Platin in Eisessig erhalten. Die Ausbeute betrug nur 25—35%, auch wenn die Hydrierung nach der Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff unterbrochen wurde.

Methylester (VIa). 50 mg trans-Oxy-säure (VI) wurden mit der berechneten Menge Diazomethan versetzt. Der Methylester destillierte im Wasserstrahlvakuum bei einer Ölbadtemperatur von 110—130°.

$n_D^{23} = 1,4693$

3,851 mg Subst. gaben 8,555 mg CO_2 und 3,088 mg H_2O
$C_8H_{14}O_3$ Ber. C 60,74 H 8,92%
Gef. „ 60,62 „ 8,97%

Benzoat-methylester (VIb). 200 mg Methylester (VIa) wurden in Benzol gelöst und mit Pyridin und Benzoylchlorid 3 Stunden auf 100° erwärmt. Das Benzoat (VIb) schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 92—94°. Das Analysenpräparat wurde 10 Stunden bei 50° im Hochvakuum getrocknet.

3,878 mg Subst. gaben 9,773 mg CO_2 und 2,402 mg H_2O
$C_{15}H_{18}O_4$ Ber. C 68,68 H 6,92%
Gef. „ 68,77 „ 6,93%

trans-p-Acetoxy-hexahydro-benzoesäure (VIc).

13 g trans-p-Oxy-hexahydro-benzoesäure (VI) wurden mit 10 cm³ Acetanhydrid, 100 cm³ Eisessig und 1 cm³ Acetylchlorid 4 Stunden am Rückfluss gekocht. Der Eisessig wurde im Vakuum abgedampft und die Substanz mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisiert. Beim langsamen Abkühlen schieden sich schliesslich feine weisse Nadeln vom Smp. 139—140° aus. Die Ausbeute an Acetoxy-säure (VIc) betrug 50%. Das Analysenpräparat wurde 65 Stunden bei 55° im Hochvakuum getrocknet.

3,783 mg Subst. gaben 8,062 mg CO_2 und 2,566 mg H_2O
$C_9H_{14}O_4$ Ber. C 58,05 H 7,58%
Gef. „ 58,16 „ 7,59%

Methylester (VId). Der mit Diazomethan hergestellte Methylester (VId) schmolz bei 45,5—46,5°. Das Analysenpräparat wurde im Wasserstrahlvakuum destilliert.

3,662 mg Subst. gaben 7,970 mg CO_2 und 2,691 mg H_2O
$C_{10}H_{16}O_4$ Ber. C 59,98 H 8,05%
Gef. „ 59,39 „ 8,22%

Diazoketon (VII) aus trans-p-Acetoxy-hexahydro-benzoesäure (VIc).

10 g trockene trans-p-Acetoxy-hexahydro-benzoesäure (VIc) wurden durch Erwärmen in 75 cm³ absolutem Benzol gelöst. Nach Zugabe von 10 g Thionylchlorid wurde die Lösung 2½ Stunden gekocht. Das Benzol wurde im Vakuum abdestilliert und scharf abgesaugt. Es blieben 11,7 g Säurechlorid als gelbes Öl zurück. Das Säurechlorid wurde in Benzol gelöst und portionenweise in eine gekühlte ätherische Lösung von Diazomethan — entsprechend 2,2 Mol Diazomethan — eingetragen. Beim Zufügen des Säurechlorids war eine starke Stickstoff-Entwicklung zu beobachten. Die Lösung wurde 18 Stunden bei 15° stehen gelassen. Dann wurden der Äther auf dem Dampfbad und das Benzol im Vakuum abdestilliert. Das rohe Diazoketon (VII) (11,2 g) zersetzte sich zwischen 79—80°. Es krystallisierte aus wenig Benzol nach Zugabe von viel Petroläther in langen, goldgelben Nadeln, vom Zersetzungspunkt 86—87°. Das Analysenpräparat wurde 16 Stunden im Hochvakuum über Paraffin getrocknet.

3,797 mg Subst. gaben 7,957 mg CO_2 und 2,299 mg H_2O
3,125 mg Subst. gaben 0,373 cm³ N_2 (16°, 724 mm)

$C_{10}H_{14}O_3N_2$	Ber. C 57,13	H 6,71	N 13,33%
	Gef. „ 57,19	„ 6,78	„ 13,39%

trans-p-Acetoxy-cyclohexyl-(acetoxy-methyl)-keton (VIII).

11,2 g rohes Diazoketon (VII) wurden mit 110 cm³ Eisessig auf dem Dampfbad bis zum Aufhören der Stickstoff-Entwicklung erwärmt. Der überschüssige Eisessig wurde nach Stehenlassen über Nacht im Vakuum abdestilliert. Das Ketol-acetat (VIII) (12,1 g) wurde einmal aus Benzin umkrystallisiert. Es fiel beim langsamen Abkühlen in langen Nadeln (Smp. 67—68°) aus.

3,666 mg Subst. gaben 7,992 mg CO_2 und 2,485 mg H_2O

$C_{12}H_{18}O_5$	Ber. C 59,49	H 7,49%
	Gef. „ 59,49	„ 7,59%

Semicarbazon. 200 mg Ketol-acetat (VIII) wurden mit 2 cm³ 25-proz. methanolischer Semicarbazid-acetat-Lösung 3 Tage stehen gelassen. Das in feinen Nadeln ausgefallene Semicarbazon schmolz nach Umkrystallisieren aus Methanol bei 167—168°. Das Analysenpräparat wurde 5 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,540 mg Subst. gaben 6,733 mg CO_2 und 2,183 mg H_2O

$C_{13}H_{21}O_5N_3$	Ber. C 52,16	H 7,07%
	Gef. „ 51,90	„ 6,90%

β-(trans-p-Acetoxy-cyclohexyl)-β-acetoxy-butyrolacton (IX).

0,54 g Zinkflitter wurden mit Jod angeätzt. Dann wurden 1 g Ketol-acetat (VIII) und 20 cm³ absolutes Benzol zugefügt. Nach Abdestillieren von 10 cm³ Benzol wurde die Lösung erkalten gelassen und nachher 0,835 g Bromessigester zugegeben. Die Reaktion setzte spontan ein und dauerte etwa 4 Minuten. Sie wurde dann noch weitere 16 Minuten durch Erwärmen in Gang gehalten. Die restlichen Zinkflitter wurden abfiltriert und mit wenig Alkohol gewaschen. Das Filtrat wurde nach Zusatz von 1 cm³ konz. Salzsäure 10 Minuten am Rückfluss gekocht, auf dem Dampfbad weitgehend eingeengt, mit 10 cm³ Wasser verdünnt und fünfmal mit Essigester ausgeschüttelt. Die Essigester-Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und der Essigester abdestilliert. Es blieben 1,4 g gelbes Öl. Letzteres wurde mit 2,5 cm³ Acetanhydrid und ein paar Tropfen Acetylchlorid 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann noch 1 Stunde auf 55° erwärmt. (Bei grösseren Ansätzen empfiehlt es sich, vor und während des Zufügens des Acetanhydrids zu kühlen.) Die Lösung wurde in 15 cm³ Essigester aufgenommen und fünfmal mit je 15 cm³ 2-n. Kaliumhydrogencarbonat unter Eiskühlung ausgeschüttelt. Nachher wurde die Lösung mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Essigester abdestilliert. Der Rückstand (860 mg) krystallisierte aus Essigester nach Zusatz von Petroläther. Die Krystalle wurden mit Äther gewaschen und besassen nach Umkry-

stallisieren aus Aceton-Wasser (2 : 3) einen Schmelzpunkt von 142—142,5°. Die Ausbeute betrug 350 mg Diacetoxy-lacton (IX). Aus den Mutterlaugen konnte nach Kochen mit Kohle noch mehr Substanz gewonnen werden. Das Analysenpräparat wurde über Phosphorpentoxyd bei 55° 12 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

3,780 mg Subst. gaben 8,145 mg CO_2 und 2,45 mg H_2O

$C_{14}H_{20}O_6$ Ber. C 59,14 H 7,09%
Gef. „ 58,80 „ 7,18%

β-(trans-p-Acetoxy-cyclohexyl)-$\Delta^{\alpha,\beta}$-butenolid (Xa).

200 mg β-(trans-p-Acetoxy-cyclohexyl)-β-acetoxy-butyrolacton (IX) wurden im Wasserstrahlvakuum bei einer Ölbadtemperatur von 225—240° destilliert. Das Destillat erstarrte beim Erkalten und besass nach Umkrystallisieren aus Essigester-Petroläther einen Schmelzpunkt von 88,0—89,0°. Das Acetoxy-butenolid (XIa) krystallisierte in langen Nadeln oder dicken Tafeln. Der *Legal*-Test war positiv. Das Analysenpräparat wurde nochmals destilliert.

3,630 mg Subst. gaben 8,540 mg CO_2 und 2,302 mg H_2O

$C_{12}H_{16}O_4$ Ber. C 64,27 H 7,19%
Gef. „ 64,20 „ 7,10%

Aus den nicht krystallisierbaren Mutterlaugen verschiedener Ansätze konnte durch chromatographische Reinigung an Aluminiumoxyd noch eine grössere Menge Acetoxy-butenolid (Xa) gewonnen werden.

β-(trans-p-Oxy-cyclohexyl)-$\Delta^{\alpha,\beta}$-butenolid (X).

100 mg Acetoxy-butenolid (Xa) wurden mit 5 cm³ 5-proz. methanolischer Salzsäure 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die methanolische Salzsäure wurde im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wurde im Kugelrohr im Hochvakuum destilliert. Das krystallisierte Destillat schmolz zwischen 89—92°. Durch Umkrystallisieren aus Essigester-Petroläther stieg der Schmelzpunkt auf 95—95,5°. Es gab mit dem Acetoxy-butenolid (Xa) in der Mischprobe eine starke Schmelzpunktserniedrigung. Die Ausbeuten schwankten zwischen 80—90%. Das Analysenpräparat wurde im Wasserstrahlvakuum bei 210° nochmals destilliert.

3,876 mg Subst. gaben 9,336 mg CO_2 und 2,655 mg H_2O

$C_{10}H_{14}O_3$ Ber. C 65,91 H 7,74%
Gef. „ 65,73 „ 7,65%

Eine einfachere Reinigung des verseiften Acetoxy-butenolids liess sich durch Chromatographieren an neutralisiertem Aluminiumoxyd (Aktivität IV) erzielen. Das Oxybutenolid (X) wurde mit Benzol in grosser Reinheit (Smp. 94—95°) eluiert.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den HH. *W. Manser* und *W. Ingold* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

94. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.

(35. Mitteilung [1])).

Über die Herstellung von Cyclo-undecan aus Benzo-suberan

von Pl. A. Plattner.

(30. III. 44.)

Cyclo-undecan-Derivate sind nach den gebräuchlichen Cyclisierungsmethoden bekanntlich nur schwierig zugänglich. Sowohl nach dem ursprünglichen Verfahren von *L. Ruzicka*[2]) als auch nach der Methode von *K. Ziegler*[3]) wird Cyclo-undecanon aus der Dekamethylen-dicarbonsäure bzw. aus deren Dinitril nur in verschwindend kleiner Ausbeute erhalten. Cyclo-undecan ist deshalb der einzige bis jetzt noch unbekannte Kohlenwasserstoff in der Reihe der Polymethylene mit 3—18 Kohlenstoff-Atomen.

Es wurde dieses fehlende Glied jetzt aus Benzo-suberan (II) hergestellt, auf einem Wege, der sich an die bekannte Methode zur Gewinnung von Cyclodecan aus $\Delta^{9,10}$-Oktalin, die erstmals von *Hückel*[4]) und Mitarbeitern durchgeführt wurde, anlehnt. Dabei konnte man sich weitgehend auf die Erfahrungen stützen, die in unserem Institut bei der Herstellung von Cyclodecan aus Dekalin, über die vor kurzem[5]) berichtet wurde, gewonnen worden waren.

Benzo-suberan (II) ist von *Borsche* und *Roth*[6]) erstmals aus Benzo-suberon (I) hergestellt worden, dessen Gewinnung durch Cyclisierung von δ-Phenyl-valeriansäure auf *Kipping* und *Hunter*[7]) zurückgeht. Diese Herstellungsweise des Benzo-suberons (I) konnte durch das Arbeiten in mässiger Verdünnung, wie zu erwarten war, wesentlich verbessert werden[8]), und auch die Reduktion des Ketons zum Kohlenwasserstoff (II) liess sich nach *Clemmensen-Martin*[9]) mit ausgezeichneten Ausbeuten durchführen.

---

[1]) 34. Mitt., Helv. **27**, 220 (1944).

[2]) *L. Ruzicka, M. Stoll* und *H. Schinz*, Helv. **9**, 249 (1926); vgl. auch *L. Ruzicka, W. Brugger, M. Pfeiffer, H. Schinz* und *M. Stoll*, Helv. **9**, 499 (1926).

[3]) *K. Ziegler, H. Eberle* und *H. Ohlinger*, A. **504**, 94 (1933); *K. Ziegler* und *T. Aurnhammer*, A. **513**, 43 (1934).

[4]) *W. Hückel, R. Danneel, A. Schwartz* und *A. Gercke*, A. **474**, 121 (1929); *W. Hückel, A. Gercke* und *A. Gross*, B. **66**, 563 (1933).

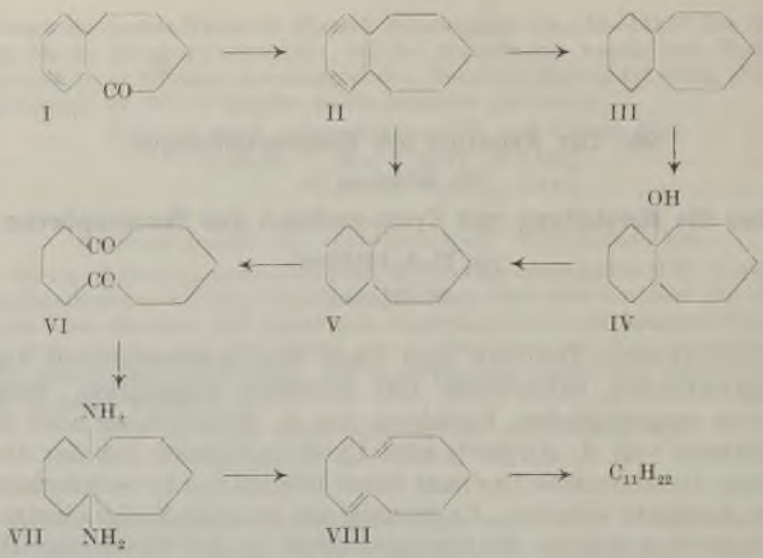
[5]) *Pl. A. Plattner* und *J. Hulstkamp*, Helv. **27**, 211, 220 (1944).

[6]) *W. Borsche* und *A. Roth*, B. **54**, 174 (1921).

[7]) *F. S. Kipping* und *A. E. Hunter*, Soc. **79**, 602 (1901).

[8]) Bearbeitet von *R. Schett*, Diplomarbeit E.T.H. Zürich, 1941.

[9]) *E. L. Martin*, Am. Soc. **58**, 1438 (1936).



Das vollständig gesättigte Bicyclo-[0,4,5]-undecan (III) wurde aus (II) durch katalytische Hydrierung mit Platindioxyd bzw. *Raney*-Nickel erhalten. Auf Anwesenheit von cis-trans-isomeren Kohlenwasserstoffen im Hydrierungsprodukt wurde nicht näher untersucht. Dasselbe wurde vielmehr direkt der Einwirkung von Ozon unterworfen, wobei entsprechend den Erfahrungen[1]) beim Dekalin neben dem gesuchten Bicyclo-[0,4,5]-undecanol-(1) (IV) in kleiner Menge bereits das Cyclo-undecandion-(1,6) (VI) als Disemicarbazon isoliert werden konnte[2])[3]). Eine präparativ ergiebigere Herstellungsweise des tert. Alkohols (IV) liess sich durch Einwirkung von Ozon auf Bicyclo-[0,4,5]-undecan (III) in Gegenwart von Mangandioxyd auffinden[4]). Die Wasserabspaltung aus (IV), sowie die Ozonisierung des Bicyclo-[0,4,5]-undecens-(1,7) (V) zum monocyclischen Diketon bot keine Schwierigkeiten.

Ein etwas einfacherer Weg zum Bicyclo-undecen (V) liess sich durch Hydrierung des Benzo-suberans mit Calcium-hexammin nach *Kasansky*[5]) verwirklichen. Obwohl nach diesem Verfahren aus Benzosuberan stets Gemische entstanden, die neben etwa 25 % des gesuchten Bicyclo-[0,4,5]-undecens noch 75 % unverändertes Ausgangsmaterial enthielten, und das Arbeiten mit dem leichtentzündlichen

---

[1]) *Pl. A. Plattner* und *J. Hulstkamp*, Helv. **27**, 211 (1944); vgl. auch *J. R. Durland* und *H. Adkins*, Am. Soc. **61**, 429 (1939).

[2]) Bearbeitet von *A. Uffer*, Diplomarbeit E.T.H. Zürich, 1941.

[3]) Daneben wurde auch die Entstehung eines gesättigten bicyclischen Ketons beobachtet.

[4]) Bearbeitet von *K. Schmid*, Diplomarbeit E.T.H. Zürich, 1943.

[5]) *B. A. Kasansky* und *N. W. Smirnow*, C. **1939**, I, 2758; *B. A. Kasansky* und *N. F. Gluschnew*, C. **1939**, II, 2063; **1940**, I, 3389.

Calcium-hexammin nicht sehr bequem ist, wurde doch der grösste Teil des verwendeten Bicyclo-undecens auf diesem Wege hergestellt, da in dieser Weise zwei Reaktionsstufen gespart werden.

Das Cyclo-undecan-1,6-dion (VI) konnte bis jetzt nicht krystallisiert erhalten werden. Es scheint ähnlich wie das Cyclodecan-1,6-dion, wenn auch etwas weniger leicht, innermolekulare Kondensation einzugehen. Dem Homologen der Cyclodecan-Reihe gleicht es auch in mancher anderen Beziehung. So sind beispielsweise sein Disemicarbazon und sein Dioxim ebenfalls äusserst schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, und deshalb sehr leicht zu isolieren.

Nach den guten Erfahrungen, die bei der Reduktion des Cyclodecan-dion-dioxims mit Natrium und Amylalkohol gemacht wurden[1]), haben wir auch das Dioxim des Cyclo-undecan-dions nach dieser Methode reduziert[2]). Aus dem dabei entstehenden Gemisch von Aminen konnte in etwa 50-proz. Ausbeute ein Diamino-(1,6)-cyclo-undecan (VII) als in Alkohol schwerlösliches Carbaminat abgeschieden werden. Die als Nebenprodukte entstandenen Diamine bilden, ähnlich wie dies früher[1]) in der Cyclodecan-Reihe beobachtet worden war, nur leicht lösliche Carbaminate. Diese „Rest"-Amine wurden nicht eingehender untersucht.

Das als Carbaminat abscheidbare Diamino-(1,6)-cyclo-undecan (VII) erwies sich als einheitliche Verbindung. Vermutlich dürfte in Analogie zur Cyclodecan-Reihe das trans-Diamin vorliegen. Die weiteren Umsetzungen dieses Diamins, erschöpfende Methylierung, Abspaltung von Trimethylamin und Wasser und die katalytische Hydrierung des Cyclo-undecadiens (VIII)[3]) zum Cyclo-undecan, verliefen glatt und mit ausgezeichneten Ausbeuten.

Die physikalischen Konstanten des erhaltenen Cyclo-undecans sind im folgenden mit denjenigen des Cyclodecans und des Cyclododecans verglichen.

$C_{10}H_{20}$: Smp. + 9,5°; Sdp. (15 mm) 81°; d_4^{20} = 0,858[4])
$C_{11}H_{22}$: Smp. − 7,3°; Sdp. (15 mm) 97°; d_4^{20} = 0,859
$C_{12}H_{24}$: Smp. +61°; Sdp. (15 mm) 113°; d_4^{20} = 0,860[5])

Auffällig ist, besonders im Vergleich zum Cyclododecan, der tiefe Schmelzpunkt, der wohl auf die niedrige Symmetrie der Verbindung zurückzuführen ist. Siedepunkt und Dichte fügen sich dagegen gut in die Reihe der bekannten Polymethylene ein.

---

[1]) *Pl. A. Plattner* und *J. Hulstkamp*, Helv. **27**, 220 (1944).

[2]) Die Reduktion des Dioxims und die Überführung des Diamino-cyclo-undecans in Cyclo-undecan wurde von *Ch. R. Cramer* (Diplomarbeit, E.T.H. Zürich, 1943) durchgeführt.

[3]) Im Cyclo-undecadien dürfte ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen mit verschiedener Lage der Doppelbindungen vorliegen.

[4]) Helv. **27**, 230 (1944).

[5]) *L. Ruzicka, M. Stoll, H. W. Huyser* und *H. A. Boekenoogen*, Helv. **13**, 1158, 1169 (1930).

Experimenteller Teil[1]).

Benzo-suberon (I).

In einem 3 Liter-Dreihalskolben, versehen mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Rührwerk, werden 55 g tech. Aluminiumchlorid und 300 cm³ über $AlCl_3$ destillierter Schwefelkohlenstoff vorgelegt. In das kräftig gerührte und schwach siedende Gemisch gibt man während 46 Stunden tropfenweise 38,6 g δ-Phenyl-valeriansäurechlorid, gelöst in 1600 cm³ Schwefelkohlenstoff. Dann wird noch 5 Stunden weiter gerührt und schliesslich der Schwefelkohlenstoff direkt aus dem Kolben abdestilliert. Zum Rückstand gibt man ungefähr 1 kg Eis. Anschliessend wird mit Wasserdampf destilliert, bis das Destillat klar ist. Das Destillat (4,5 Liter) wird mit Kochsalz gesättigt, mit Äther aufgenommen und nach normaler Aufarbeitung im Vakuum destilliert.

Nach einem geringen Vorlauf von 0,6 g erhält man eine konstant bei 138—139° (12 mm) übergehende Fraktion von 27,4 g Benzo-suberon, $n_D^{13} = 1{,}5650$. Ausbeute = 87% der Theorie.

Auch Ansätze mit der doppelten Menge Säurechlorid gaben dieselbe Ausbeute.

Benzo-suberan (II).

Reduktion des Ketons nach der Methode von *Wolff-Kishner* ergab Präparate, die nur schwierig gereinigt werden konnten.

In einen 1 Liter-Dreihalskolben mit schnellem Rührwerk, Rückflusskühler und Einleitungsrohr für HCl-Gas werden 80 g frisch amalgamierte Zinkwolle[2]), 50 cm³ Wasser und 100 cm³ Salzsäure gegeben. Unter energischem Rühren wird auf Siedetemperatur gebracht. Jetzt lässt man 40 g in Toluol gelöstes Benzo-suberon zufliessen. Auf diese Weise verhindert man, dass Keton und Toluol einen Film auf der Oberfläche des Zinkamalgams bilden und dadurch die Wasserstoffentwicklung hemmen. Die Temperatur schwankt zwischen 118—120°. Nach 2, 16, 24 und 30 Stunden leitet man jeweils bis zur Sättigung HCl-Gas ein.

Nach 36 Stunden ist alles Zink verbraucht. Nun wird im Scheidetrichter vorerst die Toluol-Schicht abgetrennt und dann der wässerige, stark saure Anteil soweit neutralisiert, dass eben noch kein Zinkhydroxyd ausfällt. Darauf wird mit Äther extrahiert. Die vereinigten Äther- und Toluol-Lösungen werden gewaschen und getrocknet. Die Destillation im Vakuum ergab 34,5 g (95% der Theorie) eines bei ca. 93° siedenden farblosen Destillats von angenehmem, petrolartigem Geruch.

Das auf diese Weise hergestellte Benzo-suberan ist für die weitere Verarbeitung genügend rein. Es zeigt aber bei der schärferen Rektifizierung ein kontinuierliches Siede-Intervall von 93—99° (11 mm) und von $n_D^{11} = 1{,}545$ bis 1,562 steigende Brechungsindices, was von kleinen Mengen von Verunreinigungen mit zwei Stoffen herrührt. Der eine, wohl ein Alkohol mit hohem Brechungsindex, kann durch Destillation über Kalium weitgehend entfernt werden; der zweite, ein Kohlenwasserstoff, wird durch Ozonisation in Tetrachlorkohlenstoff in saure Produkte übergeführt, während Benzo-suberan unter diesen Bedingungen nicht merklich angegriffen wird. Auf diese Weise gereinigtes Benzo-suberan zeigt:

Sdp. 99,8—100° (13 mm); Smp. −1,5°; $n_D^{20} = 1{,}5520$; $d_4^{20} = 0{,}9702$;
$C_{11}H_{14}$ $\sqrt{3}$ M_D Ber. 47,20 Gef. 48,09 $EM_D = +0{,}89$

Hexahydro-benzo-suberan (Bicyclo-[0, 4, 5]-undecan) (III).

Durch Hydrierung mit Platinoxyd: 5,02 g Benzo-suberan wurden in 125 cm³ über Chromsäure destilliertem Eisessig gelöst. Anderseits wurden 360 mg PtO_2 in 10 cm³

---

[1]) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

[2]) Amalgamierung mit 5-proz. Sublimat-Lösung bei 60—70° während 2—3 Minuten, Auswaschen des Amalgams mit Wasser und 0,1-n. Salzsäure, halbstündiges Stehenlassen in kalter 1-n. HCl.

Eisessig über Nacht vorhydriert. Während der Hydrierung schied sich ein Teil des Hexahydro-Produktes als farbloses Öl aus. Da das Hydrierungsprodukt mit Eisessigdämpfen flüchtig ist, wurde nicht direkt eingedampft, sondern mit fester Soda neutralisiert, dann in Äther aufgenommen, mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde einer Destillation im Vakuum unterworfen. Ausbeute 4,9 g (94% der Theorie).

Sdp. 88,5—89° (11 mm); $n_D^{20} = 1,4845$; $d_4^{20} = 0,9014$

$C_{11}H_{20}$ M_D Ber. 48,60 Gef. 48,40

3,795 mg Subst. gaben 12,081 mg CO_2 und 4,506 mg H_2O

$C_{11}H_{20}$ Ber. C 86,76 H 13,24%
Gef. „ 86,87 „ 13,29%

Das Produkt hat in verdünntem Zustande einen angenehmen, campherähnlichen Geruch.

Durch Hydrierung mit *Raney*-Nickel: 5,0 g Benzo-suberan und 0,5 g *Raney*-Nickel wurden in 15 cm³ Feinsprit 60 Stunden bei 145 Atm. und 180° im Autoklaven hydriert. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther verdünnt und vom Nickel abfiltriert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde über Natrium im Vakuum destilliert. 5,07 g (97% der Theorie); $n_D^{20} = 1,484$—1,485. Bei sorgfältiger Fraktionierung zeigten nur die allerletzten Anteile eine schwache Gelbfärbung mit Tetranitromethan.

Ozonisation des Bicyclo-[0, 4, 5]-undecans (III).

5 g Kohlenwasserstoff wurden in 150 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 0° mit einem ungewaschenen Ozonstrom von 10 Stundenlitern und einem Ozongehalt von ca. 3% 5 Stunden behandelt. Am Einleitungsrohr und an den Gefässwänden schieden sich saure Anteile als klebrige Massen ab.

Das Lösungsmittel wurde nun am Wasserstrahlvakuum abgedampft. Dann wurde mit 2 Teilen Wasser von 60° durch Schütteln während einer Stunde hydrolysiert.

Die milchige Emulsion wurde in Äther aufgenommen, dreimal mit Soda gut ausgeschüttelt und mit Wasser neutral gewaschen. Die sauren Produkte (0,52 g) wurden nicht untersucht. Der neutrale Anteil wurde im Hochvakuum destilliert.

Frakt.	Sdp.	Druck	Gewicht	n_D^{20}	$C(NO_2)_4$
1	60—62°	0,1 mm	1,54 g	1,4867	gelb
2	72—74°	0,1 mm	0,515 g	1,4994	„
3	78—83°	0,2 mm	0,85 g	1,4995	„
4	80—85°	0,16 mm	0,405 g	1,4986	„
		Rückstd.	0,735 g		

Fraktion 1 ist zum grössten Teil unverändertes Bicyclo-undecan.

Fraktion 3 gab Analysen-Werte, die ungefähr auf Bicyclo-undecanol stimmen.

Die Fraktionen 2, 3 und 4 versetzte man getrennt mit methanolischer Semicarbazid-Lösung und liess bei −10° über Nacht stehen. Es wurden aus allen das gleiche Semicarbazon vom Smp. 204—208° erhalten (225 mg). Dieses konnte aus viel Alkohol umkrystallisiert werden und wies dann einen Schmelzpunkt von 218° auf. Nach der Analyse liegt das Disemicarbazon des Cyclo-undecandions-(1,6) vor.

3,776 mg Subst. gaben 7,316 mg CO_2 und 2,707 mg H_2O

$C_{13}H_{24}O_2N_6$ Ber. C 52,68 H 8,16%
Gef. „ 52,87 „ 8,02%

Die vereinigten Filtrate der Semicarbazonfällungen wurden in Äther aufgenommen, mit Soda ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers der Destillation im Vakuum (0,1 mm) unterworfen.

Frakt.	1a	Sdp. 77—78°	430 mg
„	2a	78—79°	300 mg
Rückst.	3a	kryst.	520 mg

Der Rückstand 3a (520 mg) konnte durch Lösen in Aceton und Ausfällen mit Wasser als weisses Pulver gewonnen werden. Nach der Sublimation zeigte er einen Schmelzpunkt von 154°. Die Analyse stimmte auf das Semicarbazon eines bicyclischen Monoketons.

3,690 mg Subst. gaben 8,720 mg CO_2 und 3,157 mg H_2O

$C_{12}H_{21}ON_3$	Ber.	C 64,54	H 9,48	N 18.82%
	Gef.	„ 64,49	„ 9,57	„ 18,78%

In der Fraktion 1a liegt nach der Analyse schwach verunreinigtes Bicyclo-undecanol vor. Das Präparat ist gegen Tetranitromethan ungesättigt.

Die Analyse von Fraktion 2a gab auf Bicyclo-undecanol gut stimmende Werte.

4,064 mg Subst. gaben 11,674 mg CO_2 und 4,332 mg H_2O

$C_{11}H_{20}O$	Ber.	C 78,51	H 11,98%
	Gef.	„ 78,39	„ 11,93%

Das Produkt wurde nach einiger Zeit fest und schmolz dann bei 29—30°.

Dinitro-benzoat[1]). 30 mg Substanz wurden mit einem Überschuss an reinem Dinitro-benzoylchlorid in absolutem Benzol nach Zugabe von Pyridin eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem üblichen Aufarbeiten wurde aus Petroläther umkrystallisiert. Das Derivat krystallisierte in kleinen Plättchen vom Smp. 201°.

3,382 mg Subst. gaben 7,384 mg H_2O und 1,847 mg H_2O
2,413 mg Subst. gaben 0,172 cm³ N_2 (17°, 722 mm)

$C_{18}H_{22}O_6N_2$	Ber.	C 59,66	H 6,12	N 7,73%
	Gef.	„ 59,58	„ 6,11	„ 7,97%

Bicyclo-undecanol-(1) (IV).

125 mg eines einmal aus Petroläther umkrystallisierten Dinitro-benzoats wurden in 30 cm³ Methanol gelöst und mit 0,5 g KOH in 2 cm³ Wasser versetzt. Man liess 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen, wobei alles in Lösung ging. Nun wurde eingeengt, mit Wasser verdünnt, in Äther aufgenommen, mit Soda und Salzsäure ausgeschüttelt und mit gesättigter Kochsalzlösung neutral gewaschen. Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand in Hexan gelöst und an einer Säule von 2 g Al_2O_3 chromatographiert. Aus den letzten Hexan-Benzol-Fraktionen wurden schöne Nadeln vom Smp. 30—31° erhalten. Das reine Produkt siedet bei 118—120° (13 mm) und zeigt im unterkühlten Zustand $n_D^{20} = 1{,}5015$.

Es wurden demnach erhalten: Ausgangsmaterial ca. 30%, Bicyclo-undecanol ca. 30%, Cyclo-undecandion ca. 3%, Bicyclo-undecanon ca. 7,5%.

Ozonisation in Gegenwart von Braunstein. 10 g Bicyclo-undecan in 150 cm³ Tetrachlorkohlenstoff wurden in Gegenwart von 2 g MnO_2 mit einem Sauerstoff-Ozon-Strom von 9½ Stundenliter bei −1° während 6½ Stunden bis zur Blaufärbung der Lösung ozonisiert. Nach 2, 4 und 5 Stunden wurden jedesmal 2 g MnO_2 frisch zugegeben. Nach der Reaktion wurde die Tetrachlorkohlenstoff-Lösung abgegossen, das Lösungsmittel vorsichtig bei 30° verdampft und der Rückstand direkt im Hochvakuum destilliert[2]). Neben 5,4 g unverändertem Bicyclo-[0,4,5]-undecan wurden 3,0 g rohes Bicyclo-[0,4,5]-undecanol vom Sdp. 75—90° (0,1 mm) erhalten.

---

[1]) Hergestellt nach *T. Reichstein*, Helv. **9**, 799 (1926).

[2]) Wird am Wasserstrahlvakuum destilliert, so entstehen durch Wasserabspaltung beträchtliche Mengen Bicyclo-[0,4,5]-undecen.

An sauren Produkten war nur sehr wenig entstanden. Cyclo-undecandion, das bicyclische Keton und ungesättigte Produkte konnten nicht nachgewiesen werden.

Bicyclo-[0, 4, 5]-undecen (V).

1,45 g rohes Bicyclo-undecanol und 3,0 g entwässertes Zinkchlorid wurden zusammen 1½ Stunden auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Äther aufgenommen, mit verdünnter HCl ausgeschüttelt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Eindampfen der ätherischen Lösung wurde destilliert. Sdp. 90—91° (12 mm); Ausbeute 1,18 g (90% der Theorie). Die Wasserabspaltung lässt sich gut auch mit $KHSO_4$ durchführen. p-Toluolsulfosäure dagegen ergab geringere Ausbeuten.

$d_4^{20} = 0{,}9041$; $n_D^{20} = 1{,}4909$; M_D Ber. 48,13, Gef. 48,12

4,176 mg Subst. gaben 13,335 mg CO_2 und 4,473 mg H_2O

$C_{11}H_{18}$	Ber. C 87,92	H 12,08%	
	Gef. „ 87,14	„ 11,99%	

Herstellung von Cyclo-undecan-1, 6-dion (VI) durch Ozonisation von Bicyclo-[0, 4, 5]-undecen-(1, 7).

4,0 g Bicyclo-undecen wurden in 12 cm³ 50-proz. Eisessig bei −10° bis zum Verschwinden der zu Beginn stets auftretenden weissen Nebel ozonisiert. Dies dauerte bei einem 2-proz. Ozonstrom von 10 Stundenlitern ungefähr 2½ Stunden. Dann wurde mit fester Soda neutralisiert, in Äther aufgenommen, gewaschen, getrocknet und eingedampft. Eine Probe wurde destilliert, wobei fast kein Rückstand verblieb. Sdp. 110—115° (0,1 mm); Ausbeute 4,5 g (90% der Theorie).

3,744 mg Subst. gaben 9,984 mg CO_2 und 3,352 mg H_2O

$C_{11}H_{18}O_2$	Ber. C 72,49	H 9,96%	
	Gef. „ 72,77	„ 10,02%	

Das Produkt gibt leicht das vorne beschriebene Disemicarbazon vom Smp. 218°

Cyclo-undecan-1, 6-dion-dioxim.

4,5 g rohes Cyclo-undecan-1,6-dion wurden in 20 cm³ Methanol warm gelöst und tropfenweise mit einer kalt gesättigten Lösung von 3,0 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 6,6 g Natriumacetat in 13,2 g Wasser versetzt. Unter Erwärmung fiel das Dioxim aus, das nach 12-stündigem Stehen bei −3° abgenutscht werden konnte. Die Reinigung geschah am besten durch Auskochen mit absolutem Alkohol, in dem es sehr wenig löslich ist. Smp. 232—234° (Zers.); Ausbeute 5,0 g.

3,828 mg Subst. gaben 8,732 mg CO_2 und 3,238 mg H_2O
2,918 mg Subst. gaben 0,345 cm³ N_2 (15°, 722 mm)

$C_{11}H_{20}O_2N_2$	Ber. C 62,23	H 9,50	N 13,20%
	Gef. „ 62,25	„ 9,47	„ 13,31%

Hydrierung von Benzo-suberan zu Bicyclo-[0, 4, 5]-undecen-(1, 7) mit Calcium-hexammin und Ozonisation desselben zum Cyclo-undecan-1, 6-dion-dioxim.

Herstellung von Calcium-hexammin. 20 g *Calcium raspatum* wurden in einem 1-Liter-Rundkolben, der vollständig in einer Eis-Kochsalz-Mischung von −15 bis −20° untertauchte, unter gelegentlichem Durchschütteln des Inhaltes mit einem trockenen Ammoniakstrom von 30—40 Stundenlitern behandelt. Die Reaktion geht unter starker Volumenvermehrung des Calciums vor sich und das Hexammin füllt allmählich den ganzen Kolben aus. Nach 2 Stunden ist die Reaktion beendet.

Hydrierung[1]). Die auf -20^0 gekühlte Lösung von 20 g reinem Benzo-suberan in 100 cm³ tiefsiedendem Petroläther wurde über das Calcium-hexammin gegossen und bei -3^0 unter gelegentlichem Schütteln während 10—15 Tagen stehen gelassen. Dabei zerfiel das Hexammin unter kontinuierlicher Abgabe von Ammoniak und Wasserstoff. Daraufhin wurde direkt aus dem Kolben im Vakuum abdestilliert. Zur vollständigen Gewinnung des Reaktionsproduktes muss der Rückstand im Ölbad bis auf etwa 230^0 erhitzt werden. Gute Kühlung der Vorlage in Trockeneis ist dabei zur Vermeidung von Verlusten unerlässlich. Das Hydrierungsprodukt besteht aus ca. 75% unverändertem Benzo-suberan und 25% Bicyclo-undecen. n_D^{20} (des Gemisches) = 1,520.

Ozonisation. 18,8 g des Hydrierungsproduktes wurden in 60 cm³ 50-proz. Essigsäure wie vorne angegeben, ozonisiert und weiter aufgearbeitet.

Oximierung. Das rohe Ozonisierungsprodukt gab auf Zusatz von methanolischer Hydroxylaminacetat-Lösung sofort das Cyclo-undecan-1,6-dion-dioxim vom Smp. 234^0. Ausbeute 5,2 g.

Aus den Mutterlaugen des Dioxims konnte das unveränderte Benzosuberan durch Extraktion mit Äther leicht zurückgewonnen werden.

Reduktion des Cyclo-undecandion-dioxims mit Natrium in Amylalkohol.

Es wurde im wesentlichen nach der für Cyclodecan angegebenen Vorschrift[2]) gearbeitet.

In einem 2½-Liter-Dreihalskolben, versehen mit Heizkalotte, Rührwerk und leistungsfähigem Kühler wurden 55 g Natrium in haselnussgrossen Stücken mit Kohlendioxyd überschichtet. 8,3 g Cyclo-undecandion-dioxim (Smp. 233^0) wurden in 1,2 Liter trockenem Amylalkohol in der Siedehitze gelöst und durch ein weites Rohr, das bis dicht über den Boden des Kolben reichte, innert dreier Minuten auf das Natrium gegossen. Man ersetzte dann das Rohr sofort durch einen zweiten Kühler. Sobald die erste Reaktion etwas nachgelassen hatte, wurde aufgeheizt und der Rührer in Bewegung gesetzt. Schon nach 18 Minuten waren die letzten Natriumkügelchen aufgelöst.

Eine möglichst kurze Reaktionsdauer ist für eine gute Ausbeute an basischen Produkten wesentlich, andernfalls steigt die Bildung von Neutralprodukten stark an.

Zum 160^0 heissen Reaktionsgemisch wurden nun, zuerst tropfenweise, vorsichtig 150 cm³ Wasser zufliessen gelassen. Während 3½ Stunden langsamen Rührens kühlte sich das Gemisch auf 50^0 ab und trennte sich allmählich in zwei Schichten. Die untere Schicht bestand aus 35-proz. Natronlauge, die nur Spuren Amin aufwies. Die obere, stark alkalische, amylalkoholische Schicht wurde unter Stickstoff viermal mit je 50 cm³ Wasser ausgewaschen. Aus allen vier Extrakten konnten nur 80 mg Aminhydrochloride isoliert werden. Aus der Amin-Lösung wurde der Amylalkohol über einem guten *Vigreux*-Aufsatz bei 65^0 (80 mm) abdestilliert. Das gesamte Destillat enthielt nur 50 mg Diamin. Der Rückstand, ein Gemisch verschiedener Amine, destillierte im Vakuum von 12 mm zwischen 110^0 und 200^0.

Die 7,4 g Destillat wurden nun in 40 cm³ abs. Äthanol gelöst und bei -3^0 mit Kohlendioxyd gesättigt. Die Lösung erwärmte sich dabei auf 50—60^0 und das Carbaminat fiel als weisser voluminöser Niederschlag aus. Es wurde auf der Nutsche scharf abgesaugt und mit 50 cm³ eiskaltem Äthanol nachgewaschen (4,2 g). Das gut ausgewaschene Carbaminat enthielt alles Diamino-(1,6)-cyclo-undecan und war von den leichtlösliche Carbaminate bildenden „Rest"-Aminen weitgehend befreit. Das mit 10 cm³ Äthanol versetzte Carbaminat erhitzte man auf dem Drahtnetz, wobei unter Kohlendioxyd-Entwicklung das freie Diamin innert weniger Minuten in Lösung ging.

Mit 20-proz. absoluter äthanolischer Salzsäure wurde die noch warme Base auf Methylrot neutralisiert, wobei das Diamino-(1,6)-cyclo-undecan-dihydrochlorid in fast reinem Zustande als weisser kleinkrystalliner Niederschlag ausfiel. Ausbeute 4,7 g (47%

[1]) Vgl. *B. A. Kasansky* und *N. F. Gluschnew*, C. **1939**, II, 2063.

[2]) *Pl. A. Plattner* und *J. Hulstkamp*, Helv. **27**, 224 (1944).

der Theorie). Nach mehrmaligem Auskochen mit der fünffachen Menge an absolutem Alkohol ist das Dihydrochlorid für die weitere Verwendung genügend rein.

Vollständige Reinigung gelingt leicht durch eine zweite Carbaminatisierung. Das so erhaltene Diamino-cyclo-undecan-dihydrochlorid scheint ein einheitliches Produkt, wohl das trans-Diamin-dihydrochlorid zu sein.

Aus der restlichen Amin-Lösung wurden in kleineren Mengen Hydrochloride, Pikrate und Diacetyl-Derivate isoliert, die alle von den entsprechenden Derivaten des Diamino-(1,6)-cyclo-undecans verschieden waren, aber bis jetzt nicht identifiziert werden konnten.

Diamino-(1,6)-cyclo-undecan (VII). Das reine Dihydrochlorid wurde in Alkohol mit der berechneten Menge von methanolischem Kaliumhydroxyd umgesetzt, vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert und über das Carbaminat gereinigt. Die Base konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Sdp. 156—158° (12 mm).

Diamino-(1,6)-cyclo-undecan-dihydrochlorid. Die Verbindung bildet weisse feinblättrige Krystalle, die sich bei 230—260° unter teilweiser Sublimation zersetzen. Sie kann leicht durch Sublimation im Vakuum bei 172—175° (0,03 mm) gereinigt werden. Das Dihydrochlorid ist sehr leicht löslich in Wasser, vollständig unlöslich in absolutem Methanol und Äthanol, sowie in Äther und Aceton.

4,056 mg Subst. gaben 7,622 mg CO_2 und 3,532 mg H_2O
2,918 mg Subst. gaben 0,295 cm³ N_2 (22°, 723 mm)
$C_{11}H_{26}N_2Cl_2$ Ber. C 51,36 H 10,19 N 10,89%
Gef. „ 51,28 „ 9,74 „ 11,13%

Diamino-(1,6)-cyclo-undecan-dipikrat. Die Verbindung wurde aus der Base mit Pikrinsäure in Äthanol oder durch Umsetzung des Hydrochlorides mit Natriumpikrat-Lösung hergestellt. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Äther und lässt sich aus Methanol-Wasser gut umkrystallisieren. Die gelben Krystalle zerfallen unter heftiger Blasenbildung bei 233—235°.

3,992 mg Subst. gaben 6,306 mg CO_2 und 1,610 mg H_2O
$C_{23}H_{30}O_{14}N_8$ Ber. C 42,99 H 4,71%
Gef. „ 43,11 „ 4,51%

Diacetyl-diamino-(1,6)-cyclo-undecan. 85 mg Dihydrochlorid wurden mit 40 mg Kaliumhydroxyd (in 2 cm³ Methanol gelöst) versetzt. Nach einer Viertelstunde wurde vom ausgefallenen Kaliumchlorid abfiltriert und mit einem Überschuss von Acetanhydrid acetyliert. Die Diacetyl-Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, aber unlöslich in Äther. Sie lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisieren. Die rhombischen weissen Krystalle besitzen den scharfen Smp. 252,3—252,5°.

3,574 mg gaben 8,793 mg CO_2 und 3,361 mg H_2O
$C_{15}H_{28}O_2N_2$ Ber. C 67,12 H 10,52%
Gef. „ 67,13 „ 10,52%

Methylierung[1]) des Diamins. Bis-dimethylamino-(1,6)-cyclo-undecan-bis-jodmethylat. 3,50 g des reinsten Diamino-(1,6)-cyclo-undecan-dihydrochlorides wurden zur freien Base umgesetzt. In einem 200 cm³ Rundkolben wurde dann das in 15 cm³ Methanol gelöste Diamin (2,5 g) dreimal mit je 6,7 g einer Mischung gleicher Gewichtsteile Methyljodid und Methanol methyliert. Nach jeder Methylierungsstufe wurde mit 5,44 cm³ 5-n. methanolischer Kalilauge versetzt und kurz zum Sieden erhitzt. Durch Zusatz einiger Tropfen Phenolphthalein konnte die Reaktion gut verfolgt werden. Nach insgesamt fünf Tagen wurde das Salzgemisch abgenutscht und dann in möglichst wenig Wasser heiss gelöst. Die beim Erkalten ausgeschiedenen langen durchsichtigen Krystalle wurden durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Die Ver-

[1]) Vgl. die Vorschrift von *W. Hückel, A. Gercke* und *A. Gross*, B. **66**, 563 (1933).

bindung ist sehr leicht löslich in heissem, bedeutend schwerer in kaltem Wasser. In gesättigter Kaliumjodid-Lösung ist sie unlöslich. Zersp. 312—313° (Gasentwicklung). Ausbeute 6,75 g (95% der Theorie).

3,649 mg Subst. gaben 5,158 mg CO_2 und 2,357 mg H_2O

$C_{17}H_{38}N_2J_2$ Ber. C 38,94 H 7,31%
Gef. „ 38,58 „ 7,22%

Thermische Zersetzung der bis-quartären Ammoniumbase.

6,5 g Bis-dimethylamino-(1,6)-cyclo-undecan-bis-jodmethylat wurden in 15 cm³ heissem Wasser gelöst, mit einer Suspension von 4,25 g Silbersulfat umgesetzt und filtriert. Dann wurde mit 4,25 g Bariumhydroxyd-octohydrat die Base frei gesetzt. Die Lösung wurde noch heiss filtriert und das Bariumsulfat viermal mit Wasser ausgekocht, da es viel Base zurückhält. Die ganze wässerige Lösung dampfte man direkt im Zersetzungskolben (500 cm³) im Vakuum bei 30° auf 30 cm³ ein.

Die thermische Zersetzung wurde ähnlich wie früher[1]) beschrieben durchgeführt. Es war auch hier unbedingt notwendig, die Reaktion im Hochvakuum vorzunehmen. Als Schutz der Hochvakuumpumpe vor Trimethylamin bewährte sich das Anbringen eines Absorptionsturmes, der mit einer Mischung von Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd (3 : 1) gefüllt war. Das Cyclo-undecadien wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und direkt in der ätherischen Lösung hydriert.

Cyclo-undecan.

Zur ätherischen Lösung wurden 10 cm³ Feinsprit und 80 mg Platinoxyd gegeben. Die Hydrierung verlief bei Zimmertemperatur sehr rasch. Nach der Destillation über Kalium resultierte ein völlig gesättigtes und einheitliches Produkt. Ausbeute 1,477 g.

Smp. −7,3°; Sdp. 91—91,3° (12 mm); 105—105,2° (21 mm). $d_4^{20} = 0{,}8591$

4,095 mg Subst. gaben 12,856 mg CO_2 und 5,224 mg H_2O

$C_{11}H_{22}$ Ber. C 85,63 H 14,37%
Gef. „ 85,68 „ 14,28%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

---

[1]) *Pl. A. Plattner* und *J. Hulstkamp*, Helv. **27**, 229 (1944).

Procès-verbal

de l'Assemblée générale d'hiver de la Société suisse de Chimie, tenue à Berne le samedi 26 février 1944, à 10 heures, à l'Institut de Chimie de l'Université.

Le *Président*, M. *E. Cherbuliez*, ouvre la séance à 10 h. 10. Il excuse l'absence de MM. *Briner*, *Engi* et *Signer*, empêchés d'assister à l'assemblée pour raisons de santé.

A. *Partie administrative.*

Le *Procès-verbal* de l'assemblée extraordinaire du samedi 13 novembre 1943 à Berne, publié dans les Helvetica Chimica Acta (**26**, 2304), est adopté sans discussion.

1. Le *Rapport du Président pour l'année* **1943**, lu par M. *Cherbuliez*, sera publié dans les H.C.A. Il est adopté, sans discussion, à l'unanimité.

2. Le *Rapport du Trésorier* est lu en ses parties essentielles, en l'absence de M. *Engi*, par le président. Il sera également publié dans les H.C.A.

3. Le *Rapport des Vérificateurs des comptes*, MM. *Fichter* et *Rupe*, est lu par le président. Le rapport conclut à l'adoption des comptes et propose de donner décharge au trésorier, avec remerciements.

Les deux rapports du trésorier et des vérificateurs sont mis aux voix ensemble et adoptés à l'unanimité, sans discussion; décharge est ainsi donnée au trésorier de sa gestion.

4. *Rapport du Comité de rédaction des Helvetica Chimica Acta.* Il est présenté, comme de coutume, par M. *Fichter*. En 1943, 213 manuscrits ont été publiés, représentant 2300 pages de texte. Les raisons de cette «inflation» sont toutes en relation avec la guerre. Le Comité de rédaction des H.C.A. s'est vu dans l'obligation de prendre des mesures de compression énergiques. Celles déjà publiées dans la circulaire jointe au fascicule de décembre 1943 sont complétées par la mesure suivante: les 32 pages accordées à un auteur par fascicule seront réduites en proportion du nombre de pages publiées en petits caractères, de telle sorte que le texte total ne puisse pas dépasser 32 pages en caractères ordinaires (1 page en «petit» équivaut à environ 1 ½ page en «ordinaire»). En outre, le Comité de rédaction sera plus sévère que par le passé en ce qui concerne l'acceptation d'articles traitant de domaines limitrophes de la chimie[1]). Malgré ces restrictions nécessaires, le Comité de rédaction, pour répondre à la demande accrue qui se manifestera certainement dès la fin des hostilités, a décidé d'augmenter d'au moins 100 exemplaires le tirage des H.C.A. M. *Fichter* termine son rapport par des remerciements à tous les donateurs qui ont contribué au rétablissement de la situation financière du périodique, et tout spécialement à son dévoué trésorier, le Dr *G. Engi*.

Après que M. *Ruzicka* eut exprimé les remerciements de l'assemblée à M. *Fichter*, le rapport du Comité de rédaction des H.C.A. est adopté à l'unanimité.

5. *Communications du Président du «Conseil de la Chimie Suisse».* Vu l'absence de M. *Briner*, elles sont présentées par M. *Cherbuliez*. Par suite des mauvaises communi-

---

[1]) Voir plus loin, page 819, le texte de la décision du Comité de rédaction des H.C.A.

cations postales, la tâche du Conseil de la Chimie Suisse devient de plus en plus difficile. Les éditions allemande et française du rapport de la Commission des poids atomiques de l'Union internationale de Chimie pour 1942/43 ont paru; l'édition anglaise doit paraître aux Etats-Unis. Un deuxième rapport de la Commission internationale des réactions et réactifs analytiques nouveaux va paraître en Suisse (chez *Wepf*, à Bâle) en une édition française, grâce aux initiatives du membre suisse de cette commission, M. le Professeur *P. Wenger*.

6. *Elections.* Sur la proposition du Comité sortant de charge, l'assemblée élit à l'unanimité, pour une période de 2 ans (entrée en fonction au 1er avril 1944):

M. *R. Signer*, comme président,

M. *H. Goldstein*, comme vice-président,

MM. *P. Karrer* (ancien) et *W. Kuhn* (Bâle, nouveau), comme membres adjoints du Comité.

Elle décide de maintenir, pour le moment, à deux le nombre des membres adjoints (les statuts prévoient un à trois membres adjoints).

Bien que le mandat du *trésorier*, élu en 1942 pour 6 ans, n'expire que le 1er janvier 1948, M. *Engi* s'est vu obligé, pour raisons de santé, de donner sa démission. Il propose comme son successeur M. le Dr *M. Hartmann*, directeur de la «Ciba». A l'unanimité, l'assemblée ratifie ce choix et nomme M. *Hartmann* trésorier pour la fin du mandat de M. *Engi*, soit jusqu'au 1er janvier 1948, avec entrée en fonction immédiate.

M. *Cherbuliez* quitte ses fonctions le 31 mars 1944; dès cette date, sa signature sera éteinte.

A l'unanimité également, M. *H. de Diesbach* est élu, sur la proposition du comité, comme *membre du Comité de rédaction des Helvetica Chimica Acta*, en remplacement de M. *M. Duboux*, décédé.

MM. *Rupe* et *Fichter* ayant décliné une réélection comme *vérificateurs des comptes*, l'assemblée unanime désigne, pour une période de deux ans, sur proposition du comité, MM. *P. Ruggli* et *H. Erlenmeyer*, tous deux de Bâle, pour les remplacer. Conformément à une proposition du comité, elle désigne en outre un *vérificateur suppléant* en la personne de M. *R. Viollier*, chimiste cantonal à Bâle.

7. *Prix Werner* et *Prix de la Société*. M. *Cherbuliez* communique que le comité, dans sa séance d'hier, a décidé d'attribuer le prix Werner au Dr *R. Wizinger*, privat-docent à la faculté des Sciences de l'Université de Zurich (et professeur extraordinaire depuis l'automne 1943) pour ses travaux sur les relations entre la constitution et la couleur, et sur les sels complexes des métaux. Aux applaudissements de l'assemblée, il remet la médaille et le prix Werner à M. *Wizinger*, qui remercie de l'honneur qui lui est fait.

Il n'est pas attribué de prix de la Société.

8. *Divers.* Au nom du Comité, le président propose de remettre à M. *Engi*, membre d'honneur de la Société, en signe de reconnaissance pour les services rendus, un *plat-souvenir en étain*, avec dédicace gravée, accompagné d'une adresse signée par tous les membres du comité. Cette proposition est adoptée à l'unanimité, aux applaudissements de l'assemblée.

M. *Cherbuliez* communique encore que l'*assemblée d'été*, dans le cadre de l'assemblée annuelle de la S.H.S.N., aura lieu à *Sils* (Engadine), probablement les 2 à 4 septembre 1944.

La partie administrative est close à 11 h.

B. *Partie scientifique.*

A 11 h. 30, une *conférence*, accompagnée de projections, est présentée par M. *P. Ruggli*, professeur à l'Université de Bâle: «Über neue Ringschluss-Synthesen».

En remerciant le conférencier, M. *Cherbuliez* fait part à l'assemblée que c'est aujourd'hui le 60ème anniversaire de M. *Ruggli*. Au nom du comité de la Société et du comité de rédaction des H.C.A., il lui remet un souvenir avec ses vœux. M. *Ruggli* remercie de l'aimable attention.

Avant et après la conférence, les *communications* suivantes ont été présentées:

1. *R. Wizinger* (Zürich): Über die Kondensation von Chloranil und ähnlichen Verbindungen mit einseitig positivierten Äthylenen.
2. *Pl. A. Plattner* und *N. Clauson-Kaas* (Zürich): Über einen Tomatenwelkstoff.
3. *J. Zimmermann* (Zürich): Triterpene und Pigmente in Blüten und Früchten.
4. *V. Prelog* (Zürich: Über die Konfiguration der Chinuclidinhälfte der China-Alkaloide.
5. *A. Perret* (Neuchâtel): Théorie électronique de la valence et action de quelques composés organiques halogénés sur les métaux.
6. *L. Ruzicka* (Zürich): Zur Kenntnis des Lanosterins.
7. *W. D. Treadwell* und *J. Bergsland* (Zürich): Zur Kenntnis der Säureverstärkung von Aminosäuren durch Formaldehyd.
8. *T. Reichstein* (Basel): Beitrag zur Konfiguration der Sterine.

A 13 h., la séance a été interrompue par une collation, servie dans les locaux de l'Institut de Chimie. Reprise à 14 h., elle s'est terminée à 16 h. 20.

Pendant la séance de l'après-midi, M. *Cherbuliez* avait passé la présidence à M. *W. Feitknecht*, professeur à l'Université de Berne. Avant la clôture de la séance, M. *Fichter*, au nom de l'assemblée, adresse quelques paroles de remerciements à M. *Cherbuliez* pour sa gestion comme président pendant les deux années écoulées.

Le Président:	Le Secrétaire:
sig. *E. Cherbuliez.*	sig. *Alfr. Georg*, jun.

Rapport du Comité de la Société suisse de Chimie pour l'année 1943.

Comme précédemment, la Société suisse de Chimie a pu enregistrer une activité normale durant l'année écoulée, malgré toutes les difficultés résultant des circonstances actuelles. Comme de coutume encore, elle s'est réunie en deux assemblées générales ordinaires: en hiver, le 28 février, à Berne, et, en été, le 29 août, à Schaffhouse, dans le cadre de la 123ème assemblée annuelle de la Société Helvétique des Sciences naturelles. Une assemblée générale extraordinaire (revision partielle des statuts pour des questions financières) s'est réunie à Berne le 13 novembre.

L'état des membres au 31 décembre 1943 se présente comme suit:

4 membres honoraires
1327 membres ordinaires
224 membres extraordinaires

Total 1555, en augmentation de 121 sur 1942.

Au cours de l'année écoulée, nous avons eu le regret d'enregistrer le décès des membres suivants, tous ordinaires, de notre Société:

Dr *J. Büchi*, Vernier-Genève, Dr *James Burmann*, Genève, Dr *August Collin*, Bâle, Prof. Dr *Marcel Duboux*, Lausanne, Dr *Rudolf Geigy*, Bâle, Prof. Dr *J. A. Jovanovits*, St-Gall, Dr *Georg Kranzlein*, Frankfurt a. M., Dr *Hermann Kraft*, Riehen, Dr *Otto Plüss*, Zofingen, Dr *Gustav E. Schwab*, Bâle.

12 plis cachetés ont été déposés par des membres de la Société: 7 par *L. Givaudan & Cie.*, Vernier-Genève, 3 par *Firmenich & Cie.*, Genève, 1 par M. *Th. Suter*, Zurich et 1 par *Sandoz S. A.*, Bâle.

La situation financière a beaucoup préoccupé le comité. La diminution des recettes et l'augmentation des frais d'impression, associées à l'abondance, très réjouissante en soi, des travaux scientifiques, ont complètement déséquilibré le budget de notre périodique. Cette situation s'est aggravée dans la seconde moitié de l'année au point de faire prévoir à ce moment un déficit de l'ordre d'au moins fr. 25.000.—; dans ces conditions, la publication des H.C.A. n'eût été assurée que pour 3 ou 4 ans par le fonds du périodique. Voilà pourquoi le comité a convoqué une assemblée générale extraordinaire, qui a décidé de relever les cotisations des membres ordinaires (portée à fr. 25.—) et des membres à vie (portée à fr. 600.—). Notre trésorier, de son côté, a adressé un appel à un certain nombre d'entreprises industrielles, qui y ont très généreusement répondu. Les Sociétés suivantes: *Société pour l'Industrie chimique* à Bâle, *Hoffmann-La Roche*, à Bâle, *Sandoz*, à Bâle, *Geigy*, à Bâle, *Givaudan*, à Vernier-Genève, *Firmenich*, à Genève, *Siegfried*, à Zofingue, *Haco*, à Gümligen, *Aluminium-Industrie*, à Lausanne, nous ont accordé des contributions importantes; pour 1943, elles s'élèvent au total à fr. 20,000.—; notre trésorier, Monsieur *Engi*, avec sa générosité habituelle, a porté ce montant à fr. 23,000.—; un certain nombre des entreprises mentionnées plus haut nous ont assuré en outre des subventions totalisant fr. 18,000.— à valoir pour les années 1944 à 1946 (pour les détails, voir le rapport du trésorier). Par ailleurs, nous avons pu enregistrer les dons suivants, reçus antérieurement: *Société pour l'Industrie chimique* à Bâle, fr. 2000.—; *Hoffmann-La Roche*, à Bâle, fr. 2000.—;

Sandoz S. A., à Bâle, fr. 2000.—. Grâce à ces apports inespérés et grâce à l'augmentation réjouissante du nombre de membres ordinaires, le déficit du périodique pour 1943 ne s'élève qu'à fr. 3250.—.

Le comité tient à exprimer ici, une fois de plus, à tous les donateurs généreux, sa très grande reconnaissance de leur appui si efficace, qui permettra à vues humaines à la Société Suisse de Chimie de surmonter la période de crise qui est certainement encore devant nous. Je voudrais en particulier dire à notre trésorier, que des raisons de santé obligent malheureusement à abandonner maintenant ses fonctions, la très profonde reconnaissance du comité et de toute la Société pour l'appui et l'intérêt constants qu'il n'a cessé d'accorder à la Société suisse de Chimie et à son périodique, et qui ont certainement contribué, pour une part importante, à l'heureux essor qu'ont pris les Helvetica Chimica Acta.

Au cours de notre assemblée d'hiver, Monsieur le Professeur *Boissonnas* (Neuchâtel) a fait une conférence sur le «Calcul des équilibres chimiques et ses progrès récents»; 10 communications ont en outre été présentées à cette réunion; au cours de l'assemblée d'été, 7 communications ont été présentées.

La Société a été représentée par Monsieur le Professeur *Wenger* (Genève) à l'assemblée générale de la Société Suisse de Chimie analytique et appliquée du 17. IX. 43, société qui a demandé à notre collègue d'y faire une conférence. Votre président a représenté la Société à la réunion annuelle de la Société helvétique des Sciences naturelles.

Le volume 26 des Helvetica Chimica Acta a atteint le chiffre record de 2344 pages, en augmentation de 311 pages sur l'année 1942, signe réjouissant de l'activité florissante des recherches chimiques en Suisse.

Genève, février 1944.

Pour le comité, le Président:
Emile Cherbuliez.

Bericht zur Jahresrechnung per 31. Dezember 1943.

Aktiven.

Das Gesamtvermögen der Gesellschaft per 31. Dezember 1943 beträgt Fr. **148,040.21** und stellt sich aus folgenden Beständen zusammen:

Wertschriften laut Inventar per 31. Dezember 1943		Fr. 125,937.50
Marchzinsen auf Wertschriften, Zeitschrift-Fonds . . .	Fr. 609.80	
Marchzinsen auf Wertschriften, Allgemeiner Fonds . .	„ 130.—	
Marchzinsen auf Wertschriften, Werner-Fonds	„ 96.20	„ 836.—
Kassa-Konto, Bar in der Kasse am 31. Dezember 1943		„ 16,654.85
Postcheck-Konto, Guthaben am 31. Dezember 1943		„ 2,871.46
Schweizerischer Bankverein, Basel, Saldo per 31. Dezember 1943		„ 431.65
Ausstehende Rechnungen für Inserate H.C.A. per 31. Dezember 1943		„ 746.75
Ausstehende Beiträge per 31. Dezember 1943		„ 562.—
		Fr. 148,040.21

Der Wertschriften-Bestand, zum Börsenkurse per 31. Dezember 1943 bewertet, ergab einen Kursgewinn von

Fr. 32.50 zu Gunsten des Allgemeinen Fonds
„ 65.— zu Gunsten des Werner-Fonds

und einen Verlust von

Fr. 125.— zu Lasten des Zeitschrift-Fonds.

Da in den Aktiven bis 31. Dezember 1943 eingegangene Beiträge für das Jahr 1944 enthalten sind, so sind auf dem Gesamtbetrag der Aktiven von . . . Fr. 148,040.21 die unter den Passiven eingesetzten Beträge von

Zeitschrift-Fonds	Fr. 12,844.—	
Allgemeiner Fonds	„ 1,142.—	„ 13,986.—

in Abzug zu bringen, so dass das wirkliche Vermögen per 31. Dezember 1943 . . . . . Fr. 134,054.21 beträgt.

Das Vermögen per 31. Dezember 1942 betrug	Fr. 138,240.—
Das Vermögen per 31. Dezember 1943 betrug	„ 134,054.21
Das Vermögen hat abgenommen um	Fr. 4,185.79

Passiven.

Die Passiven der Gesellschaft, welche sich aus den bestehenden vier Fonds sowie den per 31. Dezember 1943 eingegangenen Beiträgen für das Jahr 1944 zusammensetzen, weisen per Ende des Jahres folgende Bestände auf:

Zeitschrift-Fonds	Fr. 108,998.91
Allgemeiner Fonds	„ 4,889.05
Spezial-Fonds	„ 7,092.95
Werner-Fonds	„ 13,073.30
Beiträge für das Jahr 1944	„ 13,986.—
	Fr. 148.040.21

Zeitschrift-Fonds.

Das Geschäftsjahr hat mit einem Saldo von . . . . . begonnen.		Fr. 112,248.62
An Einnahmen sind zu verzeichnen:		
Storno Beiträge per 1943	Fr. 9,636.—	
Beiträge	,, 22,488.30	
Abonnements der Zeitschrift	,, 18,138.65	,, 50,262.95
Zuwendungen		,, 29,000.—
Beitrag eines Mitglieds auf Lebenszeit		,, 525.—
Eingelöste Coupons auf Wertschriften	Fr. 3,338.40	
Inserate in den H.C.A.	,, 10,303.50	
Ausstehende Rechnungen für Inserate in den H.C.A.	,, 746.75	
Autor-Korrekturen, Rückvergütungen	,, 738.15	
Vergütungen für Cliches und Tafeln	,, 779.65	
Marchzinsen auf Wertschriften per 31. Dezember 1943	,, 609.80	
Anteil an ausstehende Beiträge per 31. Dezember 1943	,, 498.—	,, 17,014.25
		Fr. 209.050.82
Die Ausgaben erforderten:		
Kosten der Zeitschrift	Fr. 91,016.91	
Honorare und Entschädigungen	,, 3,883.80	
Steuern	,, 1,817.40	
Storno ausstehende Beiträge per 1942	,, 1,926.—	
Storno ausstehende Rechnungen für Inserate per 1942	,, 798.—	
Storno Marchzinsen per 31. Dezember 1942 . . .	,, 609.80	,, 100,051.91
so dass per 31. Dezember 1943 ein Saldo von . . . . . verbleibt.		Fr. 108,998.91

Der Saldo hat um **Fr. 3,249.71** abgenommen.

Da im Laufe des Berichtsjahres der Umfang der Zeitschrift und damit die Herstellungskosten derart zugenommen hatten, dass die eingegangenen Mittel in keinem Verhältnis zu den gesteigerten Ausgaben standen, und wir so in eine prekäre Vermögenslage geraten wären, sahen wir uns zu Sanierungsmassnahmen gezwungen. In der ausserordentlichen Generalversammlung vom 13. November 1943 wurde die Erhöhung der ordentlichen Mitgliederbeiträge um Fr. 5.— beschlossen. Da diese Massnahme allein nicht genügte, um das nötige Gleichgewicht herzustellen, beschlossen wir, noch unter einigen grösseren Firmen eine Sammlung zu veranstalten, durch welche uns folgende Beiträge zuflossen:

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel	Fr. 10,000.—	
F. Hoffmann-La Roche & Co. A.G., Basel	,, 2,000.—	
Sandoz A.G., Basel	,, 2,000.—	
J. R. Geigy A.G., Basel	,, 2,000.—	
L. Givaudan & Cie. S.A., Vernier-Genève	,, 1,500.—	
Firmenich & Cie., Genf	,, 1,500.—	
A.G. vorm. B. Siegfried, Zofingen	,, 1,000.—	
Haco Gesellschaft A.G., Gümligen	,, 1,000.—	
Aluminium-Industrie-Akt.Ges., Lausanne	,, 1,000.—	
Dr. G. Engi	,, 3,000.—	Fr. 25,000.—

Übertrag	Fr.	25,000.—

Des weitern sind im Berichtsjahre an Spenden eingegangen:

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel	Fr.	2,000.—		
F. Hoffmann-La Roche & Co. A.G., Basel	,,	2,000.—	,,	4,000.—
			Fr.	29,000.—

Ferner haben uns einige der genannten Firmen, verteilt auf die nächsten drei Jahre, Zuwendungen im Gesamtbetrag von **Fr. 18,000.—** zugesichert.

Wir möchten nicht verfehlen, auch an dieser Stelle allen Donatoren für ihre die Zeitschrift fördernden Zuwendungen den verbindlichsten Dank auszusprechen.

Die Druckkosten der Zeitschrift betrugen im Berichtsjahr Fr. 70,171.15 gegen Fr. 50,116.30 im Vorjahr und haben somit einen Mehraufwand von Fr. 20,054.85 erfordert.

Die Verlagsabrechnung Georg ist um Fr. 1,900.— zurückgegangen und auf den Wertschriften ist ein Kursverlust von Fr. 125.— zu verzeichnen.

Allgemeiner Fonds.

Am 1. Januar 1943 stellten sich die Mittel dieses Fonds auf . .	Fr.	6,507.23
Die Einnahmen betrugen	,,	3,996.25
	Fr.	10,503.48
Die Ausgaben beliefen sich auf	,,	5,614.43
Saldo per 31. Dezember 1943	Fr.	4,889.05

Abnahme Fr. 1,618.80.

Archivarbeiten und die Anschaffung eines Aktenschrankes erforderten einen zusätzlichen Aufwand von Fr. 600.—. Die Ausgaben für Porti, Drucksachen etc. bewegten sich im Rahmen des normalen Bedarfs.

Spezial-Fonds.

Per 1. Januar 1943 ergab sich ein Saldo von	Fr.	6,911.45
Die Einnahmen aus Anteil an Beiträgen per 1943 betrugen . .	,,	181.50
so dass per 31. Dezember 1943 ein Saldo von	Fr.	7,092.95

zur Verfügung steht.

Zunahme Fr. 181.50.

Werner-Fonds.

Der Saldo per 1. Januar 1943 betrug			Fr.	12,572.70
An Einnahmen sind zu verzeichnen:				
eingelöste Coupons auf Wertschriften	Fr.	307.—		
5% Zins auf Fr. 2,572.70	,,	128.60		
Kursgewinn auf Wertschriften per 31. Dezember 1943	,,	161.20	,,	596.80
			Fr.	13,169.50
abzüglich Storno Marchzinsen per 31. Dezember 1942			,,	96.20
Saldo per 31. Dezember 1943			Fr.	13,073.30

Zunahme Fr. 500.60.

Zeitschrift-Fonds, Abnahme	Fr.	3,249.71		
Allgemeiner Fonds, Abnahme	,,	1,618.18	Fr.	4,867.89
Spezial-Fonds, Zunahme	Fr.	181.50		
Werner-Fonds, Zunahme	,,	500.60	,,	682.10
Abnahme des Vermögens			Fr.	4,185.79

Basel, den 19. Januar 1944.

Der Schatzmeister:
(sign.) Dr. *G. Engi.*

Décision du Comité de rédaction des Helvetica Chimica Acta

(séance du 25 II 1944).

Jusqu'à présent, les H.C.A. ont été très larges en ce qui concerne la publication de travaux sur les domaines limitrophes de la Chimie. La nécessité d'éviter un accroissement ultérieur du volume du périodique oblige toutefois le Comité de rédaction à refuser à l'avenir les travaux qui n'auraient plus qu'une relation éloignée avec la Chimie. Il croit d'autant plus pouvoir agir ainsi que, ces dernières années, de nouveaux périodiques ont pris naissance, tels que les Helvetica Physica Acta, les Helvetica Medica Acta et les Helvetica Physiologica et Pharmacologica Acta, périodiques qui peuvent publier des travaux apparentés à la Physique ou à la Médecine.

Voilà pourquoi le Comité de rédaction prie les auteurs de travaux orientés nettement du côté de la Physique, de la Biologie ou de la Médecine de les publier à l'avenir dans un autre périodique approprié. Si le Comité de rédaction des H.C.A. se voyait obligé de refuser, pour les raisons exposées, des mémoires, il prie instamment les auteurs de n'y voir aucune attitude inamicale à leur sujet, mais uniquement une mesure imposée à la direction de notre journal par des circonstances indépendantes de sa volonté.

Beschluss des Redaktionskomitees der Helvetica Chimica Acta

(Sitzung vom 25. II. 1944).

Die H.C.A. sind bei der Aufnahme von Abhandlungen, die auf Grenzgebieten der Chemie liegen, bisher sehr weitherzig gewesen. Die Notwendigkeit, den Umfang der Zeitschrift nicht weiter anwachsen zu lassen, zwingt jedoch das Redaktionskomitee, in Zukunft Abhandlungen, die mit der Chemie nur noch in losem Zusammenhang stehen, von der Aufnahme auszuschliessen. Es glaubt, dies heute umso eher verantworten zu können, als in den letzten Jahren neue Zeitschriften wie die Helvetica Physica Acta, die Helvetica Medica Acta und die Helvetica physiologica et pharmacologica Acta entstanden sind, welche Arbeiten, die der Physik bzw. der Medizin nahe stehen, zur Publikation bringen können.

Das Redaktionskomitee bittet daher alle Autoren, Abhandlungen, deren Inhalt stark physikalisch, biologisch oder medizinisch orientiert ist, in Zukunft in einer anderen geeigneten Zeitschrift zu veröffentlichen. Wenn das Redaktionskomitee der H.C.A. gezwungen würde, solche eingesandten Abhandlungen aus den oben erwähnten Gründen zurückzuweisen, so bittet es die betreffenden Autoren, darin keine unfreundliche Einstellung ihnen gegenüber zu sehen, sondern eine durch die äusseren Umstände der Leitung unserer Zeitschrift aufgedrängte notwendige Massnahme.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

(Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten Werke.)

Livres reçus par la Rédaction:

(La rédaction ne s'engage pas à publier des analyses des ouvrages qui lui sont soumis.)

Die ernährungsphysiologische Bedeutung der Hefe, von Dr. *J. C. Somogyi* (Beiheft 4 zur Zeitschrift für Vitaminforschung, herausgegeben von *E. Glanzmann* und *T. Gordonoff*, Bern), Medizinischer Verlag Hans Huber, Bern, 110 SS., 1944, Fr. 6.—.

Errata.

Helv. **26,** 47 (1943), Abhandlung No. 5 von *P. Karrer*, *R. Keller* und *G. Szönyi*, Zeile 6 von unten, lies „$[\alpha]^{15}_{608} = -14{,}5^0$" statt „$-11{,}6^0$" (für N-p-Phenyl-azobenzoyl-*l*-glutaminsäure-methylester).

Helv. **27,** 264 (1944), mémoire no. 27 par *Y. R. Naves*, ligne 3, lire „benzyliques" au lieu de „phényliques".

Helv. **27,** 299 (1944), Abhandlung No. 32 von *Hs. Nitschmann* und *H. Hadorn*, Zeile 14 und 23 von oben, lies „$-CH_2-$-Brücken" statt „$-CH_2-CH_2-$-Brücken".

Helv. **27,** 305 (1944), dieselbe Abhandlung, Zeile 3 von oben, lies „0,5 Millimol/g" statt „50 Millimol/g".