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.

145. Die Schweizerische Chemische Gesellschaft in den Jahren 1901—1941[1]).

Im Auftrage des Vorstandes verfasst

von **H. Rupe.**

(7. II. 44.)

> Toute science doit être placée dans son cadre historique, si l'on veut en comprendre le véritable caractère et la portée philosophique.
> (*Berthelot*, Les Origines de l'Alchimie.)

Die Gründung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft fiel in eine höchst interessante und bewegte Zeit. Wenige Jahre vorher hatte das Ehepaar *Curie* eine der bedeutendsten und folgenschwersten Entdeckungen – die der ersten radioaktiven Elemente – gemacht, nachdem kurz vorher *Röntgen* seine Strahlen gefunden hatte. Von den grossen Chemikern der klassischen Zeit waren viele noch in Tätigkeit, *von Baeyer*, *E. Fischer*, *A. Haller*, *Van't Hoff*, *O. Wallach*, *W. H. Perkin*, um nur diese zu nennen. In der Schweiz waren noch *Nietzki*, *von Kostanecki*, *Graebe*, *Bamberger* in voller Arbeit.

In den wissenschaftlichen Laboratorien der Hochschulen sowie in den Laboratorien der grossen chemischen Fabriken nahm die Anzahl der Chemiker von Jahr zu Jahr zu. Nicht nur Landeskinder waren es, die dort sich ausbildeten und arbeiteten, sondern auch viele junge Leute aus andern Ländern wurden von dem immer mehr wachsenden Ruf unserer Institute angezogen.

Die Chemiker der Schweiz fanden sich jährlich im Sommer einmal zusammen bei der Versammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft (S. N. G.), wo sie eine chemische Sektion bildeten und Gelegenheit hatten, über ihre Arbeiten vorzutragen. Oft waren diese Sitzungen sehr gut besucht, wie z. B. die in Basel im August 1892, manchmal aber auch sehr schlecht, wie die sehr verregnete — aber sehr amüsante — in Engelberg 1898, wo die chemische Sektion aus drei Mitgliedern bestand, und die in Thusis 1900.

Ein engerer Zusammenschluss der Chemiker der Schweiz wurde höchst wünschenswert und notwendig, und so wurde bei Gelegenheit der Jahresversammlung der S. N. G. in Neuchâtel 1899 die Gründung einer Chemischen Gesellschaft besprochen. Man wählte eine

[1]) Eine erste Geschichte der schweiz. chem. Gesellschaft 1901—1911 wurde in sehr kurzer Form von *L. Pelet* verfasst: „La Société Suisse de Chimie", Centenaire de la Société helvétique des Sciences naturelles. Nouveaux mémoires vol. **L**, 283 (1915).

Kommission, bestehend aus den Herren *Werner*, *Bamberger*, *Billeter* und *Pictet*. Sie sollten in der Sitzung des nächsten Jahres einen Bericht erstatten sowie einen Statutenentwurf vorlegen. Aber an der folgenden Jahresversammlung in Thusis war die chemische Sektion so schlecht besucht, dass es zu keiner Beschlussfassung kam; das konnte erst im nächsten Jahre nachgeholt werden.

Es war in Zofingen, am 6. August 1901, wo die Schweizerische Chemische Gesellschaft gegründet wurde, als eine eigene, unabhängige Gesellschaft. Doch wurde sie, wie die Schwestergesellschaften, die Schweizerische Botanische, Geologische und Zoologische, eine Zweiggesellschaft der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft. Sie erhielt ihre ersten Statuten, die noch recht einfach und wenig umfangreich waren. Den ersten Vorstand bildeten: *Werner*, Präsident, *Billeter*, Vizepräsident, und *Pictet*, Sekretär. Der letztere hatte auch die damals noch sehr einfachen Kassengeschäfte zu besorgen[1]).

So war nun die neue Chemische Gesellschaft gegründet. Noch sah man nicht voraus, welche grosse Bedeutung sie im wissenschaftlichen Leben unseres Landes dereinst einnehmen würde. Anfangs nahm die Zahl der Mitglieder nur langsam zu. 1902 betrug sie 84, sank aber im folgenden Jahre auf 81. Dieser Umstand erfüllte das Herz des zweiten Präsidenten, *Billeter*, mit einiger Sorge; als 1904 die Jahresversammlung der S. N. G. in Winterthur stattfand, da vereinigte er sich mit seinen beiden Kollegen im Komitee, *Pictet* und *Rupe*, zu einer Aussprache. Im Garten eines Restaurants wurde beim Kaffee erwogen ob es überhaupt einen Zweck habe, die Schweizerische Chemische Gesellschaft weiter fortzuführen, ob sie neben den grossen chemischen Gesellschaften der Nachbarländer, welche eigene Zeitschriften besässen weiterleben könne, ob man nicht ihre Auflösung befürworten solle, da offenbar nicht genügend Interesse bei den Chemikern der Schweiz vorhanden sei. Aber der Optimismus behielt die Oberhand. Man beschloss die Weiterentwicklung der Ge-

[1]) In einer besonderen Lage befanden sich damals die Basler Chemiker, denn gerade in diesem Jahre wurde die „*Vier-Städte-Gesellschaft*" gegründet. Die Chemiker der Laboratorien in Basel, Freiburg, Mülhausen und Strassburg verbanden sich zu einer zwanglosen, statutenlosen Vereinigung, sie trafen sich 4—5 mal im Jahre zu Sitzungen, an denen zahlreiche Vorträge gehalten wurden, an ihnen beteiligten sich nicht selten auch Dozenten aus den übrigen schweizerischen Hochschulen. Diese Vier-Städte-Gesellschaft erlangte bald einen gewissen Ruf, weil ihre Sitzungen ein gemütlicheres und angenehmeres Zusammenarbeiten und Sich-Kennenlernen ermöglichten, als dies innerhalb der riesigen Massenversammlungen der Fall war, wie es die Versammlungen der Deutschen Naturforscher, der Bunsengesellschaft, des Vereins Deutscher Chemiker waren. Die letzte Sitzung der Vier-Städte-Gesellschaft wurde im Juli 1914 in Badenweiler abgehalten. Ihre Nachfolgerin war die Vereinigung der Süd-West-Deutschen Chemie-Dozenten, zu der auch Basel gehörte. Freundschaftliche Beziehungen bestanden ferner zwischen der Basler chemischen Gesellschaft und der *Société chimique de France*, Section de Strasbourg et de Mulhouse, an deren Sitzungen die Basler oft teilnahmen, wie auch jene mehrmals nach Basel eingeladen wurden.

sellschaft durch energische Propaganda zu fördern; besonders aber wurde damals ein Gedanke laut, der sich als äusserst fruchtbar und wichtig erwies: es sollte neben der Versammlung im Sommer eine zweite am Ende des Wintersemesters abgehalten werden. Dieser Beschluss wurde sofort in die Tat umgesetzt, sodass die erste Winterversammlung schon im März 1905 in Neuchâtel stattfinden konnte. Des ferneren wurde beschlossen, es sei wenn möglich in jeder Wintersitzung von einem unserer Laboratoriumsvorstände ein zusammenfassender Vortrag über sein Arbeitsgebiet zu halten. Übrigens könnten auch auswärtige Gelehrte zu einem solchen aufgefordert werden. Schon an der Sitzung in Neuchâtel 1905 hielten *Werner* und *Pictet* derartige Vorträge. Diese Einrichtung erwies sich als äusserst wertvoll, sie bildete eine besondere, erfreuliche Note im Programm unserer Winterversammlungen. Allerdings wurde sie nicht konsequent durchgeführt, denn besonders in den Jahren des ersten Weltkrieges fehlten diese zusammenfassenden Vorträge häufig, wie eine Zusammenstellung zeigen soll. Hin und wieder wurden auch solche zusammenfassende Vorträge an den Sitzungen im Sommer gehalten.

Von Anfang an schon erhielt diese zweite Sitzung, die gewöhnlich in den letzten Tagen des Februars oder in den ersten des März stattfindet, eine weit grössere Bedeutung als die Sommerversammlung, da sie aus leicht verständlichen Gründen stets viel besser besucht werden konnte als jene. Sie ist deshalb die eigentliche Generalversammlung; alle wichtigen Geschäfte: Neuwahlen, Kassenbericht, Preisverteilungen, Statutenrevisionen, Ernennung zu Ehrenmitgliedern, werden in ihr erledigt.

Die Mitgliederzahl stieg jetzt langsam an: 1906 betrug sie 102, 1909 = 135, 1914 schon 410 Mitglieder; im Jahre 1941 waren es 1391.

Die junge Gesellschaft erfreute sich von Anfang an der tatkräftigen und umsichtigen Unterstützung einiger älterer Gelehrten, die keinem Lehrkörper einer unserer Hochschulen angehörten. *Emilio Noelting*, der langjährige Direktor der Chemie-Schule in Mülhausen, der am Polytechnikum in Zürich studiert hatte, war mit einer grösseren Zahl von Schweizer Chemikern eng befreundet. Er brachte unserer Gesellschaft das wärmste Interesse entgegen; er fehlte an keiner ihrer Sitzungen und über viele seiner Arbeiten hat er zuerst in unserer Gesellschaft vorgetragen. Seine grossen Erfahrungen auf dem Gebiete der technischen Chemie und des Patentwesens, seine enorme Belesenheit in der wissenschaftlichen Literatur machten seine Mitteilungen für uns alle höchst interessant und lehrreich. — Dann *Noelting*'s Freund, der Genfer Gelehrte *Frédéric Reverdin*, der seine bedeutenden Forschungsarbeiten auf dem Gebiete der Farbstoffchemie und der Nitrierung der Benzolderivate gerne auf den Sitzungen vortrug. Er war eng verbunden mit der Universität Genf, obgleich er ihrem Lehrkörper nicht angehörte.

Schweizer Spende - Bücherhilfe

Die älteren Mitglieder unserer Gesellschaft werden sich gerne noch an den in Genf lebenden belgischen Chemiker *P. de Wilde* erinnern. Der liebenswürdige und humorvolle Gelehrte besuchte häufig unsere Sitzungen. Sein Name wird für alle Zeiten mit der Geschichte der katalytischen Hydrierung eng verbunden bleiben, denn er war der Erste, dem die Reduktion von Acetylen und Äthylen zu Äthan mit Hilfe von Platinmohr gelang[1]).

Ein eifriger Freund und Förderer unserer Gesellschaft war auch Prof. *H. Staudinger*, der Nachfolger *Willstätter*'s auf dem Lehrstuhl der organischen Chemie an der Eidg. Technischen Hochschule.

Im Jahre 1911, also zehn Jahre nach Gründung unserer Gesellschaft hatte sich die Zahl ihrer Mitglieder schon mehr als verdoppelt (185); nun konnten an der Winterversammlung in Freiburg neue, wichtige Beschlüsse gefasst werden.

Die ersten Statuten, einfach wie sie waren, hatten gute Dienste geleistet; sie mussten aber nun ganz revidiert und verbessert werden[2]). In der Gesellschaft gab es jetzt drei Klassen von Mitgliedern. Erstens: die ordentlichen, die einen Jahresbeitrag von wenigstens 2 Franken bezahlten (ausserdem eine Eintrittsgebühr von 2 Franken), zweitens: lebenslängliche Mitglieder, sie hatten einen einmaligen Beitrag von Fr. 50.— zu entrichten[3]), und drittens: Ehrenmitglieder. Der Vorschlag zur Ernennung der Ehrenmitglieder muss von mindestens fünf Mitgliedern unterzeichnet sein; die Wahl erfolgt in der Winterversammlung (Beschluss 7. IX. 1909 in Lausanne). Das erste Ehrenmitglied wurde Prof. *E. Noelting* (Mülhausen). Der Vorstand besteht jetzt aus dem Präsidenten, dem Vizepräsidenten und dem Kassier (erster Kassier war Prof. *Bistrzycki*). Der Vorstand selbst ernennt ein Mitglied der Gesellschaft zum Sekretär; er kann am Wohnort des Präsidenten gewählt werden. (Erster Sekretär war Dr. *Jules Schmidlin*). Im folgenden Jahre kam dann noch der Zusatz, die Anzahl der Ehrenmitglieder solle beschränkt sein (10–20); in einem Jahre sollten nicht mehr als drei erwählt werden.

Schon in der Winterversammlung in Zürich (1909) wurde beschlossen, Auszeichnungen für wissenschaftliche Arbeiten in Form von Preisen zu verabfolgen, für solche Arbeiten, die in der Schweiz von jüngeren Mitgliedern der Gesellschaft ausgeführt wurden (Hochschulprofessoren kommen nicht in Betracht). Für die beste, im Laufe des verflossenen Jahres veröffentlichte Arbeit wird eine

[1]) B. 7, 352 (1874).

[2]) Die ersten Statuten unserer Gesellschaft stammen aus dem Gründungsjahre 1901. Die zweiten, revidierten kamen im Jahre 1911 (25. Februar), dann folgten die dritten 1915, die vierten 1919, die fünften 1926 und die sechsten 1940.

[3]) Die Gründung der Zeitschrift, der Helvetica chimica acta 1917, bedingte dann eine weitgehende Änderung dieser Bestimmungen.

Medaille verliehen; ferner können für noch im Gange befindliche kostspielige wissenschaftliche Untersuchungen. Barunterstützungen (auf Empfehlung und Begutachtung von einem Laboratoriumsvorstand) bewilligt werden. Diese Preise werden nun in den Statuten verankert. Die erste finanzielle Grundlage für diese Preise bildeten zwei anonyme Geschenke von 1000 und 500 Franken (von *E. Noelting*).

Die bedeutende wissenschaftliche Produktivität unserer Hochschul- und Fabrik-Laboratorien kam der inneren Erstarkung und Entwicklung unserer Gesellschaft in hohem Masse zugute. Die Vorträge, welche in der Sommersitzung gehalten wurden, kamen in den Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft zur Veröffentlichung. Die „Archives des Sciences physiques et naturelles" in Genf brachten ferner regelmässig aus der Feder von Prof. *Amé Pictet* Berichte über die Sommer- und Wintersitzungen bis zum Jahre 1917. Die Chemiker-Zeitung (Cöthen) veröffentlichte nach jeder Sitzung eine Zusammenfassung über die in ihr gehaltenen Vorträge. Unser verehrtes Mitglied, Prof. *A. Pictet* in Genf, brachte seit 1901 jedes Jahr mehrmals in den „Archives" eine „Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse", worin sämtliche Publikationen, Dissertationen usw. registriert wurden. Er führte diese verdankenswerte, mühsame Arbeit auch weiter fort, als die Helvetica chimica Acta 1918 gegründet waren, von 1918 bis 1936. In den ersten zehn Jahren des Bestehens unserer Gesellschaft, von 1901 bis 1911, steigerte sich die Jahresproduktion der chemischen Publikationen von 276 auf 400.

Die jetzt mächtig anwachsende Gesellschaft begann Fühlung zu nehmen mit den Schwestergesellschaften des Auslandes. Es war im Sommer 1911, in der Sitzung in Solothurn, am 1. August, als die Frage zur Diskussion gestellt wurde, ob die Schweizerische Chemische Gesellschaft sich bei der Association internationale des Sociétés chimiques beteiligen solle, die im April desselben Jahres in Paris gegründet worden war. Dies wurde zum Beschluss erhoben, und schon am 6. Oktober des gleichen Jahres wurde unsere Gesellschaft in den Verband aufgenommen. Eine Abordnung, bestehend aus den Herren *Ph.-A. Guye*, *A. Werner* und *Fr. Fichter* bildete unsere erste Vertretung. Von jetzt an nahm eine Abordnung der Schweizer Gesellschaft an allen Sitzungen und Beratungen der Association internationale teil. Am 12. April 1912 z. B. finden wir jene Delegation in der in Berlin abgehaltenen Sitzung und im Sommer 1913 in Brüssel. Die für den Herbst 1914 in Paris vorgesehene Tagung wurde abgesagt „vu les circonstances".

Als im Jahre 1906 ein Denkmal für *Avogadro* in Turin eingeweiht wurde, vertrat uns *Ph.-A. Guye*, ferner schickte man zum Jubiläum Prof. *Wallach*'s (Göttingen) 25jähriger Forschung auf dem Gebiete der Terpene in Göttingen eine Glückwunschadresse, 1909. Bei der

am 15. und 16. Oktober 1908 in Bern stattgefundenen *Albrecht von Haller*-Feier (200.Todestag) vertrat der Vizepräsident *Kostanecki*, am Universitätsjubiläum in Genf, 8. und 9. Juli 1909, der Präsident *Rupe* unsere Gesellschaft.

Am 6. März 1909 wurde das grosse, schöne, neue Chemische Laboratorium der Universität Zürich eingeweiht. Professor *Werner* hatte die Schweizerische Chemische Gesellschaft eingeladen, ihre Winterversammlung bei dieser Gelegenheit in Zürich abzuhalten. In feierlicher Sitzung, der zahlreiche Gelehrte des Auslandes beiwohnten, im grossen Hörsaal des Institutes, überbrachte der Präsident unserer Gesellschaft, *Rupe*, deren herzliche Glückwünsche sowohl Herrn Prof. *Werner* als auch der Universität Zürich. Wir hatten die Ehre, als Erste in dem prächtigen neuen Hörsaal zu tagen. In einem Rundgang wurde das ganze reich ausgestattete Institut besichtigt.

In jener Zeit beschäftigte man sich in unserer Gesellschaft auf Wunsch der Association internationale des Sociétés chimiques auch eifrig mit Fragen der Nomenklatur. Es wurde vorausgesetzt oder gewünscht, dass der Conseil der internationalen Association der Chemischen Gesellschaften oder eine von ihm zu diesem Zwecke ernannte internationale Kommission ganz bestimmte, grundsätzliche Fragen über die Probleme der Nomenklatur aufstellen würde. Dann sollte schliesslich eine Art von Abstimmung über die von der Mehrheit der Chemiker als richtig angenommenen Prinzipien zu einem internationalen Nomenklaturkongress führen. Es gab damals eine schweizerische Kommission für die organische Nomenklatur, die am 8. Dezember 1912 in Bern eine Reihe von Fragen behandelte, die den einzelnen Mitgliedern (es waren acht Laboratoriums-Direktoren) vorher zugestellt worden waren. Dabei handelte es sich hauptsächlich darum, ob die Genfer Nomenklatur beibehalten werden solle oder nicht. Die Beschlüsse unserer Kommission wurden durch ein Zirkular, datiert vom 1. März 1913, allen Mitgliedern mitgeteilt. Bald darauf brach der erste Weltkrieg aus, der vorläufig allen derartigen internationalen Bestrebungen ein rasches Ende bereitete. Am 8. September 1919 wurde unserer Gesellschaft bekanntgegeben, die Association internationale des Sociétés chimiques sei aufgelöst. Doch wurde an deren Stelle die Union internationale de Chimie gegründet, der die Schweizerische Chemische Gesellschaft ebenfalls beitrat. Die Union internationale beschäftigte sich wieder mit der Nomenklaturfrage und mit der Redaktion der verschiedenen Atomgewichtstabellen. Am Internationalen Chemiker-Kongress in Rom, 1938, versammelte sich die Kommission für die Reform der Nomenklatur der anorganischen Chemie, an der Prof. *Fichter* unser Vertreter war; sie fasste dort ihre vorläufig endgültigen Beschlüsse, die unter dem Titel „Richtsätze für die Benennung anorganischer Verbindungen" („Règles

relatives à la nomenclature des composés minéraux") in den Helvetica chimica acta **23**, 997 und 1012 (1940) veröffentlicht sind.

Wir sind der Zeit vorausgeeilt. Kehren wir zurück ins Jahr 1913. *Alfred Werner* erhielt am 12. November den *Nobel*-Preis für Chemie. Diese grosse Ehrung, gleich bedeutsam für den grossen Forscher, wie für die Schweiz, wurde von unserer Gesellschaft in einer Sitzung in Neuchâtel am 2. Mai 1914 gefeiert. Prof. *Fichter* gab eine Übersicht über die wichtigsten Arbeiten *Werner*'s; dann wurde dem Gefeierten eine schöne Plakette überreicht, die von dem Künstler *J. Vibert* angefertigt worden war; sie trägt die Jahreszahl 1913. Kleinere Plaketten wurden an alle verteilt, die dafür subskribiert hatten. Durch das Komitee, das die Vorbereitung und Finanzierung der *Werner*-Feier besorgt hatte, konnte unserer Gesellschaft ein Saldo von 800 Franken übergeben werden.

In der Wintersitzung vom 27. Februar 1915 in Solothurn wurde nun folgendes beschlossen (Präsident: Prof. *Pelet*, Lausanne). Diese Fr. 800.– werden vereinigt mit einem Geschenk von Fr. 500.–, das Prof. *Werner* der Gesellschaft gemacht hatte zu einem Fonds, der den Namen *Werner*-Fonds tragen soll; zu ihm gelangen dann noch Geschenke sowie Beträge, welche die Generalversammlung ihm überweist. Sobald die aufgelaufenen Zinsen (die von 1915 an angesammelt werden) dieses Fonds den Betrag von mindestens Fr. 200.— erreicht haben, kann ein *Werner*-Preis erteilt werden; der Preisträger erhält dann noch die kleine *Werner*-Plakette. Professor *Bistrzycki* hatte ein Reglement für den *Werner*-Preis verfasst. Für die Erteilung dieses Preises gelten die gleichen Bestimmungen, die schon oben für die Preisverteilungen mitgeteilt wurden. Der erste, der diesen Preis erhielt, war Dr. *Johann Jakob* für seine Arbeit: Die Konstitution der Silicate. Er wurde ihm in der Sitzung in Burgdorf am 26. Februar 1921 feierlich übergeben (Fr. 300.— und die Plakette).

In der gleichen Sitzung am 27. Februar 1915 in Solothurn wurde von den Proff. *Guye*, *Werner* und *Fichter* der Antrag gestellt, es sei die Schweizerische Chemische Gesellschaft in's Schweizerische Handelsregister einzutragen. Dieser Antrag wurde angenommen (siehe später). Schon in der Sitzung in Solothurn am 7. August 1911 hatte Prof. *Rupe* den Antrag gebracht, die Gesellschaft solle sich an der im Jahre 1914 in Bern stattfindenden Schweizerischen Landesausstellung beteiligen. Der Antrag wurde angenommen und ein kleines Komitee (*Rupe*, Präsident, *Kohlschütter*, *Werner*, *Pelet*, *Pictet*) mit der Durchführung einer Ausstellung von wissenschaftlichen Präparaten beauftragt (in Basel, am 2. März 1912). Die kleine Schau konnte unter den Auspizien der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie stattfinden, die sich in grosszügiger Weise so-

gleich bereit erklärt hatte, alle Kosten unserer Ausstellung zu übernehmen und uns einen Platz in ihrem Raume zu überlassen. Die Firma *Rittmeyer* in Winterthur lieferte den nötigen, gefälligen Schrank und die Firma *Labor A.G.* in Bern die Präparatengläser. Die meisten Hochschullaboratorien hatten Resultate ihrer Arbeiten (der Dozenten und Studenten) ausgestellt[1]), daneben aber wurden auch historisch wichtige und interessante Präparate gezeigt, so von den Untersuchungen von *Jules Piccard* (Basel), *Nietzki* (Basel), *Tschirch* (Bern), *A. Pictet* (Genf) u. a. Die bescheidene Schaustellung, neben der schönen Ausstellung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, wurde viel beachtet und trug zweifellos dazu bei, unsere Gesellschaft in weiteren Kreisen bekannt zu machen. Man wird sich erinnern, dass im August 1914 nach dem Ausbruch des ersten Weltkrieges die Ausstellung eine Zeitlang geschlossen wurde. Sie erhielt aber nach ihrer Wiedereröffnung einen derartig grossen Besuch durch das Schweizervolk, dass der finanzielle Abschluss ein recht guter war.

Der erste Weltkrieg, dessen Ausbruch unsere Berner Landesausstellung so stark beeinflusste, machte sich auch im Leben der Chemischen Gesellschaft bemerkbar. Die Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft, die im September 1914 in Bern hätte stattfinden sollen, wurde abgesagt und damit war auch das Schicksal der Sommersitzung unserer Gesellschaft besiegelt; sie konnte nicht abgehalten werden. Und weiter erfahren wir, dass in der Sitzung vom 4. März 1916 in Freiburg darüber diskutiert wurde, der Vorstand solle Schritte tun, um den Laboratoriums-Direktoren das Anschaffen der nötigen Chemikalien zu erleichtern. Im August desselben Jahres wurde in der Sommersitzung in Schuls-Tarasp vom Vorstand mitgeteilt, dass das eidgenössische Politische Departement jährlich jedem Laboratorium 100 Kilo Benzol zugestehen könne, dagegen lasse sich für Toluol und Salpetersäure keine Garantie leisten.

Aber der furchtbare Krieg hinderte unsere Gesellschaft durchaus nicht, ihre äusserst vielseitige und interessante Tätigkeit fortzuführen.

In der Sommer-Sitzung in Zürich am 11. September 1917 wurde beschlossen, eine sehr praktische Einrichtung zu gründen, nämlich die Plis cachetés — versiegelte Schreiben. Ein Reglement wurde dafür 1918/19 in die Statuten aufgenommen. Die Gesellschaft übernimmt darnach für ihre Mitglieder die Aufbewahrung von Plis cachetés, welche die Beschreibung von Arbeiten oder noch nicht veröffentlichten Forschungsergebnissen enthalten. Sie wurden anfangs bei der Schwei-

[1]) Prof. *Werner* hatte eine grosse Sammlung von Präparaten ausgestellt, die heute noch im chemischen Institut der Universität Zürich aufbewahrt wird.

zerischen Nationalbank in Bern deponiert, später (laut Beschluss der Versammlung vom 2. Oktober 1924 in Luzern) bei der Schweizerischen Nationalbank in Basel. Diese Einrichtung ist von Anfang an bis zur Gegenwart viel benützt worden; sie hat sich als sehr nützlich erwiesen.

In die Zeit des ersten Weltkrieges fällt eine Tat der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, welche zweifellos das wichtigste Ereignis bedeutete, das sich in ihren ersten 40 Jahren vollzog: die Gründung einer eigenen Zeitschrift, der Helvetica Chimica Acta.

Der Gedanke, eine eigene Zeitschrift zu gründen, und sich dadurch unabhängig von den Zeitschriften der chemischen Gesellschaften anderer Länder zu machen, erschien schon in der Frühzeit der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft oft in Gesprächen und Diskussionen. Doch diesen Gedanken in die Tat umzusetzen, das hätte man damals noch nicht wagen dürfen und können, und es war gut, dass man damit noch abwartete und die Zeit für uns arbeiten liess. Doch allmählich reifte die Frucht heran: in der Sommerversammlung unserer Gesellschaft in Schuls-Tarasp, 8. August 1916, konnte Prof. *Fr. Fichter* die Anregung machen, es sei eine Kommission zu wählen, welche die Gründung einer schweizerischen chemischen Zeitschrift studieren solle; in der nächsten Wintersitzung, die auf den Vorschlag von Prof. *Ph.-A. Guye* in Montreux hätte abgehalten werden sollen, wäre darüber zu berichten. Unter dem Titel „Einige Gedanken über die Gründung einer schweizerischen chemischen Zeitschrift" hatte Prof. *Fichter* eine kleine Abhandlung den Mitgliedern unserer Gesellschaft übergeben, die als Leitlinie dienen konnte. Die vorberatende Kommission bestand aus den Vorstehern der schweizerischen Hochschullaboratorien; sie wurde offiziell in der nächstfolgenden Wintersitzung, die am 3. März 1917 in Burgdorf (wegen eingetretener Verkehrseinschränkungen nicht in Montreux) stattfand, einberufen und hatte auf die Sommerversammlung desselben Jahres — sie wurde am 11. September 1917 in Zürich abgehalten — einen Bericht auszuarbeiten. An diesem, für das wissenschaftliche Leben unseres Landes höchst bedeutungsvollen Tage wurde die Gründung unserer Zeitschrift, der Helvetica Chimica Acta, zum Beschluss erhoben. Die Entwicklung und die weiteren Schicksale dieser jetzt so erfreulich blühenden Zeitschrift seien hier nicht weiter behandelt, da wir Herrn *Fichter* eine kurze Geschichte ihrer ersten 25 Jahre verdanken[1]).

Doch sei hier noch kurz auf die finanziellen Verhältnisse jener Zeit eingegangen. Seit der Gründung unserer Gesellschaft besorgte zuerst der Sekretär, von 1911 an ein besonderer Kassier (trésorier) die Kassengeschäfte; eine einfache Kassenführung (Kassabuch,

[1]) Helv. **26**, 3 (1943).

Konto-Korrent-Büchlein usw.) genügte vollständig[1]). Doch mit dem Entstehen unserer Zeitschrift änderte sich dieses idyllische Bild ganz bedeutend. Denn damit jene auf solidem Fundament ruhe, musste ein Garantiekapital beschafft werden. In zwei Sitzungen (20. März, 6. Juli 1917 in Bern) beriet die vorberatende Kommission von 15 Mitgliedern (darunter zehn Laboratoriums-Direktoren) darüber und schätzte das nötige Kapital auf Fr. 15000.—. Daraufhin wurde durch *Ph.-A. Guye* eine grosszügige Sammelaktion eingeleitet, zur Beschaffung von Beiträgen à fonds perdu. Sie hatte einen grossen, ganz unerwarteten Erfolg. Von privater Seite kamen zahlreiche Beiträge, besonders aber von Seiten der schweizerischen chemischen Industrie. Hier sind in erster Linie die drei Basler Firmen zu nennen: die *Gesellschaft für Chemische Industrie*, die *Chemische Fabrik J. R. Geigy A.G.* und die *Chemische Fabrik vormals Sandoz*[2]). Im November jenes bedeutungsvollen Jahres erreichte das Garantiekapital die Summe von Fr. 25614.40; damit konnte man etwas anfangen!

Aber jetzt durfte die bisherige einfache Kassaführung unserer Gesellschaft nicht mehr beibehalten werden, hier musste eine ganz neue Verwaltung eingeführt werden. Basel wurde der Sitz unserer Kasse; die *Gesellschaft für Chemische Industrie*, deren Direktor, Dr. *Jacob Schmid*, sich warm für die Zeitschrift eingesetzt hatte, übernahm, gewissermassen als Treuhänderin, die gesamte Kassaführung. Zum Schatzmeister wurde Herr Dr. *G. Engi*, Vizepräsident und Delegierter des Verwaltungsrates der „Ciba" gewählt. Er hat, trotz der auf ihm ruhenden grossen Arbeitslast, dieses Amt bis 1943 in vorbildlicher Weise verwaltet. Unseren begründeten Wünschen gegenüber erwies er stets eine offene Hand, die freudig gab; auf der anderen Seite aber wusste er mit weiser Zurückhaltung zu bremsen und zur Sparsamkeit zu mahnen, wenn allzu kostspielige Begehren an ihn heran traten. Für jedes Jahr werden ein ausführlicher Kassabericht und eine Rechnung, die von zwei Rechnungsrevisoren geprüft werden, ausgearbeitet; die Jahresrechnung wird in den Helv. Chim. Acta publiziert.

Die Gründung der neuen Zeitschrift bedingte nun auch eine Veränderung der Mitgliederbeiträge. Jedes ordentliche Mitglied der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft ist Bezüger der Helvetica Chimica Acta und bezahlt das Abonnement dafür als Jahresbeitrag (1941 beträgt dieser für ordentliche Mitglieder Fr. 20.–[3]), für auswärtige Fr. 23.– mit dem Portozuschlag von Fr. 3.–). Nicht-

[1]) Die ersten Kassa-Bücher sind noch vorhanden.

[2]) Die Liste sämtlicher Donatoren ist auf der 2. Seite von Vol. I (1918) der Helv. chim. acta abgedruckt.

[3]) Der Mitgliederbeitrag betrug zuerst 18 Fr., er wurde während der ersten 25 Jahre seit dem Bestehen der Helvetica einige Male geändert.

mitglieder können durch den Buchhandel zu einem höheren Abonnementspreise die Zeitschrift beziehen. Die ausserordentlichen Mitglieder bezahlen einen Jahresbeitrag von wenigstens 2 Franken; durch eine Zahlung von Fr. 450.— konnte die ordentliche Mitgliedschaft auf Lebenszeit erworben werden usw. (siehe Statuten von 1918/19). Diese letzte Bestimmung, § 6 der Statuten, rief übrigens in der Sitzung vom 28. September 1940 in Locarno eine lebhafte Diskussion hervor, da die Frage aufgeworfen wurde, wie es mit diesem Beitrag bei stark wechselndem Geldwert gehalten werden solle.

Da die Gesellschaft im Basler Handelsregister eingetragen wurde, so sei hierüber folgendes mitgeteilt: In der Sitzung in Solothurn am 27. Februar 1915 wurde diese Angelegenheit besprochen; damals war der Sitz der Gesellschaft in Bern, doch wurde schon ein Jahr vorher in Neuchâtel (2. Mai 1914) auf Vorschlag der Proff. *Guye*, *Werner* und *Fichter* die Anregung gemacht, es solle eine Änderung in den ersten Statuten vorgenommen werden, da die Gesellschaft in ein Handelsregister eingetragen werden müsste. Vorläufig konnte man sich noch nicht entscheiden, doch wurde diese Angelegenheit dringlicher infolge der 1917 durchgeführten Gründung unserer Zeitschrift. Man entschloss sich, die Eintragung in das Basler Handelsregister (als Verein) vornehmen zu lassen, was dann am 23. Mai 1919 verwirklicht wurde.

Da 1935 das Handelsregister in Basel beanstandete, dass unsere Eintragung nicht ständig den gesetzlichen Vorschriften entspreche, wurde nach einer Vorberatung im Jahre 1935 (Sitzung in Biel am 1. März) ein Antrag von Dr. *Engi* an der Generalversammlung vom 28. Februar 1936 in Lausanne angenommen, der folgende Verhältnisse schuf: der Vorstand besteht auf fünf Mitgliedern; drei von diesen, der Präsident, der Vize-Präsident und der Beisitzer, werden alle zwei Jahre gewählt; der Schatzmeister und der Präsident des Redaktionskomitees der Helvetica Chimica Acta, werden jeweils für sechs Jahre bestellt. Dem Handelsregister in Basel muss ein Wechsel im Vorstand jeweils mitgeteilt werden.

Der Anfang unserer neuen Zeitschrift fiel noch in eine höchst bewegte, unruhige Zeit. In einem Jahresbericht für 1918 wird die Befürchtung ausgesprochen, das Defizit, welches das erste Jahr gebracht hatte, werde in Zukunft bedeutend grösser werden, eine pessimistische Ansicht, die glücklicherweise nicht richtig war, wie schon die nächsten Jahre zeigten. Im Herbst 1918 sollte die Jahresversammlung der S. N. G. und mit ihr die Sitzung unserer Gesellschaft in Lugano stattfinden. Dort sollte die Totalrevision unserer Statuten, bedingt durch die Gründung der Zeitschrift, vom Plenum bestätigt werden; aber diese Versammlung musste abgesagt werden wegen der furchtbaren Grippe-Epidemie, die damals unser Land heimsuchte.

Am Ende des zweiten und am Anfang des dritten Jahrzehntes ihres Bestehens hatte der Mitgliederbestand der Gesellschaft schon eine erfreuliche Höhe erreicht; er betrug im Jahre 1922: 577 ordentliche und 82 ausserordentliche Mitglieder. Die Gesellschaft hatte ihre Kinderzeit hinter sich und gehörte jetzt schon zu den grossen wissenschaftlichen Vereinigungen unseres Landes. Leider verlor die Gesellschaft damals zwei ihrer ältesten Ehrenmitglieder aus der Zeit der Gründung, Prof. Dr. *E. Noelting* (Mülhausen) und *Ernest Solvay* (Brüssel), dazu zwei der hervorragendsten ordentlichen Mitglieder, nämlich Prof. Dr. *Ph.-A. Guye* (Genf) und Dr. *T. Sandmeyer* (Basel und Zollikon). Das Andenken an Prof. *Noelting* und Prof. *Guye* wurde von der Zeitschrift durch Nekrologe geehrt; zu Ehren des letzteren erschien ein Sonderheft „in memoriam“[1]). Das Leben von *Sandmeyer* und seine grosse Bedeutung für Wissenschaft und Technik wurde von Dr. *H. Hagenbach*, seinem langjährigen Mitarbeiter ausführlich geschildert[2]).

Ein schwerer Schlag traf unsere Gesellschaft am 2. Juni 1922, als Professor *Ph.-A. Guye* vom Tode abberufen wurde. Geboren 1862, ein Genfer, studierte er in Genf und Paris, 1892 wurde er ausserordentlicher, 1895 ordentlicher Professor für theoretische und technische Chemie an der Universität Genf. Er entfaltete dort eine aussergewöhnlich grosse und fruchtbare Tätigkeit; mehr als 600 Veröffentlichungen über theoretische und technische Chemie gingen aus seinem Laboratorium hervor. 1903 gründete er das „Journal de Chimie physique“, das bald von grosser Bedeutung wurde[3]).

Am 13. März 1924 fand in Genf eine kleine weihevolle Feier statt. Eine Büste von *Ph.-A. Guye* konnte eingeweiht und der Universität übergeben werden. Unsere Gesellschaft war dort durch ihren Präsidenten, Prof. *Karrer*, vertreten.

Die internationalen Beziehungen wurden, wie schon oben erwähnt, eifrig gepflegt. Schon im Oktober 1911 hatte die internationale Association der chemischen Gesellschaften die Schweizerische Chemische Gesellschaft als Vertreterin der Schweiz aufgenommen. Im September 1919 wurde beschlossen, es sollte in Bern am 23. Februar 1920 an einer Zusammenkunft der drei schweizerischen chemischen Vereinigungen (der Schweizerischen Ges. f. chem. Industrie, des schweizer. Vereins analyt. Chemiker und unserer Gesellschaft) über gemeinsame Fragen gesprochen werden, so z. B., ob es angebracht sei, in regelmässigen Publikationen die Patente, welche in der Schweiz auf dem Gebiete der Chemie genommen werden, zu veröffentlichen[4]).

---

[1]) Helv. **5**, 411—556 (1922).
[2]) Helv. **6**, 134 (1923).
[3]) Nachruf von *E. Briner*, Helv. **5**, 411 (1922).
[4]) Ein Beschluss scheint nicht gefasst worden zu sein.

Das Jahr 1920 brachte auch die Bildung des „Conseil de la Chimie suisse", über welche schon im Jahre vorher beraten worden war. Sie wurde am 16. Juli dieses Jahres in Bern von den Vertretern der drei Schweizer Gesellschaften beschlossen, von den Herren Dr. *Evéquoz* für den Schweiz. Verein analytischer Chemiker, Prof. *Ph.-A. Guye* für die Schweiz. Chemische Gesellschaft und Dr. *A. Landolt* für die Schweiz. Gesellschaft für Chemische Industrie. Diese Kommission glaubte den Zeitpunkt für gekommen, in welchem die Schweiz. Chemie den Anschluss an die Union internationale de la Chimie pure et appliquée suchen sollte. Zu diesem Zwecke sollte eine Schweizerische Organisation geschaffen werden, der die Vertretung der Schweiz in dieser Union anzuvertrauen wäre, in möglichst einfacher Form, damit den drei chemischen Gesellschaften ihre Selbständigkeit völlig gewahrt bleibe. Zu diesem Zwecke hatte die gemischte Kommission einen Entwurf für die Statuten eines „Conseil de la Chimie suisse" aufgestellt. Sie wurden darauf im Herbst 1920 von den Generalversammlungen der drei vertragschliessenden Gesellschaften genehmigt. Die ersten Delegierten unserer Gesellschaft zu diesem Conseil waren die Proff. *Fichter* (Basel) und *Ph.-A. Guye* (Genf). Die neue Kommission hatte sich hauptsächlich mit dem Anschluss an die auswärtigen chemischen Gesellschaften zu beschäftigen, die in der Union internationale de la Chimie pure et appliquée vereinigt sind oder waren.

Später gehörten noch andere Mitglieder dieser Vertretung an *(Dutoit, Pictet, Karrer, Briner)*. Prof. *Pictet* gab einen interessanten Bericht über die grossen Feste, die im Herbst 1927 in Paris stattfanden, zu Ehren des hundertsten Geburtstages von *Marcelin Berthelot*, verbunden mit der Feier der Grundsteinlegung der „Maison de la chimie".

Damals existierte schon eine Schweizerische Atomgewichtskommission, die von *Guye* geschaffen worden war, weil die internationalen und die deutschen Atomgewichte verschieden waren und weil man sich in der Schweiz für bestimmte Werte entscheiden musste, die unabhängig sowohl von den internationalen als von den deutschen für die Schweizer Chemiker Geltung hatten. Deshalb die Schweizerische Tafel, Helv. **4**, 449—458 (1921). Der Kommission gehörten die Proff. *Ph.-A. Guye, A. Bernoulli, P. Dutoit* und *W. D. Treadwell* an. In der Sitzung in Schaffhausen am 27. August 1921 erweiterte man sie zu einer Studienkommission der chemischen Elemente und bestimmte Prof. *A. Berthoud* (Neuchâtel) als neues Mitglied. Die Association internationale des Sociétés chimiques, die vor dem ersten Weltkrieg gegründet worden war, wurde, wie man in der Sitzung unserer Gesellschaft in Lugano am 8. September 1919 hörte, aufgelöst; auch wurden die von Herrn *Solvay* der Association gemachten Stiftungen nicht ausbezahlt. Damit stand unsere Schweizerische Atomgewichts-

kommission gewissermassen allein; denn auch die Internationale Kommission der Atomgewichte hörte auf zu funktionieren. Seitdem ist indes eine Commission internationale des poids atomiques entstanden; ihre Berichte und die von ihr herausgegebenen Tabellen wurden in allen Ländern angenommen, die der Union internationale de Chimie angehören, und auch in den Helv. chim. acta publiziert[1]).

An vielen der späteren, ja an den meisten auswärtigen Versammlungen und Jubiläen war unsere Gesellschaft vertreten, so bei der *Liebig-Wöhler*-Feier in Darmstadt durch Prof. *Karrer* (Juli 1928), ferner an der Réunion internationale de la Société de chimie physique im Oktober 1928 in Paris, durch Prof. *Briner*.

Allmählich mussten ältere Mitglieder, welche die Gründung unserer Gesellschaft mitgemacht, ja schon vorher einen hohen Namen in der wissenschaftlichen Chemie unseres Landes erworben hatten, uns verlassen.

Im September 1926 starb Dr. *R. Gnehm*, der langjährige bedeutende Direktor der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, dann Professor am Polytechnikum in Zürich, und schliesslich Präsident des Schweizerischen Schulrats. Seine Tochter stiftete unserer Gesellschaft die Summe von Fr. 1000.– zur Erinnerung an ihren Vater.

Prof. Dr. *Otto Billeter* in Neuchâtel wurde uns am 3. Dezember 1927 durch den Tod entrissen. Er gehörte zu den Gründern der Gesellschaft, war ihr erster Vizepräsident und zweiter Präsident, unermüdlich tätig für ihr Wohl und Gedeihen, allen älteren Mitgliedern ein hochgeschätzter Kollege und vielen unter ihnen ein lieber Freund[2]).

Im Jahre 1929 starb Prof. *Frédéric Kehrmann* in Lausanne, einer der grossen Forscher aus der Zeit um die Jahrhundertwende. Er war 1893 Assistent bei Prof. *Graebe* in Genf, habilitierte sich dort 1895. Nach einem kurzen Verweilen in der Grossindustrie *(Cassella)* kehrte er nach Genf zurück. Darauf folgte eine kurze Lehrtätigkeit an der Chemie-Schule Mülhausen; von 1910 bis zu seinem Tode war er Ordinarius für organische Chemie an der Universität Lausanne[3]).

Dann, im folgenden Jahre, 1930, verloren wir unseren sehr verehrten *Frédéric Reverdin* in Genf, dessen hier schon gedacht wurde als eines der wärmsten Förderer der jungen Schweizerischen Chemi-

[1]) Helv. **15**, 710/11 (1932); **16**, 346/47 (1933); **17**, 682/3 (1934); **18**, 1009/1010 (1935); **19**, 890 (1936); **20**, 346/47 (1937); **21**, 904/5 (1938); **22**, 798/99 (1939); **23**, 992/3 (1940); **26**, 2301/02 (1943).

[2]) Nachruf von *H. Rivier*, Helv. **11**, 700 (1928).

[3]) Nachruf von *H. Goldstein*, Helv. **15**, 315 (1932).

schen Gesellschaft, unermüdlich tätig bis in die letzten Tage seines Lebens. Er vermachte uns die Summe von Fr. 1000.– (dem Publikationsfonds zuerteilt)[1]).

Am 19. Juli 1927 beging in aller Stille Prof. *Eugen Bamberger* in Ponte Tresa am Luganersee seinen siebzigsten Geburtstag. Prof. *Karrer* überreichte dem grossen Forscher, der während längerer Zeit Professor der allgemeinen Chemie an der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich gewesen war, eine Glückwunschadresse (verfasst von *H. Rupe*).

Prof. *Bamberger* starb am 10. Dezember 1932. Er war einer der grossen Meister aus der klassischen Zeit der organischen Chemie. Gebürtiger Berliner (geb. 19. Juli 1857), studierte er zuerst in seiner Vaterstadt, dann in Heidelberg und schliesslich wieder in Berlin, wo er unter Leitung von *A. W. Hofmann* seine Doktorarbeit machte. 1883 kam er nach München, wo er sich nach zweijähriger Assistentenzeit habilitierte. *A. v. Baeyer* erkannte sehr bald die grossen Fähigkeiten seines jungen Dozenten, der in München die Arbeiten über die Hydrierungen in der Naphtalinreihe und über die polycyclischen Kohlenwasserstoffe durchführte. 1893 wurde ihm die Professur für allgemeine Chemie am eidgenössischen Polytechnikum übertragen. Dort in Zürich entfaltete er eine glänzende Lehr- und Forschertätigkeit, bis ihn ein sehr schmerzhaftes Nervenleiden 1905 zwang, im Vollbesitz seiner geistigen Kräfte, von seinem Lehrstuhl zurückzutreten. Er arbeitete zunächst noch mit einem Privatassistenten in einem kleinen Laboratorium in der Technischen Hochschule, später aber lebte er ganz einsam zuerst in Tägertschi (Bern), dann in Cademario und in Ponte Tresa im Tessin[2]).

Die ersten Jahre des vierten Jahrzehntes unserer Gesellschaft sind charakterisiert durch rege Pflege der internationalen Beziehungen, obgleich es damals am politischen Himmel recht häufiges Wetterleuchten gab. Im Jahre 1930 wurde Prof. *Fichter* zum Präsidenten des Conseil de la Chimie suisse gewählt. Unter seiner tatkräftigen Leitung kam dieser seinen nationalen und internationalen Verpflichtungen eifrig nach. In der Wintersitzung in Bern am 27. Februar 1931 wird die Einladung zum 9ème Congrès de Chimie pure et appliquée verlesen, der für 1932 in Madrid geplant war, der aber dann verschoben wurde: „à cause de la crise générale"; ferner eine Einladung der Faraday-Gesellschaft zur Feier des 100. Geburtstages von *Faraday* am 21. September 1931 in London; Professor *Treadwell* erhält den Auftrag, eine Adresse im Namen unserer Gesellschaft dafür zu verfassen. Im Sommer 1933 war Prof. *Fichter* unser Vertreter an

[1]) Nachruf von *Amé Pictet*, Helv. **14**, 1046 (1931).
[2]) Nachruf von *Louis Blangey*, Helv. **16**, 644 (1933).

der „Sommer-Universität“ (im Juli und August) in Santander[1]). Im gleichen Jahre vertrat Prof. *Dutoit* den Conseil de la Chimie Suisse am XIIIème Congrès de Chimie industrielle in Lille. Die Gesellschaft erhielt 1934 eine Einladung zum XIVème Congrès de Chimie industrielle, der vom 21.—27. Oktober dieses Jahres in Paris stattfand; vorher, am 19. und 20. Oktober wurde die Einweihung der „Maison de la Chimie“ begangen.

Am 15.—21. Mai 1934 wurde in Madrid der X. internationale Chemie-Kongress abgehalten. Von unserer schweizerischen Gesellschaft waren die Proff. *Karrer* (Zürich), *Ruggli* (Basel), *Waser* (Zürich), *Hermann Fischer* (Basel) und *Fichter* (Basel) dort anwesend.

Da im Jahre 1934 eine Versammlung der Union internationale de Chimie in der Schweiz vorgesehen war, wurden auf Anregung von Prof. *Fichter* folgende Vertreter der Hochschulen in eine vorberatende Kommission gewählt; *Pictet* (Genf), *Dutoit* (Lausanne), *Rivier* (Neuchâtel), *de Diesbach* (Fribourg), *Kohlschütter* (Bern), *Rupe* (Basel), *Karrer* (Zürich) und *Treadwell* (E.T.H.) (27. Februar 1931, Bern). Die Tagung, eine „Conférence“, kein „Congrès“, die 1936 in Luzern und in Zürich stattfand, erfreute sich einer Defizitgarantie von Seiten des Bundes und einer grosszügigen finanziellen Beihilfe von Seiten der Schweizerischen Chemischen Industrie; unsere Gesellschaft gab ein Sonderheft der Helvetica Chimica Acta heraus. Diese Tagung bedeutete einen grossen Erfolg, nicht zum wenigsten dank den vorzüglichen Vorbereitungen durch das Organisationskomitee. Es darf hier noch folgendes zur Erinnerung in späteren Zeiten nachgetragen werden. Ehrenpräsident war der Bundespräsident Dr. *A. Meyer*, Präsident des Organisationskomitees Prof. *F. Fichter*, Mitglieder des Komitees waren mehrere Universitätsprofessoren, Präsidenten der verschiedenen chemischen Vereinigungen, Präsidentin eines Damen-Komitees Frau Professor *Fichter*. Die Konferenz begann in Luzern am 16. August. Am 19. August begab sich die ganze Teilnehmerschaft im Extrazug nach Zürich. Dort wurden zwei Vorträge angehört von den Proff. *Karrer* und *Ruzicka*, dann folgte eine Rundfahrt in Autocars, dem Zürchersee und dem Zugersee entlang nach Luzern. Am 22. August schloss die schöne und ergebnisvolle Konferenz mit einer Rundfahrt auf dem Vierwaldstättersee und einem Besuch vom Rigi-Kulm.

Das Jahr 1937 war ein Jahr der Kongresse und Versammlungen: am 5.—7. Juni wurde in Brüssel der 50. Jahrestag der Belgischen Chemischen Gesellschaft gefeiert. Prof. *Karrer* vertrat dort die Schweizerische Chemische Gesellschaft; am 26. und 27. September

[1]) Um den Madrider Kongress richtig vorzubereiten, lud das spanische Organisationskomitee einen kleinen Vorkongress in das ehemalige königliche Schloss, Palacio de la Magdalena, in Santander ein.

fand in Paris das 20jährige Jubiläum der Société de Chimie industrielle statt, bei welcher Gelegenheit die Proff. *Fichter* und *Ruzicka* unsere Gesellschaft repräsentierten. Im folgenden Jahre 1938 tagte in Rom der Congrès international de Chimie pure et appliquée. Unsere schweizerischen chemischen Gesellschaften waren dort besonders stark und gut vertreten: Delegierte des Bundesrates waren die Herren Proff. *Briner* und *Ruzicka*, für die anorganische Chemie war Prof. *Fichter*, für organische Nomenklaturfragen Prof. *Karrer* nach der ewigen Stadt gezogen. Der Delegierte der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft war Prof. *Ruggli*, Prof. *A. Stoll* vertrat die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie und Dr. *Sturm* (Zürich) die Commission internationale pour l'étude des matières grasses. Ausserdem waren noch verschiedene Professoren und viele technische Chemiker aus unserem Lande anwesend. Es war eine glanzvolle, interessante Tagung. Zum letzten Male für längere Zeit fanden sich die Vertreter von Wissenschaft und Technik aus vielen Ländern freundschaftlich vereint zur gemeinsamen Arbeit zusammen. Bald donnerten die Kanonen und der zweite, fürchterliche Weltkrieg sollte für viele Jahre hinaus friedliches und freundschaftliches Zusammenarbeiten und ungestörten Gedankenaustausch auf wissenschaftlichen Gebieten unmöglich machen.

Dafür, dass die Beziehungen unserer Gesellschaft mit den chemischen Gesellschaften anderer Länder in den Jahren seit ihrer Gründung bis zum Ausbruch des ersten Weltkrieges, dann besonders seit 1920 wieder sehr rege und freundschaftliche waren, spricht ein ziemlich reichhaltiges Aktenmaterial, das sich in unserem Archiv befindet. Es ist nicht möglich, hier näher darauf einzugehen, doch sei auf einige dieser Schriftstücke und Broschüren hingewiesen: ein Bericht über die beiden ersten in Paris 1911 und in Berlin 1912 veranstalteten Tagungen des Conseil de l'Association internationale des Sociétés chimiques, dann mehrere Druckschriften über die erste internationale Chemiker-Versammlung in Rom, über die zweite in Brüssel 27. bis 30. Juni 1921, über die dritte in Lyon 27. Juni bis 1. Juli 1922, ferner ein sehr interessanter Bericht von Prof. *Treadwell* über die 7. Konferenz der Union internationale de la chimie pure et appliquée vom 13.—15. September 1926 in Washington, an welchem er als Vertrer des Conseil de la Chimie suisse teilnahm. Daneben eine Menge zum Teil interessanter Schriftstücke, Briefe, Einladungen zu Kongressen, besonders zum neunten internationalen in Madrid, April 1934, und zum zehnten in Rom, 15.—21. Mai 1938. An beiden beteiligten sich, wie schon erwähnt, zahlreiche Mitglieder unserer Gesellschaft.

In unserem engeren Heimatlande durften wir unsere verdienten Männer in herzlichster Weise feiern; am 8. Juli 1939 wurde in Basel der siebenzigste Geburtstag von Prof. *Fichter* festlich begangen. An

der feierlichen Versammlung in der Aula der Universität waren die Behörden des Kantons, die Universität und der Conseil de la Chimie suisse durch Gratulanten vertreten. Es sprachen der Rektor der Universität, Vertreter der Behörden und der Schüler. Für die Schweizerische Chemische Gesellschaft sprach Prof. *Ruggli*. Eine schöne Bronce-Plakette, gestiftet von seinen Schülern, Kollegen und Freunden wurde ihm überreicht. Am Abend dieses Tages fand ein fröhliches Essen zu Ehren des Gefeierten im Saale des Zoologischen Gartens statt. Dort wurden viele Reden gehalten, von Regierungsrat *Hauser* für das Erziehungsdepartement, von Prof. *Rupe* und Dr. *P. Läuger* für die Kollegen und einstigen Schüler, um nur diese zu nennen.

Im Herbste des gleichen Jahres war ein „Tag der Chemie" unter Leitung des Conseil de la Chimie suisse in der schönen Landesausstellung in Zürich Anfang Oktober geplant; aber die unterdessen stattgefundene Generalmobilisation unserer Armee machte diesen schönen Plan, wie so manchen andern, zunichte.

In der zweiten Hälfte der Dreissigerjahre musste in unseren Vorstandsitzungen häufig die unserer Gesellsehaft gewährte Bundessubvention behandelt werden. Wir erhielten diese durch Vermittlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft zum ersten Male im Jahre 1923. Unser Gesuch um eine solche wurde hauptsächlich im Hinblick auf die grossen Kosten der Zeitschrift gestellt. Die Subvention betrug von 1923–1928: Fr. 2500.–, von 1929–1932: Fr. 1500.–, 1933: Fr. 1300.–, 1934: Fr. 1200.–, 1935 und 1936: Fr. 1000.–[1]). Damit hörte sie aber auf. Man fand im Senat der S.N.G., unsere Vermögensverhältnisse seien derart, dass wir einen eidgenössischen Zuschuss nicht mehr nötig hätten, was in der Tat auch richtig war. Doch nahm man in der Sitzung in Genf im August 1937 zu Protokoll: die Gesellschaft behalte sich vor, bei Verschlechterung unserer Finanzen die Subvention wieder nachzusuchen. Es muss übrigens ganz besonders hervorgehoben werden, dass die Schweizerische Chemische Gesellschaft einmal auch die anderen notleidenden Tochtergesellschaften der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft unterstützt hat. In der Sitzung in Altdorf am 1. September 1933 wurde beschlossen, auf einen Teil der eidgenössischen Subvention „wegen des günstigen Standes unseres Vermögens" zu verzichten zugunsten der weniger begüterten Tochtergesellschaften. Noch einmal erreichte uns ein Gesuch um Hilfe. Prof. *Senn*, der damalige Zentralpräsident der S.N.G., teilte mit, seine Gesellschaft befinde sich zurzeit in finanziellen Schwierigkeiten, sie benötige eine Erhöhung ihrer jährlichen Einnahmen um Fr. 2000.–. Durch

[1]) Vgl. *F. Fichter*, Helv. **26**, 7 (1943).

Sparmassnahmen könnten Fr. 1300.– aufgebracht werden, die restlichen Fr. 700.– sollten wenn möglich von Tochtergesellschaften gespendet werden. Da auch andere Sektionen Beiträge bewilligten, so stellte unsere Gesellschaft auf Antrag von Dr. *Engi* grossmütig für die nächsten drei Jahre einen Betrag von Fr. 200.— in Aussicht (Solothurn, 28. August 1936).

Die zweite Hälfte der Dreissigerjahre brachte uns leider einige schmerzliche Verluste durch den Tod bedeutender Mitglieder der Gesellschaft, die dem Lehrkörper der Schweizer Universitäten angehörten.

Da ist vor allem am 3. Juni 1937 der Hinschied von Prof. *Amé Pictet*[1]) (Genf) zu verzeichnen. Geboren 1857, studierte er an der Technischen Hochschule Dresden, später unter *Anschütz* und *Kekulé* in Bonn. Er wandte sich dann nach seiner Vaterstadt Genf, beendete seine Doktorarbeit unter *Graebe* und kehrte nach kurzem Aufenthalt in Paris endgültig dorthin zurück. Nach *Graebe*'s Wegzug 1906 wurde er sein Nachfolger an der Genfer Universität, bis er beim Erreichen der Altersgrenze 1932 seinen Rücktritt nahm. Seine grossen Arbeiten auf dem Gebiete der Alkaloid-Synthesen, seine Untersuchungen der Teerdestillate und des Petroleums, dann der Kohlehydrate sichern ihm für alle Zeiten einen Platz unter den Grossen seiner Wissenschaft.

Im März 1932 starb plötzlich Dr. phil. et med. *Karl Spiro*[2]). Einer Berliner Kaufmannsfamilie entstammend, studierte und promovierte er bei *Emil Fischer* und holte sich in Leipzig den medizinischen Doktorgrad. Nach Studien bei *Schmiedeberg* und *Hofmeister* kam er am Ende des ersten Weltkrieges nach Basel, zuerst als Pharmakologe in die Firma vorm. *Sandoz*; dann wurde ihm als Nachfolger von *Bunge* 1921 das Ordinariat für physiologische Chemie an der Universität übertragen. Zahlreiche Arbeiten aus der reinen und der physiologischen Chemie sind von ihm veröffentlicht worden.

Prof. Dr. *Fritz Ephraim* starb am 17. Januar 1935 als Professor der organischen Chemie in Bern[3]). Gebürtiger Berliner hat er sich in Bern, wohin er auf Veranlassung von Prof. *Friedheim* kam, sehr bald eingelebt. Er wurde 1932 als Nachfolger von Prof. *Tambor* zum ordentlichen Professor für organische Chemie ernannt. Ausser durch zahlreiche Arbeiten auf dem Gebiete der organischen und anorganischen Chemie wurde er hauptsächlich bekannt durch sein Lehr- und Handbuch der anorganischen Chemie, das fünf Auflagen erlebte und in mehrere Sprachen übersetzt worden ist.

---

[1]) Nachruf von *E. Cherbuliez*, Helv. **20**, 828 (1937).
[2]) Nachruf von *H.* und *C. Moser-Egg*, Helv. **15**, 1313 (1932).
[3]) Nachruf von *Ed. Michel*, Helv. **18**, 1448 (1935).

Am 5. September 1936 verschied nach längerer Krankheit Professor Dr. *Augustin Bistrzycki*[1]), gewesener Professor der Chemie an der Universität Freiburg. Geboren 1862 in Posen, hatte er in Berlin studiert. 1892 habilitierte er sich dort an der Technischen Hochschule. 1896 wurde er, empfohlen durch seinen Freund *v. Kostanecki*, der damals schon Professor in Bern war, nach Freiburg i. Uc. zum Professor für Organische Chemie berufen. Es gelang ihm, trotz der damals sehr primitiven Zustände im Freiburger Laboratorium, dort bald eine sehr umfassende, ausgezeichnete Tätigkeit zu entfalten. Unterdessen förderte er mit aller Energie den Umbau des chemischen Laboratoriums, das schon bis zum Sommer-Semester 1897 fertig gestellt war und als mustergültig bezeichnet werden konnte. Der feinsinnige, liebenswürdige Gelehrte war ein eifriges Mitglied unserer Gesellschaft, er gehörte ihrem Vorstande von 1911—1916 an. Von der früher viel benützten, „*Levy*'schen Anleitung zur Darstellung organisch chemischer Präparate" bearbeitete er die dritte und vierte Auflage.

Am 23. Mai 1934 starb in Bern der emeritierte Professor für theoretische und organische Chemie, *Joseph Tambor*[2]). Er war am 27. Januar 1867 in Sankt Veit in Kärnten geboren, und kam als junger Apotheker 1892 nach Bern, um unter *Nencki* dort Chemie zu studieren. Da dieser aber einem Rufe nach Petersburg folgte, entschloss sich *Tambor*, im Institute von *Kostanecki* zu arbeiten, und diesem Institute blieb er über 40 Jahre verbunden. Er wurde 1897 Privatdozent, und nach *Kostanecki*'s Tode 1911 ordentlicher Professor. Während 18 Jahren arbeitete er mit jenem grossen Meister zusammen auf dem schönen Gebiete der gelben Pflanzenfarbstoffe. Auch seine eigenen Untersuchungen bewegen sich auf diesem Gebiete. Im Jahre 1932 trat er von seinem Amte zurück.

Im Jahre 1937 verloren wir am 20. Februar Professor *Emil Bosshard*[3]), den bedeutenden Lehrer der technischen Chemie an der Eidg. Technischen Hochschule. Er war 1860 in Zürich geboren, besuchte die Kantonsschule seiner Vaterstadt und studierte dann an der chemischen Abteilung des Eidg. Polytechnikums, wo er 1880 das Diplom erwarb. Später promovierte er an der Universität Zürich mit einer biologisch-chemischen Doktorarbeit. 1885 wurde er als Professor für Chemie und Physik an die Kantonsschule in Chur gewählt, dort erhielt er auch das Amt des Kantonschemikers. Schon nach 5 Jahren berief ihn die Zürcher Regierung als Professor für Chemie und chemische Technologie an das Technikum im Winterthur, 1901 wurde er zum Titularprofessor an der Eidg. Technischen Hochschule ernannt, 1907 zum Ordinarius für chemische Technologie, als Nachfolger von

[1]) Nachruf von *C. Gyr*, Helv. **20**, 477 (1937).
[2]) Nachruf von *V. Lampe*, Helv. **18**, 1243 (1935).
[3]) Nachruf von *H. E. Fierz-David*, Helv. **20**, 1335 (1937).

Georg Lunge. Dort entfaltete er eine grosse, ausgezeichnete Tätigkeit als Lehrer und Forscher, besonders auch als Experte. Die Technische Hochschule wählte ihn drei Mal zu ihrem Rektor.

Eine grössere Reihe von wissenschaftlichen und technischen Gesellschaften berief ihn in ihren Vorstand, nicht vergessen sei aber seine Tätigkeit im Schweizer Alpenklub. Er war Präsident der Sektion Winterthur und später Zentralpräsident des Gesamtklubs. Er war ein sehr aktiver Alpinist. Eine Reihe von schönen und fesselnden Aufsätzen aus seiner Feder finden wir in den Jahrbüchern des Schweizer Alpenklubs.

Am 10. September 1938 starb nach langem Leiden Professor *Volkmar Kohlschütter* in Bern[1]). Er stammte aus dem sächsischen Erzgebirge, studierte Chemie in Freiburg (Baden), dann in München, besonders unter *K. A. Hofmann*. Nach seiner Habilitation ging er mit *Thiele* nach Strassburg, wo er ausserordentlicher Professor wurde. Von dort wurde er im Herbst 1909 als Ordinarius an die Universität Bern berufen. Er entwickelte in Bern eine grosse und fruchtbare Lehr- und Forschungstätigkeit. Seine Arbeiten zeichnen sich durch ungewöhnliche Originalität aus. Er hat mit meisterhafter Hand uns die unmittelbaren Erscheinungsformen der Stoffe näher zu bringen gewusst.

Am 20. Februar 1939 starb *August Bernoulli*[2]), Professor der physikalischen Chemie in Basel. Er stammte aus der alten Gelehrtenfamilie der *Bernoulli* und war direkter Nachkomme der grossen Mathematiker Johann I und Johann II. Geboren 1879 studierte er in München Physik unter *Röntgen* (seine Dissertation handelt über die Passivität des Chroms und die *Faraday*'sche Theorie) und promovierte in München 1903. An der Technischen Hochschule in Aachen wurde er Assistent und habilitierte sich dort 1907 für Physik. 1910 siedelte er nach Bonn über, wo er an der Physikalischen Anstalt unter Professor *Kayser* arbeitete. 1912 wurde er als Nachfolger von *Kahlbaum* nach Basel berufen und dort 1917 zum Ordinarius für physikalische Chemie ernannt. In den Jahren 1923–25 leitete er den Bau des grossen neuen Institutes für physikalische Chemie. Zahlreiche Arbeiten gingen aus diesem Institut hervor, u. a. ein Leitfaden für das Physikalisch-chemische Praktikum.

Ein treuer Freund unserer Gesellschaft, Prof. Dr. *Alexander Tschirch*, verschied am 2. Dezember 1939[3]). Geboren in Brandenburg, wandte er sich der Apothekerlaufbahn zu, studierte in Berlin, wo er sich für Pflanzenphysiologie und für Pharmakologie habilitierte. 1890 wurde er nach Bern auf den Lehrstuhl für Pharmazie an der medizinischen Fakultät berufen, wo er dem pharmazeutischen Institut,

[1]) Nachruf von *W. Feitknecht*, Helv. **22**, 1059 (1939).
[2]) Nachruf von *August Hagenbach*, Verhdlg. Schweiz. Naturf. Ges. **1940**, 413.
[3]) Nachruf von *P. Casparis*, Schweiz. Apoth.-Ztg., **1939**, Nr. 51.

das von ihm gegründet worden war, eine universale Bedeutung verschaffte.

Alfred Berthoud[1]) verschied am 2. Juni 1939. Schüler von Prof. *O. Billeter* in Neuchâtel, wurde er zuerst Lehrer an der Ecole supérieure des jeunes filles in seiner Vaterstadt, bis er 1935 Professor der anorganischen und analytischen Chemie an der Universität Neuchâtel wurde. Seine Arbeiten bewegen sich hauptsächlich auf dem Gebiete der physikalischen Chemie (besonders der Photochemie), auf welchem er seinem Institut einen hohen Namen in der ganzen wissenschaftlichen Welt zu verschaffen wusste. Dazu trugen auch seine ausgezeichneten Bücher bei: „La constitution des atomes" (1922), „Traité de Photochimie" (1928), „Précis de Chimie physique" (1939).

Am 26. November 1940 starb in Neuchâtel Prof. *Marcel de Montmollin*[2]). Geboren 1887 in Neuchâtel, studierte er in Neuchâtel, Lausanne und München. Nach einem dreijährigen Studium im Laboratorium von *A. Kaufmann* in Genf, wurde er 1925 Professor der Chemie am Gymnasium seiner Vaterstadt, schliesslich 1939 Professor für organische Chemie an der Universität als Nachfolger von *H. Rivier*.

Einen weiteren grossen Verlust hatten wir zu beklagen, als am 15. Februar 1941 in Lausanne Prof. Dr. *Louis Pelet* nach langer Krankheit starb. Er war Professor der anorganischen und technischen Chemie und Leiter des Laboratoriums, musste aber schon früh aus Gesundheitsrücksichten zurücktreten[3]). Er beteiligte sich eifrig an der Entwicklung unserer Gesellschaft in ihrer Frühzeit. Ihm verdanken wir ihre erste, kurze, Geschichte der Jahre 1901–1915[4]); er war ihr Präsident von 1913–1916. Auch besorgte er die zweite, verbesserte Fassung unserer Statuten vom Jahre 1911.

Doch der Chronist kehrt gerne zu erfreulicheren Ereignissen zurück.

Im Dezember 1937 brachte der Telegraph die Kunde, dass die schwedische Akademie der Wissenschaften Herrn Prof. *P. Karrer* den Nobelpreis für Chemie zuerteilt habe. Unsere Schweizerische Chemische Gesellschaft war hocherfreut und stolz auf die ihrem Mitglied zuteil gewordene grosse Ehrung. Der Vorstand beschloss, eine Plakette mit dem Bildnis des Gefeierten prägen zu lassen; sie wurde vom Bildhauer *Werner F. Kunz* in Zürich modelliert und das Original Prof. *Karrer* bei der Feier in Zürich am 26. Februar 1938 überreicht. Exemplare der verkleinerten Plakette konnten von den Mitgliedern erworben werden.

---

[1]) Nachruf von *E. Briner*, Helv. **22**, 1227 (1939).
[2]) Nachruf von *H. Rivier*, Helv. **24**, 267 (1941).
[3]) Nachruf von Prof. *P. Dutoit*, Helv. **24**, 562 (1941).
[4]) Vgl. Fussnote [1]) S. 1225.

Das Jahr 1939 brachte unserem Schweizerland die grosse, schöne Landesausstellung in Zürich, die „Landi". Nachdem die Schweizerische Chemische Gesellschaft auf Antrag von *H. Rupe* beschlossen hatte, sich daran, wie auch 1914, zu beteiligen, konnten wir uns wiederum der weitgehenden, höchst erfreulichen Hilfe der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie erfreuen, die uns in hochherziger Weise einen Teil ihrer prachtvollen Ausstellungshalle zur Verfügung stellte und alle uns erwachsenden Kosten zu übernehmen sich bereit erklärte. Wir sind Herrn Dr. *A. Wilhelm* (Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel) zu bleibendem Dank verpflichtet, der uns bei der Organisation unserer Ausstellung in liebenswürdigster Weise hilfreich zur Seite stand. So konnten wir herzhaft an die Vorbereitungen gehen, die im Frühjahr 1939 rechtzeitig vollendet waren. Die Ausstellung der Chemie bot diesmal ein ganz anderes Bild als bei der Landesausstellung in Bern, 25 Jahre vorher. Damals war alles noch recht bescheiden und klein, hier, in Zürich, sollte die Chemie sich in aller Grossartigkeit, in ihrer ganzen Bedeutung, die sie für die Schweiz jetzt besitzt, zeigen. Die Chemie als Industrie ist einst in Basel Mitte der 50er Jahre des letzten Jahrhunderts entstanden, ungefähr zur Zeit der Darstellung des ersten technisch brauchbaren Farbstoffes, des Mauveins durch *Perkin*, in der gleichen Stadt, in der schon *Schönbein* die schweizerische wissenschaftliche Chemie 20 Jahre vorher begründete.

In der mächtigen Halle der Chemie wurde für unsere wissenschaftliche Ausstellung ein grosser Raum vorbehalten. Dort stellten fast alle unsere Hochschul-Laboratorien Apparate aus, welche für die bei ihnen besonders gepflegte Arbeits- und Wissensgebiete charakteristisch waren. Manche von ihnen konnten in Betrieb gesetzt werden, so dass auf solche Weise dem besuchenden Publikum interessante Versuche vorgeführt wurden, die auch gebührend bestaunt wurden. Daneben wurden schöne und wertvolle Präparate gezeigt. Die Abteilung für organische Chemie des Basler Universitäts-Laboratoriums z. B. stellte eine vollständige Sammlung aller ca. 60 Präparate aus, die ein Student zu seiner Übung und Belehrung anfertigen muss, bevor er eine Doktorarbeit anfangen darf[1]). Die Redaktion der Helvetica Chimica Acta zeigte ein vollständiges, schön gebundenes Exemplar unserer Zeitschrift vom Jahre 1918–1936[2]). Eine höchst interessante Sammlung von Portraits fast aller verstorbenen bedeutenden Chemiker der Schweiz ergänzte würdig diese Ausstellung[3]). In einem kleinen Theater gab es täglich kinematographische Vorführungen aus dem Gebiete der technischen Chemie zu sehen.

[1]) Unter Leitung der Assistentin Frl. Dr. *M. Schaerer* von den Praktikanten hergestellt.

[2]) Prof. *Fierz* stellte eine Kollektion der von ihm herausgegebenen Patentsammlung aus.

[3]) Diese Bildersammlung war schon 1937 an der Weltausstellung in Paris im Palais de la découverte ausgestellt.

Die Schweizerische Chemische Gesellschaft erhielt ein Aussteller-Diplom, das im Archiv aufbewahrt wird.

Im Dezember 1939 erhielt Professor *L. Ruzicka* den Nobel-Preis. Diese freudige Nachricht fand ihren Wiederhall in der gesamten Chemie der Schweiz. Es wurde, wie kurz vorher für Prof. *Karrer*, eine Plakette geprägt, die ihm in der Sitzung unserer Gesellschaft am 8. März 1940 feierlichst übergeben wurde, auch diese Plakette konnte von Subskribenten erworben werden.

Ein Jahr vorher, in der Wintersitzung am 6. Februar 1938, wurde von den Proff. *Karrer* und *Ruzicka* vorgeschlagen, es möge eine goldene Medaille unter der Bezeichnung: *Paracelsus-Medaille* geprägt werden, die im Abstand mehrerer Jahre in der Regel an ausländische Gelehrte erteilt würde, die sich um die chemische Forschung hervorragende Verdienste erworben haben. In Chur, in der Sitzung vom 27. August konnte schon das Modell der Medaille gezeigt werden, die das Bildnis von Paracelsus trägt und auf deren Rückseite eine Legende eingraviert werden kann, die auf das Arbeitsgebiet des Gefeierten hinweist. Die Kosten für diese Medaille — es wurden davon drei Stück auf Vorrat angefertigt — konnten durch den Überschuss der Sammlung für die *Karrer*-Plakette bestritten werden, ferner durch Beiträge der drei Basler Fabriken *Ciba*, *Geigy*, *Sandoz*. Im nächsten Jahre, am 4. März 1939 in Freiburg, wurde Sir *Robert Robinson* (Oxford) zum ersten Preisträger der Paracelsus-Medaille erkoren. Gemäss dem von Prof. *Karrer* redigierten, am 3. März 1939 von der Gesellschaft angenommenen Reglement, hätte Prof. *Robinson* anlässlich der Überreichung der Medaille in der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft einen Vortrag halten sollen. Doch die politischen Ereignisse des Sommers 1939 machten dies unmöglich, die Medaille wurde Herrn *Robinson* am 6. August 1941 durch die Schweiz. Gesandtschaft in London bei Gelegenheit einer kleinen Feier übergeben.

Einen grossen Verlust bedeutete für unsere Gesellschaft der am 21. Juni 1941 erfolgte Tod von Professor *E. B. H. Waser* in Zürich. Einer alten Zürcher Familie entstammend, studierte er Chemie an der Eidg. Technischen Hochschule und promovierte an ihr, arbeitete dann ein Jahr in München unter *Wieland*, worauf er eine Assistentenstelle bei Prof. *Cloetta* in Zürich annahm, wo er sich besonders mit pharmakologischen Untersuchungen beschäftigte. 1915 entschloss er sich, die Stelle eines wissenschaftlichen Chemikers bei der *Allgemeinen Maggi-Gesellschaft* zu übernehmen, doch fünf Jahre darauf habilitierte er sich an der Universität Zürich für das Fach der Organischen Chemie. Dort wurde er 1924 Abteilungsvorstand mit dem Titel *Professor*. Zu seinem reichhaltigen Arbeitsgebiet gehörten auch technologische Vorlesungen.

1928 berief ihn die Regierung des Kantons Zürich auf das Amt des Kantonschemikers, das er bis zu seinem Tode bekleidete. Die Universität ernannte ihn zum Extraordinarius an der Naturwissenschaftlichen Fakultät, mit einem Lehrauftrag für Lebensmittelchemie. Einen analogen Lehrauftrag erhielt er auch an der E.T.H.[1]).

Die folgenden Jahre machten gelegentlich eine Änderung der Statuten nötig. So z. B. wurde in der Wintersitzung am 26. Februar 1938 in Zürich beschlossen, dass auch in der Schweiz tätige Kollegen ausländischer Nationalität dem Vorstand angehören können[2]). Ferner wurde (auf Vorschlag von Prof. *Briner*) Prof. *Karrer* als zusätzlicher „Beisitzer" in den Vorstand gewählt. Das bedingte eine Änderung von § 9 der Statuten.

Am 13. Dezember 1941 feierte Dr. *Gadient Engi*, Vizepräsident und Delegierter des Verwaltungsrates der Gesellschaft für Chemische Industrie seinen 60. Geburtstag. Unsere Gesellschaft benützte diesen Tag, um ihrem verehrten Schatzmeister, der von dem Gründungsjahre unserer Zeitschrift an dieses Amt aufs glücklichste verwaltete, eine besondere Ehrung zu erweisen. Sie konnte ihren tiefgefühlten Dank für all das Grosse, das Dr. *Engi* in den 24 Jahren für die Schweizerische Chemische Gesellschaft getan, nicht besser zeigen, als durch Herausgabe eines Sonderheftes der Helvetica: „Fasciculus extraordinarius viro doctissimo Gaudentio Engi sexagesimum natalem agenti dicatus"[3]). Zu dieser Festschrift lieferten fast alle Hoschschuldozenten Beiträge, ferner zahlreiche Mitglieder aus der Industrie; es waren im ganzen 36 Abhandlungen, welche dieses stattliche Heft bildeten[4]).

Die Schweizerische Chemische Gesellschaft hat nun schon ihr fünftes Dezennium angetreten. Überblickt man ihre ersten vierzig Jahre, so empfindet man ein Gefühl der Freude und der Dankbarkeit. Aus kleinen Anfängen hat sie sich rasch und glücklich sowohl dem Umfang wie ihrer Bedeutung nach entwickelt. Dankbar dürfen wir sein dafür, dass unser kleines Land, verschont von den zwei furchtbaren Weltkriegen, so viele hervorragende Lehrer und Forscher sein eigen nennt, die auf dem Gebiete der wissenschaftlichen und technischen Chemie so Bedeutendes leisten, dass unter ihrer Ägide sich unsere Gesellschaft zu immer schönerer Blüte entwickeln konnte. Dankbar aber auch dafür, dass es der Gesellschaft nie an hochherzigen Gönnern fehlte.

---

[1]) Nachruf von *P. Karrer*, Helv. **24**, 852 (1941).

[2]) Auf solche Weise kam Prof. *Kohlschütter*, der seit langem der hochverdiente Leiter des Berner Laboratoriums war, in unseren Vorstand.

[3]) Helv. **24**, 1 E. (1941).

[4]) Herrn Professor *F. Fichter* bin ich sehr dankbar für mancherlei nützliche Mitteilungen und Anregungen.

Die Wissenschaft, im Gegensatz zur Kunst, ist nie am Ziele; unaufhörlich muss sie sich selbst überwinden, jedes gelöste Problem eröffnet den Augen der Forscher neue Probleme. Diese Arbeiten sind notwendig für die Allgemeinheit, nicht nur für die Zwecke eines einzelnen Individuums; sie machen die Arbeit eines einzelnen zu einem Mitwirken am Aufbau des ganzen grossen Gebäudes der Wissenschaft.

Es ist guter alter Brauch, in einzelnen Gebieten der Wissenschaft hin und wieder eine kurze Rast in der Arbeit einzuschalten, um einen Rückblick auf den zurückgelegten Weg zu werfen. Ein solcher Rückblick soll diese kleine Geschichte der ersten vierzig Jahre der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft sein: Was fruchtbar ist, allein ist wahr *(Goethe)*.

Zusammenfassende Vorträge.

Es soll im Folgenden eine Zusammenstellung der zusammenfassenden Vorträge gegeben werden, die am Anfange der Sitzungen, mit wenigen Ausnahmen an den Wintersitzungen, gehalten wurden. Meistens kamen Schweizer Gelehrte zu Worte, doch fehlen auch ausländische nicht. Eine solche Aufstellung entbehrt nicht einer gewissen Bedeutung, zeigt sie uns doch, wofür man sich früher interessierte, welche Arbeiten und Ideen im Laufe und im Wandel der Jahre uns mitgeteilt wurden und an uns vorüberzogen. Manches, was uns heute weniger wichtig vorkommt, ja weit überholt, war vor einigen Jahrzehnten eine höchst aktuelle Angelegenheit. Aber ihre Bedeutung für die Wissenschaft bleibt sich gleich[1]).

1905 (Neuchâtel) *Werner, Pictet.*
1906 (Bern) *E. Noelting*: L'industrie des matières colorantes azoïques.
1907 (Genf) *R. Willstätter*: Das Chlorophyll und das Xanthophyll.
1908 (Solothurn) *A. Tschirch*: Chemie und Physiologie der pflanzlichen Sekrete.
1909 (Zürich) *Ph.-A. Guye*: Les travaux récents exécutés à Genève sur la révision des poids atomiques.
1910 (Biel) *P. Dutoit*: Quelques applications des méthodes physico-chimiques à l'analyse quantitative.
1911 (Solothurn) *E. Noelting*: Leben und Werke von *Kostanecki*. (Dieser Vortrag konnte wegen Erkrankung des Redners nicht gehalten werden).
1913 (Lausanne) *A. Bach*: Les fermentes oxydants et réducteurs et leur rôle dans le processus de la respiration.
1914 *Bouvier*
1915 (14. September Genf) *F. Reverdin*: La mémoire des Chimistes, qui ont pris part à la fondation de la Société helvétique des Sciences naturelles.
1919 (Bern) *L. Duparc*: Nouvelles méthodes d'analyse des minerais de platine.
1920 (Bern) *H. E. Fierz-David*: Farbe und Farbstoffe.
1922 (Freiburg) *H. Rupe*: Die Rotations-Dispersion als Grundlage der Beurteilung von Konstitution und optischer Aktivität.
1923 (Langenthal) *H. E. Fierz-David*: Über die Chemie und die Verwendung des Naphtalins in den letzten Jahren.
1927 (Territet, 1. April) *M. Lugeon* und *P. Dutoit*: Les salines de Bex.
1928 (Lausanne, 31. August) *L. Hackspill* (Strasbourg): Sur quelques propriétés des métaux alcalines.

[1]) Diese Zusammenstellung ist vielleicht nicht ganz vollständig, unsere Jahresberichte, Protokolle und Sitzungsberichte waren nicht immer genau.

1928 (1. September) *C. Marie* (Paris): L'importance de la documentation numérique et l'organisation du Comité international des Tables annuelles de Chimie, de Physique, de Biologie et de Technologie.
1929 (Solothurn) *V. Kohlschütter*: Topochemische Reaktionen.
1931 (28. Februar, Bern) *J. Timmermans* (Bruxelles): La notion de corps purs en chimie organique.
1932 (27. Februar, Zürich) *H. Wieland* (München): Zur Kenntnis der dehydrierenden Enzyme.
1934 (24. Februar, Freiburg) *E. Schmid*: Strukturermittlung als Hilfsmittel der Legierungsforschung.
1934 (7. September, Zürich) *H. M. Wüst*: Alte und moderne Alkaloidindustrie.
1935 (2. März, Biel) *M. Bodenstein* (Berlin): Die Ermittlung des Mechanismus chemischer Reaktionen.
1935 (18. August, Einsiedeln) *P. Karrer*: Flavine.
1936 (29. Februar, Lausanne) *Georges Alland* (Paris): La structure des molécules organiques déterminée par les méthodes spectrales.
1937 (27. Februar, Bern) *W.D. Treadwell*: Über Thermodynamik der Salzlöslichkeit.
1937 (28. August, Genf) *J. Errera* (Bruxelles): L'infrarouge et les conceptions actuelles des liaisons chimiques.
1938 (27. Februar, Zürich) *M. Tiffeneau* (Paris): Transpositions hydrobenzoiniques des α-glycols symétriquement disubstitués ne possédant aucun aryle ou un seul aryle au voisinage des fonctions alcool.
1939 (5. März, Freiburg) *M. Delépine* (Paris): Quelques applications de l'isomorphisme.
1940 (5. März, Bern) *L. Ruzicka*: Konstitutions-Aufklärung der Abietinsäure.
1941 (2. März, Neuchâtel) *P. Karrer*: Neue Ergebnisse über Ergänzungsstoffe der Nahrung.

Ehrenmitglieder.

Schon im Jahre 1909 beschloss man (Lausanne) in Zukunft auch Ehrenmitglieder zu ernennen (siehe S. 1228).

Das erste Ehrenmitglied, Professor *Emilio Noelting* in Mülhausen (Elsass), wurde am 1. August 1911 ernannt.

Darauf folgten:

Ernest Solvay (Brüssel), 9. September 1913,
Dr. *Gadient Engi*, Vizepräsident und Delegierter des Verwaltungsrates der Gesellschaft für Chemische Industrie Basel, ernannt 1925,
Professor *O. Billeter*, Neuchâtel, ernannt 1925,
Professor Dr. *F. Fichter*, Basel, ernannt 1925,
Professor *Amé Pictet*, Genf, ernannt 1927,
Professor Dr. *Hans Rupe*, Basel, ernannt 1929,
Professor *N. Parravano*, Rom, (Luzern, August 1936),
Professor Dr. *Max Bodenstein*, Berlin, ernannt 27. August 1938,
Professor *Marcel Delépine*, Paris, ernannt 27. August 1938,
Professor *F. Swarts*, Gand, ernannt 27. August 1938,
Professor Dr. *Richard Willstätter*, Muralto, (1942, ernannt vom Komitee).

Preise und Medaillen.

Weiter oben wurde schon (Seite 1228) darüber berichtet, dass bald nach der Gründung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft der Beschluss gefasst wurde (in Zürich 1909), Auszeichnungen für wissenschaftliche Arbeiten zu verabfolgen, die von jüngern Mitgliedern der Gesellschaft ausgeführt worden waren (nicht in Betracht

kommen Hochschulprofessoren). Geldpreise, eine Medaille, die *Werner*-Plakette mit dem *Werner*-Preis wurden an die Laureaten abgegeben.

Es soll nun hier versucht werden, eine historische Zusammenstellung der Preisträger seit dem Jahre 1909 zu geben, zugleich mit dem Titel ihrer preisgekrönten Arbeiten, soweit dies noch möglich ist.

Dr. *Alphons Gams*: Synthèse de la papavérine (Basel, 6. September 1910).
Dr. *Küng*: Oxypyroline-Betaine des Muscarins.
Dr. *E. Briner*: Arbeiten mit Gasen unter erhöhtem Druck (25. Februar 1911).
Dr. *K. Baudisch*:
Dr. *H. Kappeler*: (Basel, 2. April 1912).
Dr. *G. Jantsch*
Dr. *G. Baume*: Equilibre des gaz liquifiés.
Dr. *M. Duboux*: Analyse des vins par conductométrie physico-chimique. (11. März 1913).
Dr. *Maurice Bouvier*: (2. Mai 1914). Destillation der Steinkohle im Vakuum, erhält das erste Exemplar der gesammelten Werke von *Marignac*[1]).
Dr. *Dubsky*: Verbesserungen der organischen Mikroanalyse.
Dr. *Reich*: Arbeiten auf dem Gebiete der Organischen Chemie (3. März 1917).
Dr. *L. Ruzicka*: Arbeiten auf dem Gebiete der Terpene, (9. März 1918).
Dr. *Ch. Gränacher*: Oxydation von Paraffinen.
Dr. *E. Waser*: Geschmackstoffe der Fleischbrühe.
Dr. *Al. Smirnoff*: Optisch aktive Iridium-Verbindungen (Burgdorf, Februar 1921).
Dr. *Max Brunner*: (22. Februar 1923).
Dr. *Johann Jakob*: Die Konstitution der Silicate, (26. Februar 1921). Erster *Werner*-Preis.
Dr. *H. Goldstein*: Les colorants azo-imiques et carbazimiques (1927).
H. Vogel: Synthèses dans le domaine des sucres. (23. März 1929).
Dr. *M. Brunner*: (23. März 1929).
Dr. *H. Emde:* Arbeiten über Diathereomerie (22. Februar 1930).
Dr. *Nägeli*: (26. Februar 1932). *Werner*-Plakette und *Werner*-Preis.
Dr. *T. Reichstein* } (24. Februar 1933) *Werner*-Preis und *Werner*-Plakette.
Dr. *H. Erlenmeyer* }
Dr. *Th. Posternak*: (28. Februar 1936) *Werner*-Plakette.
Dr. *G. Schwarzenbach*: (28. Februar 1936) *Werner*-Preis.
Dr. *M. Furter*: (4. März 1939) Medaille und Fr. 500.—.
Dr. *R. Flatt*: (4. März 1939) Medaille und Fr. 500.—.
Dr. *M. Goldberg*: (2. März 1940) *Werner*-Plakette und Preis
Dr. *Pl. A. Plattner*: (1. März 1941) *Werner*-Plakette und Preis[2]).

Basel, den 31. Dezember 1943.

---

[1]) Die Werke von *Marignac* wurden uns in 25 Exemplaren von Herrn *Emil Ador* gestiftet.

[2]) Was die Vollständigkeit dieser Zusammenstellung betrifft, so gilt hier dasselbe, was oben über die Liste der zusammenfassenden Vorträge gesagt wurde.

146. Über die Photochemie des Tetrabenzoyl-äthylens III[1])

von **H. Keller** und **H. v. Halban.**

(27. VI. 44.)

Bei den früheren Untersuchungen über dieses Thema war es nicht gelungen, Anhaltspunkte für die Konstitution der beim Belichten von Tetrabenzoyl-äthylen entstehenden gelben Verbindung zu gewinnen, die vorläufig als „B" bezeichnet wurde. Es konnte nur festgestellt werden, dass diese Verbindung die gleiche Bruttozusammensetzung und das gleiche Molekulargewicht hat wie Tetrabenzoyl-äthylen. Wir haben nun nach so langer Unterbrechung diese Untersuchung wieder aufgenommen in der Hoffnung, dass die in der Zwischenzeit erfolgte Erweiterung und Vertiefung der Kenntnisse über die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Absorptionsspektrum es ermöglichen könnten, hier weiter zu kommen. Dabei musste auch die Frage aufgeworfen werden, ob der als Tetrabenzoyl-äthylen bezeichneten Verbindung tatsächlich diese Konstitution zukommt, was sowohl von uns als auch von anderer Seite[1])[2]) vorausgesetzt worden war. Zu diesem Zweck wurden die als Zwischenstufen bei der Darstellung des Tetrabenzoyl-äthylens auftretenden Verbindungen einem neuerlichen Studium unterzogen. In der vorliegenden Mitteilung wird hierüber berichtet[3]).

Tetrabenzoyl-äthylen wurde stets nach einer Vorschrift von *Andres*[2]) dargestellt. *Andres* geht vom Dibenzoyl-methan aus, das er über das Monobromid in Dibenzoyl-methan-monojodid überführt. Das Jodid wird mit einer Molekel Dibenzoyl-methannatrium zu Tetrabenzoyl-äthan kondensiert. Das Äthan wird durch Behandeln mit Chlor in Eisessig über ein Zwischenprodukt, das α,α'-Diphenyl-β,β'-dibenzoyl-furan, in Tetrabenzoyl-äthylen übergeführt.

Dibenzoyl-methan existiert in zwei isomeren Formen, wie *Wislicenus*[4]) und Mitarbeiter nachgewiesen haben, nämlich α-Oxybenzal-acetophenon (Keto-Enol) und Dibenzoyl-methan (Diketon):

$$C_6H_5\cdot C(OH)=CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \quad \text{und} \quad C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$$

---

[1]) *H. v. Halban* und *H. Geigel*, Z. physikal. Ch. **96**, 233—250 (1920). (Auszug aus Diss. von *H. Geigel*, Würzburg 1920.) *H. v. Halban* und *K. Rast*, Z. physikal. Ch. **107**, 303—308 (1931, *Bodenstein*-Festband). (Auszug aus Diss. von *K. Rast*, Würzburg 1922.)

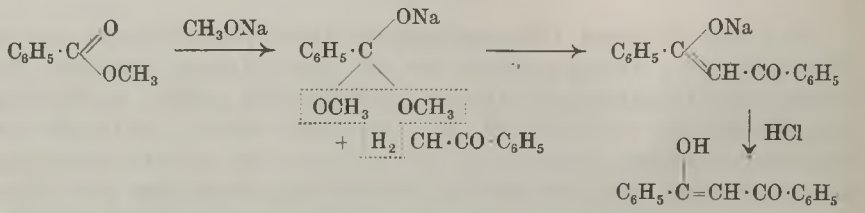
[2]) *A. Andres*, Diss. Strassburg (1911).

[3]) Obwohl in der vorliegenden Mitteilung auf die im Licht erfolgende Umwandlung von Tetrabenzoyl-äthylen in den Stoff „B" und die aus diesem weiter entstehenden Stoffe noch nicht eingegangen wird, schien es uns einfacher, diese Mitteilung unter dem gleichen Titel wie die ersten beiden — und die demnächst nachfolgenden — erscheinen zu lassen.

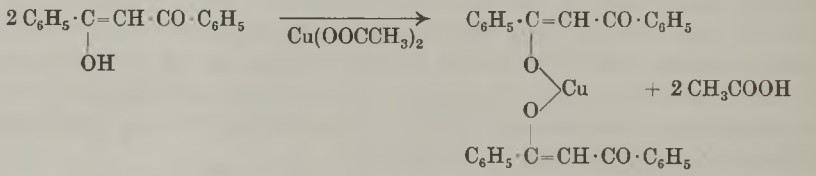
[4]) *J. Wislicenus*, A. **308**, 219—250 (1899).

Das nach *Claisen*[1]) und nach *Baeyer* und *Perkin*[2]) dargestellte Produkt ist α-Oxybenzal-acetophenon, also die Keto-Enolform. Diese von *Wislicenus* gemachten Beobachtungen wurden bestätigt durch Arbeiten von *I. Smedley*[3]) und *K. H. Meyer*[4]).

Andres stellt sein Dibenzoyl-methan im wesentlichen nach der *Claisen*'schen Vorschrift dar, die er etwas modifiziert hat. Er geht aus von Acetophenon und Benzoesäure-methylester und kondensiert mit Natriumamid. Die rohe Verbindung wird über das Kupfer-Salz gereinigt. Die Bildung des Natrium-Salzes von α-Oxybenzal-acetophenon aus Acetophenon und Benzoesäure-methylester erfolgt etwa nach folgender Gleichung:



Wislicenus und Mitarbeiter[5]) stellen Dibenzoyl-methan (Diketon) dar aus Benzal-acetophenon, das nach *Claisen*[6]) aus Benzaldehyd und Acetophenon mit Natrium-Alkoholat hergestellt wird. Benzal-acetophenon wird ins Dibromid übergeführt, und das Dibromid, mit Lauge gekocht, gibt ein Gemisch der beiden isomeren Dibenzoyl-methane. Die Trennung der beiden Isomeren kann leicht erfolgen, da nur α-Oxybenzal-acetophenon ein Kupfersalz bildet, während die Diketoform mit alkoholischer Kupferacetatlösung nicht reagiert.



Da es von Interesse war, die Spektren dieser beiden Isomeren zu kennen, haben wir nach den Vorschriften von *Wislicenus* und Mitarbeitern[5]) die Diketoform dargestellt. Wir konnten dabei sämtliche Angaben von *Wislicenus*[5]) bis auf den Schmelzpunkt der Diketoform voll bestätigen. Unser Präparat schmilzt schon bei 66° scharf und konnte auch durch mehrmaliges Umkrystallisieren nicht auf den von *Wislicenus* und Mitarbeitern angegebenen Wert von 77–78° gebracht werden; wir sind somit gezwungen, die Frage des Schmelzpunktes vorläufig offen zu lassen. Es erscheint nicht ganz ausgeschlossen, dass wir hier ein polymorphes (eventuell isomeres) Derivat zur Diketoform von *Wislicenus* aufgefunden haben. (Dass das Präparat die Diketoform ist, darf als sicher angenommen werden, wie unten noch gezeigt wird.) Die analoge Erscheinung kennt man

[1]) *L. Claisen*, A. **291**, 52 (1896); B. **20**, 655 (1887); B. **38**, 693 (1905).
[2]) *A. Baeyer* und *W. H. Perkin*, B. **16**, 2131 (1883); Soc. **47**, 253 (1885).
[3]) *I. Smedley*, Soc. **97**, 1493 (C. **1910**, II, 797).
[4]) *K. H. Meyer*, A. **380**, 212 (1911).
[5]) *J. Wislicenus*, A. **308**, 219—250 (1800).
[6]) *L. Claisen*, B. **20**, 657 (1887); **14**, 2464 (1881).

auch beim α-Oxy-benzal-acetophenon, es existieren dort vier verschiedene Formen mit den Schmelzpunkten 71, 73, 78 und 81°[1])[2]).

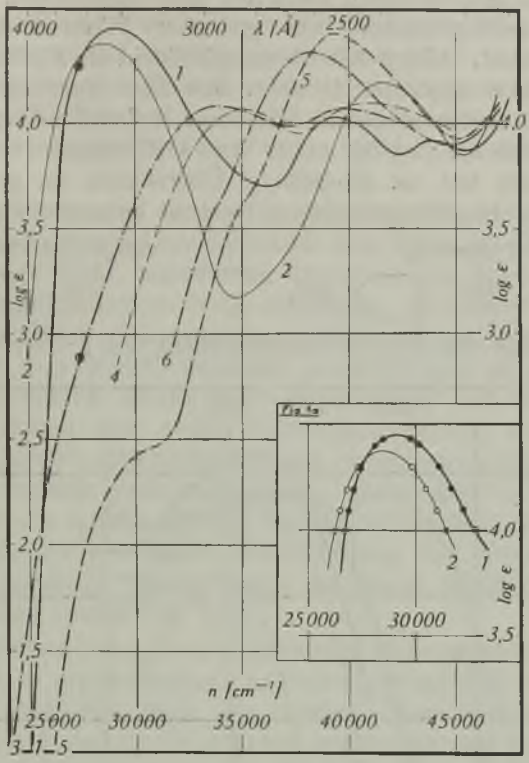


Fig. 1.

α-Oxy-benzalacetophenon

1 Molekelspektrum in $C_2H_5OH + HCl$ 2 Ionspektrum in $C_2H_5OH + NaOH$

Dibenzoyl-methan.

3 Molekelspektrum in C_2H_5OH 5 Dibenzoyl-methan-monobromid in C_2H_5OH

4 Molekelspektrum in Hexan 6 Dibenzoyl-methan-dibromid in C_2H_5OH

Die Keto-Enolform, das α-Oxybenzal-acetophenon, wurde in alkoholischer Lösung mit Zusatz von HCl und von NaOH spektrographiert. Wie *K. H. Meyer* und Mitarbeiter[3]) gezeigt haben, ist die Keto-Enolform in Alkohol allein bereits zu 97% enolisiert, so dass bei einem Laugenzusatz von 10^{-2} Mol/lt bei einer Konzentration von 10^{-4} Mol/lt an α-Oxybenzal-acetophenon sicher die Verbindung als Enolat-ion vorliegt. Es stellt somit das in alkoholisch-alkalischer Lösung aufgenommene Spektrum das Keto-Enol-ion-Spektrum dar (Kurve 2, Fig. 1). Dass es sich um das Keto-Enol-ion-Spektrum

[1]) *C. Weygand* und Mitarbeiter, B. **62**, 562 (1929).

[2]) *C. Dufraisse* und *A. Gillet*, Ann. chim. [10] **6**, 303 (1926); C. r. **183**, 746 (1928).

[3]) *K. H. Meyer* und Mitarbeiter, B. **47**, 826 (1914).

handelt (es wäre ja auch ein Dienol-ion-Spektrum, wenn auch nicht sehr wahrscheinlich – da Allenstruktur vorliegen würde –, so doch nicht völlig ausgeschlossen), kann aus dem chemischen Verhalten des α-Oxybenzal-acetophenons mit grösster Wahrscheinlichkeit geschlossen werden. Mit p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin wurde von uns ein Reaktionsprodukt isoliert, aus dem hervorgeht, dass eine Molekel p-Nitrobenzoylchlorid mit einer Molekel α-Oxybenzal-acetophenon reagiert hat; es ist somit eine OH-Gruppe vorhanden, und es gelingt auch bei ca. 10-fachem Überschuss an p-Nitrobenzoylchlorid nicht, ein disubstituiertes Derivat herzustellen.

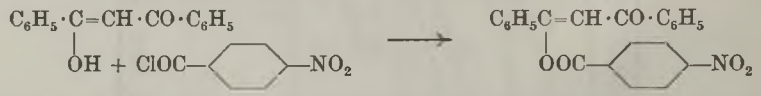


Fig. 2 zeigt das Absorptionsspektrum des p-Nitrobenzoylesters.

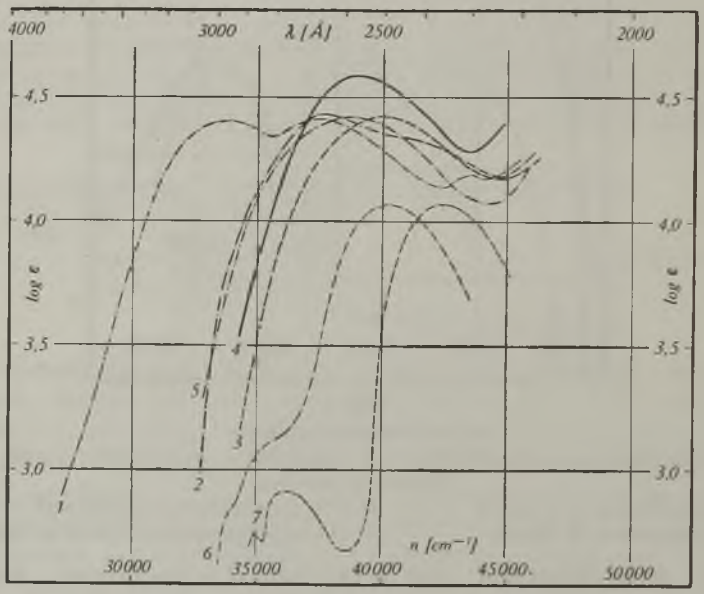


Fig. 2.

1 p-Nitro-benzoylester des α-Oxy-benzal-acetophenons in C_2H_5OH
2 3,5-Diphenylpyrazol in $C_2H_5OH + HCl$
4 3,5-Diphenylpyrazol in $C_2H_5OH + NaOH$
3 3,5-Diphenyl-4-brompyrazol in $C_2H_5OH + HCl$
5 3,5-Diphenyl-4-brompyrazol in $C_2H_5OH + NaOH$
7 Acetophenon in Hexan
6 ω-Bromacetophenon in Hexan

Die Keto-Enolstruktur folgt auch aus der Bildung von einer Molekel Methan bei der Umsetzung mit Methylmagnesiumbromid[1]), auch mit Phenylisocyanat reagiert α-Oxybenzal-acetophenon, wobei eine Verbindung $C_{22}H_{17}O_3N$ isoliert werden kann, es tritt also

[1]) *J. Marshall*, Soc. **107**, 517 (1915).

eine Addition je einer Molekel α-Oxybenzal-acetophenon und Phenylisocyanat ein (*Wislicenus*[1])). Weiter kann bei der Einwirkung von Diazomethan ebenfalls nur eine OH-Gruppe nachgewiesen werden (*Weygand*[2])).

Da eine praktisch feststellbare Umwandlung der Keto-Enolform in die Diketoform nicht eintritt, sondern umgekehrt, die Diketoform durch Einwirkung von Salzsäure in α-Oxybenzal-acetophenon verwandelt wird (*Wislicenus*[1])), enthält die alkoholisch-saure Lösung, deren Spektrum aufgenommen wurde, wohl grösstenteils die Keto-Enolform.

Wislicenus[1]) konnte auf präparativem Wege rein qualitativ zeigen, dass α-Oxybenzal-acetophenon sich in Lauge lösen und mit Salzsäure wieder fällen lässt. Den quantitativen Nachweis konnten wir auf spektrographischem Wege erbringen. Zu diesem Zweck haben wir eine alkoholische Lösung von α-Oxybenzal-acetophenon zuerst durch Zugabe von NaOH alkalisch gemacht und spektrographiert. Die erhaltene Kurve erwies sich als identisch mit der Kurve der alkalischen Lösung von α-Oxybenzal-acetophenon, also der „Ionkurve". Die gleiche alkalische Lösung wurde nun mit Salzsäure angesäuert und wieder spektrographiert. Diese Kurve war identisch mit der Kurve der sauren Lösung von α-Oxybenzal-acetophenon, also der „Molekularkurve". Eine Wiederholung der Versuche in umgekehrter Reihenfolge (zuerst sauer und dann alkalisch) ergab dieselben Resultate (siehe Fig. 1a).

Von der Diketoform, dem eigentlichen Dibenzyol-methan, wurde das Spektrum in alkoholischer neutraler Lösung und in Hexan aufgenommen. Vergleicht man die beiden Dibenzoyl-methankurven (Fig. 1, Kurven 3 und 4) (in Alkohol und in Hexan) miteinander, so stellt man eine Verschiebung des Spektrums in Alkohol gegenüber demjenigen in Hexan fest, während an der Höhe der Bande praktisch keine Veränderung eintritt. Die Verschiebung der Bande (von der Lösung in Hexan aus gerechnet) beträgt ca. 100 Å (von $n = 34000$ bis $n = 35000$) gegen das langwellige Spektralgebiet.

Es ist von *Scheibe*[3]) bereits darauf hingewiesen worden, dass Acetophenon eine Ausnahmestellung einnimmt, da die Verschiebung infolge eines Lösungsmitteleffekts sonst allgemein von Hexan aus gerechnet nach den kürzeren Wellen eintritt. Wir haben hier somit ähnliche Verhältnisse, da Dibenzoyl-methan auch als Acetophenonderivat angesprochen werden kann.

Das Dibenzoyl-methanspektrum ist im Vergleich zum Spektrum des α-Oxybenzal-acetophenons um ca. 600 Å (von $n = 29000$ bis $n = 35000$) nach kürzeren Wellen verschoben, weiter ist bemerkenswert, dass das Maximum der ersten Bande für die Keto-Enolform viel höher liegt ($\log \varepsilon = 4{,}45$, $\varepsilon = 2{,}82 \times 10^4$) gegenüber dem Maximum

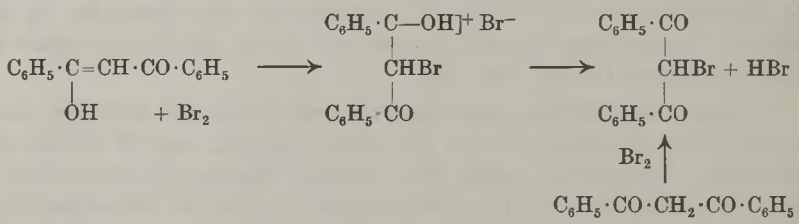
[1]) *J. Wislicenus*, A. **308**, 219—250 (1899).
[2]) *C. Weygand* und Mitarbeiter, B. **62**, 562 (1929).
[3]) *G. Scheibe*, B. **60**, 1408 (1927).

der Diketoform (log $\varepsilon = 4{,}07$, $\varepsilon = 1{,}175 \times 10^4$), d. h. also, es tritt beim Übergang der Keto-Enolform in die Diketoform eine Verringerung der Übergangswahrscheinlichkeit ein.

Wird nun die Diketoform bromiert, so entsteht das Mono-, bei vollständiger Bromierung das Di-Bromderivat des Dibenzoyl-methans (Molekulargew. s. exp. Teil). Zu dem genau gleichen Bromderivat kommt man aber auch bei der Bromierung von α-Oxybenzal-acetophenon (*Wislicenus* und Mitarbeiter[1])). Wir konnten obige Angaben durch die Aufnahme der Absorptionsspektren der entsprechenden Präparate vervollständigen.

Das Monobromid von α-Oxybenzal-acetophenon bzw. Dibenzoyl-methan wird von *Wislicenus*[1]) als Derivat der Diketoform formuliert, da keine Reaktion mit Eisen(III)-chlorid bzw. alkoholischer Kupfer-(II)-acetatlösung eintritt.

Wir haben weiter versucht, Dibenzoyl-methan-monobromid mit Diazomethan umzusetzen, um die Frage, ob das zweite H-Atom sich eventuell enolisieren lasse, zu prüfen. Wir haben dabei das Ausgangsmaterial zurückerhalten, so dass die Formulierung des Monobromids als Derivat der Diketoform vom chemischen Standpunkte aus betrachtet als äusserst wahrscheinlich erscheint.



Nach dem oben Gesagten wäre nun zu erwarten, dass das Spektrum von Dibenzoyl-methan-monobromid demjenigen von Dibenzoyl-methan (Diketon) nach Lage und Form ähnlich wäre; es könnte weiter eine Verschiebung ins langwellige Spektralgebiet als Folge der Einführung von Halogen in die Molekel vorausgesagt werden. Statt des erwarteten Effektes ist nun aber im Spektrum des bromierten Dibenzoyl-methans bzw. α-Oxybenzal-acetophenons eine tiefgreifende Änderung sowohl in der Form als auch in der Lage des Absorptionsspektrums eingetreten (siehe Fig. 1, Kurve 5). Das erste Maximum des Dibenzoyl-methans ist in der Form einer verdeckten Bande im Monobromid wohl wieder zu erkennen, wobei sich die Höhen der Maxima beider entsprechender Banden um ca. $1^1/_2$ Einheiten im log ε unterscheiden. Dann ist eine zweite, weniger stark ausgeprägte und im Dibenzoyl-methanspektrum nicht vorhandene verdeckte Bande bei $n = 35000$ zu erkennen. Das zweite Maximum des Dibenzoyl-methans ist auch im Spektrum des Dibenzoyl-methan-

[1]) *J. Wislicenus*, A. **308**, 219—250 (1899).

monobromid zu finden. Besonders bemerkenswert ist hier die Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit gegenüber der Diketoform, während beim ersten Maximum eine ebensolch ausgeprägte Erniedrigung eintritt. Auch eine Verschiebung ins langwellige Spektralgebiet als Folge der Einführung von Brom in die Molekel kann sowohl bei der verdeckten Bande als auch beim Maximum festgestellt werden. Die starke Verschiebung des Spektrums des Dibenzoyl-methan-monobromids bezogen auf das des α-Oxy-benzal-acetophenons liesse sich unter der Annahme, dass das Monobromid ein Derivat der Diketoform sei, zwanglos erklären, nicht aber die Verschiedenheit in Form und Lage des Bromidspektrums gegenüber dem Spektrum der Diketoform des Dibenzoyl-methans.

Wir haben nun einige Versuche ausgeführt, die zeigen sollen, dass das nach den Vorschriften von *Wislicenus*[1]) dargestellte Präparat mit grösster Wahrscheinlichkeit die Diketoform darstellt, besonders, da *Abell*[2]) die Formulierung von *Wislicenus* anzweifelt. *Abell* hat nämlich ebenfalls nach der Vorschrift von *Wislicenus* Dibenzoylmethan hergestellt; er beschreibt ein Präparat vom Smp. 77–78°, vertritt aber die Auffassung, dass dieses Präparat nicht das Diketon sei, sondern er formuliert die Verbindung von *Wislicenus* als Äthyläther von Phenyl-α-hydroxystyrol (Ph—C(O—Et)=CH—CO—Ph). Wir können jedoch die Ansicht *Abell*'s nicht teilen; erstens ergeben unsere Elementaranalysen folgende Werte:

Ph—C(O—Et)=CH—CO—Ph

$C_{15}H_{12}O_2$ (Diketon)	Ber. C 80,32	H 5,40%
$C_{17}H_{16}O_2$ (Äthyläther)	Ber. C 80,92	H 6,39%
	Gef. „ 80,52	„ 5,29%

Weiter wurde von uns das Molekulargewicht nach verschiedenen Methoden sehr sorgfältig bestimmt, so ergaben sich nach der von uns etwas modifizierten *Rast*'schen Methode[3]) folgende Resultate:

225 ± 0,7% mit Tetrabrommethan als Lösungsmittel
224 ± 0,85% mit Cyclopentadecanon als Lösungsmittel

weiter nach *Barger-Rast* in Aceton:

224 ± 1%

Der für das Diketon berechnete Wert ist 224, während er um 28 Einheiten höher sein müsste, wenn die *Abell*'sche Formulierung als Äthyläther zuträfe.

Wislicenus und Mitarbeiter[1]) geben an, dass die Diketoform mit starken Säuren oder Alkalien in die Keto-Enolform übergeführt werden kann. Da uns nun beide Spektren zur Verfügung standen, haben wir photoelektrisch nachgeprüft, ob diese Umwandlung quantitativ verläuft[4]).

[1]) *J. Wislicenus*, A. **308**, 219—250 (1899).
[2]) *R. O. Abell*, Soc. **101**, 1002 (1912).
[3]) Siehe demnächst erscheinende Mitteilung in dieser Zeitschrift.
[4]) Bezügl. der Methodik vgl. *G. Kortüm* und *H. v. Halban*, Z. physikal. Ch. [A] **170**, 202—230 (1934) und die dort angeführten früheren Veröffentlichungen.

Zu diesem Zweck wurde eine Lösung von Dibenzoyl-methan (Diketon) in Alkohol hergestellt und in dieser Lösung der Wert von ε bei Hg 366 mμ bestimmt. Die gemessene Extinktion ergab einen Log ε von 2,901 (Fig. 1, Kurve 3, markierter Pkt.). Erfolgt nun beim Kochen der Lösung mit einigen Tropfen HCl die Umwandlung in die Keto-Enolform quantitativ, so muss die gemessene Extinktion einen log ε ergeben, der auf der Kurve der saueren Lösung von α-Oxybenzal-acetophenon liegt.

Nach dem Erwärmen mit HCl ergab sich ein log ε von 4,298 statt 4,30 nach der Keto-Enolkurve. (Pkt.) Auch aus dieser Bestimmung geht eindeutig hervor, dass die Verbindung von *Wislicenus* nicht die von *Abell* vorgeschlagene Formulierung haben kann.

Die von *Wislicenus*[1]) angegebenen Eigenschaften beider Isomeren wurden von uns nachgeprüft und volle Übereinstimmung mit obgenannten Autoren festgestellt im Verhalten beider Verbindungen gegen

Eisen(III)-chlorid
alkoholische Kupfer(II)-acetat-Lösung
Hydrazin und Phenylhydrazin

und gegen Brom, das sowohl in Chloroform als auch in Alkohol identische Mono- und Di-bromderivate (Molekulargew. s. exper. Teil) gibt.

Weiter wurde von uns versucht, durch Einwirkung von Diazomethan auf beide Isomere zu Methoxyderivaten zu gelangen. Nur das α-Oxybenzal-acetophenon reagiert mit Diazomethan, während die Diketoform unverändert zurückgewonnen wird.

Da die Konstitution der Diketoform kaum bezweifelt werden kann, haben wir unsere Versuche auf die identischen Monobromderivate beider Isomeren ausgedehnt; es ist ja immerhin nicht ausgeschlossen, dass durch die Einwirkung von Brom eine Änderung im konstitutionellen Bau der Molekel eintreten kann.

Normalerweise wird bei der Einführung von Halogen in die Molekel das Absorptionsspektrum gegen die längeren Wellen verschoben.

Wir haben auch an Acetophenon und ω-Bromacetophenon den Effekt der Halogeneinführung untersucht und ebenfalls eine Verschiebung des Spektrums des Bromderivates nach längeren Wellen festgestellt (Fig. 2, Kurve 6 und 7). Zur gleichen Feststellung gelangen auch *Mohler* und Mitarbeiter[2]).

Werden nun beide H-Atome des Dibenzoyl-methans, bzw. des α-Oxybenzal-acetophenons, durch Brom ersetzt, so zeigt das Spektrum des Dibromids eine kleine Verschiebung des Maximums ins langwellige Spektralgebiet, bezogen auf das Monobromid.

---

[1]) *J. Wislicenus*, A. **308**, 219—250 (1899).
[2]) *H. Mohler* und Mitarbeiter, Helv. **19**, 285, 1241 (1936).

Weiter haben wir Pyrazolderivate von beiden isomeren Dibenzoyl-methanen und dem Dibenzoyl-methan-monobromid hergestellt. α-Oxybenzal-acetophenon und Dibenzoyl-methan geben mit Hydrazinhydrat 3,5-Diphenyl-pyrazol. Beide Hydrazinderivate sind vollkommen identisch, wie *Wislicenus* bereits festgestellt hat. Auch die von uns aufgenommenen Spektren bestätigen dies, ferner besteht Übereinstimmung in der C–H-Bestimmung, dem Schmelzpunkt und dem Molekulargewicht unserer Verbindungen mit den in der Literatur von *Knorr* und *Duden*[1]) angegebenen Werten. Ist nun vom Dibenzoyl-methan zum Dibenzoyl-methan-monobromid eine Konstitutionsänderung eingetreten, so ist es fraglich, ob die Ketogruppen, sofern solche noch vorhanden sind, mit Hydrazinhydrat noch ein Pyrazolderivat geben.

Wir konnten nun auch ein Pyrazolderivat vom Monobromid herstellen und haben von diesem 3,5-Diphenyl-4-brompyrazol (identifiziert durch C–H-Bestimmung, Brombestimmung, Stickstoffbestimmung und Molekulargewicht) ebenfalls die Absorptionsspektren in alkoholischer saurer und alkalischer Lösung aufgenommen. (Siehe Fig. 2, Kurven 3 u. 5).

Vergleicht man die Spektren von 3,5-Diphenyl-pyrazol und 3,5-Diphenyl-4-brompyrazol in saurer und alkalischer alkoholischer Lösung, so kann festgestellt werden, dass die Einwirkung von HCl auf beide Derivate in guter Annäherung die gleiche Verschiebung des Maximums (von n = 40000 auf n = 38500 bei 3,5-Diphenyl-4-brompyrazol und n = 39500 auf n = 37500 bei 3,5-Diphenyl-pyrazol) nach längeren Wellen hervorruft. Auch die Form der Absorptionskurve von 3,5-Diphenyl-4-brompyrazol ist im wesentlichen identisch mit derjenigen von 3,5-Diphenyl-pyrazol. Die Kurve der sauren Lösung ist ebenfalls, bezogen auf das Pyrazolderivat, nach kürzeren Wellen verschoben, während die Kurven der alkalischen Lösungen nahezu keine Verschiebungen gegeneinander aufweisen. Bemerkenswert ist die identische Verschiebung beider Kurven bei der Einwirkung von Säuren; weiter kann aus der Lage und Form der Spektren mit grösster Wahrscheinlichkeit auf gleichen konstitutionellen Bau beider Pyrazolderivate geschlossen werden.

Es ist ferner noch an die Möglichkeit einer Enolisierung des zweiten H-Atoms im Monobromid zu denken:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 \cdot \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CBr \cdot CO \cdot C_6H_5$$

Mit NaOH gibt das Monobromid in alkoholischer Lösung eine tiefgelbe Färbung; wir konnten auf spektrographischem und präpara-

[1]) *L. Knorr* und *P. Duden*, B. **26**, 117 (1893).

tivem Wege zeigen, dass die Verbindung durch Alkali zerstört wird, denn das in alkalischer Lösung aufgenommene Absorptionsspektrum wird beim Ansäuern mit HCl nicht auf das in alkoholisch saurer Lösung erhaltene Absorptionsspektrum des Monobromids zurückgeführt, etwa wie beim α-Oxybenzal-acetophenon.

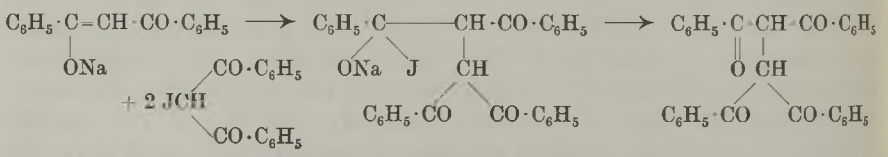
Es ist somit äusserst wahrscheinlich, dass das Monobromid ein Derivat der Diketoform ist, auch die Umwandlung der Keto-Enolform beim Bromieren in die Diketoform lässt sich zwanglos formulieren.

Wir sind dabei allerdings gezwungen, die Frage offen zu lassen, wie die starke Änderung in bezug auf Form und Lage der Spektren der beiden isomeren Dibenzoyl-methane durch die Einführung von Brom zustande kommt.

Dibenzoyl-methan-monobromid wird nach der Methode von *Finkelstein*[1]) in das Monojodid verwandelt. Das Monojodid gibt mit Eisen(III)-chlorid wiederum die Enolreaktion. Es ist auch die Keto-Enolformulierung von *Abell*[2]) zur Diskussion gestellt worden, es kann aber auch als Folge einer Hydrolyse die Enolreaktion eintreten, da das Monojodid sehr leicht Jod abgibt, so z. B. schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol.

Wird nun das Monojodid mit dem Mononatriumsalz von α-Oxybenzal-acetophenon in acetonischer Lösung zusammengebracht, so tritt eine Kondensation ein, es entsteht das Tetrabenzoyl-äthan. Zum gleichen Effekt kommt man auch, wenn man das Natriumsalz von α-Oxybenzal-acetophenon in acetonischer Lösung mit Jod behandelt, oder wie *Abell*[2]) angibt, geht die Kondensation auch, wenn α-Oxybenzal-acetophenon in absolutem Äther mit Natrium versetzt und hierauf mit einer ätherischen Jodlösung behandelt wird.

Man kann sich die Bildung von Tetrabenzoyl-äthan etwa nach dem von *Michael*[3]) angewandten Schema folgendermassen denken:



d. h., es tritt zuerst eine Addition an der Doppelbindung auf, worauf die Abspaltung von NaJ erfolgt. Beachtung verdient die Tatsache, dass neben Tetrabenzoyl-äthan noch andere Kondensationsprodukte auftreten, es ist nicht möglich, mehr als ca. $^1/_3$ der berechneten Menge an Tetrabenzoyl-äthan zu erhalten.

Da, wie oben erwähnt, mehrere Kondensationsprodukte entstehen, musste die Konstitution der von *Andres*[4]) als Tetrabenzoyl-äthan angesprochenen Reaktionskomponente sichergestellt werden. Die von *Andres* gemachten Angaben weisen einige Lücken auf; so ist es ihm z. B. nicht gelungen, Ketogruppen nachzuweisen.

Einen äusserst wertvollen Beitrag zur konstitutionellen Aufklärung liefert nun das Absorptionsspektrum von Tetrabenzoyl-äthan (Fig. 3). Vergleicht man nämlich das Spektrum von Tetrabenzoyl-

[1]) *H. Finkelstein*, B. **43**, 1528, 1533 (1910).
[2]) *R. O. Abell*, Soc. **101**, 997 (1912).
[3]) *A. Michael*, s. *Gattermann*, S. 238—239 (1937).
[4]) *A. Andres*, Diss. Strassburg (1911).

äthan mit demjenigen von Dibenzoyl-methan-monobromid, so stellt man fest, dass beide Stoffe im gleichen Spektralgebiet absorbieren; die Übereinstimmung in der Lage des Maximums ist überraschend gut. Dibenzoyl-methan-monobromid hat einen log ε von 4,3 ($\varepsilon = 2{,}6 \times 10^4$) beim Maximum, der log ε von Tetrabenzoyl-äthan ist 4, 746 ($\varepsilon = 5{,}56 \times 10^4$)), also rund das Doppelte vom Monobromid.

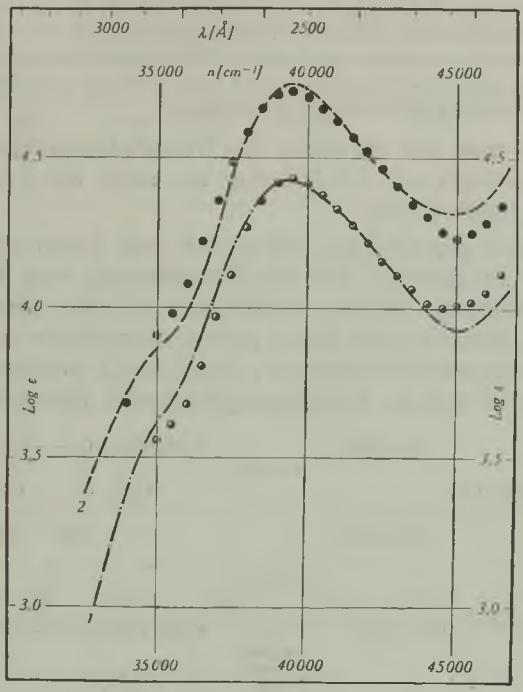


Fig. 3.
Dibenzoylmethanmonobromid.
1 in C_2H_5OH
Tetrabenzoyläthan.
2 in $C_2H_5OH + HCl$

- Aus Tetrabenzoyl-äthan berechnetes Dibenzoyl-methanspektrum.
- Aus Dibenzoyl-methan-monobromid berechnetes Tetrabenzoyl-äthanspektrum.

Unter Verwendung der aus der Schule *Radulescu*'s[1]) bekannten Ansicht über das Zustandekommen der selektiven Absorption, die aussagt, dass die selektive Absorption als Resonanzphänomen bestimmter Elektronengruppen aufzufassen sei, ergibt sich folgendes Bild:

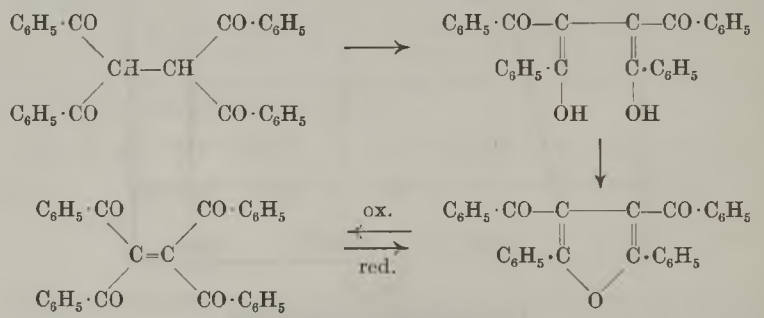
Tetrabenzoyl-äthan kann man sich zusammengesetzt denken aus zwei Molekeln Dibenzoyl-methan (durch Ersatz eines H-Atoms des Methanwasserstoffes durch eine gleiche Molekel). Nimmt man nun nach der klassischen Theorie der mehratomigen Chromophorenkonstellation (der Resonator soll aus einer grösseren Anzahl von durch Konjuga-

[1]) *D. Radulescu*, Z. physikal. Ch. [B] 5, 177 (1929). Vgl. auch *R. N. Jones*, Chem. Rev. 32, 1 (1943); *V. Henri*, Etudes de photochimie, Paris 1919.

tion zu einem Gemeinschaftsresonator zusammengekoppelten Valenzelektronen bestehen) an, dass der einfache Gemeinschaftsresonator aus den Valenzelektronen des Dibenzoyl-methans besteht, so erklärt sich die Tatsache, dass die Maxima beider Verbindungen bei der gleichen Wellenlänge liegen, einfach durch Addition zweier solcher Molekeln. Auch die relativ gute Übereinstimmung der ε beider Verbindungen im Maximum (das ε von Tetrabenzoyl-äthan ist doppelt so gross wie dasjenige von Dibenzoyl-methan-monobromid) spricht für eine solche Deutung. In diesem Zusammenhang bemerkenswert ist der geringe Einfluss von Brom in der Molekel des Dibenzoyl-methan-monobromids. Er ist jedoch zu erwarten, da am Gesamtelektronensystem der Molekel durch die Einführung des Broms an Stelle des Wasserstoffs keine wesentliche Änderung eintritt. Es kann auf alle Fälle aus der Lage beider Absorptionsspektren mit grösster Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, dass beide Verbindungen konstitutionell äusserst nahe verwandt sein müssen, so dass die Formulierung von *Andres*[1]) als bevorzugt gelten kann.

Betrachtet man die Struktur des Tetrabenzoyl-äthans, so sieht man, dass es sowohl als 1,3-Diketon als auch als 1,4-Diketon zu Ringschlüssen befähigt ist.

Wie *Andres*[1]) gezeigt hat, bildet sich sehr leicht durch Wasserabspaltung ein Furanring. Bei der Überführung von Tetrabenzoyl-äthan in Tetrabenzoyl-äthylen bildet sich bei der Einwirkung von Chlor aus dem Tetrabenzoyl-äthan zuerst quantitativ α,α'-Diphenyl-β,β'-dibenzoyl-furan (Molekulargew. s. exp. Teil), welches dann wieder aufgespalten wird und in Tetrabenzoyl-äthylen übergeht.



Ebenfalls bemerkenswert ist, dass dasselbe Furanderivat auch aus dem Tetrabenzoyl-äthylen durch Reduktion mit Bromwasserstoff hergestellt werden kann (*Andres*[1])). Wir können zu dieser Beobachtung noch hinzufügen, dass bei der katalytischen Reduktion von Tetrabenzoyl-äthylen (mit Pt als Katalysator) ebenfalls das Furanderivat gebildet wird.

α,α'-Diphenyl-β,β'-dibenzoyl-furan entsteht auch beim Einleiten von HCl-Gas in eine Lösung von Tetrabenzoyl-äthan in siedendem Eisessig. Die Verbindung zeigt eine bemerkenswerte Beständigkeit gegen Natriummethylat und HCl; so gelingt es nicht, mit HCl im Einschmelzrohr (bei 150°) den Furanring zu spalten, auch längeres Kochen mit Natriummethylat schadet der Verbindung nicht (*Andres*[1]).

[1]) *A. Andres*, Diss. Strassburg (1911).

Eine Aufspaltung des Furanringes gelingt, wenn man in die heisse Eisessiglösung des Furans Chromtrioxyd (in Eisessig) fliessen lässt, oder beim Behandeln der Furanlösung mit Chlor; dabei wird aber noch ein O-Atom aufgenommen, und man erhält quantitativ Tetrabenzoyl-äthylen (Molekulargew. s. exp. Teil) (*Andres*[1])).

Das ebenfalls aufgenommene Absorptionsspektrum von α,α'-Diphenyl-$\beta'\,\beta'$-dibenzoyl-furan (Fig. 4, Kurve 3) bietet vorläufig kein Interesse, da keine Beziehungen zu den uns jetzt interessierenden Spektren festgestellt werden können.

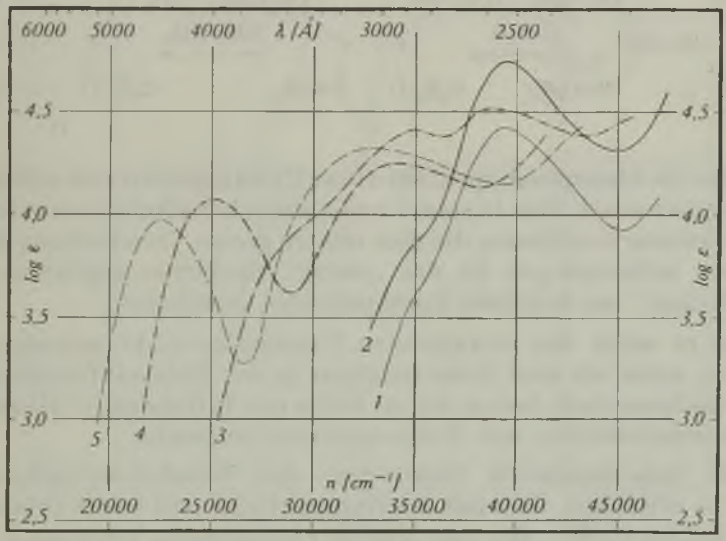


Fig. 4.

1 Dibenzoyl-methan-monobromid
2 Tetrabenzoyl-äthan
3 α,α'-Diphenyl-β, β'-dibenzoyl-furan
4 Hydrazinderivat von: in $C_2H_5OH + NaOH$
5 Tetrabenzoyl-äthan und in $C_2H_5OH + HCl$
α,α'-Diphenyl-β,β'-dibenzoyl-furan 1—3 in C_2H_5OH

Weiter versuchte *Andres*[1]) mit Phenylhydrazin Pyrazol- oder Pyridazinderivate herzustellen, jedoch ohne Erfolg; es war nicht einmal möglich, ein einfaches Phenylhydrazon zu erhalten.

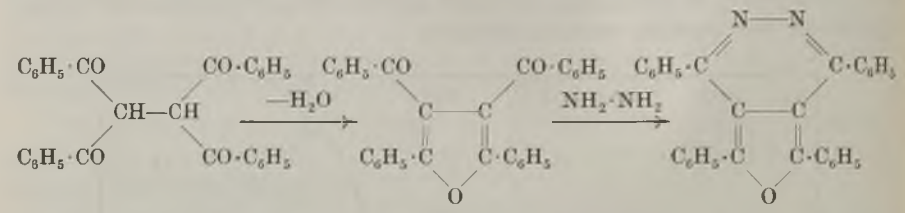
Da uns jedoch der Nachweis der Ketogruppen als wünschenswert erschien, haben wir weitere Versuche zur Abklärung dieser Frage unternommen. Wir haben Tetrabenzoyl-äthan mit Hydrazinhydrat in Eisessig umgesetzt und konnten dabei eine Verbindung isolieren mit der Bruttoformel $C_{30}H_{22}ON_2$ und einem Molekulargewicht von 428.

Die gleiche Verbindung erhielten wir auch aus α,α'-Diphenyl-β,β'-dibenzoyl-furan und Hydrazin. Beide Derivate haben den glei-

[1]) *A. Andres*, Diss. Strassburg (1911).

chen Schmelzpunkt (auch ein Mischschmelzpunkt beider Derivate zeigt keine Erniedrigung), identische Absorptionsspektren, gleiche Molekulargewichte und gleiche Zusammensetzung.

Die Reaktion lässt sich zwanglos deuten unter der Annahme, dass das Tetrabenzoyl-äthan unter den herrschenden Reaktionsbedingungen zuerst in das Furanderivat umgewandelt wird, das dann erst mit Hydrazin ein Pyridazinderivat bildet.



Was die Absorptionsspektren dieses Pyridazinderivates anbelangt, ist bemerkenswert, dass in saurer und alkalischer alkoholischer Lösung zwei Spektren resultieren, die eine relativ grosse Verschiebung gegeneinander aufweisen; es ist das „saure" Spektrum gegenüber dem „alkalischen" ins sichtbare Spektralgebiet verschoben.

Da es unter den obwaltenden Umständen nicht aussichtsreich erschien, mehr als zwei Keto-Gruppen in der Molekel Tetrabenzoyl-äthan nachzuweisen, haben wir an Stelle des Tetrabenzoyl-äthans das Tetrabenzoyl-äthylen mit Ketoreagenzien umgesetzt.

Als bemerkenswerte Eigenschaft des Tetrabenzoyl-äthans ist weiter zu erwähnen, dass mit Natriummethylat sehr leicht Dibenzoyl-äthan gebildet wird. Die von *Andres*[1]) festgestellte Reaktion konnte von uns bestätigt werden.

Dibenzoyl-äthan kann leicht nachgewiesen werden durch die Überführung in 2,5-Diphenyl-furan, welches mit konz. H_2SO_4 eine Grünfärbung ergibt; beim Stehen wird die Lösung rotbraun und zeichnet sich durch prächtige blaugrüne Fluoreszenz aus. Das von uns dargestellte Präparat ist vollkommen identisch mit den aus der Literatur bekannten Präparaten, die aus Phenacyl-benzoyl-essigester[2]) oder aus Dibenzoyl-dibernsteinsäure-diäthylester[3]) hergestellt wurden.

Vergleicht man das Absorptionsspektrum von Dibenzoyl-äthan (Fig. 5) mit demjenigen von Dibenzoyl-methan-monobromid oder von Tetrabenzoyl-äthan, so fällt die offensichtliche Verschiedenheit im konstitutionellen Bau auf. Es lässt sich ohne weiteres sagen, dass die konstitutionelle Verwandtschaft zwischen Dibenzoyl-methan-monobromid und Tetrabenzoyl-äthan viel enger ist als etwa zwischen Dibenzoyl-äthan und Tetrabenzoyl-äthan.

---

[1]) *A. Andres*, Diss. Strassburg (1911).
[2]) *S. Kapf* und *C. Paal*, B. **21**, 3056 (1888).
[3]) *K. Auwers* und *A. Jakob*, B. **27**, 1118 (1894).

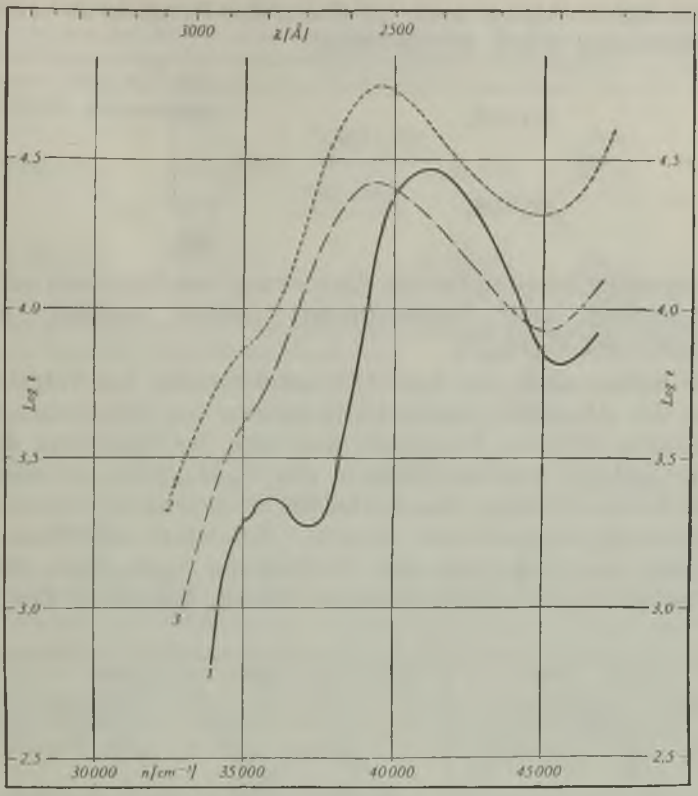
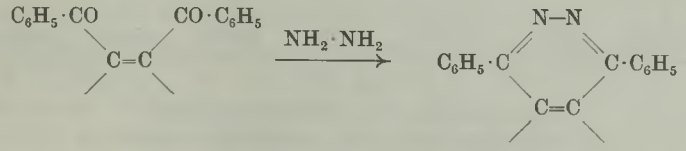


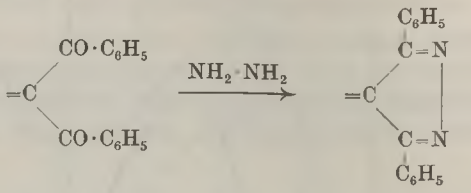
Fig. 5.
1 Dibenzoyl-äthan in C_2H_5OH + HCl
2 Tetrabenzoyl-äthan in C_2H_5OH + HCl
3 Dibenzoyl-methan-monobromid in C_2H_5OH + HCl

Tetrabenzoyl-äthylen kann sowohl als 1,4-Diketon als auch als 1,3-Diketon mit Ketoreagenzien in Reaktion treten. Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf ein γ-Diketon, das zwischen den Carbonylen eine Doppelbindung enthält, bildet sich der Pyridazinring in seiner wenigst gesättigten (aromatischen) Form.



Es kann Tetrabenzoyl-äthylen aber auch als 1,3-Diketon mit Hydrazinhydrat reagieren, wobei ein Pyrazolderivat entsteht. Bei der angenommenen Konstitution des Tetrabenzoyl-äthylens ist ein symmetrisches Pyrazolderivat, dessen Formel weder den benzol-

ähnlichen Eigenschaften noch der Natur des Pyrazols als sekundäres Amin Rechnung trägt, zu erwarten.



Tatsächlich konnten bei der Einwirkung von Hydrazin auf Tetrabenzoyl-äthylen zwei Verbindungen isoliert werden, nämlich $C_{30}H_{20}O_2N_2$ und $C_{30}H_{20}N_4$.

Wir haben auch von den Hydrazinderivaten des Tetrabenzoyl-äthylens die Absorptionsspektren in sauren und alkalischen Medien aufgenommen (Fig. 6). Vergleicht man nun das Spektrum der Verbindung $C_{30}H_{20}N_4$ mit demjenigen von $C_{30}H_{20}O_2N_2$, so sieht man aus ihrer Form und Lage, dass die beiden Spektren zwei verschiedenen Verbindungstypen angehören müssen. Besonders auffallend ist die Ähnlichkeit des Spektrums der Verbindung $C_{30}H_{20}O_2N_2$ mit dem Spektrum des 3,5-Diphenyl-pyrazols (Fig. 6, Kurven 5 und 6).

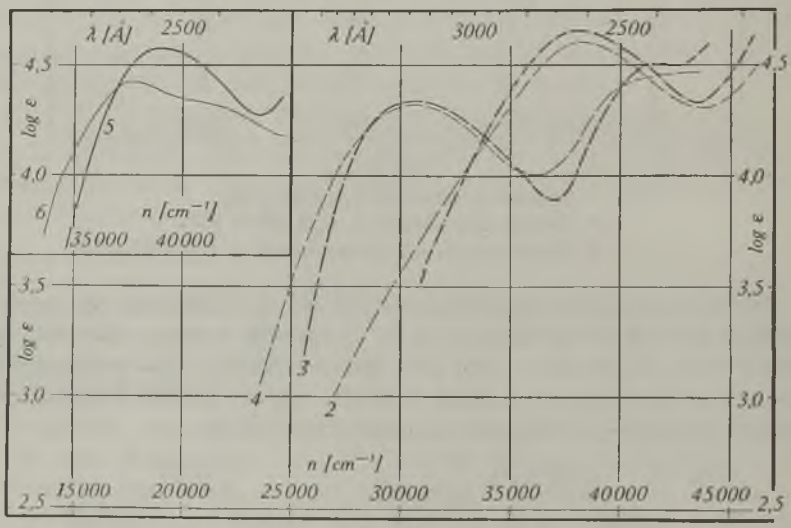


Fig. 6.

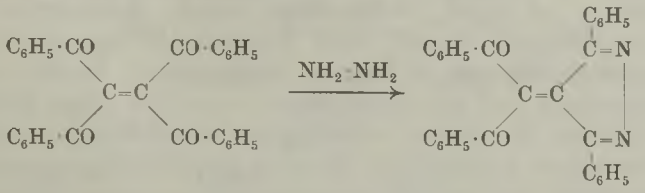
Hydrazinderivate von Tetrabenzoyl-äthan

1 Verbindung $C_{30}H_{20}O_2N_2$ in $C_2H_5OH + NaOH$
2 Verbindung $C_{30}H_{20}O_2N_2$ in $C_2H_5OH + HCl$
3 Verbindung $C_{30}H_{20}N_4$ in $C_2H_5OH + NaOH$
4 Verbindung $C_{30}H_{20}N_4$ in $C_2H_5OH + HCl$

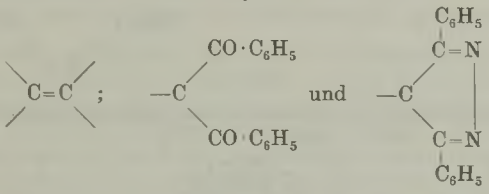
3,5-Diphenyl-pyrazol

5 in $C_2H_5OH + NaOH$ 6 in $C_2H_5OH + HCl$

Unter Verwendung der aus der Schule *Radulescu*'s bekannten Arbeitshypothese lässt sich nun aus den bereits experimentell ermittelten Spektren der Ausgangsverbindungen das Spektrum des Hydrazinderivates des Tetrabenzoyl-äthylens berechnen, wobei wir annehmen, dass die Verbindung $C_{30}H_{20}O_2N_2$ ein Pyrazolderivat darstelle. Wird folgende Reaktion angenommen:



so muss sich das Spektrum der Verbindung zusammensetzen lassen aus den ε der Resonanzsysteme folgender Valenzelektronensysteme:



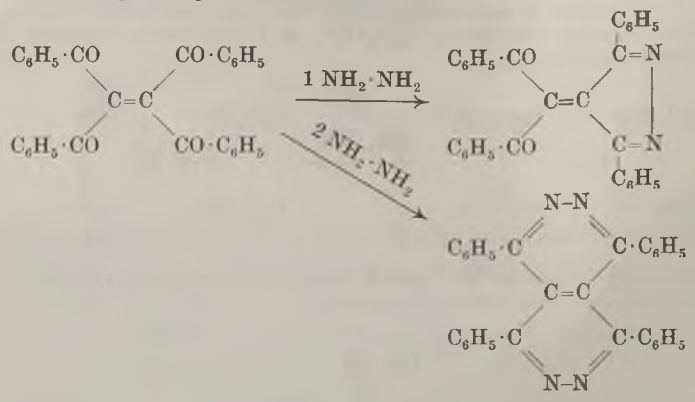
Aus den aufgenommenen Spektren von Dibenzoyl-methan-monobromid (auch die Hälfte der ε der Tetrabenzoyl-äthankurve kann verwendet werden), 3,5-Diphenyl-pyrazol, und der Verschiebung des Maximums von Tetrabenzoyl-äthylen, bezogen auf Tetrabenzoyl-äthan, sind die hier interessierenden ε für jede Wellenlänge bekannt. Die ε der so berechneten Kurve ergeben sich einfach durch Addition der ε der am Aufbau der Kurve beteiligten Komponenten, also ε des Dibenzoyl-methan-monobromids $+\varepsilon$ des 3,5-Diphenyl-pyrazols und einer Parallelverschiebung ins langwellige Spektralgebiet, um den aus den beiden Spektren von Tetrabenzoyl-äthan und Tetrabenzoyl-äthylen bekannten Wert.

Die dermassen berechnete Kurve (siehe Fig. 7) zeigt eine recht befriedigende Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Kurve der Verbindung $C_{30}H_{20}O_2N_2$, es kann somit mit grösster Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, dass in diesem Falle Tetrabenzoyl-äthylen als 1,3-Diketon reagiert hat.

Was nun das zweite Hydrazinderivat von Tetrabenzoyl-äthylen, die Verbindung $C_{30}H_{20}N_4$ betrifft, kann obige Arbeitshypothese aus Mangel an entsprechenden Unterlagen nicht angewendet werden.

Aus der Lage des Spektrums kann jedoch mit Sicherheit geschlossen werden, dass es sich nicht um ein Dipyrazol handeln kann (wir hätten hier sonst analoge Verhältnisse wie beim Dibenzoyl-methan-monobromid/Tetrabenzoyl-äthan, also eine Erhöhung von ε auf den doppelten Wert bei gleicher Lage der Bande), da das Spektrum der Verbindung $C_{30}H_{20}N_4$ in bezug auf das Spektrum der Verbindung $C_{30}H_{20}O_2N_2$ um ca. 600 Å (von $n = 30750$ bis $n = 38000$) nach längeren Wellen verschoben ist. Weiter besteht eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Hydrazinderivates von Tetrabenzoyl-äthan bzw. α,α'-Diphenyl-β,β'-dibenzoyl-furan; wenn auch beide Spektren nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden dürfen, so liegt die Wahrscheinlichkeit, dass die Verbindung $C_{30}H_{20}N_4$ ein Dipyridazinderivat ist, doch auf der Hand. Wir halten somit

folgende Reaktionsgleichungen für die Einwirkung von Hydrazin auf Tetrabenzoyl-äthylen für zutreffend:



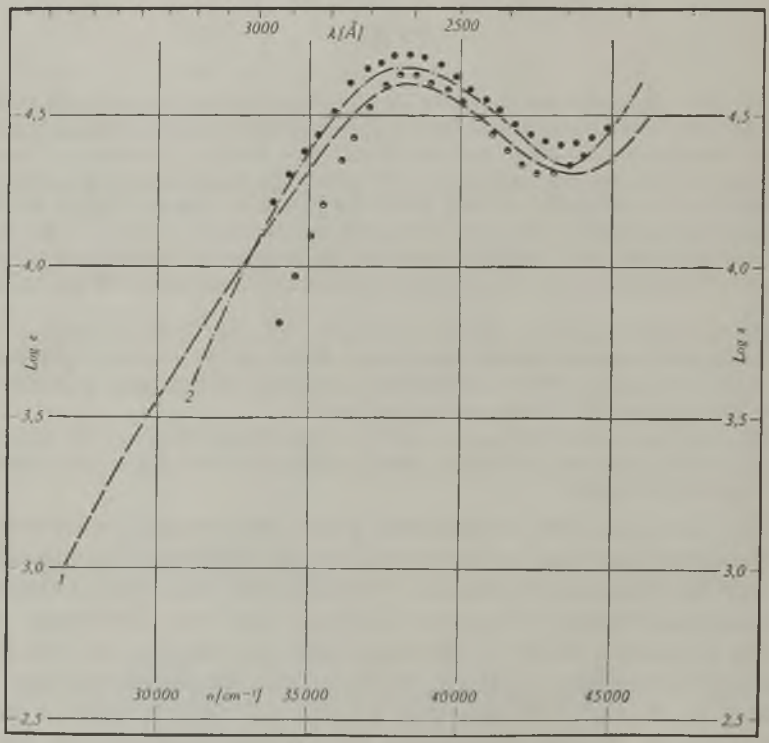


Fig. 7.
Pyrazolderivat von Tetrabenzoyl-äthylen.
1 in $C_2H_5OH + HCl$ 2 in $C_2H_5OH + NaOH$
Berechnet aus Spektren von 3,5-Diphenyl-pyrazol, Tetrabenzoyl-äthan und -äthylen.
• in $C_2H_5OH + HCl$ ○ in $C_2H_5OH + NaOH$

d. h. also, Tetrabenzoyl-äthylen reagiert sowohl als 1,3-Diketon als auch als 1,4-Diketon, dabei ist besonders bemerkenswert, dass es nicht gelingt, nur ein Hydrazinderivat herzustellen. Selbst bei 10-fachem Überschuss an Hydrazin sind immer beide Verbindungstypen entstanden. Auch lässt sich $C_{30}H_{20}O_2N_2$ in Eisessig und Hydrazin längere Zeit kochen, ohne dass die Pyrazolverbindung, als leichter lösliche Komponente, restlos in das Pyridazinderivat umgewandelt wird, sondern es wird immer ein Teil umgewandelt, während der grössere Anteil unverändert bleibt. Es scheint aber auch nicht ganz ausgeschlossen, dass für die Existenz zweier verschiedener Hydrazinderivate von Tetrabenzoyl-äthylen das Vorhandensein der beiden Formen von Tetrabenzoyl-äthylen (photochemisch aktive und inaktive Form; siehe später) verantwortlich gemacht werden kann.

Vergleicht man die Spektren der beiden Hydrazinderivate von Tetrabenzoyl-äthylen in saurer und alkalischer alkoholischer Lösung, so bemerkt man, dass die Einwirkung von Säure in beiden Fällen nur einen ganz geringen Einfluss auf das Absorptionsspektrum ausübt. Es ist dies ein zu erwartendes Ergebnis, da nach der Bildungsgleichung eine symmetrisch fixierte Pyrazolformel angenommen werden muss, die bekanntlich das Pyrazol resp. Pyridazin nicht als sekundäres Amin erscheinen lässt. In diesem Zusammenhang sei noch auf das Beispiel 3,5-Diphenyl-pyrazol hingewiesen, bei dem der Amincharakter des Pyrazols zur Geltung gelangen kann, wie auch die in saurer und alkalischer alkoholischer Lösung aufgenommenen Spektren zeigen (Fig. 6, Kurve 5, 6).

Abschliessend kann gesagt werden, dass uns der von *Andres* versuchte, ihm aber nicht gelungene Nachweis der Ketogruppen geglückt ist, wobei wirklich vier Ketogruppen nachgewiesen worden sind; ferner sprechen die in bezug auf die Hydrazinderivate gefundenen Ergebnisse für die vorgeschlagenen Konstitutionsformeln.

Weiter wurde der von *Andres* ausgeführte Nachweis der Doppelbindung im Tetrabenzoyl-äthylen von uns in quantitativer Beziehung ergänzt.

Andres versuchte die Doppelbindung durch Addition von Brom nachzuweisen, jedoch ohne Erfolg. Das Ausbleiben der Addition von Brom an die Äthylendoppelbindung ist bei sehr zahlreichen Fällen bekannt, so beim Tetraphenyl-äthylen; was entweder mit der ungesättigten Natur der Radikale zusammenhängt, denn Tetramethyl-äthylen gibt noch ein Additionsprodukt, oder auf sterischer Hinderung beruht.

Eine Addition von Wasserstoff an Tetrabenzoyl-äthylen gelang *Andres*[1]) (Kochen mit Zink in Eisessig), wobei er den Übergang des Tetrabenzoyl-äthylens ins Tetrabenzoyl-äthan auf präparativem Wege feststellte.

Wir haben hier durch eine katalytische Reduktion obige Angaben noch vervollständigen können. Tetrabenzoyl-äthylen lässt sich in Eisessig, Benzol, Cyclohexan und Essigester mit Pt als Katalysator hydrieren, wobei jeweils zwei Atome Wasserstoff pro Molekel Tetrabenzoyl-äthylen aufgenommen wurden; dabei konnte in nahezu

[1]) *A. Andres*, Diss. Strassburg (1911).

quantitativer Ausbeute das hydrierte Tetrabenzoyl-äthylen, das Tetrabenzoyl-äthan, isoliert werden.

Immerhin sei hier festgestellt, dass bei längerer Einwirkung von katalytisch angeregtem Wasserstoff die Verbindung offenbar zerlegt wird, denn es kann neben dem Tetrabenzoyl-äthan noch ein öliger Rückstand isoliert werden. Auch beim längeren Kochen von Tetrabenzoyl-äthylen mit Zink in Eisessig entsteht neben wenig Tetrabenzoyl-äthan hauptsächlich ein verharztes Produkt.

Die von *Rast*[1]) aufgefundene Tatsache, dass Tetrabenzoyl-äthylen in zwei Formen existiert, von denen die eine lichtempfindlich ist, die andere nicht, wird auf Grund weiterer Beobachtungen in einer späteren Veröffentlichung behandelt.

Experimenteller Teil.

1. Zur Aufnahme der Absorptionsspektren.

Sämtliche Absorptionsspektren wurden mit einer Anordnung, die in der Arbeit von *H. v. Halban, G. Kortüm* und *B. Szigeti*[2]) beschrieben worden ist (vgl. auch Diss. von *Szigeti*[3])), aufgenommen. Wo Spektren in alkoholisch saurer oder alkalischer Lösung aufgenommen wurden, wurde das Lösungsmittel mit den entsprechenden Zusätzen von Säure resp. Lauge versetzt. Als Lösungsmittel wurden absoluter Alkohol und Dioxan verwendet. Während der käufliche Alkohol genügend spektralrein war, musste das Dioxan gereinigt werden (vgl. *H. v. Halban* und *M. Litmanowitsch*[4]) und *K. Hess* und *H. Fram*[5])).

2. Zur Bestimmung der Molekulargewichte.

Sämtliche Angaben über bestimmte Molekulargewichte sind Mittelwerte aus einer Reihe von Einzelbestimmungen, die Fehlergrenzen geben die maximalen Abweichungen vom Mittelwert an.

Bezüglich der Methoden ist zu bemerken, dass wir die am meisten verwendete *Rast*-Campher-Methode[6]) etwas modifiziert haben. (Darüber werden wir demnächst gesondert berichten.)

Weiter sei noch erwähnt, dass bei der *Barger-Rast*-Methode[7]) das Ausmessen der Änderungen der Tropfen in den Kapillaren durch ein Okularschraubenmikrometer (*Zeiss*) erfolgte, es bedeutet dies eine wesentliche Erleichterung gegenüber dem etwas mühsamen Ausmessen mit einem gewöhnlichen Okularmikrometer.

Neben den im folgenden mitgeteilten Molekulargewichtsbestimmungen wurden zur Kontrolle noch Molekulargewichte bestimmt bei jenen Präparaten, deren Darstellungsweisen in der Literatur schon erwähnt sind.

So wurden die Molekulargewichte bestimmt von

Dibenzoyl-methan-monobromid:
(nach *Swietoslawski*) M = 302 ± 1% ber. M = 303,15

Dibenzoyl-methan-dibromid:
(nach *Rast*-Campher) M = 383 ± 0,5% ber. M = 382,06

---

[1]) *H. v. Halban* und *H. Geigel*, Z. physikal. Ch. **96**, 233—250 (1920). (Auszug aus Diss. von *H. Geigel*, Würzburg 1920). *H. v. Halban* und *K. Rast*, Z. physikal. Ch. **107**, 303—308 (1931, *Bodenstein*-Festband). (Auszug aus Diss. von *K. Rast*, Würzburg 1922).

[2]) *H. v. Halban, G. Kortüm, B. Szigeti*, Z. El. Ch. **42**, 628 (1936).

[3]) *B. Szigeti*, Diss. Zürich (1937).

[4]) *H. v. Halban* und *M. Litmanowitsch*, Helv. **26**, 771 (1943).

[5]) *K. Hess* und *H. Fram*, B. **71**, 2627 (1938).

[6]) *K. Rast*, B. **55**, 1051, 3727 (1922).

[7]) *K. Rast*, B. **54**, 1979 (1921).

Methoxyverbindung von α-Oxybenzal-acetophenon:
(nach *Rast*-Campher) M = 240 ± 1% ber. M = 238,27
Tetrabenzoyl-äthylen:
(nach *Barger-Rast*) M = 438 ± 2% ber. M = 444,46
(nach *Barger-Signer*)[1]) M = 451 ± 2%
α,α′-Diphenyl-β,β′-dibenzoyl-furan:
(nach *Barger-Rast*) M = 428 ± 3% ber. M = 428,46

Darstellung von Dibenzoyl-methan (Diketon).

Die Darstellung von Dibenzoyl-methan (Diketon) wurde nach den Vorschriften von *Wislicenus* und Mitarbeitern[2]) ausgeführt, hier sei nur erwähnt, dass bei der Aufarbeitung des destillierten Diketons ein anderer Weg eingeschlagen wurde. Nach *Wislicenus* erstarrt das ölige Destillat bei längerem Stehen in der Kälte und kann dann aus Äther oder Petroläther umkrystallisiert werden. Löst man nun das frisch destillierte Diketon in der ca. dreifachen Menge Alkohol und bringt diese Lösung in eine Kältemischung aus festem Kohlendioxyd und Aceton, so krystallisiert nach ca. 30 Minuten Dibenzoyl-methan vom Smp. 66° aus. Mit den auf diese Art erhaltenen Krystallen lässt sich auch bei Zimmertemperatur Dibenzoyl-methan aus Petroläther durch Impfen auskrystallisieren.

Die Ausbeute an Diketonen ist bei der Darstellung über das Monobromid ca. 95% der Theorie, während bei der direkten Darstellung aus Dibromid ca. 80—85% Diketon erhalten werden.

$C_{15}H_{12}O_2$ Ber. C 80,33 H 5,40% Mol.-Gew. 224,25
Gef. „ 80,78 „ 5,85% „ „ 224 ± 1%, 225 ± 1%

Darstellung von α-Oxybenzal-acetophenon.

Zu 570 cm³ Benzoesäure-methylester und 450 cm³ Acetophenon in 7 Liter absolutem Äther fügt man portionenweise unter beständigem Rühren 300 g feingepulvertes Natriumamid hinzu. Das Reaktionsgemisch lässt man mindestens 24 Stunden ruhen. Dann gibt man ebenfalls unter beständigem, kräftigem Rühren eisgekühlte, verdünnte (1 : 1) HCl zu, um aus dem gebildeten Natriumsalz des α-Oxybenzal-acetophenons die Keto-Enolform zu erhalten.

Ist sämtliches α-Oxybenzal-acetophenon in Äther gelöst, so wird die ätherische Lösung zuerst mit H_2O, dann mit Soda gewaschen, um die bei der Kondensation gebildete Benzoesäure zu entfernen, die man dann durch Ausfällen mit H_2SO_4 wieder zurückgewinnen kann. Die ätherische Lösung wird getrocknet und der Äther abdestilliert. Aus dem Rückstand krystallisiert der grösste Teil des α-Oxybenzal-acetophenons aus, das, direkt aus Methanol umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt von 79—80° hat.

Aus den Mutterlaugen werden die letzten Anteile α-Oxybenzal-acetophenon durch Ausfällen als schwerlösliches Kupfersalz (mit alkoholischer Kupferacetatlösung) isoliert. Aus dem mit Alkohol gewaschenen Kupfersalz wird durch Ansäuern und Ausäthern weiteres α-Oxybenzal-acetophenon gewonnen. Gesamtausbeute: ca. 500 g.

$C_{15}H_{12}O_2$ Ber. C 80,33 H 5,40% Mol.-Gew. 224,25
Gef. „ 80,58 „ 5,41% „ „ 220 ± 2%

Darstellung des p-Nitrobenzoylesters von α-Oxybenzal-acetophenon.

α-Oxybenzal-acetophenon wurde in über BaO getrocknetem und frisch destilliertem Pyridin gelöst und mit der 10-fachen Menge p-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Man lässt das Reaktionsgemisch über Nacht (gut verschlossen) stehen, nimmt dann in Äther auf und wäscht mit HCl-haltigem H_2O, bis kein Pyridingeruch mehr wahrnehmbar ist. Die

[1]) *R. Signer*, A. **478**, 246 (1930).
[2]) *J. Wislicenus*, A. **308**, 219—250 (1899).

ätherische Lösung wird getrocknet (Na_2SO_4) und der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers aus Alkohol umkrystallisiert.

$C_{22}H_{16}O_5N$	Ber. C 70,58	H 4,31	N 3,74		Mol.-Gew.	374,36
	Gef. „ 70,21	„ 3,87	„ 4,05 ± 0,3%		„ „	370 ± 3%

Darstellung von 3,5-Diphenyl-pyrazol (aus der Keto-Enolform).

α-Oxybenzal-acetophenon wurde in Eisessig gelöst und mit 5-fachem Überschuss an Hydrazinhydrat gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in H_2O gegossen; der Niederschlag, aus Alkohol umkrystallisiert, hat einen Schmelzpunkt von 194°.

$C_{15}H_{12}N_2$	Ber. C 81,78	H 5,49	N 12,72%	Mol.-Gew.	220,26
	Gef. „ 81,95	„ 5,39	„ 12,66%	„ „	223,2%

Darstellung von 3,5-Diphenyl-pyrazol (aus der Diketoform).

Die Darstellung erfolgt genau gleich wie beim α-Oxybenzal-acetophenon, nur dass die Reaktion in Alkohol erfolgt, da sich in Eisessig die Diketo- in die Keto-Enolform umlagert. Krystalle vom Smp. 194°.

Das Präparat ist vollkommen identisch mit dem aus α-Oxybenzal-acetophenon hergestellten Derivat. (Nachgewiesen durch Spektrum und Mischschmelzpunkt.)

Darstellung von 3,5-Diphenyl-4-brompyrazol.

8 g Dibenzoyl-methan-monobromid in 80 cm³ Eisessig werden mit 10 cm³ Hydrazinhydrat versetzt und über Nacht stehen gelassen; dann erhitzt man zum Sieden, bis alles gelöst ist. Beim Erkalten krystallisieren feine, gelbliche Nadeln aus, die man zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Smp. 198—199°.

$C_{15}H_{11}N_2Br$	Ber. C 60,22	H 3,71	N 9,36	Br 26,71%	Mol.-Gew.	299,17
	Gef. „ 59,94	„ 3,77	„ 9,55	„ 26,75%	„ „	298 ± 2%

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Tetrabenzoyl-äthan.

Tetrabenzoyl-äthan lässt sich mit Hydrazinhydrat in Eisessig umsetzen. Die Aufarbeitung ist jedoch nicht so einfach, da das Reaktionsprodukt schlecht krystallisierbar ist. Der Niederschlag wurde aus Eisessig mit H_2O ausgefällt und mehrmals mit ca. 1-n. NaOH gewaschen, so dass sicher keine Essigsäure mehr vorhanden war. Es entstehen mehrere Produkte, darunter eines vom Smp. 255°, das folgende Analysenzahlen zeigte:

$C_{30}H_{22}O_2N_2$	Ber. C 81,43	H 5,01	N 6,33%	Mol.-Gew.	442,19
$C_{30}H_{22}ON_2$	Ber. C 84,48	„ 5,20	„ 6,57%	„ „	426,49
	Gef. „ 83,60	„ 5,99	„ 6,52%	„ „	424 ± 1%

Die Verbindung ist sehr schwer rein zu bekommen; eindeutig ist eigentlich nur die Stickstoffbestimmung, die auf Aufnahme von 1 Mol Hydrazin schliessen lässt. Die Verbindung erwies sich als identisch mit dem Hydrazinderivat von α,α′-Diphenyl-β,β′-dibenzoyl-furan: ein Mischschmelzpunkt zeigte keine wesentliche Erniedrigung (ca. 2°), weiter können die beiden Spektren zur Deckung gebracht werden.

Darstellung vom Hydrazinderivat von α,α′-Diphenyl-β,β′-dibenzoyl-furan.

Die Darstellung erfolgt analog derjenigen des Tetrabenzoyl-äthan-Derivats. Die Identität mit dem Hydrazinderivat von Tetrabenzoyl-äthan wurde durch Mischschmelzpunkt und Spektrum nachgewiesen.

Darstellung der Pyridazin- und Pyrazol-Derivate von Tetrabenzoyl-äthylen.

2,2 g Tetrabenzoyl-äthylen werden in Eisessig gelöst und mit 5 cm³ Hydrazinhydrat versetzt. Beim Erkalten scheiden sich feine, gelbe Blättchen aus, die aus Eisessig umkrystallisiert werden. Smp. 355—360°.

$C_{30}H_{20}N_4$	Ber. C 82,54	H 4,62	N 12,84%	Mol.-Gew.	436,19
	Gef. „ 82,39	„ 4,76	„ 12,74%	„ „	undurchführbar da zu schwerlöslich

Aus der Mutterlauge kann durch Ausfällen mit H_2O ein zweites Produkt isoliert werden. Aus Alkohol umkrystallisiert: feine, gelbe Nadeln vom Smp. 180—181°.

$C_{30}H_{20}O_2N_2$	Ber. C 81,80	H 4,58	N 6,36%	Mol.-Gew. 440,47		
	Gef. „ 81,19	„ 4,74	„ 6,95%	„	„	436 ± 3%

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Chemischen Instituts der Universität (Frl. Dr. *Bussmann*) ausgeführt.

Den Herren Dr. *H. Salomon* und Prof. Dr. *R. Wizinger* sind wir für wertvolle Diskussionen, Frl. *G. Fleckenstein* und Frl. *U. Lauchenauer* für ihre experimentelle Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

Der *Gesellschaft für Chemische Industrie Basel*, die uns durch Überlassung einer grösseren Menge der Ausgangsmaterialien unterstützte, sei auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt.

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

---

147. Über Thiophanverbindungen VI. Reduktionsprodukte von Thiophanon-3-derivaten

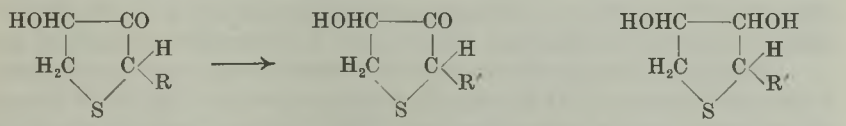
von **P. Karrer** und **H. Schmid.**

(3. VII. 44.)

Vor einiger Zeit beschrieben wir das 2-[δ-Carboxybutyl]-4-oxy-thiophanon-3[1]) (Formel I) und das 2-[β-Carboxyäthyl]-4-oxy-thiophanon-3[2]) (Formel II). Über die Einwirkung von Aluminium-isopropylat und Isopropylalkohol auf die Methylester III und IV dieser beiden Verbindungen berichten wir nachstehend.

Diese beiden Ester lassen sich durch Einwirkung von genau 1 Mol ätherischer Diazomethanlösung auf die in reinstem Dioxan gelösten Säuren I und II gewinnen. Ein Überschuss von Diazomethan ist zu vermeiden, weil sonst z. T. ölige Produkte entstehen. Die Ester III und IV sind relativ beständige Verbindungen, die ammoniakalische Silbernitratlösung stark reduzieren.

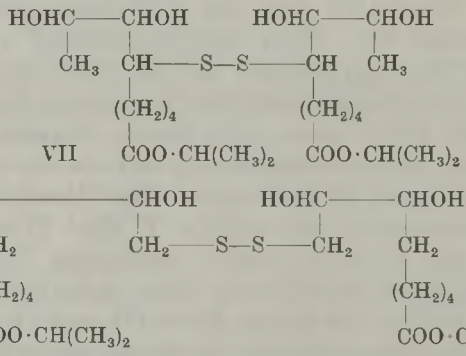
Bei der Reduktion der beiden Ester III und IV mit Aluminium-isopropylat in Isopropanol-Benzol-Mischung entstehen neben öligen Stoffen in einer Ausbeute von 30—40% Verbindungen, in denen wir die 3,4-Dioxy-thiophanderivate V und VI vermuteten (durch Umesterung bilden sich aus den Methylestern III und IV die Isopropylester der Reduktionsprodukte).



I R = $-(CH_2)_4\cdot COOH$ III R′ = $-(CH_2)_4\cdot COOCH_3$ V R′ = $-(CH_2)_4\cdot COO\cdot CH(CH_3)_2$
II R = $-(CH_2)_2\cdot COOH$ IV R′ = $-(CH_2)_2\cdot COOCH_3$ VI R′ = $-(CH_2)_2\cdot COO\cdot CH(CH_3)_2$

[1]) *P. Karrer, R. Keller, E. Usteri*, Helv. **27**, 237 (1944).
[2]) *P. Karrer, F. Kehrer*, Helv. **27**, 142 (1944).

Wir haben besonders das Reduktionsprodukt des 2-[δ-Carboisopropoxybutyl]-4-oxy-thiophanons-3 (III) näher untersucht. Dieses schmilzt bei 96° und reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung nicht. Die Analysenwerte für Kohlenstoff und Schwefel stimmen mit den von der Formel V geforderten überein, jedoch liegt der Wasserstoffgehalt um 0,4–0,5% höher, und entsprechend erhöhte Wasserstoffwerte zeigten auch die hergestellten Derivate dieser Verbindung (Nitrobenzoesäure-ester, Toluolsulfonsäure-ester und Acetonverbindung). Dazu kommt, dass das Reduktionsprodukt des Ketons III, ferner sein Nitrobenzoesäure-ester und sein Acetonderivat bei der Bestimmung nach *Rast* Werte ergaben, welche in einzelnen Fällen ungefähr mit den doppelten der von Formel V verlangten übereinstimmten. Auf Grund dieser Feststellungen haben wir die Möglichkeit ins Auge gefasst, dass bei der Reduktion der Ketone III und IV nach *Meerwein-Ponndorf* mit Aluminiumisopropylat und Isopropylalkohol nicht die normalen Reduktionsprodukte V und VI gebildet wurden, sondern dass die Reduktion weiterging und zu einer Aufspaltung des Thiophanringes führte. Das hierbei primär gebildete Mercaptan wäre dann durch den Luftsauerstoff zu einem Disulfid oxydiert worden, für welches die Strukturbilder VII oder VIII in Betracht kämen:



Mit solchen Formeln würden die Analysenergebnisse und Molekulargewichtsbestimmungen in Übereinstimmung stehen. Ferner kann man zu ihren Gunsten anführen, dass bei der Behandlung des Reduktionsproduktes in schwefelsaurer Lösung mit Zinkstaub eine Lösung erhalten wird, die Mercaptanreaktionen zeigt, d. h. die für Thioalkohole charakteristischen Silber- und Kupfersalze entstehen lässt.

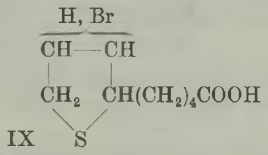
Trotzdem können wir uns nicht entschliessen, die bimolekularen Formeln VII oder VIII für das Reduktionsprodukt des 2-[δ-Carboisopropoxybutyl]-4-oxy-thiophanons-3 (III) als sehr wahrscheinlich anzusehen; denn die Aufspaltung des Thiophanringes durch Isopropylalkohol-Aluminiumisopropylat wäre ohne Analogie. Zwar beschränkt sich die Reduktion nach *Meerwein-Ponndorf* nicht ausschliesslich auf

Oxogruppen; Benzophenon und Benzhydrol können dabei bis zum Kohlenwasserstoff reduziert und auch Nitrosogruppen können angegriffen werden[1]). Die Reduktion von Thioäthern und Äthern hat man aber unter solchen Bedingungen bisher nie beobachtet. Daher ziehen wir für das Reduktionsprodukt des Ketons III nach wie vor die monomolekulare Formulierung V und in entsprechender Weise für das Redukionsprodukt von IV die Formel VI in erster Linie in Betracht. Gegen die disulfidischen Formeln VII und VIII spricht auch die Indifferenz der Verbindung gegen ammoniakalische Silbersalzlösung, welche durch Disulfide beim Kochen meistens geschwärzt wird.

In dem krystallisierten Reduktionsprodukt des 2-[δ-Carboisopropoxybutyl]-4-oxy-thiophanons-3 liegen die beiden Hydroxyle cisständig, denn die Substanz lässt sich mit Aceton zu einer Isopropylidenverbindung kondensieren (Sdp.$_{0.01\,mm}$ 230° Badtemperatur unter Zersetzung). Ferner beschreiben wir einen p-Nitrobenzoesäure-ester (Smp. 132—133°) und p-Toluolsulfonsäure-ester dieser Verbindung.

Durch alkalische Verseifung des Reduktionsproduktes wird die diesem Isopropylester zugrunde liegende freie Säure (Smp. 142–143°) gebildet.

Wie weiter oben gesagt wurde, entstehen bei der Reduktion des Ketons III neben der krystallisierten Verbindung ölige Nebenprodukte. Als wir diese in Eisessig mit Bromwasserstoff behandelten, erhielten wir eine krystallisierende Substanz (Smp. 84,5–85,5°), welche ein 2-[δ-Carboxybutyl]-brom-thiophan ist, welches das Bromatom in 3- oder 4-Stellung enthält (Formel IX). Die Bildung dieser Verbindung lässt erkennen, dass sich bei der Reduktion des Oxyketons III mit Isopropylalkohol-Aluminiumisopropylat auch Vorgänge abspielen, die zur Eliminierung eines Sauerstoffatoms führen.



IX

Experimenteller Teil.

2-[δ-Carbomethoxybutyl]-4-oxy-thiophan-3-on (Formel III).

1,278 g reines 2-[δ-Carboxybutyl]-4-oxy-thiophan-3-on hat man in 10 cm³ gereinigtem Dioxan gelöst und nach dem Zufügen von 2 cm³ Methanol bei 2° unter andauerndem Umschwenken tropfenweise mit 1 Mol einer ätherischen Diazomethanlösung versetzt, wozu etwa 20 Minuten benötigt wurden. (Den Gehalt der mit peroxydfreiem Äther bereiteten und destillierten Diazomethanlösung hat man unmittelbar vorher unter Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen durch eine Titration mit Benzoesäure ermittelt.) Nach einstündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde die gelb gefärbte Lösung filtriert und im Vakuum vollständig eingedampft. Beim Anreiben des Rückstandes mit Äther, der

[1]) Vgl. Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie I, S. 142, 143 (1943).

10% Petroläther enthielt, erhielt man nach dem Stehen im Eisschrank 0,982 g 2-[δ-Carbomethoxybutyl]-4-oxy-thiophan-3-on vom Smp. 62—63°. Aus der Mutterlauge liessen sich noch weitere geringe Anteile dieses Produktes gewinnen. Im Durchschnitt mehrerer Versuche lag die Ausbeute bei 65—70% der Theorie. Schmelzpunkt des reinen Stoffes: 66° (aus Äther).

$C_{10}H_{16}O_4S$ (232,29)	Ber. C 51,70	H 6,94	S 13,80	OCH_3 13,36%
	Gef. „ 51,77	„ 6,53	„ 13,02	„ 13,71%

Reduktion des 2-[δ-Carbomethoxybutyl]-4-oxy-thiophan-3-ons mit Aluminiumisopropylat.

In einer geeigneten Schliffapparatur, die mit einem Gaseinleitrohr, einem *Widmer*-Aufsatz und einem absteigenden Kühler versehen war, hat man 4,47 g des oben beschriebenen, im Hochvakuum getrockneten Ketolsäure-esters mit 150 cm³ absolutem Isopropylalkohol, 80 cm³ absolutem Benzol und 60 g frisch destilliertem Aluminiumisopropylat unter Ausschluss von Feuchtigkeit und unter Durchleiten eines sorgfältig gereinigten und getrockneten Stickstoffstromes 16 Stunden zum Sieden erwärmt. Die Temperatur des Ölbades wurde so gewählt, dass nach dieser Zeit etwa 100 cm³ Destillat erhalten worden sind. Zur Vervollständigung der Umesterung fügte man nach 10 Stunden noch 35 cm³ Isopropylalkohol zu. Schliesslich entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum und versetzte unter Kühlung zunächst mit Wasser und dann mit der zur Lösung des Aluminiumhydroxyds berechneten Menge 20-proz. Schwefelsäure. Diese mit Kochsalz versetzte Lösung zog man zuerst von Hand, dann im Extraktor mit Äther aus, wusch die vereinigten Ätherauszüge mit einer gesättigten Kaliumbicarbonatlösung und trocknete über Natriumsulfat. Der nach dem Entfernen des Äthers erhaltene ölige Rückstand wurde im Hochvakuum bei 50° getrocknet und in einem Gemisch von 20 cm³ absolutem Äther und 4 cm³ Petroläther aufgenommen. Nach längerem Stehen im Eisschrank schieden sich 1,64 g farblose Krystalle ab, die mit vorgekühltem Äther gewaschen worden sind. Sie stellen das Reduktionsprodukt dar, für welches die Formeln V (eventuell VII oder VIII) in Betracht fallen. Nach dem Umlösen aus Äthanol-Wasser lag der Schmelzpunkt der in farblosen Blättchen krystallisierenden Verbindung bei 96°. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt mehrerer Versuche 32%. Eine ammoniakalische Silbernitratlösung wird durch die Substanz auch in der Wärme nicht reduziert.

$C_{24}H_{46}O_8S_2$ (526,73)	Ber. C 54,72	H 8,80	S 12,17%
$C_{12}H_{22}O_4S$ (262,36)	Ber. „ 54,93	„ 8,45	„ 12,22%
	Gef. „ 55,20; 54,79	„ 8,86; 8,93	„ 11,74%
	Mol.-Gew. = 550; 538 *(Rast)*		

Die Mutterlauge lieferte nach dem Eindampfen 3,32 g eines braun gefärbten Öles, das gleichfalls keine reduzierenden Gruppen mehr enthielt.

p-Nitrobenzoesäure-ester des vorbeschriebenen Reduktionsproduktes.

42 mg der vorbeschriebenen Verbindung wurden in 3 cm³ absolutem Pyridin gelöst, mit 0,11 g p-Nitrobenzoylchlorid versetzt und 28 Stunden bei 18° stehen gelassen. Nach dem Zersetzen mit Eiswasser schüttelte man mit Chloroform aus und behandelte den Chloroformauszug nacheinander mit 5-proz. Salzsäure, mit gesättigter Kaliumbicarbonatlösung und endlich mit Wasser. Der schliesslich erhaltene Rückstand krystallisierte nach dem Anreiben mit Methanol und wurde zuerst aus Chloroform-Äther und dann aus Aceton-Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt des farblosen p-Nitrobenzoesäure-esters 131—133° nach vorgängigem Sintern.

$C_{52}H_{58}O_{20}N_4S_2$ (1123,14)	Ber. C 55,60	H 5,21	N 4,98	S 5,71%
$C_{26}H_{28}O_{10}N_2S$ (560,37)	Ber. „ 55,71	„ 5,04	„ 5,00	„ 5,72%
	Gef. „ 55,94	„ 5,22	„ 5,00	„ 5,17%
	Mol.-Gew. 1026; 1075 *(Rast)*			

p-Toluolsulfosäure-ester des Reduktionsproduktes.

Man löste 1,009 g der reduzierten Verbindung (Formel V) in 8 cm³ absolutem Pyridin und liess diese Lösung mit 2,5 g frisch destilliertem p-Toluol-sulfosäurechlorid in 5 cm³ absolutem Chloroform 24 Stunden bei 30—35° stehen. Hierauf wurde unter Kühlung mit Wasser versetzt und das Reaktionsgemisch 30—45 Minuten geschüttelt. Das abgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung gründlich mit 5-proz. Salzsäure, mit gesättigter Kaliumbicarbonatlösung und mit Wasser gewaschen. Der nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand (1,87 g, das sind 85% der Theorie) liess sich nicht zur Krystallisation bringen und wurde deshalb zur Reinigung aus Äther-Petroläther umgefällt. Zur Analyse hat man im Hochvakuum bei 60° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

$C_{52}H_{70}O_{16}S_6$ (1142,6)	Ber. C 54,62	H 6,17	S 16,82	aktiv. H 0,00%
$C_{26}H_{34}O_8S_3$ (570,72)	Ber. „ 54,71	„ 6,01	„ 16,85	„ „ 0,00%
	Gef. „ 54,88	„ 6,41	„ 16,43	„ „ 0,014%

Acetonverbindung des Reduktionsproduktes.

0,101 g der reduzierten Verbindung (Formel V) wurden mit 13 cm³ reinstem absolutem Aceton, das 0,1 cm³ konz. Schwefelsäure enthielt, 24 Stunden bei 18° stehen gelassen. Unter Eiskühlung hat man hierauf mit trockenem NH_3-Gas gesättigt, vom ausgeschiedenen $(NH_4)_2SO_4$ abgesaugt und dieses mit absolutem Äther gewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft und nach dem Trocknen im Hochvakuum (80°, Phosphorpentoxyd) ohne weiteres der Analyse unterworfen. Die Acetonverbindung ist ein leicht gelb gefärbtes Öl (0,115 g). Sie lässt sich im Hochvakuum (0,01mm) bei einer Badtemperatur von 230° nicht ohne geringe Zersetzung destillieren.

$C_{30}H_{54}O_8S_2$ (606,83)	Ber. C 59,37	H 8,97	S 10,56%	
$C_{15}H_{26}O_4S$ (302,42)	Ber. „ 59,57	„ 8,67	„ 10,60%	
	Gef. „ 59,17	„ 9,06	„ 10,45%	Mol.-Gew. = 544 *(Rast)*

Verseifung des Reduktionsproduktes zur Säure.

Man liess eine Lösung von 0,269 g des Reduktionsproduktes in 1,5 cm³ Methanol mit 5 cm³ einer 2-proz. Natriummethylatlösung und einigen Tropfen Wasser 14 Stunden unter Stickstoff bei Raumtemperatur stehen. Hierauf befreite man im Vakuum weitgehend vom Methanol und säuerte mit verdünnter Salzsäure an. Die freie Carbonsäure schied sich nach dem Stehen im Kühlschrank in farblosen Krystallen vom Smp. 141—142° ab (0,180 g, entsprechend 83% der berechneten Menge). Der Schmelzpunkt stieg nach dem Umlösen aus Wasser auf 142—143°.

$C_{18}H_{30}O_8S_2$ (442,57)	Ber. C 48,85	H 7,75	S 14,49%
$C_9H_{16}O_4S$ (220,28)	Ber. „ 49,07	„ 7,32	„ 14,55%
	Gef. „ 48,96	„ 7,72	„ 14,72%

37 mg dieser Säure wurden in 7 cm³ 0,5-n. H_2SO_4 3 Stunden mit 0,2 g Zinkstaub bei Zimmertemperatur gerührt. Man filtrierte vom Zinkstaub ab und engte das Filtrat im Vakuum ein. Das in Wasser schwer lösliche Ausgangsmaterial krystallisierte trotz Animpfen nicht mehr aus. Die Lösung gab nach dem Puffern auf p_H 5 die für ein Mercaptan charakteristischen Silber- und Kupfersalze.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf das ölige Produkt, das bei der Reduktion des 2-[δ-Carbomethoxybutyl]-4-oxy-thiophanons-3 nach *Meerwein-Ponndorf* entstanden ist.

In die Lösung von 3,32 g des öligen Anteils, der bei der Reduktion des Ketons III erhalten wird, in 15 cm³ Eisessig wurde bei 105° (Badtemperatur) unter Wasserausschluss gasförmiger, trockener Bromwasserstoff eingeleitet. Nach 10-stündigem Einleiten, wobei etwa 8 cm³ des Eisessigs abdestilliert waren, hat man die Lösung im Vakuum vom Eisessig befreit und den dunkel gefärbten Rückstand einige Male mit Äther ausgekocht. Der

nach dem Entfernen des Äthers verbleibende Rückstand wurde im Hochvakuum von den letzten Resten der Essigsäure befreit und abermals mit Äther ausgekocht. Den so erhaltenen Ätherauszug haben wir mit wenig Norit aufgekocht, filtriert und eingedampft. Dieser Rückstand wurde nun erschöpfend mit Petroläther ausgekocht, die erhaltene Lösung filtriert und eingeengt. Nach dem Stehen im Eisschrank erhielt man 0,63 g farblose Krystalle, die nochmals aus Petroläther und dann 7mal aus Alkohol-Wasser umgelöst wurden. Hierbei soll möglichst schonend erwärmt werden. Man erhielt schliesslich, nach Verwendung von Norit, ein in farblosen Nädelchen krystallisierendes Produkt, das bei 84,5—85,5° schmolz. Es scheint nach der Analyse das 2-[δ-Carboxybutyl]-3(oder)4-brom-thiophan (Formel IX) zu sein.

$C_9H_{15}O_2BrS$ (267,19)
Ber. C 40,45 H 5,66 Br 29,91 S 12,00 akt. H 0,38% Mol.-Gew. 267
Gef. „ 40,47; 40,48 „ 5,75; 5,60 „ 30,52 „ 12,17 „ „ 0,42% „ „ 281 *(Rast)*

2-[β-Carbomethoxyäthyl]-4-oxy-thiophanon-3 (Formel IV).

Diese Verbindung haben wir aus 2-[β-Carboxyäthyl]-4-oxy-thiophanon-3 (Formel II) in der gleichen Weise hergestellt, wie es bei der homologen Verbindung beschrieben ist. Aus 0,8142 g Säure erhielt man 0,536 g 2-[β-Carbomethoxyäthyl]-4-oxy-thiophanon-3, das sind 61,3% der Theorie. Schmelzpunkt der reinen Verbindung 62° (aus Äther).

$C_8H_{12}O_4S$ (204,24) Ber. C 47,04 H 5,92 OCH_3 15,20%
Gef. „ 47,28 „ 5,57 „ 15,54%

Reduktion des Methylesters IV nach *Meerwein-Ponndorf*.

Die Apparatur und die Aufarbeitung waren dieselben wie sie bei der Reduktion der homologen Verbindung III beschrieben wurden. Man kochte 0,471 g Methylester und 7 g Aluminium-isopropylat mit 20 cm³ absolutem Isopropanol und 10 cm³ absolutem Benzol. Nach 10 Stunden fügte man noch 15 cm³ Isopropanol zu und setzte das Kochen 6 Stunden fort. Das schliesslich erhaltene Öl nahm man in 15 cm³ absolutem Äther auf und liess nach der Zugabe von einigen Tropfen Chloroform im Eisschrank stehen. Man erhielt 0,215 g reduzierte Verbindung (Formel VI) in Form farbloser Krystalle, die zur weiteren Reinigung aus Chloroform-Äther und Alkohol-Wasser umkrystallisiert wurden. Smp. 97°.

$C_{20}H_{38}O_8S_2$ (470,63) Ber. C 51,04 H 8,14 S 13,62%
$C_{10}H_{18}O_4S$ (234,1) Ber. „ 51,25 „ 7,75 „ 13,66%
Gef. „ 50,89 „ 8,17 „ 14,05% Mol.-Gew. 302 *(Rast)*.

Chemisches Institut der Universität Zürich.

---

148. Über Thiophanverbindungen VII.
N-Acetylamino-thiophanon-3-carbonsäure-2-äthylester

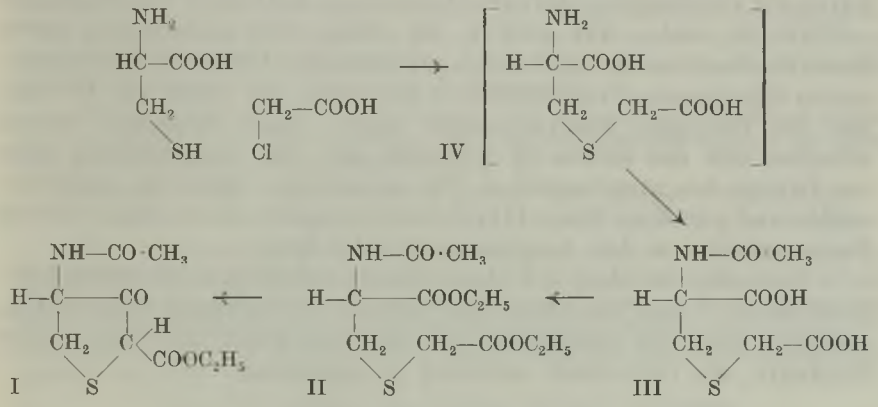
von **P. Karrer** und **H. Schmid.**

(3. VII. 44.)

Im folgenden beschreiben wir die Synthese des 4-N-Acetyl-aminothiophanon-3-carbonsäure-2-äthylesters (I). Diese Verbindung besitzt als Ausgangsmaterial für weitere synthetische Versuche in der Thiophanreihe ein gewisses Interesse.

Vor einiger Zeit haben wir in dieser Zeitschrift über den Aufbau des Thiophanons-3 und einer Reihe von Derivaten dieser Verbindung berichten können[1]). Trotz zahlreicher Versuche ist es uns nicht gelungen, in diese Thiophanderivate eine oder mehrere Aminogruppen einzuführen. Auf Grund dieser Erfahrungen haben wir zum Aufbau des oben angeführten Thiophanonderivates (I) die Cyclisierung einer Verbindung herangezogen, die in ihrer Molekel die Aminogruppe in Form der N-Acetylgruppe von vorneherein schon besitzt. Es ist dies der N-Acetyl-S-carbäthoxymethyl-cystein-äthylester (II).

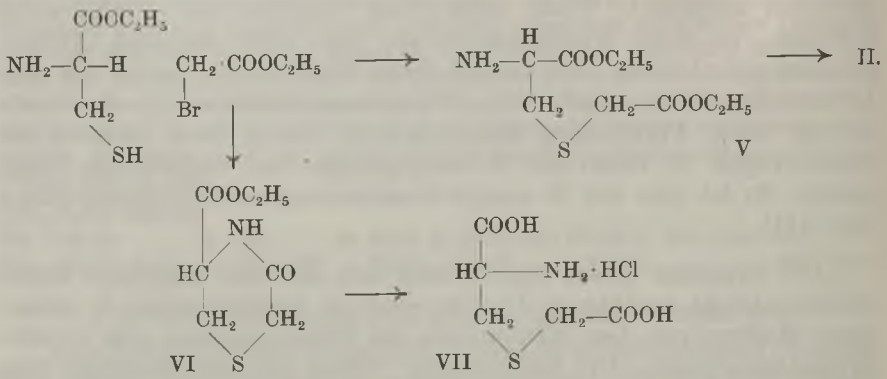
Die Synthese dieses Stoffes lässt sich auf dem folgenden Reaktionsweg leicht ausführen: Cystein wird als Dinatriumsalz in wässerigem Medium mit dem Natriumsalz der Chloressigsäure zum S-Carboxymethyl-cystein (IV) kondensiert. Unter den angewandten Versuchsbedingungen haben wir aber dieses nicht isoliert, sondern sogleich durch Behandeln mit Essigsäure-anhydrid in das ätherlösliche N-Acetylderivat übergeführt. Das N-Acetyl-S-carboxymethyl-cystein (III) ist ein Öl; dessen Äthylester (II) lässt sich durch Veresterung mit Alkohol und Schwefelsäure unschwer erhalten.



Wir haben auch versucht, den freien S-Carbäthoxymethyl-cystein-äthylester V durch Kondensation von Cystein-äthylester und Bromessigester in alkalischer Lösung zu gewinnen. Der gesuchte Ester bildete sich hierbei aber nur in sehr geringer Menge; als Hauptprodukt entstand das bei 90–91° schmelzende Thiolactam VI. Durch Verkochen mit konz. Salzsäure lässt sich der Lactamring zwar wieder aufspalten, wobei das Hydrochlorid des S-Carboxymethyl-cysteins (VII) vom Smp. 155–156° entsteht. Immerhin ist der erste Weg entschieden vorzuziehen, da auch die Acetylierung des S-Carbäthoxy-

[1]) Helv. **27**, 116, 124, 127 (1944).

methyl-cystein-äthylesters V zum N-Acetylderivat II nur mit schlechter Ausbeute vor sich geht.



Die Cyclisierung des Esters II zum 4-N-Acetylamino-thiophanon-3-carbonsäure-2-äthylester (I) haben wir mit Natriumamid oder Natriumäthylat als Kondensationsmittel in inerten Lösungsmitteln bei einer Temperatur von 40—50° vorgenommen. Bei dieser Reaktion bilden sich Gemische verschiedener Isomeren, die einerseits durch die verschiedene sterische Anordnung der beiden Substituenten $-COOC_2H_5$ und $-NH-COCH_3$ im Ring oder andererseits durch Keto-Enoltautomerie entstanden sein können. Denn der 4-N-Acetylamino-thiophanon-3-carbonsäure-2-äthylester (I) stellt ein Öl dar, das die richtigen Analysenzahlen zeigt. Nach längerem Stehen scheiden sich aus diesem Öl Krystalle aus, die mengenmässig etwa ein Drittel des ursprünglichen Öls ausmachen, dieselben Analysenzahlen und mit einer Eisen(III)-chloridlösung die gleiche blau-violette Farbreaktion wie das Ausgangsmaterial zeigen.

Versuche, in den 4-N-Acetylamino-thiophanon-3-carbonsäure-2-äthylester I über das Oxim eine weitere Aminogruppe einzuführen, schlugen fehl. Es entstanden bei der Reduktion des Oxims stets Produkte, die bedeutend zu wenig N enthielten.

Experimenteller Teil.

N-Acetyl-S-carbäthoxymethyl-cystein-äthylester (II).

Unter Durchleiten von Stickstoff hat man die Lösung von 15,0 g Cysteinhydrochlorid und 16,1 g Kaliumhydroxyd in 30 cm³ Wasser allmählich mit einer Lösung von 9,0 g Chloressigsäure und 9,6 g Kaliumbicarbonat in 40 cm³ Wasser versetzt, wobei eine deutliche Erwärmung eintrat. Nach halbstündigem Stehen bei Zimmertemperatur brachte man die Reaktion durch 30 Minuten langes Sieden zu Ende. Das gebildete S-Carboxymethyl-cystein haben wir nicht isoliert, sondern sogleich in das N-Acetylderivat übergeführt: Zum Reaktionsgemisch wurden 11 g Kaliumhydroxyd, gelöst in 15 cm³ Wasser zugegeben und nach dem Abkühlen auf 5° unter kräftigem Rühren 22 cm³ destilliertes Essigsäure-anhydrid zutropfen gelassen. Nachdem das gesamte Essigsäure-anhydrid verbraucht worden war, säuerte man unter Kühlung mit der berechneten Menge Salzsäure 1:1 an und extrahierte erschöpfend mit peroxydfreiem Äther.

Da das nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende Öl (12,5 g) von noch unreinem N-Acetyl-S-carboxymethyl-cystein nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, haben wir diese Dicarbonsäure durch 4-stündiges Kochen mit einer Mischung von 200 cm³ absolutem Alkohol und 2 cm³ konz. Schwefelsäure in den entsprechenden Diäthylester übergeführt. Danach wurde die Schwefelsäure mit Kaliumbicarbonat neutralisiert, der Alkohol im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Wasser und Äther behandelt. Nach dem Ausschütteln der ätherischen Lösung mit einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung und wenig Wasser wurde der Äther abgedampft und das verbleibende Öl im Hochvakuum destilliert. Bei einem Druck von 0,001 mm ging im Kugelröhrchen bis 138° (Luftbad) zunächst ein Vorlauf über (1,0 g); die Hauptmenge destillierte bei 145—150° (Luftbad) als dickflüssiges, gelblich gefärbtes Öl. Rückstand war nur sehr wenig vorhanden. Die Ausbeute an N-Acetyl-S-carbäthoxymethyl-cystein-äthylester betrug 9,7 g, das sind 36,8% der Theorie. Zur Analyse wurde die Destillation wiederholt.

$C_{11}H_{19}O_5NS$ (277,33) Ber. C 47,63 H 6,91 N 5,05 S 11,56%
Gef. „ 47,30 „ 6,93 „ 5,01 „ 11,90%

Beim Versuch, den freien S-Carbäthoxymethyl-cystein-äthylester direkt durch eine Kondensation von Cystein-äthylester mit Bromessigester zu gewinnen, bildete sich dieses Produkt nur in sehr schlechter Ausbeute. Als Hauptprodukt entstand vielmehr das Thiolactam VI:

Unter Eis-Kochsalzkühlung hat man zu einer Lösung von 2,73 g Natrium in 80 cm³ absolutem Alkohol unter Feuchtigkeitsausschluss, Rühren und Durchleiten eines reinen Stickstoffstromes rasch 10,99 g Cystein-äthylester-hydrochlorid zugefügt. Nachdem sich alles Hydrochlorid umgesetzt hatte, liess man langsam 9,9 g Bromessigester in 10 cm³ absolutem Alkohol zutropfen. Nach 2-stündigem Stehen in der Kältemischung wurde die Reaktion durch kurzes Kochen zu Ende gebracht. Hierauf hat man den Alkohol im Vakuum entfernt, den Rückstand mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung gründlich mit einer Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen. Das schliesslich erhaltene Öl wog nach dem Trocknen im Hochvakuum 11 g.

Man nahm dieses in etwa 45 cm³ absolutem Äther auf und liess im Eisschrank stehen, wobei ein Teil des Thiolactams in farblosen Blättchen auskrystallisierte (2,0 g). Es besass, nach dem Umlösen aus Alkohol-Äther, den Smp. 91°.

$C_7H_{11}O_3SN$ (189,23) Ber. C 44,43 H 5,86 N 7,40 S 16,95 OC_2H_5 23,82%
Gef. „ 44,60 „ 6,00 „ 7,78 „ 16,89 „ 24,23%

Durch mehrstündiges Kochen mit konz. Salzsäure unter Rückfluss lässt sich der Lactamring aufspalten. Die Salzsäure wird dann im Vakuum völlig entfernt. Der zunächst ölige Rückstand krystallisierte nach längerem Stehen im Vakuumexsikkator vollkommen durch. Zur Reinigung hat man das gebildete Hydrochlorid der Sulfidessigsäure-α-amino-β-propionsäure (VII) öfters mit wasserfreiem Aceton, worin es sehr schwer löslich ist, ausgekocht. Smp. 155—156° (Zersetzung).

$C_5H_{10}NSCl$ (215,66) Ber. C 27,85 H 4,68 Cl′ 16,44%
Gef. „ 28,07 „ 4,72 „ 16,34%

Die ätherische Mutterlauge der Thiolactamkrystallisation wurde mit Äther verdünnt und öfters mit eiskalter 3-proz. Salzsäure ausgeschüttelt. (Im Äther befanden sich weitere beträchtliche Anteile des Thiolactams, das erst etwa mit einer 10-proz. Salzsäure aus diesem extrahiert werden kann.)

Die salzsaure wässerige Lösung hat man mit festem Kaliumbicarbonat übersättigt und dann ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde über wasserfreier Soda getrocknet und das Lösungsmittel unter Stickstoff abdestilliert. Das verbleibende Öl wurde im Kugelröhrchen bei einem Druck von 0,01 mm fraktioniert destilliert, wobei die Hauptmenge des S-Carbäthoxymethyl-cystein-äthylesters bei 110° (Luftbad) überging. Vor- und Nachlauf waren nur sehr wenig vorhanden. Die Ausbeute betrug 2,5 g.

$C_9H_{17}O_4NS$ (235,30) Ber. C 45,94 H 7,28 N 5,95 S 13,63 OC_2H_5 38,30%
Gef. „ 46,16 „ 7,27 „ 5,89 „ 14,70 „ 37,61%

Die Acetylierung dieser Base mit Essigsäure-anhydrid in Pyridin liefert denselben N-Acetyl-S-carbäthoxymethyl-cystein-äthylester, der schon vorher beschrieben wurde.

4-N-Acetyl-amino-thiophanon-3-carbonsäure-2-äthylester (I).

Die Cyclisierung des N-Acetyl-S-carbäthoxy-methylcystein-äthylesters zum Thiophanonderivat kann entweder mit 2 Mol amorphem Natriumäthylat in Toluol bei einer Temperatur von 30—35° oder mit Natriumamid als Kondensationsmittel vorgenommen werden. Im folgenden beschreiben wir den Versuch mit Natriumamid:

In einer Schliffapparatur, die mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler versehen war, haben wir zu fein gepulvertem Natriumamid (1,584 g) in 15 cm³ absolutem Äther 5,63 g N-Acetyl-S-carbäthoxymethyl-cystein-äthylester, der in 25 cm³ absolutem Äther gelöst war, langsam zutropfen lassen. Man setzte das Rühren 8 Stunden lang fort, wobei die Temperatur der Reaktionsmischung auf etwa 45° gehalten wurde. Danach goss man auf ein Gemisch von Eis und 4,5 cm³ Eisessig und ätherte nach dem Sättigen mit Kochsalz gründlich aus. Die Ätherlösung haben wir mit einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Es hinterblieben 3,0 g eines zähflüssigen Öles, das sich im Hochvakuum auch im Kugelröhrchen nicht ganz ohne Zersetzung destillieren liess: bei 0,03 mm kam bei 80—90° (Luftbad) zunächst ein Vorlauf; die Hauptmenge des 4-N-Acetyl-amino-thiophanon-3-carbonsäure-äthylesters-2 destillierte bei 150—155° (Luftbad) in einer Ausbeute von 1,7 g, das sind 36,3% der Theorie. Zur Analyse hat man die Destillation wiederholt. Die Substanz gibt in wässerig-alkoholischer Lösung mit einer Eisen(III)-chloridlösung eine intensive blauviolette Farbreaktion.

$C_9H_{13}O_4NS$ (231,27)	Ber. C 46,74	H 5,67	N 6,06	S 13,86	OC_2H_5 19,48%
	Gef. „ 46,68	„ 5,95	„ 6,05	„ 14,21	„ 20,99%

Das erhaltene ölige Produkt ist ein Gemisch der zwei verschiedenen Stereoisomeren. Nach längerem Stehen schied sich eines dieser Isomeren krystallisiert ab. Der Schmelzpunkt dieser Substanz lag nach öfterem Umlösen aus Chloroform-Äther und Alkohol-Wasser bei 90—91° nach vorgängigem Sintern.

$C_9H_{13}O_4NS$ (231,27)	Ber. C 46,74	H 5,67	N 6,06%
	Gef. „ 46,85	„ 5,72	„ 6,31%

Oxim des 4-N-Acetyl-amino-thiophanon-3-carbonsäure-2-äthylesters.

Zu einer Lösung von 0,53 g des oben angeführten Thiophanonderivates in 3 cm³ Alkohol fügte man die Lösung von 0,40 g Hydroxylaminhydrochlorid und 0,6 g Kaliumacetat in 3 cm³ Wasser und erwärmte dieses Gemisch 3 Stunden auf 60°. Danach wurde der Alkohol im Vakuum verdampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit wenig Wasser gewaschen und der Äther abgedampft. Das zurückbleibende dunkel gefärbte Öl hat man in Alkohol aufgenommen und mit wenig Norit aufgekocht. Im Filtrat krystallisierte nach dem Zusatz von etwas Wasser eine Verunreinigung aus, von der abgetrennt wurde. Das Oxim erhielt man als dunkel gefärbte, fast feste Masse nach dem Ausfällen mit Wasser. Es liess sich nicht in krystallisierter Form gewinnen.

$C_9H_{14}O_4N_2S$ (246,28) Ber. N 11,38 Gef. N 11,18%

Die Reduktion des Oxims zum 2-Carbäthoxy-3-amino-4-N-acetylamino-thiophan liess sich nicht verwirklichen.

Chemisches Institut der Universität Zürich.

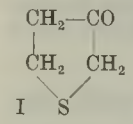
149. Über Thiophanverbindungen VIII. Einige Derivate des Thiophanons-3

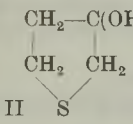
von P. Karrer und A. Kieso.

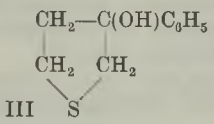
(3. VII. 44.)

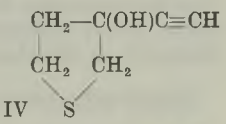
Ausgehend von dem kürzlich[1]) beschriebenen Thiophanon-3 (Formel I) wurden eine Reihe von Derivaten dieser Verbindung hergestellt, nämlich

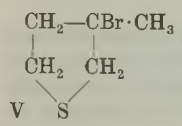
1. deren Oxim;
2. durch Umsatz mit Methylmagnesiumjodid bzw. Phenylmagnesiumbromid das 3-Methyl-3-oxy-thiophan (Formel II) bzw. das 3-Phenyl 3-oxy-thiophan (Formel III);
3. durch Einwirkung von Acetylen und tert. Kaliumamylat das 3-Äthinyl-3-oxy-thiophan (Formel IV);
4. durch Bromierung des 3-Methyl-3-oxy-thiophans (II) das 3-Methyl-3-brom-thiophan (Formel V) und daraus ein 3-Methyl-dihydrothiophen, dem die Formel VI oder VII zukommt;
5. schliesslich das Diäthyl-mercaptol VIII und daraus durch Oxydation mit Permanganat das Trisulfon IX.

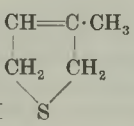

I

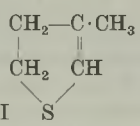

II

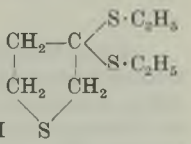

III

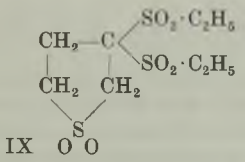

IV


V


VI


VII


VIII


IX

Experimenteller Teil.

Oxim des Thiophanons-3.

Darstellung aus 3,5 g Thiophanon-3 und einer aus 4,8 g Hydroxylaminhydrochlorid erhaltenen alkoholischen Lösung von freiem Hydroxylamin. Man erwärmt 1 Stunde auf dem Wasserbad und reinigt das gebildete Oxim durch Destillation im Hochvakuum, wobei es unter 0,05—0,025 mm Druck in der Kugelröhre bei 110° Luftbadtemperatur

[1]) Helv. **27**, 116, 124 (1944).

übergeht. Das Destillat erstarrt nach einigen Stunden zu farblosen Nadeln, die bei 36° schmelzen.

C_4H_7ONS Ber. C 41,03 H 6,02 N 11,96%
Gef. „ 41,11 „ 6,09 „ 12,34%

3-Methyl-3-oxy-thiophan.

Die Herstellung erfolgte in üblicher Weise aus Thiophanon-3 und Methylmagnesiumjodid in Äther. Zur Reinigung des gebildeten 3-Methyl-3-oxy-thiophans wurde dieses destilliert. Sdp.$_{10\ mm}$ 65—70°. Die destillierte Verbindung erstarrte sofort krystallin und schmolz dann bei 46°.

$C_5H_{10}OS$ Ber. C 50,83 H 8,54%
Gef. „ 50,86 „ 8,35%

3-Phenyl-3-oxy-thiophan.

Die Verbindung wurde aus Thiophanon-3 und Phenylmagnesiumbromid erhalten (2 g Keton, 1 g Magnesium, 3,5 g Brombenzol). Sdp.$_{0,025\ mm}$ 85—90°. Viskose Flüssigkeit.

$C_{10}H_{12}OS$ Ber. C 66,63 H 6,71%
Gef. „ 66,71 „ 6,65%

3-Äthinyl-3-oxy-thiophan.

Diese Substanz erhielten wir aus Thiophanon-3 durch Anlagerung von Acetylen bei Gegenwart von Kalium-tert.-amylat unter den bei solchen Umsetzungen üblichen Bedingungen. Das Reaktionsprodukt wurde zur Abtrennung eventuell nicht in Reaktion getretener Mengen Ausgangsmaterial mit *Girard*-Reagens gereinigt und die Nicht-Ketonfraktion im Vakuum destilliert. Die Hauptfraktion ging unter 12 mm Druck bei 105° über (Luftbadtemperatur, Destillation in der Kugelröhre) und erstarrte nach einiger Zeit krystallin. Durch Umkrystallisation aus Petroläther wurden farblose, feine Nadeln des 3-Äthinyl-3-oxy-thiophans erhalten. Smp. 45°.

C_6H_8OS Ber. C 56,23 H 6,29%
Gef. „ 56,01 „ 6,31%

3-Methyl-dihydro-thiophen.

3,2 g 3-Methyl-3-oxy-thiophan wurden in 15 cm³ Benzol mit 4,8 g Phosphortribromid behandelt (Eiskühlung). Man liess das Reaktionsgemisch 5 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, zersetzte hierauf mit Wasser, trocknete die abgetrennte Benzolschicht, verdampfte das Lösungsmittel und destillierte das zurückgebliebene 3-Methyl-3-brom-thiophan im Vakuum. Sdp.$_{11\ mm}$ 75°.

C_5H_9BrS Ber. C 33,2 H 5,0 Br 44,13%
Gef. „ 34,6 „ 5,3 „ 42,5%

8,2 g dieser Bromverbindung wurden mit einer Lösung von 3,6 g Natrium in 50 cm³ Methanol 2 Stunden gekocht. Nach dem Abfiltrieren des ausgefallenen Natriumbromids destillierte man den grösseren Teil des Methanols ab, verdünnte den Rückstand mit Wasser und zog mit Äther aus. Der ätherische Extrakt wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand destilliert. Nach einem geringen Vorlauf destillierte das 3-Methyl-dihydro-thiophen bei 108—110° als farblose Flüssigkeit.

C_5H_8S Ber. C 60,00 H 8,06%
Gef. „ 60,60 „ 8,54%

Diäthyl-mercaptol des Thiophanons-3.

In ein Gemisch von 9,8 g Thiophan-3-on und 15 g Äthylmercaptan, das sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befand, leitete man während 4 Stunden unter Eis-Kochsalz-Kühlung trockenen Chlorwasserstoff ein. Hierauf wurde das dunkelbraune

Reaktionsprodukt zweimal mit Wasser, hierauf zweimal mit verdünnter Natronlauge und nachher nochmals mit Wasser gewaschen, in Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach der Entfernung des Äthers im Vakuum destillierte man den Rückstand im Vakuum. Unter 12 mm ging nach einem geringen Vorlauf das Mercaptol bei 154° über. Schwach gelbliches Öl von unangenehmem Geruch. Ausbeute 13 g.

$C_8H_{16}S_3$ Ber. C 46,08 H 7,73 S 46,16%
Gef. „ 45,75 „ 7,66 „ 46,07%

Thiophan-sulfon-3-diäthylsulfon (Formel IX).

Zu einer Lösung von 3,5 g Thiophan-3-on-diäthyl-mercaptol, gelöst in 10 cm³ Benzol, wurde eine Lösung von 7,0 g Kaliumpermanganat, gelöst in 200 cm³ Wasser und 6,5 g konz. Schwefelsäure, zugesetzt und das Gemisch 3 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Die wässerige Schicht war dann farblos geworden. Man nutschte den ausgefallenen Niederschlag, bestehend aus Braunstein und dem Trisulfon ab und extrahierte ihn mit Aceton in einem Extraktionsapparat. Aus der Acetonlösung wurde das gebildete Sulfon nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels in Blättchen krystallisiert erhalten. Aus der Benzolschicht, welche von der wässerigen Phase abgetrennt worden war, konnte dieselbe Verbindung nach dem Abdampfen des Lösungsmittels gewonnen werden. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt der Verbindung bei 197°.

$C_8H_{16}O_6S_3$ Ber. C 31,54 H 5,28 S 31,60%
Gef. „ 31,67 „ 5,26 „ 32,17%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

---

150. Über Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe

70. Mitteilung [1]).

Teilsynthese des Corticosterons

von J. von Euw, A. Lardon und T. Reichstein.

(4. VII. 44.)

Vor kurzem beschrieben wir die Synthese des 11-Dehydrocorticosterons (XV)[2]), womit erstmals die künstliche Bereitung eines Nebennierenrindenhormons mit Sauerstoff in 11-Stellung bewerkstelligt war. Zum Aufbau der Ketol-Seitenkette konnte dabei die bewährte Diazoketonmethode verwendet werden. Für die hier beschriebene Teilsynthese des Corticosterons (VIII) war diese Methode jedoch wenig geeignet, da eine 11-ständige Hydroxylgruppe sich nur sehr schwer durch Veresterung schützen lässt und in freiem Zustand bei der in der Ätiosäurestufe notwendigen Behandlung mit Thionylchlorid abgespalten wird[3]). Von den verschiedenen anderweitigen

[1]) 69. Mitteilung vgl. *E. Seebeck, T. Reichstein*, Helv. **27**, 948 (1944).
[2]) *A. Lardon, T. Reichstein*, Helv. **26**, 747 (1943).
[3]) Vgl. *E. Seebeck, T. Reichstein*, Helv. **26**, 558 (1943).

Möglichkeiten zum Aufbau der Ketol-Seitenkette wählten wir die Bleitetra-acetat-Methode von *Dimroth* und *Schweizer*[1]). Diese Forscher zeigten, dass aus Aceton beim Erwärmen mit Bleitetra-acetat in Eisessig Acetoxy-aceton sowie symm. Diacetoxy-aceton entstehen; ähnlich reagieren andere Ketone sowie Stoffe mit aktivierten Methyl- oder Methylengruppen. *Ehrhart* und Mitarbeiter[2]) haben die Reaktion erstmals auf Pregnanderivate angewandt und gefunden, dass sich Pregnen-(5)-ol-(3β)-on-(20)-acetat (I) auf diesem Wege leicht in Pregnen-(5)-diol-(3β,21)-on-(20)-diacetat (II) überführen lässt, was von *Reichstein* und *Montigel*[3]) bestätigt werden konnte. Für den Aufbau der Ketol-Seitenkette in Stoffen vom Typus (IV) und (VIII), also mit α,β-ungesättigter Ketogruppe in Ring A ist diese Methode allerdings nicht direkt brauchbar. Im Gegensatz zu den Angaben der ersten Mitteilung von *Ehrhart* und Mitarbeitern[2]) sowie eines englischen Patentes[4]) lassen sich aus Progesteron (III) nur Spuren von Desoxy-corticosteron-acetat (IV) erhalten[5]). Zur Hauptsache entstehen andere Stoffe, von denen einige von *Ehrhart* und Mitarbeitern in einer zweiten Mitteilung[6]) beschrieben sind und die vermutlich eine Acetoxylgruppe in 2-Stellung enthalten. Dies wird durch die Ergebnisse eines Modellversuchs mit Cholestenon gestützt[7]). Die Acetoxylierung findet hier bestimmt in 2-Stellung statt, und zwar eher leichter als diejenige in 21-Stellung[8]). 3-Ketosteroide ohne Doppelbindung in 4-Stellung reagieren, wie sich aus einem unpublizierten Modellversuch mit 3-Keto-12β-acetoxy-cholansäure-methylester ergab, noch unübersichtlicher. Aber auch die eingangs erwähnten 3-Acetoxyverbindungen (z. B. II) sind für eine weitere Umformung ungeeignet, da die 3-ständige Acetoxylgruppe sich nicht in einfacher Weise partiell verseifen lässt[9]).

---

[1]) *O. Dimroth, R. Schweizer*, B. **56**, 1375 (1923).

[2]) *G. Ehrhart, H. Ruschig, W. Aumüller*, Z. angew. Ch. **52**, 363 (1939).

[3]) *T. Reichstein, C. Montigel*, Helv. **22**, 1212 (1939).

[4]) Englisches Patent 502 474 der *I. G. Farbenindustrie A.G.*

[5]) Nach *Reichstein* und *Montigel*[10]) lassen sich durch chromatographische Trennung weniger als 3% gewinnen. Mit Hilfe der im genannten englischen Patent beschriebenen Massnahmen wird überhaupt kein Desoxy-corticosteron erhalten, sondern ein Krystallisat, das nur zufällig ungefähr wie dieses schmilzt und auch reduzierende Eigenschaften besitzt.

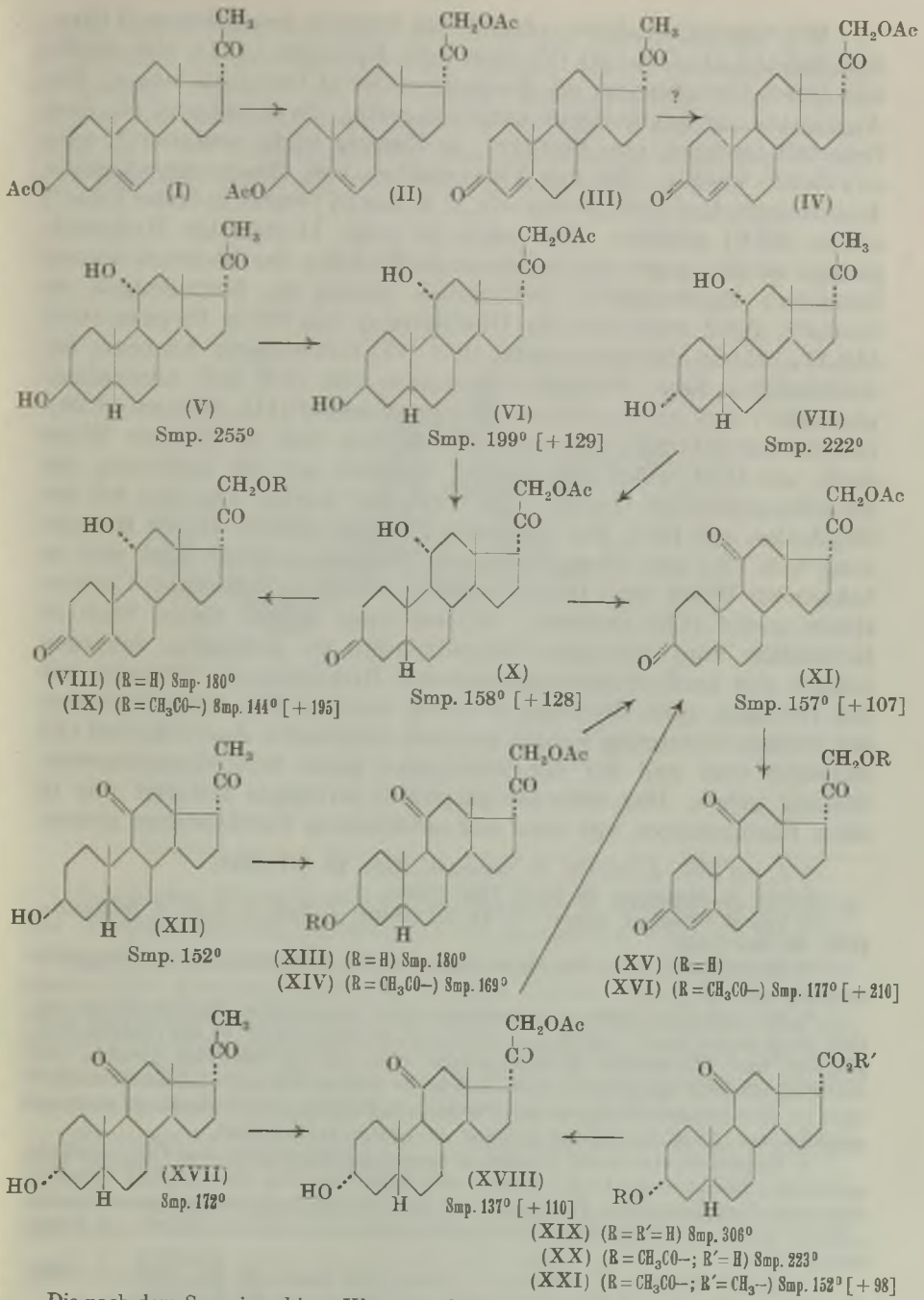
[6]) *G. Ehrhart, H. Ruschig, W. Aumüller*, B. **72**, 2035 (1939) isolierten aus dem Reaktionsgemisch ein Dioxy- sowie zwei Monooxy-progesterone, aber kein Desoxy-corticosteron.

[7]) *E. Seebeck, T. Reichstein*, Helv. **27**, 948 (1944).

[8]) Demnach dürften aus Progesteron (III) zur Hauptsache 2-Acetoxy- und 2,21-Diacetoxy-progesteron entstehen; in kleiner Menge ausser dem genannten Desoxy-corticosteron-acetat (IV) wahrscheinlich noch etwas 2,17β,21-Triacetoxy-progesteron.

[9]) Die 21-ständige muss natürlich geschützt bleiben, wenn man die weitere Umformung des Ringes A durchführen will.

[10]) *T. Reichstein, C. Montigel*, Helv. **22**, 1212 (1939).



Die nach dem Smp. in eckigen Klammern befindlichen Zahlen geben den auf ganze Grade auf- oder abgerundeten Wert der spez. Drehung für Natriumlicht in Aceton an.

Wir versuchten daher, ob sich das kürzlich beschriebene[1]) Pregnan-diol-(3β,11α)-on-(20) (V) bzw. sein Epimeres (VII), also Stoffe mit freien Oxygruppen, als Ausgangsmaterial benutzen lassen. Die Aussichten auf Erfolg waren zunächst gering, da es bekannt ist, dass freie OH-Gruppen von $Pb(OAc)_4$ in Eisessig leicht acetyliert[2]) oder oxydiert[3]) werden. Bei den Vorversuchen trat dieser unerwünschte Reaktionsverlauf auch prompt ein, d. h. aus (V) wurde in erster Linie[4]) etwas (XIV) gebildet. Die sonst so träge 11-ständige Hydroxylgruppe ist also gegen die oxydierende Wirkung des Bleitetra-acetats besonders empfindlich[5]). Schliesslich gelang es, Bedingungen zu finden[6]), unter denen sich die Überführung von (V) in Pregnan-triol-(3β,11α, 21)-on-(20)-monoacetat-(21) (VI) mit besserer Ausbeute bewerkstelligen liess. Partielle Oxydation von (VI) mit Aluminiumphenolat[7]) und Aceton lieferte das Pregnandiol-(11α,21)-dion-(3,20)-monoacetat-(21) (X). Derselbe Stoff liess sich in gleicher Weise auch aus (VII)[1]) bereiten, wobei lediglich auf die Isolierung des Zwischenproduktes (entspr. VI) verzichtet wurde. (X) gab bei der Oxydation mit CrO_3 das bekannte Triketon (XI)[8]). Durch Bromierung von (X) und Abspaltung von Bromwasserstoff lässt sich in bekannter Weise eine Doppelbindung einführen, wodurch Corticosteron-acetat (IX) entsteht. Es war zwar leicht, diesen Stoff in Krystallen vom richtigen Schmelzpunkt zu gewinnen, hingegen konnte erst nach chromatographischer Reinigung ein Präparat mit der richtigen spez. Drehung erhalten werden. Die Schwierigkeiten der völligen Reinigung werden dadurch verursacht, dass (IX) und (X) isomorph sind und bei der Mischprobe keine Schmelzpunktserniedrigung geben. Das chromatographisch gereinigte Material war in allen Eigenschaften mit dem aus natürlichem Corticosteron gewon-

[1]) *J. von Euw, A. Lardon, T. Reichstein,* Helv. **27,** 821 (1944).

[2]) Vgl. *E. Montignie,* Bl. [5] **1,** 1280 (1934).

[3]) Vgl. *R. Criegee,* Z. angew. Ch. **53,** 321 (1940); *A. Stoll, J. Renz, A. Helfenstein,* Helv. **26,** 648 (1943).

[4]) Nämlich dann, wenn Eisessig verwendet wurde, der noch Spuren von Essigsäureanhydrid enthielt.

[5]) Die auffallend leichte Oxydierbarkeit der 11α-ständigen Hydroxylgruppe mit CrO_3 wurde bereits von *J. von Euw, A. Lardon, T. Reichstein,* Helv. **27,** 821 (1944) hervorgehoben. Eine 12β-ständige Hydroxylgruppe wird, wie wir feststellen konnten, von $Pb(OAc)_4$ erheblich schwerer oxydiert. So wird 3α-Acetoxy-12β-oxy-cholansäure-methylester bei 20-stündigem Erwärmen mit $Pb(OAc)_4$ in Eisessig auf 55° überhaupt nicht angegriffen, bei 75° ist nach dieser Zeit erst ein kleiner Teil oxydiert.

[6]) Empfehlenswert ist die Benützung eines durch Destillation über CrO_3 sorgfältig gereinigten Eisessigs, der 1—2% Wasser, aber keine Spur von Acetanhydrid enthalten soll, sowie Einhaltung einer Temperatur von 55—58°. Der sonst ausgezeichnete Eisessig „*Merck*" pro analysi ist für diesen Zweck unbrauchbar, da er offenbar Spuren von Anhydrid enthält.

[7]) Vgl. *S. Kuwada, T. Joyama,* J. pharm. Soc. Japan **57,** 247 (1937); C. **1938,** II, 1612. — *H. Reich, T. Reichstein,* Arch. int. Pharmacod. **65,** 415 (1941).

[8]) *A. Lardon, T. Reichstein,* Helv. **26,** 747 (1943).

nenen Acetat[1]) identisch und lieferte bei der Verseifung mit $KHCO_3$ in Methanol[2]) freies Corticosteron, das aus Aceton in den typischen dreieckigen Platten (vgl. Abbildung) krystallisierte. Eine Photographie von natürlichem Corticosteron ist früher[3]) publiziert worden. Auch nach den Analysenwerten, dem Schmelzpunkt und dem Mischschmelzpunkt waren die zwei Präparate identisch.

Fig. 1.
Corticosteron (teilsynth.) aus Aceton (ca. 15fach).

In gleicher Weise lässt sich aus dem leichter zugänglichen (XII)[4]) das Pregnan-diol-(3β,21)-dion-(11,20)-monoacetat-(21) (XIII) bereiten, dessen weitere Überführung in (XI) und 11-Dehydro-corticosteron (XV) bereits früher[5]) beschrieben wurde. Ganz analog wurde auch aus (XVII) das noch nicht beschriebene Pregnan-diol-(3α,21)-dion-(11,20)-monoacetat-(21) (XVIII) hergestellt, das zum Vergleich auch aus (XX) mit Hilfe der Diazoketonsynthese gewonnen wurde. Durch Oxydation mit CrO_3 geht es leicht in (XI) über.

Wir danken der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel, sowie der *Haco-Gesellschaft* Gümligen für die Unterstützung dieser Arbeit.

---

[1]) *T. Reichstein*, Helv. **20**, 953 (1937); *T. Reichstein, C. W. Shoppee*, Helv. **26**, 1316 (1943).
[2]) *T. Reichstein, J. von Euw*, Helv. **21**, 1181 (1938).
[3]) *T. Reichstein*, Helv. **20**, 953 (1937).
[4]) *J. von Euw, A. Lardon, T. Reichstein*, Helv. **27**, 821 (1944).
[5]) *A. Lardon, T. Reichstein*, Helv. **26**, 747 (1943).

Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert. Fehlergrenze ± 2°.

Pregnantriol-(3β,11α,21)-on-(20)-monoacetat-(21) (VI).

0,52 g Pregnandiol-(3β,11α)-on-(20) (V) vom Smp. 255—260° und 1,15 g reines Bleitetra-acetat wurden mit 40 cm³ gereinigtem 98—98,5-proz. Eisessig[1]) eingeschmolzen und 24 Stunden in einem Bad von siedendem Aceton auf 55° erhitzt, wobei während der ersten 2 Stunden bis zur Lösung der Krystalle oft geschüttelt werden musste. Hierauf wurde im Vakuum auf ca. 2 cm³ eingedampft, der Syrup in viel Äther aufgenommen und die Lösung je zweimal mit wenig Wasser, Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen. Beim ersten Wasserzusatz trat reichliche Abscheidung von PbO_2 ein. Die über Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung hinterliess beim Eindampfen 0,565 g Rückstand. Nach Aufnehmen in wenig Aceton-Äther liessen sich 0,17 g Ausgangsmaterial (V) gewinnen, das nach Zusatz von 30 mg analogen Materials einer erneuten Umsetzung mit $Pb(OAc)_4$ unterworfen wurde. Die vereinigten Mutterlaugen wurden zunächst aus Aceton-Äther fraktioniert krystallisiert, wobei noch etwas (V) (feine Blättchen) abgetrennt werden konnte. Die weitere Fraktionierung aus Äther unter Zusatz von etwas Petroläther lieferte Körner und Prismen vom Smp. 190—196°, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Äther analysenrein waren und bei 199—200° schmolzen (104 mg).

Die verbliebenen Krystallgemische (0,1 g) wurden über 3 g alkalifreiem Al_2O_3[2]) nach der Durchlaufmethode chromatographisch getrennt. Die mit Benzol-Äther (von 4—20% Äthergehalt) eluierbaren Anteile (64 mg) lieferten beim Umkrystallisieren 23 mg reines (V). Zwei weitere Fraktionen (Benzol-Äther 7 : 3) lieferten Gemische, aus denen sich beim Umkrystallisieren aus Äther die feinen Blättchen von (V) am besten durch Abschwemmen von den schweren Körnern von (VI) trennen liessen. Die weiteren mit Benzol-Äther, sowie reinem Äther abgelösten Fraktionen (22 mg) lieferten noch 14 mg reines (VI). Analog wurden auch die amorphen Anteile der Mutterlaugen (370 mg) über 14 g Al_2O_3 chromatographiert, wobei neben wenig Ausgangsmaterial (V) (ca. 10 mg) noch 45 mg reines (VI) gewonnen werden konnten. Total wurden somit aus 0,523 g (V) 65 mg reines (V) zurückerhalten sowie 163 mg reines (VI).

Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{14} = +129° \pm 2°$; $[\alpha]_{5461}^{14} = +144{,}6° \pm 2°$ (c = 1,086 in Aceton).

10,857 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{14} = +1{,}40° \pm 0{,}02°$; $\alpha_{5461}^{14} = +1{,}57° \pm 0{,}02°$.

Zur Analyse wurde 6 Stunden im Hochvakuum bei 100° getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

3,614 mg Subst. gaben 9,311 mg CO_2 und 2,977 mg H_2O

$C_{23}H_{36}O_5$ (392,52) Ber. C 70,37 H 9,25%
Gef. „ 70,30 „ 9,22%

Die Substanz ist in Äther schwer löslich. Die Lösung in wenig reinem Methanol färbt sich auf Zusatz von alkalischer Silberdiamminlösung[3]) bei Zimmertemperatur bald schwarz.

---

[1]) Analysenreiner Eisessig wurde mit etwa 2% CrO_3 einige Stunden unter Rückfluss gekocht und destilliert. Das Destillat wurde auf einen Wassergehalt von 1,5—2% eingestellt.

[2]) Al_2O_3 „*Merck*", standardisiert nach *Brockmann*, oder selbst aus Aluminiumhydroxyd durch 2-stündiges Erhitzen auf 400° bereitetes Material wurde wiederholt mit destilliertem Wasser, dann mit Methanol gewaschen, im Vakuum getrocknet und durch Erhitzen auf 200—210° reaktiviert.

[3]) 1 Teil 5-proz. wässerige $AgNO_3$-Lösung wird mit 2—3 Teilen 2-n. Natronlauge, dann tropfenweise mit 10-proz. NH_3-Lösung versetzt, bis das Ag_2O eben in Lösung gegangen ist. Die Mischung ist wegen Explosionsgefahr nach Gebrauch zu vernichten.

Pregnandiol-(11α,21)-dion-(3,20)-monoacetat-(21) (X).

a) Aus (VI).

150 mg Pregnan-triol-(3β,11α,21)-on-(20)-monoacetat-(21) (VI) vom Smp. 199 bis 200°, 450 mg reines Aluminiumphenolat, 7,5 cm³ absolutes Benzol sowie 4 cm³ trockenes Aceton wurden in einem leicht evakuierten Bombenrohr eingeschmolzen und nach gründlichem Durchmischen 26 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach 5 Stunden hatte sich dabei aus der klaren Lösung eine dicke Gallerte gebildet. Der Rohrinhalt wurde mit viel Äther und etwas Wasser in einen Scheidetrichter gespült und die Ätherlösung mehrmals mit Seignettesalzlösung, Sodalösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der zu Entfernung von Phenol längere Zeit im Hochvakuum auf 50—60° erwärmte Rückstand wog 300 mg. Durch direktes Umkrystallisieren (Impfen[1])) aus wenig Äther, dann aus Aceton-Äther liessen sich 20 mg Krystalle vom Smp. 158—159° isolieren. Die verbliebene, nochmals im Hochvakuum getrocknete Mutterlauge (240 mg) wurde über 8 g alkalifreiem Al_2O_3 chromatographisch gereinigt. Aus den mit Benzol-Äther (4 bis 50% Äther) eluierbaren Anteilen (123 mg) liessen sich noch 43 mg Krystalle vom Smp. 156 bis 158° isolieren. Ausbeute total 63 mg = 42%. Das Produkt krystallisiert aus Äther in farblosen Nadeln vom Smp. 158—159°.

Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{18} = +128^0 \pm 4^0$; $[\alpha]_{5461}^{18} = +146{,}2^0 \pm 4^0$ (c = 0,5469 in Aceton).

5,466 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = +0{,}70^0 \pm 0{,}02^0$; $\alpha_{5461}^{18} = +0{,}80^0 \pm 0{,}02^0$

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 90° getrocknet.

3,717 mg Subst. gaben 9,619 mg CO_2 und 3,93 mg H_2O

$C_{23}H_{34}O_5$ (390,50) Ber. C 70,74 H 8,78%
Gef. „ 70,62 „ 8,82%

Die Lösung der Substanz in wenig reinem Methanol reduziert alkalische Silberdiamminlösung bei Zimmertemperatur stark. Der Stoff gibt bei der Mischprobe mit dem bei 145° schmelzenden Corticosteron-acetat (IX) keine Schmelzpunktserniedrigung (die Mischung schmolz bei 147—155°). Beim Anfeuchten einer Spur der Krystalle mit konz. Schwefelsäure wird keine Färbung und keine Fluoreszenz erhalten zum Unterschied von (IX), das intensiv grüne Fluoreszenz gibt.

b) Aus (VII).

0,16 g Pregnandiol-(3α,11α)-on-(20) (VII) vom Smp. 222—225° wurden genau wie (V) mit 0,360 g $Pb(OAc)_4$ und 11 cm³ gereinigtem 98—98,5-proz. Eisessig erhitzt. Die Aufarbeitung lieferte 50 mg unverändertes Ausgangsmaterial sowie 140 mg Mutterlauge. Diese wurde direkt wie oben mit 450 mg Aluminiumphenolat in 6 cm³ Benzol und 3,5 cm³ Aceton oxydiert. Das erhaltene Rohprodukt (150 mg) lieferte bei der chromatographischen Trennung aus den mit Benzol-Äther (bis 4% Äther) eluierbaren Anteilen (28 mg) beim Umkrystallisieren 6 mg reines (X) vom Smp. 158—159°. Die späteren Fraktionen gaben noch wenig Ausgangsmaterial (VII).

Pregnan-ol-(21)-trion-(3,11,20)-acetat (XI) aus (X).

3 mg Pregnandiol-(11α,21)-dion-(3,20)-monoacetat-(21) (X) vom Smp. 158—159° wurden mit 1,5 mg CrO_3 in 0,15 cm³ Eisessig 5 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die übliche Aufarbeitung lieferte nur Neutralprodukt, das aus wenig Äther in Nadeln vom Smp. 157—158° krystallisierte. Die Mischprobe mit authentischem Pregnan-ol-(21)-trion-(3,11,20)-acetat (XI)[2]) vom Smp. 157—158° gab keine Schmelzpunktserniedrigung. Die Mischprobe mit dem fast gleich schmelzenden Ausgangsmaterial (X) schmolz schon bei 130—144°.

[1]) Die ersten Impfkrystalle wurden bei einer chromatographierten Probe erhalten.

[2]) *A. Lardon, T. Reichstein*, Helv. **26**, 747 (1943), fanden einen Smp. von 153—155°.

Corticosteron-acetat (IX) aus (X).

107 mg Pregnan-diol-(11α,21)-dion-(3,20) (X) vom Smp. 158—159° wurden in 0,55 cm³ reinem Eisessig gelöst, mit 2 Tropfen einer Lösung von 0,1 cm³ Brom in 3,84 cm³ Eisessig versetzt und bis zu plötzlich eintretender Entfärbung geschwenkt. Unter Umschwenken und Kühlung auf 10° wurden dann noch 0,59 cm³ obiger Bromlösung (1,1 Mol) eingetropft (Dauer 15 Minuten), die rasch verbraucht wurden. Unter guter Kühlung wurden hierauf 7 cm³ 2-n. Sodalösung zugegeben und 3mal mit Äther ausgeschüttelt. Die mit $KHCO_3$-Lösung und wenig Wasser nochmals gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge lieferten beim Eindampfen 135 mg Rückstand, der mit 2,2 cm³ absolutem Pyridin 5 Stunden unter Rückfluss gekocht wurde. Nach Eindampfen im Vakuum wurde mit wenig Chloroform und Wasser aufgenommen, mit viel Äther geschüttelt und die mit verdünnter Salzsäure, $KHCO_3$-Lösung und Wasser gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge eingedampft. Der Rückstand (85 mg) gab aus Aceton-Äther (1:10) 25 mg Krystalle vom Smp. 144—146°, die beim Anfeuchten mit konz. Schwefelsäure starke grüne Fluoreszenz zeigten. Die Mischprobe mit Corticosteron-acetat vom Smp. 144—145° schmolz bei 143—146°. Die Mutterlauge (60 mg) wurde über 1,9 g alkalifreiem Al_2O_3 nach der Durchlaufmethode chromatographiert. Aus den mit Benzol-Äther (bis zu einem Äthergehalt von 8%) eluierbaren Anteilen (6 mg) liessen sich sehr kleine Mengen von zwei verschiedenen Krystallarten gewinnen. Die eine vom Smp. 137—143° gab mit konz. H_2SO_4 eine grüne Fluoreszenz, die zweite, gleichschmelzende, zeigte diese Farbreaktion nicht. Die Mischprobe der ersten mit dem bei 142—143° schmelzenden Anhydro-corticosteron-acetat[1]) schmolz bei 125—145°. Die weiteren mit Benzol-Äther bis zu einem Äthergehalt von ca. 30% eluierbaren Anteile (12 mg) lieferten beim Umkrystallisieren 5 mg gesättigtes Keton (X) (H_2SO_4-Reaktion negativ). Aus den weiteren mit Benzol-Äther sowie mit reinem Äther eluierten Anteilen (16 mg) liessen sich noch 9 mg Krystalle vom Smp. 142—144° abtrennen, die starke grüne H_2SO_4-Reaktion gaben.

Die vereinigten 34 mg Krystalle wurden zuerst im Molekularkolben bei 0,01 mm und 180° Badtemperatur destilliert und das Destillat 2mal aus Aceton-Äther umkrystallisiert. Die groben Nadeln schmolzen dann bei 145—146,5° und gaben bei der Mischprobe mit Corticosteron-acetat keine Schmelzpunktserniedrigung, zeigten aber eine viel zu tiefe Drehung von $[\alpha]_D^{15} = +159{,}8^0 \pm 2^0$ (c = 1,1151 in Aceton). Die Krystalle und die Mutterlauge des Destillates wurden daher nochmals sorgfältig über 1 g alkalifreiem Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Benzol-Äther (bis zu einem Äthergehalt von 8%) eluierbaren Anteile (14 mg) lieferten aus Aceton-Äther 10 mg Ausgangsmaterial vom Smp. 157—159°, das mit H_2SO_4 keine grüne Fluoreszenz gab (nur die letzten 2 Fraktionen gaben diese Reaktion, wurden zur Sicherheit aber noch abgetrennt). Die folgenden mit Benzol-Äther, reinem Äther, sowie Äther mit Zusatz von 2% eines Gemisches gleicher Teile von Chloroform, Essigester und Methanol abgelösten Anteile (21 mg) lieferten 16 mg Krystalle. Nochmaliges Umkrystallisieren aus Aceton-Äther gab feine, zu Drusen vereinigte, farblose Nädelchen vom Smp. 144—145°, die sowohl bei der Mischprobe wie in jeder anderen Hinsicht mit natürlichem Corticosteron-acetat identisch waren.

Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{15} = +191{,}0^0 \pm 4^0$; $[\alpha]_{5461}^{15} = +228{,}0^0 \pm 4^0$ (c = 0,6223 in Aceton).

6,220 mg Subst. zu 0,9994 cm³; l = 1 dm; $\alpha_D^{15} = +1{,}19^0 \pm 0{,}02^0$; $\alpha_{5461}^{15} = +1{,}42^0 \pm 0{,}02^0$.

Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den für natürliches Corticosteron-acetat gefundenen[2]).

---

[1]) *T. Reichstein, C. W. Shoppee*, Helv. **26**, 1316 (1943).

[2]) *T. Reichstein, C. W. Shoppee*, Helv. **26**, 1316 (1943) fanden $[\alpha]_D^{20} = +195^0 \pm 3^0$; $[\alpha]_{5461}^{20} = +236^0 \pm 3^0$ (c = 0,965 in Aceton). Wegen der Schwierigkeiten bei der Entfernung der letzten Reste von (X) beim synthetischen Material halten wir die alten Werte für zuverlässiger.

Corticosteron (VIII).

15 mg Corticosteron-acetat (IX) aus (X) wurden in 1,5 cm³ Methanol gelöst, mit 15 mg $KHCO_3$ in 0,3 cm³ Wasser versetzt und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde das Methanol im Vakuum entfernt und der Rückstand mit viel Äther ausgeschüttelt. Die 2mal mit wenig Wasser gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung hinterliess beim Eindampfen 13 mg Rückstand. Umkrystallisieren aus Aceton-Äther, dann aus wenig reinem Aceton gab 6 mg analysenreines Corticosteron in farblosen, dreieckigen Plättchen (vgl. Abbildung im theoretischen Teil) vom Smp. 179—182°. Die Mischprobe mit natürlichem Corticosteron schmolz gleich. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 90° vorgetrocknet, unmittelbar vor der Verbrennung im Vakuum kurz geschmolzen und im Schweinchen eingewogen.

3,284 mg Subst. gaben 8,750 mg CO_2 und 2,553 mg H_2O

$C_{21}H_{30}O_4$ (346,45) Ber. C 72,80 H 8,73%
Gef. „ 72,71 „ 8,70%

Beim Anfeuchten mit konz. Schwefelsäure gab das Produkt genau wie natürliches Corticosteron eine orange-gelbe Lösung, die lebhaft grün fluoreszierte.

Pregnandiol-(3β,21)-dion-(11,20)-monoacetat-(21) (XIII)[1]) aus (XII).

45 mg Pregnanol-(3β)-dion-(11,20) (XII)[2]) vom Smp. 152—153° und 110 mg Bleitetra-acetat wurden mit 1,6 cm³ gereinigtem 98—98,5-proz. Eisessig eingeschmolzen und 22 Stunden auf 55° erhitzt. Die wie bei (VI) durchgeführte Aufarbeitung gab 48 mg Rohprodukt, das über 1,5 g alkalifreiem Al_2O_3 chromatographiert wurde. Die mit Benzol-Äther-Gemischen von 30—40% Äthergehalt eluierbaren Anteile (18 mg) gaben beim Umkrystallisieren 6 mg reines Ausgangsmaterial (XII). Die folgenden mit Benzol-Äther (4:6) sowie mit reinem Äther abgelösten Fraktionen (19 mg) lieferten aus Aceton-Äther (1:3) 10 mg reines (XIII)[3]) vom Smp. 180—181° (Mischprobe).

Pregnandiol-(3α,21)-dion-(11,20)-monoacetat-(21) (XVIII) aus (XVII).

50 mg Pregnanol-(3α)-dion-(11,20) (XVII)[4]) vom Smp. 172—174° wurden mit 120 mg Bleitetra-acetat in 2 cm³ gereinigtem 98—98,5-proz. Eisessig eingeschmolzen und 22 Stunden auf 55° erwärmt. Die wie bei (VI) durchgeführte Aufarbeitung gab 55 mg Rohprodukt, das über 1,7 g alkalifreiem Al_2O_3 chromatographiert wurde. Die ersten mit absolutem Benzol sowie mit Benzol-Äther (19:1) eluierten Anteile gaben nur wenig Syrup. Die folgenden mit Benzol-Äther abgelösten Fraktionen, die alkalische Silberdiamminlösung noch nicht reduzierten (23 mg), lieferten beim Umkrystallisieren aus Aceton-Äther (1:10) 10 mg reines Ausgangsmaterial (XVII). Aus den weiteren mit reinem Äther sowie mit Äther unter Zusatz eines Gemisches von Methanol-Essigester-Chloroform (1:1:1) abgelösten Anteilen (14 mg) konnten nach längerem Stehen in wenig Äther bei 0° 6 mg Krystalle vom Smp. 134—137° gewonnen werden. Umkrystallisieren aus Aceton-Äther (1:5) gab farblose, dicke Nadeln vom Smp. 137—138°. Das nach der Diazoketonmethode gewonnene Analysenpräparat (XVIII) sowie die Mischprobe schmolzen genau gleich.

Pregnanol-(21)-trion-(3,11,20)-acetat (XI) aus (XVIII).

5,5 mg Pregnandiol-(3α,21)-dion-(11,20)-monoacetat-(21) (XVIII) aus (XVII) vom Smp. 137—138° wurden mit 1,5 mg CrO_3 in 0,15 cm³ Eisessig 5 Stunden bei 18° oxydiert. Die übliche Aufarbeitung lieferte 5 mg neutrales Rohprodukt. Umkrystallisieren aus Aceton-Äther (1:5) gab 4 mg farblose Nadeln vom Smp. 157—158°. Authentisches (XI)[3]) sowie die Mischprobe schmolzen gleich.

---

[1]) *A. Lardon, T. Reichstein,* Helv. **26**, 747 (1943).
[2]) *J. von Euw, A. Lardon, T. Reichstein,* Helv. **27**, 821 (1944).
[3]) *A. Lardon, T. Reichstein,* Helv. **26**, 747 (1943).
[4]) *J. von Euw, A. Lardon, T. Reichstein,* Helv. **27**, 821 (1944).

Pregnandiol-(3α,21)-dion-(11,20)-monoacetat-(21) (XVIII) aus (XXI).

0,22 g 3α-Acetoxy-11-keto-ätiocholansäure-methylester (XXI)[1]) vom Smp. 152 bis 153° wurden mit der Lösung von 0,22 g KOH in 5 cm³ Methanol 5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Zusatz von etwas Wasser und Entfernen des Methanols im Vakuum wurde mit HCl versetzt, die ausfallende 3α-Oxy-11-keto-ätiocholansäure (XIX) abgenutscht, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Umkrystallisieren aus Dioxan-Äther (1:2) gab 185 mg glänzende Nadeln vom Smp. 306—308°. Zur Acetylierung wurden 180 mg der Oxysäure mit 3 cm³ Eisessig und 1 cm³ Essigsäure-anhydrid 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dann wurde 1 cm³ Wasser zugegeben und nochmals ½ Stunde gekocht. Eindampfen im Vakuum lieferte 190 mg rohe 3α-Acetoxy-11-keto-ätiocholansäure (XX). Umkrystallisieren aus Aceton-Äther (1:2) gab 170 mg grobe Nadeln vom Smp. 223—225°. 165 mg dieser Säure (gut getrocknet) wurden mit 1 cm³ reinstem Thionylchlorid versetzt und unter KOH-Verschluss zunächst 1 Stunde bei 0° und dann noch 16 Stunden bei 18° stehen gelassen. Nach Eindampfen im Vakuum wurde noch zweimal mit wenig absolutem Benzol versetzt und dieses im Vakuum abgedampft. Der trockene Rückstand wurde wieder in wenig absolutem Benzol aufgenommen, mit der trockenen Lösung von ca. 2 g Diazomethan in 40 cm³ Äther versetzt und zunächst 2 Stunden bei −10°, dann noch 20 Stunden bei 18° stehen gelassen. Eindampfen gab 250 mg rohes 21-Diazo-pregnanol-(3α)-dion-(11,20)-acetat, das aus Äther-Benzol oder Benzol-Aceton in unregelmässig begrenzten, hellgelben Plättchen krystallisierte, die bei ca. 135° (Zersetzung) schmolzen. Zur Verseifung wurden die 250 mg Rohprodukt mit der Lösung von 150 mg KOH in 10 cm³ Methanol 5 Stunden bei 18° stehengelassen. Nach Zugabe von etwas Wasser und Entfernung des Methanols im Vakuum wurde mit viel Äther ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung hinterliess beim Eindampfen 165 mg rohes 21-Diazo-pregnanol-(3α)-dion-(11,20). Zweimaliges Umkrystallisieren aus Aceton-Äther gab 60 mg hellgelbe Prismen, die bei ca. 110° opak wurden und bei 169—170° unter Zersetzung schmolzen. 60 mg reines Diazoketon wurden mit 2 cm³ reinstem 98,5-proz. Eisessig 40 Minuten auf 95° erwärmt, wobei ca. 3,5 cm³ Stickstoff abgespalten wurden. Nach Eindampfen im Vakuum wurde zweimal aus Aceton-Äther umkrystallisiert (Impfen), wobei 10 mg analysenreines (XVIII) vom Smp. 137—138° resultierten. Die unreinen Reste des Diazoketons (102 mg) wurden analog mit Eisessig erhitzt und das Rohprodukt mit den Mutterlaugen von (XVIII) (zusammen 160 mg) über 6 g alkalifreiem Al_2O_3 chromatographisch gereinigt. Aus den mit absolutem Äther sowie mit Äther unter Zusatz von bis zu 10% eines Gemisches gleicher Teile von Methanol, Chloroform und Essigester eluierbaren Anteilen (98 mg) liessen sich durch Umkrystallisieren noch 48 mg reines (XVIII) gewinnen. Ausbeute total 58 mg. Das Produkt krystallisiert aus Aceton-Äther in farblosen Spiessen vom Smp. 137—138°.

Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{16} = +109{,}5^0 \pm 3^0$; $[\alpha]_{5461}^{16} = +134{,}4^0 \pm 2^0$ (c = 1,1232 in Aceton).

11,255 mg Subst. zu 1,0020 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = +1{,}23^0 \pm 0{,}03^0$; $\alpha_{5461}^{16} = +1{,}51^0 \pm 0{,}02^0$.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80° getrocknet und unmittelbar vor der Verbrennung im Vakuum geschmolzen.

3,638 mg Subst. gaben 9,407 mg CO_2 und 2,882 mg H_2O

$C_{23}H_{34}O_5$ (390,50) Ber. C 70,74 H 8,78%
Gef. „ 70,57 „ 8,68%

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

Pharmazeutische Anstalt der Universität, Basel.

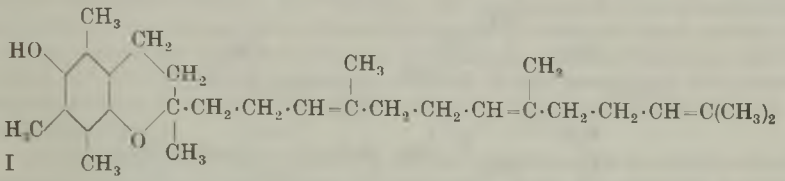
[1]) *A. Lardon, T. Reichstein*, Helv. **26**, 705 (1943) fanden einen Smp. von 147—149°.

151. Ein Tocol mit bicyclischer Seitenkette

von **P. Karrer** und **H. Rentschler.**

(21. VII. 44.)

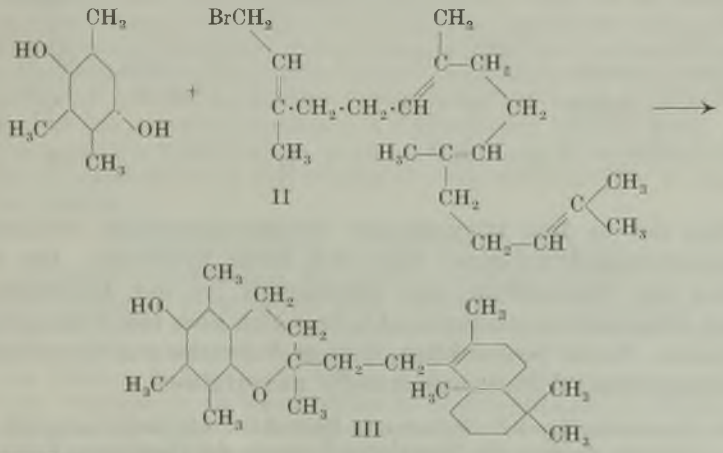
In der Absicht, ein ungesättigtes Derivat des α-Tocopherols, nämlich die Verbindung I, herzustellen, liessen wir Geranyl-geranylbromid (II)



I

auf Trimethyl-hydrochinon bei Gegenwart von Zinkchlorid unter den üblichen Bedingungen der Tocopherolsynthese einwirken. Geranyl-geranylbromid haben *L. Ruzicka* und *G. Firmenich*[1]) vor einigen Jahren aus Farnesylbromid nach der für solche Zwecke gebräuchlichen Methode dargestellt; durch kleinere Abänderung der Reaktionsbedingungen konnten wir die Ausbeuten an Geranyl-linalool noch etwas erhöhen.

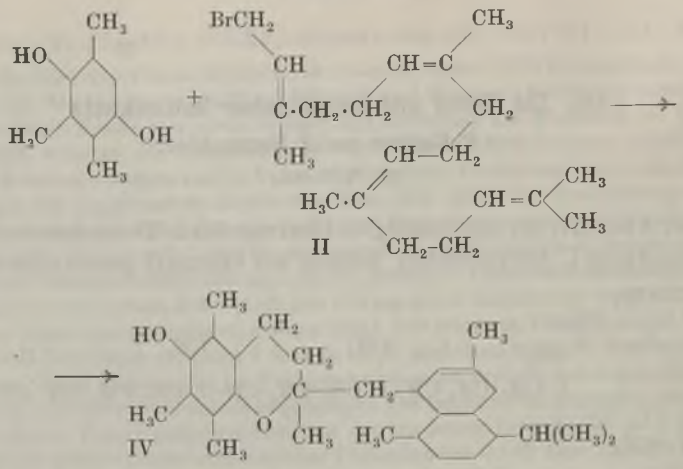
Geranyl-geranylbromid reagierte mit Trimethyl-hydrochinon beim Erwärmen ihrer Lösung in Benzol und in Anwesenheit von etwas Zinkchlorid leicht. Das Reaktionsprodukt war aber nicht das erwartete Tocol I, sondern eine Verbindung, die nur noch eine Kohlenstoffdoppelbindung besitzt und sich daher unter gleichzeitiger Cyclisierung des Geranyl-geraniolrestes gebildet haben muss. Für sie kommt in erster Linie eine der beiden folgenden Formeln III oder IV in Betracht:



II

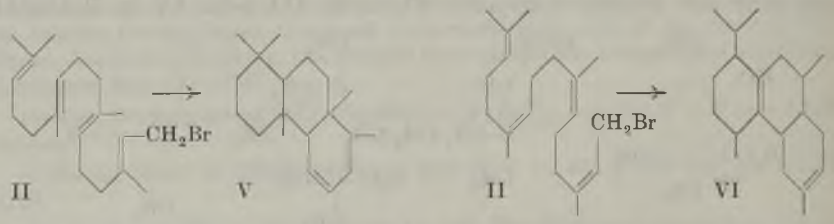
III

[1]) Helv. **22**, 392 (1939).



Wir geben der Substanz die Bezeichnung Trimethyl-cyclo-tocol. Sie wurde durch Destillation des Acetats gereinigt. Antiabortive (Vitamin E-)Wirkung besitzt sie im Rattenversuch in Dosen bis zu 40 mg nicht.

Als Nebenprodukt der Trimethyl-cyclo-tocol-Herstellung erhielten wir einen Kohlenwasserstoff, der nach Eigenschaften und Analyse ein tricyclisches Diterpen mit zwei Doppelbindungen ist. Er wurde aus Geranyl-geranylbromid offenbar durch Abspaltung von HBr und doppelten Ringschluss gebildet und enthält daher ein Kohlenstoffgerüst, wie es durch die Formeln V oder VI dargestellt wird; die Lage der beiden Kohlenstoffdoppelbindungen ist in diesen Strukturbildern willkürlich angenommen:



Eine der in dem tricyclischen Kohlenwasserstoff vorhandenen Kohlenstoffdoppelbindungen lässt sich leicht hydrieren. Die zweite reagierte mit Wasserstoff und Platinoxyd bei der Hydrierung in Eisessig (Zimmertemperatur) nicht, liess sich aber mit Benzopersäure nachweisen. Es ist beabsichtigt, weitere Versuche zur Konstitutionsaufklärung dieses Kohlenwasserstoffs auszuführen.

Der Chemischen Fabrik *F. Hoffmann-La Roche & Co. A.G.* Basel danken wir bestens für die biologische Prüfung des Trimethyl-cyclo-tocols, der Chemischen Fabrik *Chuit, Naef & Co.* Genf für ein Präparat von Nerolidol.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Geranyl-linalool.

$$(CH_3)_2C{=}CH{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}(OH){\cdot}CH{=}CH_2$$

120 g rohes Farnesylbromid wurden unter Kühlung und Schütteln mit einer aus 9,7 g Natrium, 55 g Acetessigester und 105 cm³ absolutem Alkohol bereiteten Lösung von Natrium-acetessigester vereinigt und das Gemisch während 1 Stunde bei -10^0, hierauf während 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und anschliessend 1½ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Zur Verseifung des entstandenen Farnesyl-acetessigesters haben wir das Reaktionsgemisch während 24 Stunden mit 660 cm³ 5-proz. methanolischer Kalilauge aufbewahrt. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Petroläther ausgezogen. Die mit Wasser gewaschene und getrocknete Petrolätherlösung hinterliess nach dem Verdampfen des Lösungsmittels 93 g des rohen Reaktionsproduktes.

Zur Reinigung desselben wurde es in 550 cm³ absolutem Alkohol gelöst und mit 55 g Essigsäure und 55 g *Girard*-Reagens P vermischt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man aus der Ketonfraktion 39 g Farnesyl-aceton vom Sdp.$_{0,4\ mm}$ 140—150°.

Zur Anlagerung des Acetylens an Farnesyl-aceton wurden zunächst 170 cm³ abs. Äther bei -15^0 mit gut gereinigtem Acetylen gesättigt. Unter Rühren und dauerndem Durchleiten von Acetylen fügten wir tropfenweise eine Lösung von 10,2 g Kalium in 150 cm³ Amylenhydrat und 50 cm³ Äther hinzu und nach Ablauf von 2 Stunden die Lösung von 51,5 g Farnesyl-aceton in 170 cm³ trockenem Äther. Hierauf liess man die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 0° steigen und rührte 4 Stunden weiter. Am folgenden Tag wurde die Flüssigkeit mit Eisessig angesäuert, mit Wasser verdünnt, die Ätherschicht mit Wasser mehrmals gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Hierauf haben wir das so erhaltene Rohprodukt ein zweites Mal der Einwirkung von Acetylen unterworfen, wobei wieder die vorbeschriebenen Bedingungen eingehalten wurden. Das entstandene Acetylencarbinol $C_{20}H_{32}O$ destillierte unter 0,0001 mm aus einem Luftbad von 133—137°. Ausbeute 50 g.

$C_{20}H_{32}O$	Ber. C 83,2	H 11,18%
	Gef. ,, 82,81	,, 10,85%

Obwohl Analyse und konstanter Siedepunkt des Reaktionsproduktes dafür sprachen, dass weitgehend reines Acetylencarbinol $C_{20}H_{32}O$ vorlag, haben wir die Substanz doch noch mit *Girard*-Reagens P in üblicher Weise behandelt, um allenfalls vorhandene Spuren von Farnesyl-aceton abzutrennen. Diese Reinigung führte aber nur zu einer minimalen Menge von Ketonfraktion. Das Acetylencarbinol wurde fast quantitativ zurückerhalten. Die Destillation des Acetylencarbinols $C_{20}H_{32}O$ erfolgt am besten in Kugelröhren, da sich die Verbindung bei der Destillation im *Claisen*-Kolben etwas zersetzt.

Durch partielle Hydrierung des Acetylencarbinols $C_{20}H_{32}O$ mit Platin und Wasserstoff bis zur Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff wurde Geranyl-linalool in quantitativer Ausbeute erhalten.

Trimethyl-cyclo-tocol (Formel III oder IV).

1,8 g Trimethyl-hydrochinon, 5,0 g Geranyl-geranylbromid und 1,1 g wasserfreies Zinkchlorid werden in 35 cm³ Benzol unter Durchleiten von Stickstoff am Rückflusskühler erhitzt. Nach 10—15 Minuten beginnt starke Bromwasserstoffentwicklung, die ungefähr 1 Stunde anhält. Man hält die Flüssigkeit noch 2 Stunden im Sieden, giesst nach dem Erkalten die Lösung von den am Boden des Gefässes haftenden Zinkverbindungen ab, vermischt sie mit Wasser, trennt die Benzolschicht ab und schüttelt so lange mit verdünnter wässeriger Natronlauge aus, bis diese keine Färbung mehr annimmt. Hierauf wird die Benzollösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Rückstand 3,8 g eines bräunlich-gelben Öls.

Zur Reinigung haben wir dieses Öl an Aluminiumoxyd chromatographiert und das Chromatogramm mit Petroläther entwickelt. Die Adsorptionsröhre enthielt zwischen einer schmalen oberen, schwach gelblichen und einer ebenfalls sehr schmalen, gelben unteren Schicht eine grössere, sehr schwach gefärbte mittlere Zone. Diese wurde mit einer Mischung von 4 Teilen Methanol und 1 Teil Äther warm eluiert. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels blieben 0,8 g eines harten Rückstandes zurück, der stark reduzierende Eigenschaften besass.

Zwecks Reinigung wurde daraus das Acetat dargestellt. Wir lösten die 0,8 g in 2,5 cm³ Pyridin, gaben 0,25 cm³ Essigsäure-anhydrid hinzu, liessen 12 Stunden stehen und erwärmten schliesslich 1 Stunde auf 60°. Dann goss man in wenig Wasser, ätherte dreimal aus, wusch mit Wasser, verdünnter Salzsäure, Wasser, wässeriger Natriumbicarbonatlösung und wieder mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat und verjagte das Lösungsmittel. Rückstand 0,7 g.

Das so gebildete Trimethyl-cyclo-tocolacetat wurde in einer Kugelröhre im Vakuum von 0,02 mm destilliert. Es ging im Luftbad von 185—210° als viskoses, sehr schwach gelbliches Öl über, das nach dem Erkalten fast glashart wurde (0,6 g). In einer zweiten, gleich ausgeführten Hochvakuumdestillation wurden zwei Fraktionen aufgefangen:

I. 0,15 g bei Luftbadtemperatur 185—193°.

$C_{31}H_{48}O_3$ Ber. C 79,75 H 9,95%
Gef. „ 79,36 „ 9,85%

II. 0,3 g bei Luftbadtemperatur 193—210°.

$C_{31}H_{46}O_3$ Ber. C 79,75 H 9,95%
Gef. „ 79,69 „ 10,3%

Mikrohydrierung (in Eisessig mit Platin):

12,3; 20,1 mg Acetat verbrauchten 0,64; 1,01 cm³ H_2 (0°, 760 mm; 0°, 760 mm)
Gef. 0,97; 0,94 Mol Wasserstoffaufnahme.

Tricyclisches Diterpen aus Geranyl-geranylbromid (Formel V oder VI).

Diese Verbindung ist in dem Durchlauf enthalten, den man bei der Entwicklung des Chromatogramms erhält, durch welches das Trimethyl-cyclo-tocol gereinigt wird. Sie destillierte in der Kugelröhre bei 0,02 mm Druck im Luftbad von 110—115°.

Mikrohydrierung (in Eisessig mit Platin):

14,37; 19,80 mg nahmen 1,16; 1,62 cm³ H_2 auf (0°, 760 mm; 0°, 760 mm)
Gef. 0,99; 1,0 Mol Wasserstoffaufnahme.

Die präparative Hydrierung des Kohlenwasserstoffs $C_{20}H_{32}$ führte zu einem Dihydroprodukt $C_{20}H_{34}$, das unter 0,02 mm in der Kugelröhre bei 105—107° als farblose Flüssigkeit destillierte.

$C_{20}H_{34}$ Ber. C 87,49 H 12,50%
Gef. „ 87,04 „ 12,47%

Dieses Hydrierungsprodukt gab mit Tetranitromethan Gelbfärbung. Bei 4-tägigem Aufbewahren der Chloroformlösung der Substanz mit Benzopersäure im Eisschrank wurde eine Abnahme des aktiven Sauerstoffs festgestellt, die 79% der für die Absättigung einer Doppelbindung berechneten betrug.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

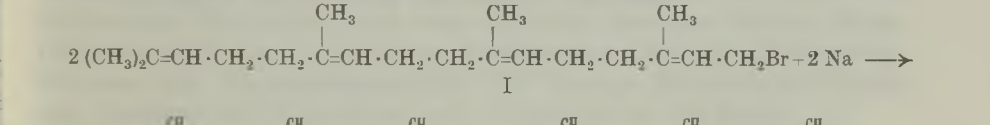
152. Lycopersen, ein isoprenhomologer Kohlenwasserstoff des Squalens mit 40 C-Atomen

von **P. Karrer** und **Hans Kramer.**

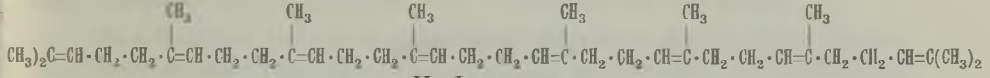
(21. VII. 44.)

Der dem Squalen entsprechende ungesättigte Kohlenwasserstoff der C_{40}-Reihe (Formel II) ist bis heute unbekannt. Er beansprucht Interesse, da er in engster struktureller Beziehung zum Lycopin und ähnlichen Carotinoiden steht. Wir haben diese Verbindung daher synthetisch hergestellt, und zwar auf analogem Weg wie seinerzeit Squalen[1]).

Als Ausgangsstoff diente uns Geranyl-geranyl-bromid (Formel I, Darstellung vgl. vorstehende Abhandlung). Dieses liess sich durch Einwirkung von Natrium in befriedigenden Ausbeuten in den neuen Kohlenwasserstoff $C_{40}H_{66}$ (Formel II) verwandeln, für den wir den Namen Lycopersen vorschlagen. In dieser Bezeichnung soll die nahe Verwandtschaft der Verbindung mit Lycopin, dem Farbstoff der Tomate (Solanum lycopersicum), zum Ausdruck gebracht werden.



I



II Lycopersen.

2,6,10,14,19,23,27,31-Oktamethyl-dotriakonta-oktaen-(2,6,10,14,18,22,26,30).

Lycopersen ist ein ziemlich viskoses, farbloses Öl, das in der Kugelröhre im Vakuum von 0,02 mm bei der Lufttemperatur 225° bis 228° unzersetzt destilliert. Bei der Mikrohydrierung nahm es 8 Mol H_2 auf. Leitet man in die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs Chlorwasserstoff ein, so bildet sich ein krystallisiertes Oktahydrochlorid $C_{40}H_{74}Cl_8$, das sich aus kochendem Aceton umkrystallisieren lässt und bei 126° schmilzt. Es wird noch zu prüfen sein, ob dieses Lycopersen-oktahydrochlorid einheitlich ist oder — wie Squalen-hexahydrochlorid — aus Isomeren besteht.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

In 5,5 g Geranyl-geranylbromid trägt man bei 110° in kleinen Portionen unter häufigem Umschütteln 1,4 g Natrium ein und erhitzt hierauf das Reaktionsgemisch während einer halben Stunde auf 140—150°. Nach dem Erkalten wird es mit trockenem

[1]) *P. Karrer* und *A. Helfenstein*, Helv. **14**, 78 (1930).

Äther versetzt und das überschüssige Natrium über Glaswolle abfiltriert. Man wäscht die ätherische Lösung mit Wasser mehrmals aus, trocknet sie mit $CaCl_2$ und verdampft das Lösungsmittel. Den Rückstand, 4,8 g eines schwach bräunlich gefärbten Öls, haben wir aus einer Kugelröhre unter 0,025 mm Druck fraktioniert. Dabei wurden folgende Fraktionen erhalten:

Vorlauf:	Luftbadtemperatur 120—150°	2,8 g
Mittelfraktion:	„ 220—235°	1,1 g
Rückstand:		0,9 g.

Die Mittelfraktion lieferte bei nochmaliger Destillation unter 0,02 mm Druck nach sehr geringem Vorlauf 0,8 g Lycopersen, das bei der Luftbadtemperatur 225—228° überdestillierte. Dieses ist ein wasserklares Öl.

$C_{40}H_{66}$	Ber. C 87,83	H 12,17%
(546,92)	Gef. „ 87,58	„ 12,44%

Mikrohydrierung: 5,556 mg Substanz nahmen bei 23,7° und 723,5 mm 2,11 cm^3 H_2 auf, entsprechend 8,1 Mol H_2 für 1 Mol $C_{40}H_{66}$.

Zur Herstellung des Lycopersen-oktahydrochlorids wurden 0,2 g des Kohlenwasserstoffs in 2 cm^3 trockenem Äther unter Eiskühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt; dabei färbte sich die Lösung braun. Nach längerem Stehen im Eisschrank und erneutem Einleiten von HCl schied sich das Oktahydrochlorid in krystallinen, farblosen Krusten aus. Es wurde aus Aceton umkrystallisiert und schmolz dann bei 126°. Zur Analyse trocknete man im Vakuum bei 60°.

$C_{40}H_{74}Cl_8$	Ber. C 57,27	H 8,90 Cl 33,82%
(838,64)	Gef. „ 57,59	„ 9,10 „ 32,41%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

---

153. Emil Baur

1873—1944.

(29. VII. 44.)

Am 14. März 1944 starb Prof. Dr. *Emil Baur*, emeritierter Ordinarius für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich im Alter von 71 Jahren. Als Sohn einer angesehenen Kaufmann- und Staatsbeamtenfamilie Württembergs wurde er am 4. August 1873 zu Ulm geboren. Nach glänzend bestandener Maturität studierte er in München und Berlin physikalische Chemie und habilitierte sich 1901 in München. 1905 kam er als wissenschaftlicher Mitarbeiter für analytisch-chemische Forschungen an das Kaiserliche Gesundheitsamt nach Berlin. 1907 erfolgte seine Ernennung zum Extraordinarius für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Braunschweig. 1911 wurde er als Nachfolger von *G. Bredig* an unsere Eidg. Technische Hochschule berufen, wo er die reifsten Jahre seinen Forschungen widmen konnte. Hier soll versucht werden, ein Bild von seinem chemischen Schaffen zu geben.

Bereits im ersten Jahre seiner akademischen Lehrtätigkeit in München trat Baur durch seine vielbeachteten Vorlesungen über chemische Kosmographie hervor, die später in Buchform erschienen sind. Darin hat er mit grosser Klarheit das Programm seiner spätern Lebensarbeit aufgestellt. Auch heute noch vermag die Lektüre dieser glänzend geschriebenen Vorlesungen dem angehenden Chemiker mannigfaltige Anregung zu bieten. Baur stellt sich hier die Aufgabe, den Beitrag der Chemie zum Weltbild des modern Gebildeten darzustellen. So wird zunächst die Chemie der Sterne und der Erdrinde behandelt. Dann versucht er, den verwickelten Kreislauf von einigen wichtigen Grundstoffen durch die belebte Natur zu beschreiben und lässt erkennen, dass ihn biologische Probleme ganz besonders interessieren.

Die mineralchemischen Betrachtungen im ersten Teil dieser Vorlesungen bilden den Ausgangspunkt für seine Untersuchungen über die hydrothermale Synthese von Mineralien unter Verwendung von Wasserdampf bei hohem Druck als Katalysator. An Hand der Phasenlehre wird der Versuch gemacht, die Existenzgrenzen der gesteinsbildenden Silicate zu ermitteln. Obwohl bei diesen Versuchen nach Ansicht von *V. M. Goldschmidt* die endgültigen Gleichgewichte nicht erreicht worden sind, war doch ihre mineralogische Ausbeute sehr reichhaltig. Hier wären auch seine Arbeiten über das System Eisen-(III)-chlorid-Wasser bei höherer Temperatur, über die Bildungsverhältnisse der Eisenerzlagerstätten im System Eisenchlorid-Wasser und Systeme aus Kieselsäure und Flussäure zu erwähnen.

Das Studium der ozeanischen Salzbildungen scheint Baur bereits im Verlaufe seiner kosmographischen Vorlesungen auf die Vermutung gebracht zu haben, dass die Weltmeere die Hauptmenge des Goldvorrates der Erdrinde beherbergen. Es wurde daher der Goldgehalt des Meerwassers neu bestimmt, dann die Adsorptionsisotherme des Gold(III)-chlorids an verschiedenen Kohlesorten studiert und auf Grund der gewonnenen Ergebnisse umfangreiche Versuche zur Extraktion des Goldes aus dem Meerwasser mit der Adsorptionsmethode unternommen.

Aus der Reihe seiner thermodynamisch orientierten Gleichgewichtsstudien sind vor allem die zahlreichen Arbeiten über Brennstoffketten zu erwähnen. Er war davon überzeugt, dass die mit fast 100-proz. Nutzeffekt mögliche elektromotorische Verbrennung der Kohle dazu berufen sei, verbesserte Methoden der technischen Energiegewinnung zu eröffnen, und betrachtete es als eine Pflicht der physikalischen Chemie, hierüber erschöpfende Auskunft zu erteilen. Unter seiner Leitung wurden zahlreiche Ausführungsformen von Brennstoffketten entwickelt, mit dem Ergebnis, dass ein sehr hoher thermodynamischer Wirkungsgrad mit der arbeitenden Zelle erzielt

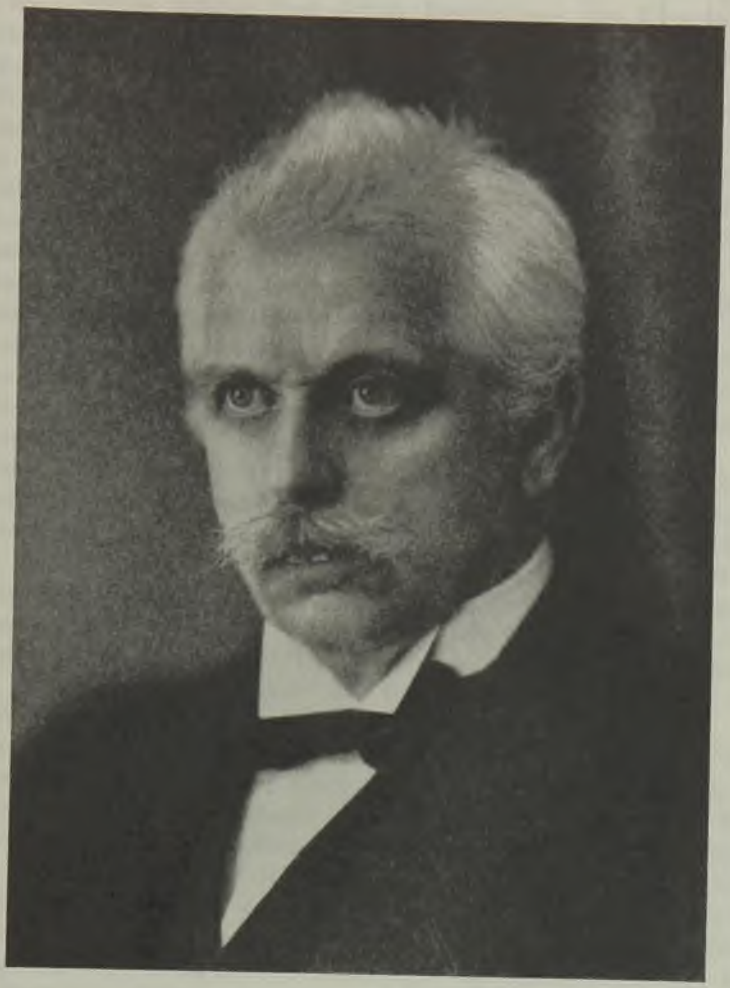
werden kann, nicht aber eine für die Technik genügend hohe Effektleistung. In diesem Arbeitsgebiet wurden auch noch verschiedene, für die Elektrometallurgie wichtige Gleichgewichte untersucht. Besonders erwähnt seien: Gleichgewichte der Eisenoxyde mit CO und CO_2; Zu den Phasengrenzen in den Systemen aus Kieselsäure und Tonerde mit Kohle; Über die Schmelzfläche im System Aluminium, Aluminiumoxyd, Aluminiumcarbid, und Dampfdruckmessungen an hochsiedenden Metallen. Durch die phasentheoretische Betrachtung der Ergebnisse wurden mannigfache Anregungen zu weiteren Bearbeitungen gegeben.

Im Rahmen dieser Studien hat sich Baur in Zürich auch mit der Umwandlung von Graphit in Diamant beschäftigt. Mit Hilfe des *Nernst*'schen Wärmesatzes orientierte er sich über die Umwandlungstemperaturen, soweit dies mit den vorhandenen Wärmedaten möglich war. Das Prinzip seiner Versuche bestand nun darin, den Kohlenstoff unter dem Druck einer Stahlpresse, innerhalb einer passenden Schmelze, durch eine in ihrem Schoss stattfindende Reaktion entstehen zu lassen. Leider gelang es mit den angewandten experimentellen Mitteln noch nicht, in das Existenzgebiet des Diamanten einzudringen.

In wässriger Lösung wurden eine Reihe von Gleichgewichten elektrometrisch untersucht. Hier galt sein Hauptinteresse der Bestimmung von Phasengrenzkräften im Hinblick auf ihre physiologische Bedeutung.

Schon 1905 hat Baur bei einer Arbeit über Eisen- und Chromnitrid das Vorkommen von einseitigen chemischen Gleichgewichten vermutet. Der ungleiche zeitliche Verlauf in der Auflösung und Fällung von Krystallen nach *R. Marc* und Versuche von *A. Michel* und *H. Leupold* über die intramolekulare Umlagerung von Alkylbromiden bestärkten seine Vermutung.

Während *Marc* die Erscheinung lediglich als Tatsache registrierte, wies Baur auf die grundsätzliche Bedeutung derselben für die chemische Kinetik hin. Das Problem der einseitigen Gleichgewichte gewinnt für ihn in der Folge immer grössere Bedeutung und wird in den Zürcher Jahren das eine der Hauptprobleme seiner Lebensarbeit. Eine Reihe einseitiger Gleichgewichte, meist Zersetzungen von organischen Körpern (Dissoziation der Salicylsäure, Bildung und Zerfall von Natriumsalicylat, Gleichgewicht zwischen isomeren Butylbromiden, Zersetzung von Phenylcarbonsäuren, Bildung und Zerfall von Hexamethylentetramin, Bildung und Zerfall von Dicyclopentadien) werden im Zürcher Laboratorium eingehend untersucht und die Einseitigkeit im zeitlichen Verlauf von Zerfall und Bildung einwandfrei nachgewiesen. Baur zeigt nun, dass die Existenz von einseitigen Gleichgewichten mit den Grundlagen der klassischen



E Baur.

Kinetik sich nur erklären lässt durch Annahme von Einschränkungen im Gültigkeitsbereich des zweiten Hauptsatzes. Der Ausweg aus dieser Zwangslage gelingt ihm durch Einführung des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität im Zustand des Gleichgewichtes, ein Prinzip, das von veschiedenen massgebenden Forschern auf dem Gebiete der chemischen Kinetik wie *Wegscheider*, *Tolman*, *Skrabal* u. a. als zulässig, wenn auch nicht thermodynamisch beweisbar anerkannt worden ist. Im Zusammenhang mit den einseitigen Gleichgewichten entwickelt Baur den Begriff der Zirkularreaktion. Neuerdings ist auch von *Skrabal* die Annahme periodischer Reaktionen, besonders bei einseitigen Gleichgewichten, als möglich anerkannt worden, während Baur den Zirkularreaktionen eine fundamentale Bedeutung bei den einseitigen Gleichgewichten zuschreibt und dieselben zur Deutung von Reaktionshemmungen und Antikatalyse heranzieht. Nebenbei beschäftigen ihn Adsorptionsstudien und speziell Versuche zur Abspaltung von Ammoniak aus Aminosäuren durch Ausnützung der Adsorptionsenergie an Kohle.

Schon in der ersten Zeit seiner akademischen Laufbahn hatte Baur mit photochemischen Untersuchungen begonnen. 1903 berichtet er aus dem Münchner Laboratorium über das farbempfindliche Silberchlorid. Dann folgen Untersuchungen über den *Becquerel*-Effekt an Uransalzen. Zur gleichen Zeit wurde mit der Niederschrift des kurzen Abrisses der Spektroskopie und Kolorimetrie und der Kapitel über Silber und Wasserstoff zum Handbuch der anorganischen Chemie von *R. Abegg* begonnen. Später hat Baur noch eine Reihe von weiteren wertvollen Handbuchartikeln geschrieben.

Inzwischen war der Entschluss gefasst worden, das zentrale Problem der Photochemie, die Assimilation, in Angriff zu nehmen. In möglichst einfachen und übersichtlichen Modellsystemen, die Baur nach den von ihm entwickelten kinetischen Vorstellungen auswählen konnte, wurden bestimmte Reaktionsstufen im Vorgang der Assimilation angenommen, um so den Gesamtvorgang dem Verständnis näherzubringen. In seinen Experimenten wird Licht auf ein geeignetes Redoxsystem einwirken gelassen und nun versucht, die hierbei ausgelöste Baur'sche Zirkularreaktion durch Einführung von passenden Depolarisatoren im reduzierenden Sinne zu lenken. Die schematische Natur dieser Modellversuche brachte es mit sich, dass die Fachgenossen, wie Baur selbst in seiner Monographie über die Erforschung der Photolyse der Kohlensäure erwähnt, sich vorerst abwartend und auch ablehnend denselben gegenüber verhielten. Um so mehr bemühte sich Baur, auf dem eingeschlagenen Wege in jahrelanger, unentwegter Forscherarbeit in das Geheimnis der Assimilationsvorgänge einzudringen. In der Tat konnte in verschiedenen der von ihm und seinen Mitarbeitern untersuchten Systemen photochemische Bildung von Formaldehyd nachgewiesen werden, so dass Baur sich zu einer

optimistischen Beurteilung seiner Versuche berechtigt fühlte und seine Vorstellungen über den Chemismus der Assimilation bereits als so weit abgeklärt ansieht, „dass eine systematische Durchmusterung aller möglichen Kombinationen von Farbstoffen, Oxydoreduktoren, Waschalkoholphasen, Glycerin- und glycerinähnlichen Phasen, Einbettungsmitteln in quantitativ abgestuften Zusammensetzungen zur Auffindung der maximalen Reduktionsausbeute der Kohlensäure angesetzt werden kann". Hierbei erwartet Baur, dass die Leistung des Chlorphylls nicht nur erreicht, sondern sogar übertroffen werden kann.

Neben einer umfassenden Kenntnis der klassischen physikalischen Chemie verfügte Baur über eine aussergewöhnlich vielseitige naturphilosophische und humanistische Bildung, die seinen ideenreichen Vorträgen und Reden ihr besonderes Gepräge gaben. Im Ruhestand, den er kaum zwei Jahre geniessen durfte, wurden die einseitigen Gleichgewichte und die Photolyse der Kohlensäure monographisch bearbeitet, in der Absicht, hier nochmals die leitenden Gedanken zu formulieren. Daneben wurden umfangreiche naturphilosophische Studien betrieben. Auf diesem Gebiete hat er sich auch literarisch betätigt (Helldunkel). In den Mussestunden machte es ihm besonderes Vergnügen, mit Pinsel und Zeichenstift zu skizzieren. Von einem sanften Tod wurde ihm am Schreibtisch die Feder aus der Hand genommen. Mit Baur ist ein sehr begabter, eigenwilliger Naturforscher und ein vielseitig gebildeter Humanist dahingegangen.

W. D. Treadwell.

Publikationen von *E. Baur*.

1. Bestimmung der Affinitätsgrössen und Dissoziationswärmen einiger Stickstoffsäuren. Z. physikal. Ch. **23**, 409 (1897).
2. Über die Leitfähigkeit des Nitramids. A. **296**, 95 (1897).
3. Einige Beobachtungen über Luminescenz-Spektren. (Mit *W. Muthmann*). B. **33**, 1748 (1900).
4. Über eine synthetische Bildung von Ammoniak. B. **34**, 2385 (1901).
5. Notiz über Cerperoxyd. Z. anorg. Ch. **30**, 251 (1902).
6. Nochmals die Autoxydation der Cerosalze. B. **36**, 3038 (1903).
7. Über die Bildungsverhältnisse von Orthoklas und Albit. Z. physikal. Ch. **42**, 567 (1903).
8. Von den Hydraten in wässriger Lösung. Samml. chem. und techn. Vorträge. 1903.
9. Elektromotor. Verhalten der Oxyde des Cers. (Mit *A. Glaessner*). Z. physikal. Ch. **43**, 354 (1903).
10. Über farbempfindliches Chlorsilber. (Mit *L. Günther*). Z. physikal. Ch. **45**, 613 (1903).
11. Gleichgewichte der Eisenoxyde mit Kohlenoxyd und Kohlensäure. (Mit *A. Glaessner*). Z. physikal. Ch. **43**, 354 (1903).
12. Systeme aus Kieselsäure und Flussäure. Z. physikal Ch. **48**, 483 (1904).
13. Über die Beziehung zwischen elektrolytischer Dissoziation und Dielektrizitätskonstante. Z. El. Ch. **11**, 936 (1905).
14. Über Eisen- und Chromnitrid. (Mit *G. L. Voerman*). Z. physikal. Ch. **52**, 467 (1905).

15. Über die Beziehung zwischen elektrolytischer Dissoziation und Dielektrizitätskonstante (II). Z. El. Ch. **12**, 725 (1906).
16. Beiträge zur Kenntnis des Fleischextraktes. (Mit *H. Barschall*). Arbb. Kais. Ges. Amt **24**, 552 (1906).
17. Über die elektrolytische Dissoziationskonstante der schwefligen Säure. (Mit *W. Kerp*). Arbb. Kais. Ges. Amt **26**, 257 (1907).
18. Zur Kenntnis der gebundenen schwefligen Säure. (Mit *W. Kerp*). Arbb. Kais. Ges. Amt **26**, 269 (1907).
19. Kurzer Abriss der Spektroskopie und Kolorimetrie. Handbuch der angew. phys. Chem. 1907.
20. Silber. Handbuch der anorg. Chemie. 1908.
21. Wasserstoff. Handbuch der anorg. Chemie. 1908.
22. Über ein Modell der Kohlensäureassimilation. Z. physikal. Ch. **63**, 683 (1908).
23. Über Fettspaltung mit Pankreas. Z. angew. Ch. **22**, 97; 305 (1909).
24. Über die Bestimmung des Zuckers im Fleisch. Arbb. Kais. Ges. Amt **30**, 63 (1909).
25. Über die Bestimmung des Fettes im Fleisch. Arbb. Kais. Ges. Amt **30**, 55 (1909). (Mit *H. Barschall.*)
26. Bemerkungen zu *Taitelbaum*'s Abhandlung: Studien über Brennstoffketten. Z. El. Ch. **16**, 300 (1910).
27. Bemerkungen zu den Abhandlungen von *N. Titlestad* und *C. Schaper*. Z. physikal. Ch. **72**, 323 (1910).
28. Über das periodische System der Elemente. (Mit *F. Becke*). Z. physikal. Ch. **76**, 569 (1911).
29. Über hydrothermale Silicate. Z. anorg. Ch. **72**, 119 (1911).
30. Über einige künstliche gesteinsbildende Silicate. Z. El. Ch. **17**, 739 (1911).
31. Bemerkungen zu der Arbeit von *K. Sichling*: Über die Natur der Photochloride des Silbers und deren Lichtpotentiale. Z. physikal. Ch. **77**, 58 (1911).
32. Über das Photochlorid des Silbers. Jahrb. f. Photogr. 1911.
33. Über neue Brennstoffketten. (Mit *H. Ehrenberg*). Z. El. Ch. **18**, 1002 (1912).
34. *J. H. van't Hoff* †. Die chemischen Grundlehren nach Menge, Mass und Zeit. Z. El. Ch. **18**, 339 (1912).
35. Über kolloide und molekular-disperse Lösungen. Naturw. Rundsch. **29**, 3; 17 (1912).
36. Ein Modell des elektrischen Organs der Fische. Z. El. Ch. **19**, 590 (1913).
37. Über Bildung, Zerlegung und Umwandlung der Glykolsäure. B. **46**, 852 (1913).
38. *Wilhelm Muthmann* †. Ch. Z. 1913.
39. Die Quelle der Muskelkraft. Naturw. Wschr. 1914.
40. Über die kolorimetrische Bestimmung von Kreatin. (Mit *G. Trümpler*). Z. Unters. Lebensm. **27**, 697 (1914).
41. Über das Problem des Diamanten. (Mit *K. Sichling* und *E. Schenker*). Z. anorg. Ch. **92**, 313 (1915).
42. Physikalische Chemie. Jahrbuch der Chemie 1915.
43. Bildung der Feldspate aus wässrigen Lösungen bei hohem Druck. Aus: Handbuch der Mineralchemie 1915.
44. Über die Dynamik der Kohlensäureabspaltung aus organischen Verbindungen. (Mit *R. Orthner*). Z. physikal. Ch. **91**, 75 (1915).
45. Über die Ionenadsorptionspotentiale. (Mit *S. Kronmann*). Z. physikal. Ch. **92**, 81 (1916).
46. Über Brennstoffketten bei hoher Temperatur. (Mit *Agnes Petersen* und *G. Füllemann*). Z. El. Ch. **22**, 409 (1916).
47. Über die Photolyse der Uranylsalze. Vjschr. naturf. Ges. Zürich 1917; Schw. Ch. Z. **2**, 40 (1918).

48. Photolyse und Elektrolyse. Helv. **1**, 186 (1918).
49. *Robert Marc* † zum Gedächtnis. Z. El. Ch. (1918).
50. Über die Beziehungen zwischen Elektrolyse und Photolyse und über die elektrolytische Nichtumkehrbarkeit. Z. El. Ch. **25**, 102 (1919).
51. Notiz zur Theorie des Muskelmotors. Bioch. Z. **94**, 44 (1919).
52. Ausführungsformen von Brennstoffketten bei hoher Temperatur. (Mit *W. D. Treadwell* und *G. Trümpler*). Z. El. Ch. **27**, 199 (1921).
53. Über den Stand der Frage der Brennstoffketten. (Elektrizitätserzeugung direkt aus Kohle). Umschau **25**, 170 (1921); Brennstoffchemie 1921.
54. Über die Natrium-Sauerstoffkette. Z. El. Ch. **27**, 194 (1921)
55. Über die Wasserelektrolyse und die Knallgaskette. Helv. **4**, 325 (1921).
56. Über die Photolyse des Uranyloxalats. Z. physikal. Ch. **100**, 36 (1922).
57. Über Versuche zur Photolyse des Wassers. (Mit *A. Rebmann*). Helv. **4**, 256 (1921).
58. Über die Labgerinnung der Milch als Reizleitungsvorgang. (Mit *E. Herzfeld*). Z. physikal. Ch. **98**, 460 (1921).
59. Über Gärung ohne Hefe. (Mit *E. Herzfeld*). Bioch. Z. **117**, 96 (1921).
60. Über die Photolyse des Uranyloxalates und des Uranylacetates. (Mit *A. Rebmann*). Helv. **5**, 221 (1922).

60a. Über Versuche zur Photolyse der Kohlensäure .(Mit *A. Rebmann*). Helv. **5**, 828 (1922).

61. Über die Peptongärung. (Mit *E. Herzfeld*). Bioch. Z. **131**, 382 (1922).
62. Über Phasengrenzkräfte. Z. physikal. Ch. **103**, 39 (1922).
63. Die Potentialdifferenz zwischen zwei flüssigen Phasen. (Mit *H. Wild*). Z. El. Ch. **28**, 421 (1922).
64. Eine Hydrolyse des Glycins. Helv. **5**, 825 (1922).
65. Versuche zur Photolyse der Kohlensäure. (Mit *P. Büchi*). Helv. **6**, 257 (1923).
66. Zur Kritik der Phasengrenzkräfte. Z. physikal. Ch. **103**, 39 (1922); **106**, 157 (1923).
67. Über die Elektrolyse der Essigsäure mit kommutiertem Gleichstrom. Z. El. Ch. **29**, 105 (1923).

67a. Über Phasengrenzkräfte. (Mit *P. Büchi*). R. **42**, 656 (1923).

68. Über die Einwirkung von Licht auf gelöste Silbersalze in Gegenwart von Zinkoxyd. (Mit *A. Perret*). Helv. **7**, 910 (1924).
69. Der Chemismus der Photolyse von Uranyloxalat. Z. physikal. Ch. **111**, 315 (1924).
70. Über das einseitige Gleichgewicht. Z. physikal. Ch. **112**, 199 (1924).
71. Über die Messung einzelner Phasengrenz-Potentiale. Z. El. Ch. **31**, 514 (1925).
72. The Photolysis of Methylene blue sensitized by Zinc Oxide. Trans. Faraday Soc. **21**, 627 (1925).
73. Ist die Lösung der Zellulose in ammoniakalischem Kupferoxyd eine Peptisation? Koll.-Z. **36**, 257 (1925).
74. Der Einzelpotentialsprung im Verteilungsgleichgewicht. (Mit *E. Allemann*). Z. El. Ch. **32**, 547 (1926).
75. Über die Phasen im ternären System Eisenchlorid-Eisenoxyd-Wasser. Z. El. Ch. **32**, 428 (1926).
76. Die durch Zinkoxyd sensibilierte[1]) Photolyse von Methylenblau. Z. physikal. Ch. **120**, 278 (1926).

[1]) E. Baur hat immer wieder versucht, die kürzeren Formen „sensibiliert", „Sensibilierung" an Stelle der korrekten Formen sensibilisiert und Sensibilisierung durchzusetzen und ist schliesslich im Missmut über der Halsstarrigkeit der Redaktionen, die diese Kurzformen nicht ohne Vorbehalt annehmen wollten, zu dem aus dem Englischen entlehnten Ausdruck „Sensitation" übergegangen.

77. Über photolytische Bildung von Hydroperoxyd. (Mit *G. Neuweiler*). Helv. **10**, 901 (1927).
78. Versuche der Reduktion der Kohlensäure im Licht. Z. physikal. Ch. **131**, 143 (1927).
79. Über die Elektrolyse der Benzoesäure. (Mit *E. Müller*). Z. El. Ch. **34**, 98 (1928).
80. Notiz über die Elektrolyse wasserfreier Ameisensäure. Helv. **11**, 372 (1928).
81. Berichtigungen zu den Mitteilungen von *V. Sihvonen*: „Über die Natur der Desensibilisierung". Z. wissensch. Phot. (1928).
82. Sensitization und Desensitization. 7th Congress of Phot. (1928).
83. Über sensibilierte Photolysen. Z. El. Ch. **34**, 595 (1928).
84. Natriumsalicylat und Salicylsäure und das einseitige Gleichgewicht. Z. physikal. Ch. **134**, 87 (1928).
85. Über Lackbildung und Baumwollfärbung. (Mit *H. Schnyder*). Z. El. Ch. **35**, 254 (1929).
86. Über einseitige und nichteinseitige Gleichgewichtseinstellung in der Literatur. Z. physikal. Ch. [A] **137**, 63 (1929).
87. Sur la relation entre l'équilibre chimique et la cinétique chimique. R. int. de Chimie phys. 1928.
88. Formeln für die sensibilierte Photolyse. Helv. **12**, 793 (1929).
89. Über das Verhältnis von stationärem Zustand und Gleichgewicht. Z. physikal. Ch. [A] **140**, 194 (1929).
90. Elektromotorisches Verhalten des Hopcalit. Z. El. Ch. **36**, 410 (1930).
91. Über die Knallgas-Photolyse. Z. wissensch. Phot. **29**, 163 (1930).
92. Notizen zur Elektrolyse der Essigsäure und der Oxalsäure. Z. El. Ch. **37**, 254 (1931).
93. Desensibilierung beim Uranylformiat und Kaliumferrioxalat. Z. wissensch. Phot. **30**, 88 (1931).
94. Bemerkungen zur Kinetik der Kontaktschwefelsäure. Z. physikal. Ch. [A] **157**, 315 (1931).
95. Über die Aminolyse des Alanins. Z. physikal. Ch., *Bodenstein*-Festband, 162 (1931).
96. Über die Wirkung des Lichtes auf Thallium(I)-chlorid in Gegenwart von Ammoniak oder Oxalsäure. (Mit *Carl Renz*). Helv. **15**, 1085 (1932).
97. Über den absoluten Nullpunkt der Potentialmesssung. Z. El. Ch. **38**, 665 (1932).
98. Zur Theorie der Becquereleffekte. Z. wissensch. Phot. **30**, 359 (1932).
99. Desensibilatoren, Antioxygene und Antifluorescenten. Z. physikal. Ch. [B] **16**, 465 (1932).
100. Zu den Phasengrenzen in den Systemen aus Kieselsäure und Tonerde mit Kohle. Z. El. Ch. **38**, 69 (1932).
101. Über *Knoop*'s Aminosäureabbau, *F. Ehrlich*'s alkoholische Gärung der Aminosäuren und *C. Neuberg*'s vierte Gärungsform. Helv. **15**, 734 (1932).
102. Notiz zur Aminolyse der Asparaginsäure. Helv. **16**, 88 (1933).
103. *Wilhelm Ostwald* †. Naturwiss. **20**, 321 (1932).
104. Sammelreferat: Brennstoffketten. (Mit *J. Tobler*). Z. El. Ch. **39**, 169 (1933).
105. Über die Hydrolyse von Aminosäuren durch den wässrigen Auszug aus Knochenkohle. (Mit *K. Wunderly*). Bioch. Z. **262**, 300 (1933).
106. *K. Wunderly*, Über Hemmung der Aminolyse am Kohlekontakt. Helv. **16**, 515 (1933).
107. Über die Rühr- und Körner-Elektrode. Z. El. Ch. **39**, 168 (1933).
108. Über Inhibitoren bei der Verküpung. Z. physikal. Ch. [B] **22**, 231 (1933).
109. Über Ketten mit Luftelektroden. Z. El. Ch. **40**, 249 (1934).
110. Zirkularreaktion und ruhendes Gleichgewicht. Helv. **17**, 504 (1934).
111. Über elektrolytische Desensibilierung. Z. El. Ch. **40**, 184 (1934).
112. Über die Potentiale der Wismutoxyde und über den alkalischen Wismutsammler. (Mit *W. Lattmann*). Z. El. Ch. **40**, 582 (1934).

113. Dampfdruckmessungen an hochsiedenden Metallen. (Mit *Roland Brunner*). Helv. **17**, 958 (1934).
114. Über die Schmelzfläche im System Aluminium, Aluminiumoxyd, Aluminiumcarbid. (Mit *Roland Brunner*). Z. El. Ch. **40**, 154 (1934).
115. Über die Hydrolyse des Phenylalanins. (Mit *H. Schindler*). Bioch. Z. **273**, 381 (1934).
116. p_H-Abhängigkeit der Adsorption und der Aminolyse des Alanins am Kohlekontakt. (Mit *K. Wunderly*). Bioch. Z. **272**, 1 (1934).
116a. Über sensibilierte Lichtbleiche von Palmöl. (Mit *G. F. Fabbricotti*). Helv. **18**, 7 (1934).
117. Über eine photochemische Reaktion von Chlorophyll. Helv. **18**, 1157 (1935).
118. Verhalten des Jodostarins im Licht. Helv. **18**, 1149 (1935).
119. Über das Verhalten von Sauerstoff-Elektroden in Carbonatschmelzen. (Mit *R. Brunner*). Z. El. Ch. **41**, 794 (1935).
120. Über die Aminolyse des Leucins. (Mit *G. Schindler*). Helv. **18**, 1147 (1935).
121. Über die Hydrolyse des Phenylalanins. (Mit *G. Schindler*). Bioch. Z. **273**, 381 (1934).
122. Notiz über die Photo-Oxydation des Carotins. Helv. **19**, 1210 (1936).
123. Über die elektrolytische Reduktion und Oxydation von Glykokoll und Alanin. Z. El. Ch. **42**, 285 (1936).
124. Über die Oxydationshemmung von Cystein und Ascorbinsäure. (Mit *H. Preis*). Z. physikal. Ch. [B] **32**, 65 (1936).
125. Über die sensibilierte Photolyse von Glykolsäure und Glyoxylsäure. Helv. **19**, 234 (1936).
126. Über den Verlauf der Photolyse der Kohlensäure. (Helv. **20**, 387 (1937).
126a. Formaldehyd aus Percarbonat. Helv. **20**, 398 (1937).
127. Zur Photooxydation des Carotins. Helv. **20**, 402 (1937).
128. Zum Chemismus der Phosphoreszenz des Zinksulfides. Helv. **20**, 878 (1937).
128a. Über Desensibilierung von Anthrachinonfarbstoffen und die Lichtbleiche von Geweben. Helv. **20**, 879 (1937).
129. Über die sensibilierte Photolyse der Apfelsäure. Helv. **20**, 974 (1937).
130. Über die elektrolytische Reduktion von Glykolsäure und Milchsäure. Z. El. Ch. **43**, 821 (1937).
131. Über Brennstoffketten mit Festleitern. (Mit *H. Preis*). Z. El. Ch. **43**, 727 (1937).
132. Über die Eisenoxyd-Kathode in der Kohle-Luft-Kette. (Mit *R. Brunner*). Z. El. Ch. **43**, 725 (1937).
133. Über die photolytische Bildung von Formaldehyd in der Eosingruppe. (Mit *K. Gloor*). Helv. **20**, 970 (1937).
134. Über die photolytische Bildung von Formaldehyd aus Chlorophyll und Eosin. (Mit *H. Fricker*). Helv. **20**, 391 (1937).
135. Über die Theorie der Antikatalyse. Z. physikal. Ch. [B] **41**, 179 (1938).
136. Über die Inhibition bei der Peroxydase-Wirkung auf Gujakharz. Helv. **21**, 441 (1938).
137. Formaldehyd aus Percarbonat. Helv. **21**, 433 (1938).
138. Brennstoffketten mit Festleitern. (Mit *H. Preis*). Z. El. Ch. **44**, 695 (1938).
139. Über die Oxydationshemmung des Adrenalins. (Mit *Max Obrecht*). Z. physikal. Ch. [B] **41**, 167 (1938).
140. Über Inhibition bei der Inversion des Rohrzuckers. (Mit *H. Preis*). Helv. **21**, 437 (1938).
141. Über die Photolyse der Kohlensäure. (Mit *K. Gloor* und *H. Künzler*). Helv. **21**, 1038 (1938).
142. Über das Problem der elektromotorischen Verbrennung der Brennstoffe. Bulletin SEV. **30**, 478 (1939).
143. Inhibitoren der Katalase und Tyrosinase. Helv. **22**, 810 (1939).

144. Inhibitoren der Gujakbläuung. (Mit *E. Brunnschweiler*). Helv. **22**, 818 (1939).
145. Inhibitoren der Saccharase. Helv. **22**, 1114 (1939).
146. Über die Bildung von Formaldehyd bei der Acetat-Elektrolyse. Helv. **22**, 1120 (1939).
147. Über das Gleichgewicht von Formaldehyd mit Glykokoll. Helv. **23**, 233 (1940).
148. Über das Leuchten von Luminol. Helv. **23**, 449 (1940).
148a. Über die Bildung von Kohlensäure-Estern und Carbonsäure-Estern. (Mit *M. Namek*). Helv. **23**, 1101 (1940).
149. Reaktionskinetik und zweiter Hauptsatz. Helv. **24**, 783 (1941).
150. Chemische Kinetik und zweiter Hauptsatz. Z. El. Ch. **47**, 747 (1941).
151. Desensitation und Antikatalyse. Helv. **24**, 747 (1941).
151a. Über das Gleichgewicht von Formaldehyd mit Glycin und Alanin. Helv. **24**, 1018 (1941).
152. Inhibitoren der Gujakbläuung. (Mit *E. Brunnschweiler*). Helv. **24**, 261 (1941).
153. Kinetik der Bildung und des Zerfalls von Dicyclopentadien. (Mit *St. Frater*). Helv. **24**, 768 (1941).
154. Über Bildung und Zerfall von Hexamethylentetramin. (Mit *W. Rüetschi*). Helv. **24**, 789 (1941).
155. Über die inhibitorische Wirkung der Sulfonamide. (Mit *H. Rüf*). Helv. **25**, 523 (1942).
156. Kinetik der Pyrogallol-carbonsäure. (Mit *P. Giger*). Helv. **25**, 527 (1942).
156a. Über das Verhalten von Natriumtetrachloroaurat(III) höchster Verdünnung und die Goldführung des Meerwassers. Helv. **25**, 1202 (1942).
157. Erforschung der Photolyse der Kohlensäure. Orell Füssli, Zürich 1943.
158. Die Naturanschauung der Baur'schen Kinetik. Vjschr. naturf. Ges. Zürich **89**, Beiheft No. 1 (1944).

---

154. Über Flotationsversuche mit 8-Oxychinolin als Sammler. VI.

von **W. Theilheimer** und **H. Erlenmeyer**.

(5. VIII. 44.)

Die Verteilung von Eisenoxyd- bzw. Eisenoxydhydrat-Präparaten auf Schaum und Trübe kann bei Flotationsversuchen mit 8-Oxychinolin als Sammler durch Zusätze kleiner Mengen von Metallsalzen stark beeinflusst werden[1]).

Bei einer Überprüfung der Wirkung verschiedener Metallsalze zeigte sich, dass z. B. durch Zusatz von $Ni^{\cdot\cdot}$ das Ausbringen schlecht schwimmender Eisenoxydhydrat-Präparate unter vergleichbaren Bedingungen von 26,8 auf 92,0 % erhöht wird, während andererseits z. B. ein Zusatz von $Cu^{\cdot\cdot}$ das Ausbringen auf 11,2 % und bei einem gut schwimmenden Eisenoxyd-Präparat von 93,4 % auf 23,0 % herabsetzt. Dieses unterschiedliche Verhalten von Ionen, die übereinstimmend zur sogenannten Oxingruppe gehören, d. h. schwerlösliche Oxychinolinate bilden, bedarf einer Deutung.

[1]) *H. Erlenmeyer, Hazim Kam* und *W. Theilheimer*, Helv. **26**, 1129 (1943).

Unsere Versuche[1]), die in dieser Richtung unternommen wurden und über die wir im folgenden berichten wollen, haben nun gezeigt, dass die Wirkung des $Cu^{\cdot\cdot}$ je nach den Bedingungen eine drückende oder belebende sein kann. Bei den erwähnten Versuchen, in denen eine drückende Wirkung von $Cu^{\cdot\cdot}$ auf die Flotation von Eisenoxyd ermittelt wurde, war der Sammler Oxin in einer salzsauren Lösung zu der, Ammoniak im Überschuss und Kupfersulfat enthaltenden, Trübe gegeben worden. Die Verwendung einer salzsauren Lösung von Oxin entspricht nun nicht der Vorschrift, die in der Literatur[2]) für die quantitative Fällung von $Cu^{\cdot\cdot}$ zu finden ist. Diese Angaben schreiben vielmehr für die analytische Abscheidung des $Cu^{\cdot\cdot}$ eine alkoholische Lösung des Oxins als Reagens vor. Überträgt man diese Arbeitsweise auf die Flotationsversuche und verwendet entsprechend als Sammler eine alkoholische Lösung von Oxin, so findet man nunmehr eine „belebende" Wirkung des anwesenden $Cu^{\cdot\cdot}$ auf das Ausbringen von Eisen(III)-oxydhydrat.

Tabelle.

Flotation von Eisen(III)-oxydhydrat.

Zusatz: 1 cm^3 2-n. NH_3.

Sammler jeweils 20 mg	ohne $CuSO_4$			mit 10 mg $CuSO_4$		
	Aufgabe	Ausbringen		Aufgabe	Ausbringen	
	g	g	%	g	g	%
Oxin in 2 cm^3 0,1-n. HCl .	2,023	0,542	26,8	2,082	0,232	11,2
Oxin in 2 cm^3 95-proz. Alkohol	2,013	0,192	9,6	1,990	0,911	45,8
Oxybenzthiazol in 10 cm^3 0,1-n. HCl	1,922	0,205	10,7	2,007	1,002	50.0

Diese Beobachtung machte es wünschenswert, mit den erwähnten beiden Reagenzlösungen reine Kupferoxychinolinat-Präparate zu gewinnen und diese zu vergleichen. Es wurden demnach zwei Präparate aus Ammoniak im Überschuss enthaltenden Kupfersulfatlösungen hergestellt; ein erstes unter Verwendung einer salzsauren und ein zweites unter Verwendung einer alkoholischen Oxinlösung. Die beiden isolierten Niederschläge unterschieden sich in verschiedener Hinsicht deutlich voneinander. Während das mit alkoholischer Oxinlösung gefällte Präparat aus grünlichen Krystallen besteht, ist das mit salzsaurer Oxinlösung gefällte Präparat ein gelbliches Gel.

Bei Flotationsversuchen mit diesen Präparaten in wässriger Trübe, wobei nur noch Schäumer zugesetzt wurde, zeigte sich, dass die mit alkoholischer Oxinlösung gefällten Krystalle quantitativ in den Schaum gehen, während das mit der salzsauren Reagenzlösung erzeugte Gel nicht zu flotieren ist. Gleichartige nichtflotierbare Produkte erhält man auch mit essigsauren bzw. schwefelsauren Oxinlösungen. Andererseits fällt in Gegenwart von 20% Alkohol auch mit einer salzsauren Oxinlösung ein flotierbares Kupferoxychinolinat-Präparat aus. Die Eigenschaften des mit einer salzsauren Oxinlösung aus-

[1]) Über Apparatur und Arbeitsweise siehe Diss. *J. v. Steiger*, Basel 1942 und Diss. *Hazim Kam*, Basel 1943.

[2]) *R. Berg*, Die analytische Verwendung des o-Oxychinolins, 2. Auflage, Enke (1938).

fallenden Produktes hängen aber auch noch von der Fällungstemperatur ab. Das oben beschriebene Gel wurde bei 20° erhalten. Fällt man aus ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung bei 90° mit salzsaurer Oxinlösung, so erhält man gleichfalls ein grünliches, flotierbares Präparat.

Die Versuche belegen also, dass die drückende oder belebende Wirkung von Metallionen sehr stark von den Versuchsbedingungen abhängig sein kann. Erwähnt sei noch, dass $Cu^{\cdot\cdot}$ auf die Flotation von Eisenoxydhydrat-Präparaten sowohl bei Anwendung von alkoholischer als auch von saurer 4-Oxybenzthiazol-Lösung[1]) als Sammler eine belebende Wirkung zeigen.

Universität Basel,
Anstalt für Anorganische Chemie.

---

155. Über Flotationsversuche mit 8-Oxychinolin als Sammler. VII. Die fraktionierte Flotation als Methode zur Charakterisierung fester Stoffe

von **H. Erlenmeyer** und **W. Theilheimer.**

(5. VIII. 44.)

Bei den Flotationsversuchen mit Eisen(III)-oxydhydrat-Präparaten[2]) wurde bemerkt, dass sich der flotierte Anteil durch seine Farbe deutlich vom nichtflotierten Rückstand unterscheidet. Der flotierte Teil war stets heller gefärbt als der Rückstand und zwar war der Unterschied umso ausgeprägter, je wasserreicher das Ausgangspräparat war.

Um einen Einblick in die Art dieser Differenzierung zu bekommen, flotierten wir ein solches, noch stark wasserhaltiges Eisen(III)-oxydhydrat-Präparat — dargestellt durch Fällen von Eisen(III)-chlorid mit Ammoniak[3]) — fraktioniert, bis nahezu alles in den Schaum gegangen war. Diese Arbeitsweise weicht insofern von der bisher benutzten Untersuchungsmethode ab, als durch mehrere aufeinanderfolgende Flotationen mehrere Spumatfraktionen entstehen, wobei der Sammler stets erneut, d. h. portionsweise in je 30 cm^3 destilliertem Wasser hinzugefügt wurde. Das übergegangene Spumat wurde entsprechend in aliquoten Fraktionen von je 30 cm^3 aufgefangen. Arbeitsweise und Apparatur stimmen mit den Angaben in

[1]) Das Kupfersalz des 4-Oxybenzthiazols, dargestellt von *H. Erlenmeyer* und *H. Ueberwasser*, Helv. **21**, 1695 (1938), ist leichter löslich als das entsprechende Oxinsalz.

[2]) Flotationsversuche mit Eisen(III)-verbindungen siehe *H. Erlenmeyer, Hazim Kam* und *W. Theilheimer*, Helv. **26**, 463, 1129 (1943).

[3]) Siehe *Gmelin*'s Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Bd. 59 B, Seite 124.

früheren Veröffentlichungen überein. Die Aufgabe betrug jeweils $2 \pm 0{,}05$ g. Alle Präparate wurden in gleicher Weise gemahlen und zur Flotation die Siebfraktion $< 0{,}06$ mm benutzt. Verschiedene Ansätze mit dem gleichen Präparat zeigten innerhalb der Fehlergrenze im Ausbringen ($\pm 2\,\%$) ein gleiches flotatives Verhalten. Die Menge der verwendeten Flotationsreagenzien ist aus Tabelle 1 ersichtlich. Die Spumatfraktionen wurden auf ihren Wassergehalt und mikroskopisch auf die Verteilung der Korngrössen untersucht (Tabelle 2).

Tabelle 1.

Flotationen mit Eisen(III)-oxydhydrat.

Fraktion	Reagenzien	Ausbringen		
	2-n. NH_3 cm^3	g	%	
			pro Fraktion	total
1. Ohne Sammler				
1	1,0	0,174	8,4	8,4
2	0,6	0,145	7,0	15,4
3	0,6	0,163	7,9	23,3
4	0,6	0,126	6,1	29,4
5	0,6	0,129	6,3	35,7

Fraktion	Reagenzien			Ausbringen		
	Oxin mg		2-n. NH_3 cm^3	g	%	
	pro Fraktion	total			pro Fraktion	total
2. Mit Oxin						
1	20	20	1,0	0,323	16,1	16,1
2	12	32	0,6	0,521	26,0	42,1
3	12	44	0,6	0,800	40,0	82,1

Fraktion	Reagenzien				Ausbringen		
	Oxin mg		2-n. NH_3 cm^3	$Co(NO_3)_2$ mg	g	%	
	pro Fraktion	total				pro Fraktion	total
3. Mit Oxin und $Co(NO_3)_2$.							
1	5	5	1,0	10	0,268	13,4	13,4
2	5	10	0,6	—	0,818	40,8	54.2
3	5	15	0,6	—	0,163	8,2	62,4
4	5	20	0,6	—	0,110	5,5	67,9
5	5	25	0,6	—	0.108	5,4	73,3

Aus den in der Tabelle 2 zusammengefassten Ergebnissen lässt sich folgendes entnehmen:

1. Der Farbton wird von der ersten bis zur letzten Fraktion kontinuierlich dunkler, von hellrotbraun bis schwarzbraun.

2. Dunklere Farbtöne entsprechen gröberen Teilchen.

3. Der Wassergehalt steigt ebenfalls von der ersten bis zur letzten Fraktion an.

Tabelle 2.

Charakterisierung des flotierten Eisen(III)-oxydhydrats.

Fraktion	% der Aufgabe	Wasser-gehalt %	Farbe	mittlere Korngrösse
1. Mit Oxin				
1	16,1	11,7	rotbraun	3
2	26,0	14,7	dunkelrotbraun	6
3	40,0	15,7	dunkelbraun	15
Rest	17,9	18,5	schwarzbraun	40

Fraktion	% der Aufgabe	Farbe	mittlere Korngrösse
2. Mit Oxin und $Co(NO_3)_2$.			
1	13,4	rotbraun	3
2	40,8	dunkelrotbraun	15
3	8,2	rotbraun	3
4	5,5	rotbraun	3
5	5,4	dunkelbraun	6
Rest	26,7	schwarzbraun	15

Dass nicht einfach die Korngrösse für die Differenzierung massgebend ist, sondern eine verschiedenartige Aktivität, bzw. Struktur der Oberfläche, der auch ein unterschiedlicher Wassergehalt entspricht, zeigt einmal der folgende Versuch:

Co^{++}-Ionen haben, wie bereits früher mitgeteilt wurde[1]), eine „belebende" Wirkung auf die Flotation von Eisenoxydhydrat-Präparaten. Führt man nun mit dem, in den vorerwähnten Versuchen benutzten Eisenoxydhydrat-Präparat eine fraktionierte Flotation in Gegenwart von Co^{++} durch, so ändert sich das Versuchsergebnis, indem nun die erste und besonders die zweite Fraktion bereits die grösseren Teilchen enthält. Diese grösseren, wasserreicheren Partikelchen sind demnach durch Co^{++} leichter aktivierbar als die wasserärmeren, kleineren Teilchen.

Dass kein direkter Zusammenhang zwischen Korngrösse und Ausbringen besteht, geht aus Versuchen hervor, bei denen zwei Eisen(III)-oxyd-Präparate verglichen wurden, von denen das eine aus dem anderen durch längeres Verreiben in einem Porzellanmörser erhalten worden war. Der Unterschied im Ausbringen war nur gering.

Mit Hilfe der Flotation gelingt es auch, Präparate von der gleichen chemischen Zusammensetzung aber verschiedenartiger morphologischer Beschaffenheit zu differenzieren. Die zur Charakterisierung geeigneten Unterschiede treten in Abhängigkeit von den gewählten Flotationsbedingungen in Erscheinung. Es wurden in diesem Zusammenhang 3 Eisenoxydpräparate vergleichend untersucht, die im folgenden zusammengestellt sind:

Präparat 1 durch Glühen aus Eisen(III)-oxydhydrat,

Präparat 2 durch Erhitzen von Eisen(II)-sulfat im elektrischen Ofen auf 600°,

Präparat 3 durch Erhitzen von Eisen(II)-oxalat auf 200°.

[1]) Helv. **26**, 1129 (1943).

Die Präparate 2 und 3 entsprechen Verbindungen, die von *I. A. Hedvall*[1]) eingehend morphologisch untersucht worden sind. Die Tabelle 3 zeigt das Verhalten der 3 Präparate zuerst einmal bei der Flotation mit einer grösseren Sammlermenge (20 mg Oxin auf 2 g Aufgabe).

Tabelle 3.

Reagenzien: 20 mg Oxin, 1 cm³ 2-n. NH_3

Präparat	Aufgabe g	Ausbringen g	Ausbringen %
Geglühtes Eisen(III)-oxydhydrat . .	1,992	1,848	92,6
„Sulfatoxyd"	2,045	2,018	98,5
„Oxalatoxyd"	2,055	1,987	96.6

Tabelle 4.

Reagenzien:

Fraktion	Oxin mg		2-n. NH_3 cm³
	pro Fraktion	total	pro Fraktion
1	5	5	1,0
2	5	10	0,5
3	5	15	0,5
4	5	20	0,5
5	5	25	0,5

Die Reagenzien wurden jeweils in 20 cm³ dest. Wasser zur Trübe gegeben und pro Fraktion 20 cm³ der Trübe als Schaum ausgebracht.

Ausbringen:

Fraktion	ohne Sammler			mit Oxin		
	g	%		g	%	
		pro Fraktion	total		pro Fraktion	total
	Geglühtes Eisen(III)-oxydhydrat					
1	0,091	4,5	4,5	1,035	51,5	51,5
2	0,046	2,3	6,8	0,304	15,1	66,6
3	0,056	2,8	9,6	0,209	10,4	77,0
4	0,063	3,1	12,7	0,131	6,5	83,5
5	0,049	2,4	15,1	0,082	4,1	87,6
	„Sulfatoxyd"					
1	0,931	46,5	46,5	1,706	84,0	84,0
2	0,067	3.3	49,8	0,192	9,4	93,4
3	0,073	3,6	53,4	0,052	2,6	96,0
4	0,063	3,2	56,6	—	—	—
5	0,060	3,0	59,6	—	—	—
	„Oxalatoxyd"					
1	0,088	4,4	4,4	0,352	17,2	17,2
2	0,058	2,9	7,3	0,687	33,5	50,7
3	0,102	5,1	12,4	0,785	38,3	89,0
4	0,134	6.7	19,1	0,127	6,2	95,2
5	0,092	4,6	23,7	—	—	—

[1]) *I. A. Hedvall*, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, Leipzig 1938.

Unter diesen Bedingungen, d. h. wenn die Konzentration des Sammlers hinreichend gross gewählt ist, treten keine ausgeprägten Unterschiede im Ausbringen auf.

Anders bei der fraktionierten Flotation: Hier findet man sowohl beim Flotieren ohne Sammler als auch beim Flotieren mit Sammler deutliche, zur Charakterisierung der Präparate geeignete Unterschiede (Tabelle 4).

Universität Basel,
Anstalt für Anorganische Chemie.

---

156. Über Flotationsversuche mit Flusspat

von **W. Theilheimer** und **H. Erlenmeyer.**

(5. VIII. 44.)

Im folgenden soll über einige Flotationsversuche[1]) mit verschiedenen natürlichen Flusspatmineralien (Probe Nr. 1—6) berichtet werden, die sowohl im Zusammenhang mit theoretischen Fragestellungen als auch mit praktischen Problemen durchgeführt wurden.

Eine erste Serie von Flotationen wurde mit Oxin als Sammler durchgeführt, wobei sich zeigte, dass die unterschiedlichsten Faktoren die Verteilung auf Schaum und Rückstand beeinflussen.

Insbesondere ist die Flotation von Flusspat empfindlich gegenüber Kohlendioxyd[2]). Frisch gemahlener Flusspat (Probe Nr. 1, Korngrösse $< 0{,}06$ mm) ergab folgendes Resultat:

Sammler	Zusatz	Aufgabe	Ausbringen	
		g	g	%
10 mg Oxin	1 cm³ 2-n. NH_3	5,054	4,586	90,7

Als nach einigen Wochen mit dem gleichen Material (Mineral und Reagenzien) der Versuch wiederholt wurde, war das Ergebnis stark verändert:

Sammler	Zusatz	Aufgabe	Ausbringen	
		g	g	%
10 mg Oxin	1 cm³ 2-n. NH_3	5,030	2,965	59,0

Für die Veränderung müssen im wesentlichen zwei Faktoren verantwortlich gemacht werden.

---

[1]) Technische Angaben über Flusspatflotationen siehe *W. Petersen*, „Schwimmaufbereitung", Dresden und Leipzig, 1936 und *H. Havre* „Concentration des Minerais par Flotation", Paris et Liège, 1938.

[2]) Dass CO_2 die Flotation behindert haben auch *W. H. Coghill* und *J. B. Clemmer*, Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg. Engr. **112**, 449 (1935) festgestellt.

Erstens hat die Ammoniaklösung im Verlauf dieser Wochen Kohlendioxyd aufgenommen. Mit frisch hergestellter Ammoniak-Lösung, aber altem Flusspat, wurde folgendes Resultat erhalten:

Sammler	Zusatz	Aufgabe	Ausbringen	
		g	g	%
10 mg Oxin	1 cm^3 2-n. NH_3	4,962	4,098	82,5

Ein Zusatz von $Ba(OH)_2$ zur Bindung des CO_3''-Ions wirkt sich gleichfalls aus:

Sammler	Zusätze	Aufgabe	Ausbringen	
		g	g	%
10 mg Oxin	0,75 cm^3 2-n. NH_3 und 0,25 cm^3 1,3-n. $Ba(OH)_2$	5,037	3,789	75,0

Andererseits sank das Ausbringen noch weiter, wenn Ammoniumcarbonat direkt zugesetzt wurde:

Sammler	Zusätze	Aufgabe	Ausbringen	
		g	g	%
10 mg Oxin	0,9 cm^3 2-n. NH_3 und 0,1 cm^3 2-n. $(NH_4)_2CO_3$	5,006	0,876	17,5

Sodann erleidet aber auch die Oberfläche des Minerals an der Luft Änderungen, wie der folgende Versuch zeigt, bei dem frischer Flusspat mit einem Material verglichen wurde, das man zwei Tage lang in dünner Schicht der Luft ausgesetzt hatte:

Material Flusspat Probe Nr. 2	Aufgabe	Ausbringen		Rückstand
		1. Fraktion	2. Fraktion	
	g	g	g	g
frisch	10,008	4,922	3,678	1,165
nach 2 Tagen	10,018	3,855	3,883	1,995

Da Flusspat stets durch Quarz verunreinigt ist, war es insbesondere von Interesse, die Möglichkeit einer CaF_2-SiO_2-Trennung zu untersuchen. Die Ergebnisse mit verschiedenen Flusspatproben sind im folgenden zusammengestellt.

Tabelle 1.

Reagenzien: 2 kg/t Oxin als Sammler
2 kg/t Terpineol als Schäumer
7 kg/t Ammoniak

Flusspat Probe Nr.	Aufgabe		Konzentrat		Abgänge
	g	% SiO_2	g	% SiO_2	g
1	5,054	9,3	4,586	2,1	0,468
3	4,951	7,4	4,345	2,8	0,606
4	5,007	16,4	2,122	8,8	2,885
5	5,072	32,8	2,424	14,0	2,648

Weitere Flotationsversuche wurden alsdann mit Sammlern durchgeführt, die wir aus „Rinden“ verschiedener Bäume isolierten

und die aliphatische Carbon- und Oxycarbonsäuren enthalten. Es wurden u. a. Rinden der Korkeiche, Eiche und Föhre als Ausgangsmaterial verwandt.

Flotationsversuche mit diesen Sammlern unter Verwendung von Natriumsilicat als „Drücker" zeigten, dass durch eine dreistufige Flotation der SiO_2-Gehalt des Ausgangsmaterials von 12,8% auf 1,2% im Endkonzentrat herabgesetzt werden kann (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Flusspat Probe Nr. 6 Sammler: K.S. 6	Sammler g/t	Na_2SiO_3 g/t	Gesamtgewicht g	SiO_2 g	SiO_2 %
1. Flotation:					
Aufgabe	—	—	10,002	1,280	12,8
1. Konzentrat . .	50	50	3,568	0,128	3,6
2. Konzentrat . .	50	50	4,147	0,215	5,2
Mittelprodukt . .	50	50	1,462	0,318	21,7
Abgänge (Rest) .	—	—	0,825	0,619	75,0
2. Flotation:					
Aufgabe	—	—	9,935	0,665	6,7
Konzentrat . . .	—	50	6,822	0,204	3,0
Mittelprodukt . .	—	50	1,675	0,142	8,5
Abgänge (Rest) .	—	—	1,438	0,319	22,2
3. Flotation:					
Aufgabe	—	—	9,945	0,298	3,0
Konzentrat . . .	—	50	6,516	0,078	1,2
Mittelprodukt . .	—	50	1,584	0,087	5,5
Abgänge (Rest) .	—	—	1,845	0,133	7,2

Der *Aluminium-Industrie-A.G.* möchten wir auch an dieser Stelle für die Unterstützung der Untersuchungen verbindlichst danken.

Universität Basel,
Anstalt für Anorganische Chemie.

157. Cinétique de la réaction entre la chlorhydrine de l'éthylène et l'hydroxyde de sodium et de la réaction inverse

par **D. Porret.**

(10 VIII 44)

I. Introduction.

L'hydroxyde de sodium réagit avec la chlorhydrine de l'éthylène pour donner l'oxyde d'éthylène et le chlorure de sodium. Nous avons déjà consacré une publication à cette réaction[1]) et d'autres auteurs

[1]) Helv. **24**, 80E (1941).

l'ont également étudiée sommairement[1]). L'ordre de la réaction est voisin de 2, mais la constante des réactions bimoléculaires décroît un peu vers la fin de la réaction. Cette constante décroît aussi lorsque les concentrations initiales augmentent. La vitesse est environ 10^3 fois plus grande que la théorie ne le fait prévoir, ce qui laisse supposer qu'on n'a pas à faire à une simple réaction bimoléculaire.

Or nous avons découvert que cette réaction est réversible, ce qui nous avait échappé précédemment, de même qu'aux auteurs mentionnés. Le phénomène est donc représenté par l'équation suivante:

$$C_2H_5OCl + NaOH \rightleftharpoons C_2H_4O + ClNa + H_2O$$

Il est vrai que l'équilibre se trouve très loin vers la droite et que 98 à 98,5 % de la chlorhydrine sont transformés lorsqu'il est établi.

A notre connaissance, aucune réaction semblable à celle qui a lieu entre l'oxyde d'éthylène et le chlorure de sodium n'est connue et il nous a paru intéressant de l'étudier. Bien qu'elle ne se poursuive pas très loin, grâce à la précision des mesures, on peut tirer des conclusions intéressantes sur le mécanisme des deux réactions inverses.

Il est clair que cette faible réversibilité n'affecte en rien les conclusions que nous avons tirées au sujet de la réaction entre la chlorhydrine et l'hydroxyde de sodium. Elle explique au contraire la décroissance de la constante vers la fin de la réaction. En conséquence, nous n'avons fait que quelques mesures concernant cette réaction destinées à montrer que l'équilibre peut être atteint dans les deux sens.

Ces réactions sont accompagnées de deux réactions secondaires. L'oxyde d'éthylène se transforme en glycol et polyglycol sous l'influence des ions OH'. Il peut d'autre part se former la chlorhydrine du diéthylèneglycol par élimination d'une molécule d'acide chlorhydrique entre 2 molécules de chlorhydrine ou par action de l'oxyde d'éthylène sur la chlorhydrine.

Ces réactions sont cependant beaucoup plus lentes que celles que nous étudions. L'équilibre peut être atteint avant qu'elles interviennent d'une manière sensible, du moins lorsqu'on part d'oxyde d'éthylène et de chlorure de sodium. Lorsque l'équilibre est atteint, la quantité d'hydroxyde continue à augmenter encore très lentement, c'est-à-dire que la deuxième réaction secondaire est plus rapide que la première, la chlorhydrine disparaît peu à peu du système.

II. Etude de la réaction entre l'oxyde d'éthylène et le chlorure de sodium.

a) *Méthode expérimentale.*

Nos essais ont été faits avec du chlorure de sodium *Kahlbaum*. Nous avons préparé l'oxyde à partir de la chlorhydrine et l'avons fractionné très soigneusement. La réaction

[1]) *Evans*, Z. physikal. Ch. **7**, 337 (1891); *Smith*, Z. physikal. Ch. **81**, 339 (1913), **92**, 717 (1918) et [A] **152**, 153 (1931).

paraît, du reste, être peu sensible aux impuretés. Elle s'effectuait dans des flacons plongeant dans un thermostat dont la température était constante à $\pm 0{,}1^0$ près. Sa marche était suivie par des titrages de l'hydroxyde au moyen d'acide chlorhydrique 0,5-n ou 0,1-n, avec la phénolphtaléine comme indicateur.

La réaction a été chaque fois suivie jusqu'à ce que l'équilibre soit sûrement établi et les mêmes essais ont servi aux calculs relatifs à l'équilibre et à la vitesse. Tous les essais ont été répétés et les résultats peuvent être très exactement reproduits.

b) *Equilibre.*

L'équilibre peut être atteint dans les deux sens, mais la réaction entre la chlorhydrine et l'hydroxyde de sodium se prête moins bien à sa détermination que la réaction que nous étudions. On observe avec la première de petites variations qui doivent être dues à des erreurs minimes dans les concentrations initiales (de l'ordre de 0,005-n) ou plutôt à la deuxième réaction secondaire, dont nous avons parlé, qui fait disparaître deux fois plus de chlorhydrine du système que d'hydroxyde. La figure 1 représente les 2 réactions inverses et l'équilibre obtenu à 20° avec des solutions doubles normales.

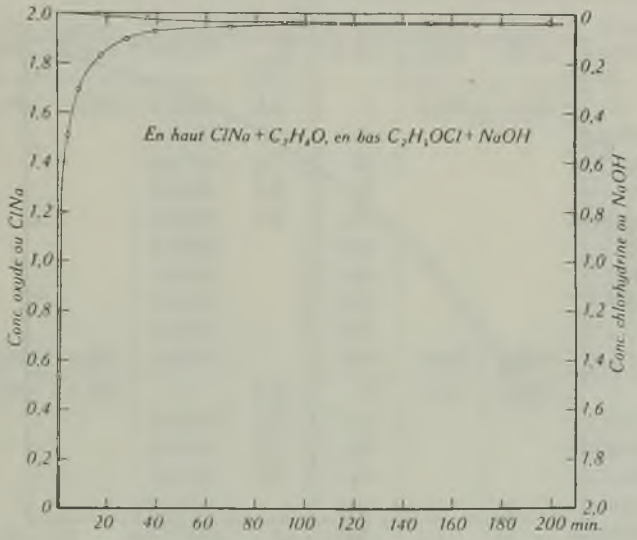


Fig. 1.

L'eau prend part à la réaction. Cependant, dans nos mesures, sa concentration restait sensiblement constante, aussi n'y a-t-il pas lieu d'en tenir compte dans les calculs. La constante d'équilibre peut donc être calculée au moyen de la formule:

$$K = \frac{[NaOH][C_2H_5OCl]}{[ClNa][C_2H_4O]}$$

Tous nos résultats rassemblés dans le tableau 1 ont été obtenus en partant d'oxyde et de chlorure de sodium. Ils montrent qu'à 20°, K est constante dans les limites des erreurs expérimentales et pour des variations considérables des concentrations. D'autre part, les essais faits à 0°, 20°, 30°, 40° et 50° montrent que K décroît lorsque la température s'élève. Si l'on représente, dans un système de coordonnées, les variations de log K en fonction de 1/T, on obtient la courbe de la figure 2, et non pas sensiblement une droite comme on pourrait s'y attendre.

Tableau 1.

Température	Concentrations initiales				Concentrations finales				$K \times 10^4$
	ClNa	Oxyde	NaOH	Chlorhydrine	ClNa	Oxyde	NaOH	Chlorhydrine	
0°	2,000	2,000	0	0	1,960	1,960	0,0402	0,0402	4,15
	2,000	2,000	0	0	1,965	1,965	0,0350	0,0350	3,20
	1,000	1,000	0	0	0,985	0,985	0,0175	0,0175	3,15
20°	2,000	1,000	0	0	1,975	0,975	0,0253	0,0253	3,30
	1,000	2,000	0	0	0,975	1,975	0,0250	0,0250	3,25
	0,500	0,500	0	0	0,491	0,491	0,0089	0,0089	3,30
								moy.	3,25
30°	2,000	2,000	0	0	1,968	1,968	0,0320	0,0320	2,64
40°	2,000	2,000	0	0	1,971	1,971	0,0290	0,0290	2,16
50°	2,000	2,000	0	0	1,975	1,975	0,0253	0,0253	1,64

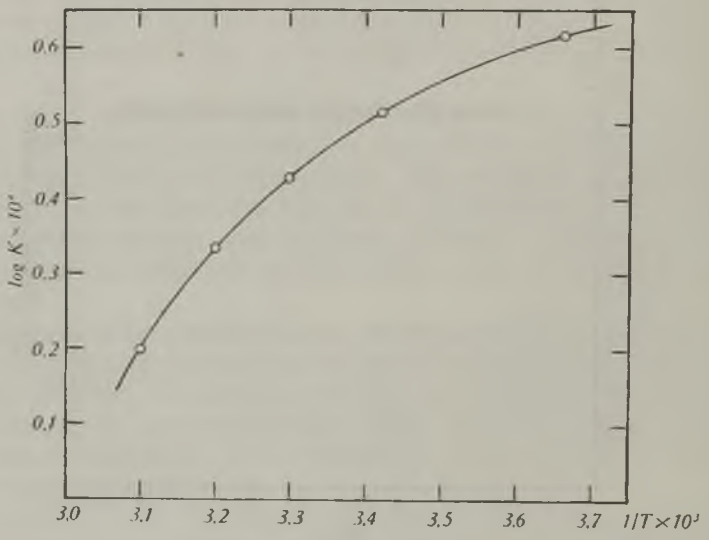


Fig. 2.

c) *Vitesse de la réaction entre le chlorure de sodium et l'oxyde d'éthylène.*

Si nous représentons par a et b les concentrations initiales du chlorure et de l'oxyde, et par x les concentrations de la chlorhydrine ou de l'hydroxyde formés, la vitesse globale est donnée par la relation:

$$V = \frac{dx}{dt} = k'(a-x)(b-x) - kx^2$$

Le calcul du coefficient de vitesse k, par intégration de cette expression conduit à une formule très compliquée[1]) dans laquelle figure la constante d'équilibre K. Il serait un peu illusoire de vouloir l'appliquer car, comme nous le verrons, il se forme vraisem-

[1]) *Hinshelwood*, Oxford 1933, p. 78.

blablement un produit intermédiaire, et K résulte d'un double équilibre. Il est plus simple et plus utile de calculer la vitesse

$$V = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

Dans le calcul on ne tient naturellement pas compte de la réaction inverse et la vitesse décroît plus rapidement que k′ à mesure que la réaction s'effectue. On doit donc comparer des vitesses correspondant à un même avancement de la réaction, ou mieux encore la vitesse initiale de la réaction obtenue par extrapolation au temps zéro. C'est ce que nous avons fait dans nos calculs et nous donnons pour chaque série de mesures cette vitesse initiale.

1. *Influence des concentrations du chlorure de sodium et de l'oxyde d'éthylène.* — Tous nos résultats concernant cette influence sont rassemblés dans le tableau 2. En les comparant, on voit que la vitesse est assez exactement proportionnelle à la concentration du chlorure et qu'elle varie un peu plus rapidement que la concentration de l'oxyde. L'ordre de la réaction est donc voisin de 2 comme pour la réaction inverse.

Tableau 2.

(Température 20°).

Temps (min.)	Conc. ClNa	Conc. oxyde	x=Conc. NaOH	$V=\frac{\Delta x}{\Delta t}\times 10^4$	Temps (min.)	Conc. ClNa	Conc. oxyde	x=Conc. NaOH	$V=\frac{\Delta x}{\Delta t}\times 10^4$
0	2,000	2,000	0,0040	5,0	0	1,000	1,000	0	1,10
8			0,0100	5,0	15			0,0015	1,10
20			0,0170	4,7	35			0,0040	1,14
36			0,0239	4,2	70			0,0079	1,13
57			0,0304	3,3	115			0,0120	1,04
92			0,0339		210			0,0159	
152			0,0348		240			0,0161	
300			0,0350		318			0,0169	
360			0,0350		400			0,0173	
450	1,965	1,965	0,0350		500	0,985	0,985	0,0175	
0	2,000	1,000	0	2,2	0	1,000	2,000	0	2,3
25			0,0053	2,15	25			0,0056	2,2
55			0,0116	2,1	55			0,0128	2,3
92			0,0175	1,9	90			0,0183	2,0
173			0,0240		171			0,0234	
300			0,0255		300			0,0248	
450	1,975	0,975	0,0253		450	0,975	1,975	0,0250	
0	0,500	0,500	0	0,25					
120			0,0030	0,25					
255			0,0065	0,25					
600			0,0090	0,15					
750	0,491	0,491	0,0089	0,12					

2. *Influence de la température sur la vitesse de la réaction.* — Nos résultats relatifs à cette influence sont rassemblés dans le tableau 3. On voit que la réaction s'accélère notablement lorsque la température s'élève. Si l'on représente les variations de log V, en fonction de 1/T, dans un système de coordonnées, on obtient une droite (fig. 3), comme la formule d'*Arrhenius*:

$$k = Z \cdot e^{-E/RT} \qquad (1)$$

le fait prévoir.

Tableau 3.

Température	Temps (min.)	Conc. ClNa	Conc. oxyde	x=Conc. NaOH	$V=\frac{\Delta x}{\Delta t}\times 10^4$	Température	Temps (min.)	Conc. ClNa	Conc. oxyde	x=Conc. NaOH	$V=\frac{\Delta x}{\Delta t}\times 10^4$
0°	0	2,000	2,000	0	0,48	30°	0	2,000	2,000	0	16
	93			0,0044	0,47		6			0,0093	15,5
	144			0,0067	0,465		17			0,0225	13,3
	421			0,0165	0,39		29			0,0285	9,9
	973			0,0297			55			0,0320	
	1705			0,0370			65	1,968	1,968	0,0320	
	2500			0,0398							
	3200	1,960	1,960	0,0402							
40°	0	2,000	2,000	0	41	50°	0	2,000	2,000	0	
	2,5			0,0100	40		5			0,0253	
	4,5			0,0175	39		30	1,975	1,975	0,0253	
	7,5			0,0233	31						
	12,5			0,0276							
	23			0,0290							
	40	1,971	1,971	0,0290							

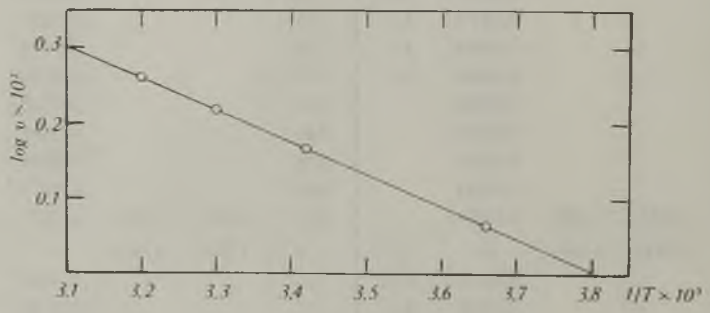


Fig. 3.

Ces données permettent également de calculer l'énergie d'activation de la réaction au moyen de la formule:

$$Q = \frac{R}{0{,}4343} \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{V_2}{V_1}$$

elle est égale à 18 900 calories. Si l'on remplace E par cette valeur dans la formule (1), Z prend la valeur de $10''$ environ, ce qui est une valeur tout à fait normale.

III. Discussion des résultats.

La réaction que nous venons d'étudier entre le chlorure de sodium et l'oxyde d'éthylène est une véritable réaction bimoléculaire. La réaction inverse entre l'hydroxyde et la chlorhydrine se fait par contre environ 10^3 fois plus rapidement que la théorie ne le fait prévoir. Comme elle ne présente aucun des caractères d'une réaction en chaînes, on doit supposer l'existence d'un composé intermédiaire

endothermique. Les variations anormales de la constante d'équilibre K avec la température confirment cette manière de voir. Elle est également confirmée par les propriétés de la chlorhydrine. Cette substance, même lorsqu'elle est parfaitement anhydre, se transforme peu à peu en donnant du chlorure d'éthylène et de la chlorhydrine du diéthylèneglycol. Ces corps se forment par action de l'acide chlorhydrique et de l'oxyde d'éthylène sur la chlorhydrine de l'éthylène. Cette chlorhydrine doit donc premièrement se décomposer en oxyde d'éthylène et en acide chlorhydrique.

Notre équilibre résulterait donc en réalité de 2 équilibres:

$$C_2H_5OCl \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C_2H_4O, ClH \qquad (1)$$

et

$$C_2H_4O, ClH + NaOH \underset{k_2' = k'}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} C_2H_4O + ClNa + H_2O \qquad (2)$$

Si nous désignons par K_1 et K_2 les constantes d'équilibre correspondantes, on a:

$$C_2H_4O, ClH = K_1[C_2H_5OCl] \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{[C_2H_4O, ClH][NaOH]}{[C_2H_4O][ClNa]}$$

et pour la vitesse observée de la réaction (2) entre la chlorhydrine et l'hydroxyde:

$$V_2 = \frac{d[NaOH]}{dt} = k_2[C_2H_4O, ClH][NaOH] = k_2 K_1 [C_2H_5OCl][NaOH]$$

On peut s'attendre à ce que la réaction (1) soit endothermique de gauche à droite. K_1 augmente donc avec la température. Il est alors clair que le coefficient de vitesse observé $k = k_2K_1$ pour la réaction entre la chlorhydrine et l'hydroxyde augmentera plus rapidement avec la température que la constante bimoléculaire k_2 qui peut bien être tout à fait normale. L'énergie d'activation de 22 600 calories que nous avons calculée n'a donc pas de signification. La réaction (2) doit, en réalité, avoir une énergie d'activation très faible.

On a, d'autre part, la relation suivante entre les constantes d'équilibre:

$$K = \frac{K_2}{K_1}$$

Comme nous l'avons vu, K diminue lorsque la température s'élève. Le fait que la réaction entre la chlorhydrine et l'hydroxyde est faiblement endothermique, laisserait supposer le contraire. Cela signifie simplement que K_1 croît plus rapidement que K_2 avec la température.

RÉSUMÉ.

La réaction entre la chlorhydrine de l'éthylène et l'hydroxyde de sodium est légèrement reversible. Le même état d'équilibre peut être atteint dans les deux sens et il est soumis à la loi d'action de masse.

La cinétique de la réaction inverse, entre l'oxyde d'éthylène et le chlorure de sodium, a été étudiée. L'ordre de la réaction est très voisin de deux. L'énergie d'activation est égal à 18 900 calories et la vitesse de la réaction telle que la théorie cinétique le laisse prévoir. On a donc affaire à une véritable réaction bimoléculaire.

La réaction entre la chlorhydrine et l'hydroxyde de sodium, étudiée précédemment, s'effectue 10^3 fois plus rapidement que la théorie ne le fait prévoir. On peut conclure qu'on n'a pas affaire à une simple réaction bimoléculaire et à l'existence d'un composé intermédiaire endothermique. Cette manière de voir est confirmée par les variations anormales de la constante d'équilibre et par les propriétés chimiques de la chlorhydrine.

Laboratoires de la *Société pour l'Industrie Chimique* à Bâle,
Usine de Monthey.

---

158. Beitrag zur Kenntnis der Aluminiumchlorid-Äther-Komplexverbindungen

von **P. Urech** und **R. Sulzberger.**

(16. VIII. 44.)

Beim Auflösen von Aluminium in Äther-Salzsäure nach der Vorschrift von *Treadwell* und *Obrist*[1]) bildet sich eine ölige Flüssigkeit die schwerer ist als Äther und sich am Boden des Reaktionsgefässes ansammelt.

Dieses Reaktionsprodukt wurde von den genannten Autoren nicht näher untersucht. Es schien uns von Interesse, die Zusammensetzung dieser organischen Aluminium-Komplexverbindung zu ermitteln und sie auf chemische und physikalische Eigenschaften zu prüfen.

Über das Ergebnis dieser Untersuchung soll nachstehend berichtet werden.

Die Existenz von Aluminiumchlorid-Äther-Komplexverbindungen ist schon lange bekannt. So haben *Walker* und *Spencer*[2]) eine Verbindung von der Zusammensetzung $Al_2Cl_6 \cdot 2\,C_4H_{10}O$ beschrieben. Später haben *Frankforter* und *Daniels*[3]) diese Untersuchung erweitert. Von *H. Ulich*[4]) ist eine Verbindung ($AlCl_3 \cdot O(C_2H_5)_2$) für ebullio-

[1]) Helv. **26**, 1816 (1943). [2]) Soc. **85**, 1106 (1904).
[3]) Am. Soc. **37**, 2563 (1915).
[4]) Z. physikal. Ch., *Bodenstein*-Festband, 423 (1931).

skopische Messungen verwendet worden. *G. Kränzlein*[1]) erwähnt nur, dass 50 g Äther 10 g $AlCl_3$ auflösen und dass die Lösung für Ketonsynthesen Verwendung finde.

Ähnlich wie wasserfreies Aluminiumchlorid geben auch andere wasserfreie Metallchloride Äther-Komplexverbindungen. So hat der eine von uns[2]) eine Zinntetrachlorid-Äther-Komplexverbindung als wasserabspaltendes Mittel für die Kondensation von m-Oxybenzoesäure mit Benzhydrol verwendet, da alle andern üblichen Kondensationsmittel versagt hatten.

Bildung der $AlCl_3$-Äther-Komplexverbindung.

Beim Lösen von Aluminiummetall in Äther-Salzsäure bildet sich wohl primär $AlCl_3$, das sich aber sofort mit Äther und HCl zu einer Komplexverbindung umsetzt. Diese scheidet sich am Boden des Reaktionsgefässes als ölige Flüssigkeit ab. Dieses Produkt, das wir Modifikation I nennen, erstarrt zwischen +4 und −2°.

Wird dieses Öl bei +10° unter Vakuum gesetzt, so bildet sich eine Modifikation II, die bei 40/50° schmilzt. Diese Modifikation II kann man bis 60° erhitzen, ohne dass Zersetzung eintritt.

Wird diese Modifikation unter Vakuum auf 20° erhitzt, so geht sie in einen halbfesten Zustand über. Bei 30° wandelt sie sich unter Aufschäumen in ein Öl um, das wir als Modifikation III bezeichnen. Dieses Öl kann auch direkt erhalten werden, wenn man Modifikation I bei 30—40° evakuiert. Dabei werden HCl und Äther abgespalten. Modifikation III ist bei −15° noch eine so bewegliche Flüssigkeit wie bei Zimmertemperatur.

Wenn man Modifikation III im Vakuum bis 100° erhitzt, gibt sie HCl ab und geht in eine neue Verbindung (Modifikation IV) über, welche farblose Krystalle bildet, die bei 36° scharf schmelzen. Modifikation IV destilliert bei 147° und 11 mm Hg unzersetzt.

Die Tatsache, dass diese Verbindung (Mod. IV) im Vakuum unzersetzt destilliert, eröffnet eine Möglichkeit, eine chemisch bzw. spektralreine Aluminiumverbindung herzustellen. Die im Handel erhältlichen reinsten Aluminiumsalze enthalten in der Regel noch so viel Verunreinigungen, dass sie sich für die Herstellung von photometrischen, spektrographischen oder polarographischen Eichkurven nicht eignen.

Alle erwähnten Aluminiumchlorid-Komplexverbindungen reagieren äusserst heftig mit Wasser und lösen sich in diesem klar auf. Durch die Luftfeuchtigkeit werden sie zersetzt. Die Substanzen sind leicht brennbar und verbrennen mit stark russender Flamme.

Analyse und Formulierung.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung der verschiedenen Modifikationen haben wir den Aluminium- und den Chlorgehalt derselben bestimmt. Von einer Bestimmung des organischen Restes wurde abgesehen, da es sich u. E. um Äthermolekeln handeln dürfte.

Analysengang: 1—2 g Substanz wurden in eine kleine dünnwandige Glaskugel eingeschmolzen und der Inhalt genau ausgewogen. Diese Kugel wurde in einen zur Hälfte

[1]) „Aluminiumchlorid in der Organischen Chemie", 3. Aufl., 1939, Verlag Chemie, Berlin.

[2]) Helv. **16**, 102 (1933), *P. Urech.*

mit Wasser gefüllten *Erlenmeyer*-Kolben gebracht. Der Kolben wurde mit einem Gummistopfen, in welchem ein Glasstab befestigt war, verschlossen, und die Kugel mit dem Glasstab zerdrückt. Nach der lebhaften Reaktion wurde so lange geschüttelt, bis alles absorbiert war. Auf diese Weise konnten Salzsäureverluste vermieden werden. Der Inhalt des *Erlenmeyer*-Kolbens wurde in einen Messkolben von 500 cm^3 Inhalt gespült und bis zur Marke aufgefüllt. Das Chlorion wurde potentiometrisch mit Silbernitrat titriert. Das Aluminiumion wurde gravimetrisch mittelst 8-Oxychinolin nach *Berg*[1]) bestimmt. Aus den Werten von Chlor und Aluminium wurde der Gehalt an $AlCl_3$ und HCl berechnet. Die Differenz zu 100 ergab den Gehalt an Äther.

Formulierung: Aus den Werten für $AlCl_3$, HCl und $(C_2H_5)_2O$ ergibt sich folgende Verhältnisformel:

$$1\ AlCl_3 : x\ HCl : y\ (C_2H_5)_2O$$

Nach dieser Verhältnisformel sind nach der Oktettheorie (*H. Ulich*[2])) zwei Formulierungen möglich:

Formel A: $\left[\begin{matrix} C_2H_5 \\ \diagdown \\ O—H \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{matrix}\right]^+ \left[\begin{matrix} Cl \\ | \\ Cl—Al—Cl \\ | \\ Cl \end{matrix}\right]^-$ Säure

Formel B: $\begin{matrix} C_2H_5 \\ \diagdown \\ O—Al—Cl \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{matrix}$ neutrale Molekel.

Analysenresultate.

Modifikation I.

Verhältnisformel: $1\ AlCl_3 : 1{,}7\ HCl : 3{,}0\ (C_2H_5)_2O$.

Formel A = $(C_2H_5)_2OH)^+\ (AlCl_4)^- + 0{,}7\ HCl \cdot 2\ (C_2H_5)_2O$.
Lösungsmittel

Formel B = $(C_2H_5)_2O \cdot AlCl_3 + 2\ ((C_2H_5)_2OH)^+\ Cl^-$
Lösungsmittel

Modifikation II.

Verhältnisformel: $1\ AlCl_3 : 0{,}9\ HCl : 1{,}9\ (C_2H_5)_2O$

Formel A = $((C_2H_5)_2OH)^+\ (AlCl_4)^- \cdot (C_2H_5)_2O$

Formel B = $(C_2H_5)_2O \cdot AlCl_3 + 0{,}9\ ((C_2H_5)_2OH)^+\ Cl^-$
Lösungsmittel

Modifikation III.

Verhältnisformel: $1\ AlCl_3 : 0{,}3\ HCl : 1{,}3\ (C_2H_5)_2O$

Formel A = nicht formulierbar, da nur 0,3 HCl

Formel B = $(C_2H_5)_2O \cdot AlCl_3 + 0{,}3\ ((C_2H_5)_2OH)^+\ Cl^-$
Lösungsmittel

Modifikation IV.

Verhältnisformel: $1\ AlCl_3 : 0{,}99\ (C_2H_5)_2O$

Formel B = $(C_2H_5)_2O \cdot AlCl_3$

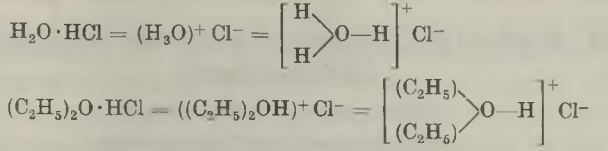
Analysenresultate und Konstitution.

1. Zwischen Äther und Wasser bestehen in ihrem Verhalten gegenüber Säure weitgehende Analogien. Man kann daher Äther-

[1]) Das o-Oxychinolin „Oxin" von Dr. *R. Berg* (1935), S. 44, Verlag Ferd. Enke, Stuttgart.

[2]) Z. angew. Ch. **44**, 750 (1931).

Säure-Verbindungen ähnlich wie Wasser-Säure-Verbindungen formulieren.



2. Die Modifikation I wurde mehrmals hergestellt und immer wurde dieselbe Zusammensetzung gefunden.

3. Modifikation I muss nach Formel A konstituiert sein. Wäre sie nach Formel B aufgebaut, so dürfte sie nicht zwischen +4 und −2° erstarren, denn Modifikation III mit viel weniger Lösungsmittel (0,3 statt 2 Mol.) erstarrt unterhalb −15°.

4. Aus demselben Grund wie Modifikation I ist Modifikation II nach Formel A konstituiert.

5. Modifikation III kann nur nach Formel B konstituiert sein, denn mit 0,3 HCl : 1 $AlCl_3$ kann Formel A nicht gebildet werden.

6. Die Konstitution von Modifikation IV nach Formel B ist eindeutig durch das Verhältnis 1 $AlCl_3$: 1 $(C_2H_5)_2O$ gegeben.

7. Die unscharfen Schmelzpunkte von Modifikation I und II lassen sich folgendermassen erklären: Wenn die Substanz erstarrt, ist der Äther als Krystalläther gebunden. Bei einer gewissen Temperatur wirkt der Krystalläther als Lösungsmittel und die Krystalle lösen sich allmählich darin auf. Analoge Verhältnisse treffen wir bei gewissen Krystallen, die sich beim Erwärmen in ihrem Krystallwasser lösen.

8. Modifikation I besitzt nach *Treadwell*[1]) eine beträchtliche elektrolytische Leitfähigkeit im Verhältnis zu der darüber schwimmenden ätherischen Schicht.

Zusammenfassung.

1. Die beim Lösen von Aluminium in Äther-Salzsäure sich bildende ölige Flüssigkeit wurde näher untersucht und beschrieben.

2. Es wurde festgestellt, dass sich verschiedene Modifikationen von Aluminiumchlorid-Salzsäure-Äther-Komplexen bilden, deren wahrscheinliche Konstitution durch Analyse ermittelt wird.

3. Durch Destillation der Aluminiumchlorid-Äther-Komplexverbindungen im Vakuum besteht die Möglichkeit zur Herstellung von reinstem Aluminiumchlorid für photometrische, spektrographische und polarographische Zwecke.

Neuhausen, den 8. August 1944.

Aluminium-Industrie A. G.
Zentrallaboratorium der Aluminiumbetriebe.

[1]) Private Mitteilung von Herrn Prof. Dr. *W. D. Treadwell.*

159. Synthese des 2-Desoxy-*d*-chinovose-3-methyläthers (*d*-Oleandrose).

Desoxyzucker. 5. Mitteilung [1])

von **E. Visscher** und **T. Reichstein.**

(17. VIII. 44.)

Durch Hydrolyse natürlicher Glykoside sind bisher vier monomethylierte Desosen der Formel $C_7H_{14}O_4$ aufgefunden worden. Es sind dies Cymarose[2]), Sarmentose[3]) [4]), Oleandrose[5]) [6]) [7]) und Diginose[8]) [9]). Nur für die Cymarose (XXIV) ist die genaue Struktur bekannt[10]) [11]). Von den drei anderen wurde lediglich für die Diginose eine Teilformel ermittelt[9]) und festgestellt, dass sie dieselbe Konstitution besitzen muss wie Cymarose, von der sie sich somit nur durch verschiedenen räumlichen Bau unterscheidet. Da die drei genannten Desosen schwer und nur in geringen Mengen zugänglich sind, ist die Ermittlung ihrer genauen Struktur auf rein analytischem Wege nicht leicht zu lösen, sodass der synthetische Weg hierfür bereits in Aussicht gestellt wurde[9]). In vorliegender Arbeit wird die Synthese des 2-Desoxy-*d*-chinovose-3-methyläthers (XXII) beschrieben, eines Raumisomeren der Cymarose, das konfigurativ mit *d*-Glucose bzw. *d*-Rhamnose übereinstimmt. Es sollte dabei besonders geprüft werden, ob dieser Zucker mit einer der drei genannten methylierten Desosen identisch ist oder den optischen Antipoden einer solchen darstellt.

Als Ausgangsmaterial diente Monoaceton-*d*-glucose-3-methyläther (III)[12]), dessen Bereitung etwas modifiziert werden musste. Zur Methylierung der Diaceton-*d*-glucose (I) haben wir die ausgezeichnete Vorschrift von *Freudenberg* und *Hixon*[13]) abgeändert und statt des z. Z. kaum erhältlichen Methyljodids das billigere Dimethylsulfat benützt, wobei ein kleiner Teil (I) unverändert bleibt und durch Waschen der Petrolätherlösung von (II) mit Wasser leicht abgetrennt werden

---

[1]) 4. Mitteilung vgl. *B. Iselin, T. Reichstein*, Helv. **27**, 1203 (1944).
[2]) *A. Windaus, L. Hermanns*, B. **48**, 979 (1915).
[3]) *W. A. Jacobs, M. Heidelberger*, J. Biol. Chem. **81**, 765 (1929).
[4]) *W. A. Jacobs, N. M. Bigelow*, J. Biol. Chem. **96**, 355 (1932).
[5]) *W. Neumann*, B. **70**, 1547 (1937).
[6]) *G. Hesse*, B. **70**, 2264 (1937).
[7]) *R. Tschesche, K. Bohle, W. Neumann*, B. **71**, 1927 (1938).
[8]) *C. W. Shoppee, T. Reichstein*, Helv. **23**, 975 (1940).
[9]) *C. W. Shoppee, T. Reichstein*, Helv. **25**, 1611 (1942).
[10]) *F. Micheel*, B. **63**, 347 (1930).
[11]) *R. C. Elderfield*, J. Biol. Chem. **111**, 527 (1935).
[12]) *K. Freudenberg, W. Dürr, H. v. Hochstetter*, B. **61**, 1735 (1928).
[13]) *K. Freudenberg, R. M. Hixon*, B. **56**, 2119 (1923).

kann. Für die partielle Acetonabspaltung aus (II) wurde statt Essigsäure mit Erfolg wässrig-methanolische Schwefelsäure verwendet. Das so in guter Ausbeute erhaltene (III) wurde zunächst durch vollständige Tosylierung in das krystallisierte Ditosylat (IV)[1]) übergeführt. Es war beabsichtigt, in diesem Stoff die 6-ständige Tosyloxygruppe durch Umsetzung mit NaJ partiell durch Jod zu ersetzen und dieses anschliessend herauszureduzieren, doch wurde dieser Versuch nicht ausgeführt, da in einem Modellversuch beim Erwärmen von 5,6-Ditosyl-1,2-monoaceton-*d*-glucose[2]) mit NaJ in Aceton trotz reichlicher Abscheidung von Natriumtosylat kein Jodhydrin isoliert werden konnte. Daher wurde aus (III) durch partielle Tosylierung das 6-Monotosylat (VIII) bereitet, das bisher allerdings nur in syrupöser Form erhältlich war. Behandlung desselben mit $NaOCH_3$ bei -10^0 lieferte den flüssigen Monoaceton-5,6-anhydro-*d*-glucose-3-methyläther (VII), der durch Destillation im Vakuum leicht zu reinigen ist. Dasselbe Oxyd liess sich durch Methylierung des aus (V) über (IX)[3]) nach *Ohle* und *von Vargha*[4]) leicht erhältlichen (VI) mit CH_3J und Ag_2O[5]) gewinnen. Katalytische Hydrierung von (VII) mit *Raney*-Nickel in Methanol gab den amorphen Monoaceton-*d*-chinovose-3-methyläther (XIII), der durch ein krystallisiertes 3,5-Dinitrobenzoat charakterisiert wurde. Hydrolyse von (XIII) mit wässriger Schwefelsäure lieferte den gesuchten *d*-Chinovose-3-methyläther (XIV), der aus Methyläthylketon leicht krystallisierte, aber unscharf schmolz und offenbar ein Gemisch der α-und β-Form darstellte. Zur weiteren Charakterisierung wurde sein Osazon bereitet, das in zwei verschiedenen Formen erhalten wurde. Die Konstitution und Konfiguration von (XIII) und (XIV) konnten wie folgt sichergestellt werden. (XIV) wurde mit HJO_4 abgebaut, wobei Acetaldehyd entstand. Dadurch wird bewiesen, dass bei der Hydrierung des Oxyds (VII) tatsächlich eine endständige Methylgruppe entstanden ist. Ferner wurde (XIII) mit CH_3J und Ag_2O zum flüssigen Dimethyläther (XVII) methyliert. Ein Dimethyläther, der genau denselben Siedepunkt und dieselbe spez. Drehung zeigte, entstand bei analoger Methylierung von krystallisierter Monoaceton-*d*-chinovose (XII)[6]). Diesen Stoff haben wir auf zwei Wegen bereitet, einerseits durch Hydrierung von (VI) mit

[1]) *D. J. Bell, E. Friedmann, S. Williamson*, Soc. **1937**, 252 erhielten beim Versuch zur Bereitung dieses Stoffes neben viel amorphem Material nur wenig eines krystallisierten, chlorhaltigen Stoffes der Formel $C_{17}H_{23}O_7SCl$ vom Smp. 143°.

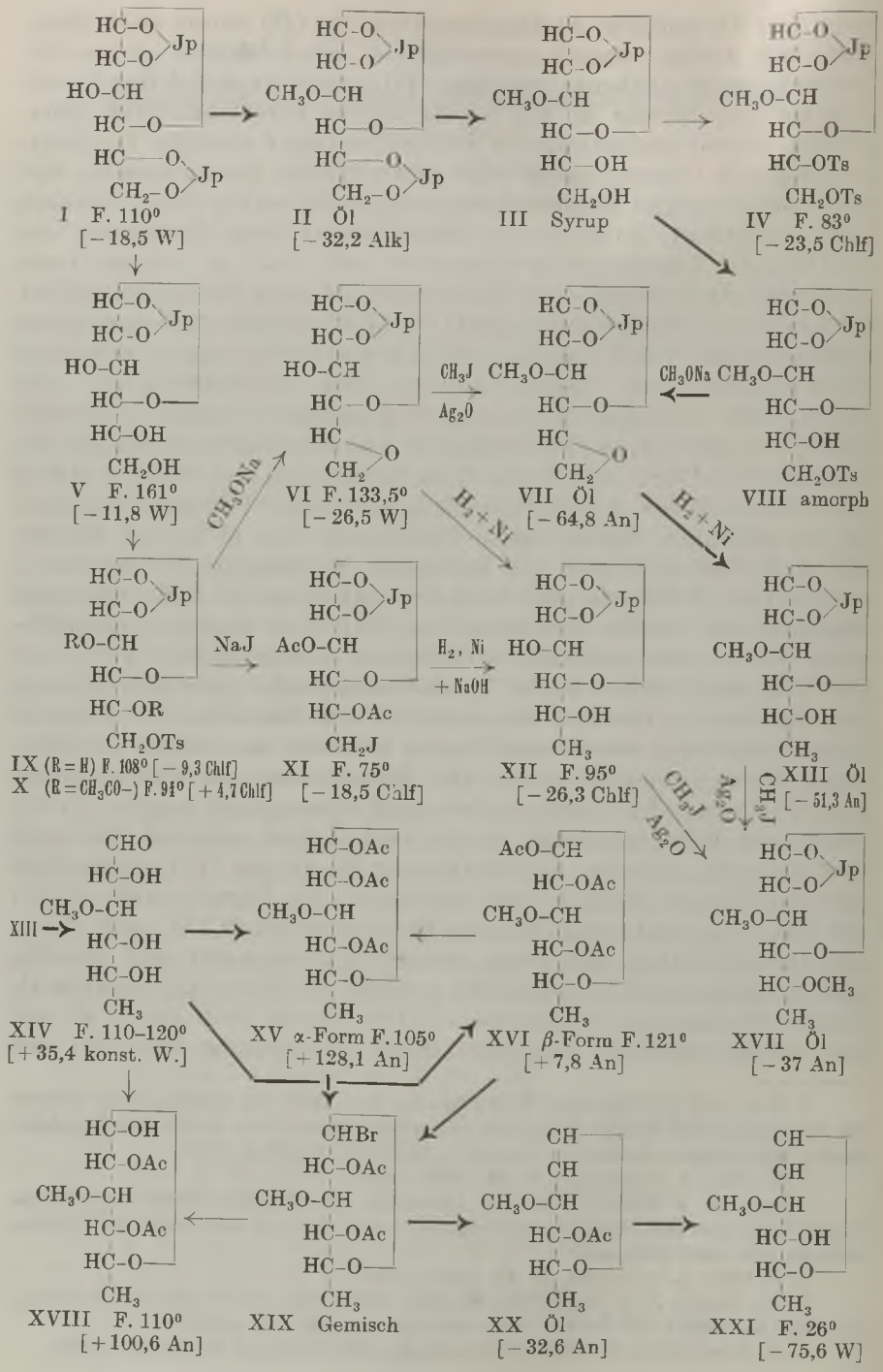
[2]) *H. Ohle, E. Dickhäuser*, B. **58**, 2593 (1925).

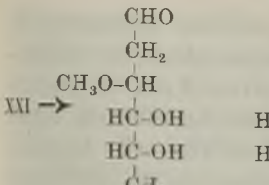
[3]) Das von *H. Ohle, E. Euler, R. Lichtenstein*, B. **62**, 2885 (1929), beschriebene Diacetat (X) liess sich entgegen den Angaben dieser Autoren auch nach der Pyridinmethode sehr glatt gewinnen.

[4]) *H. Ohle, L. v. Vargha*, B. **62**, 2435 (1929).

[5]) *Th. Purdie, J. C. Irvine*, Soc. **83**, 1021 (1903). Vgl. *Th. Purdie, W. Pitkeathly*, Soc. **75**, 153 (1899); *Th. Purdie, R. C. Bridgett*, Soc. **83**. 1037 (1903).

[6]) *K. Freudenberg, H. Eich, C. Knoevenagel, W. Westphal*, B. **73**, 441 (1940).


I F. 110° [−18,5 W]
II Öl [−32,2 Alk]
III Syrup
IV F. 83° [−23,5 Chlf]
V F. 161° [−11,8 W]
VI F. 133,5° [−26,5 W]
VII Öl [−64,8 An]
VIII amorph
IX (R = H) F. 108° [−9,3 Chlf]
X (R = CH3CO−) F. 91° [+4,7 Chlf]
XI F. 75° [−18,5 Chlf]
XII F. 95° [−26,3 Chlf]
XIII Öl [−51,3 An]
XIV F. 110–120° [+35,4 konst. W.]
XV α-Form F. 105° [+128,1 An]
XVI β-Form F. 121° [+7,8 An]
XVII Öl [−37 An]
XVIII F. 110° [+100,6 An]
XIX Gemisch
XX Öl [−32,6 An]
XXI F. 26° [−75,6 W]
CH3ONa
CH3J
Ag2O
H2 + Ni
NaJ
H2, Ni
+ NaOH



XXII *d*-Oleandrose F. 63° [−12,5 W] | XXIII *l*-Oleandrose | XXIV *d*-Cymarose F. 93° [+52 W]

Jp = $>C<^{CH_3}_{CH_3}$ Ac = CH_3CO–

Ts = p-$CH_3C_6H_4$–SO_2–

Die Zahlen in eckigen Klammern geben die spez. Drehung für Na-Licht an in W = Wasser, Alk = Äthanol, Chlf = Chloroform, An = Aceton. Der präparative Weg ist durch fette Pfeile gekennzeichnet.

Raney-Nickel in Methanol und andererseits durch katalytische Entjodung[1]) von (XI)[2]) mit *Raney*-Nickel in alkalischer Lösung, wobei die nötige Menge Alkali erst allmählich während der sehr rasch verlaufenden Hydrierung zugegeben wurde, um die intermediäre Bildung eines Oxydes möglichst auszuschalten. Beide Präparate waren identisch und entsprachen in ihren Eigenschaften den Angaben von *Freudenberg* und Mitarb.[3]), die das Produkt durch Hydrierung von (VI) mit Palladium erhielten. Ähnlich verläuft die Hydrierung eines anderen Äthylenoxyds der Zuckerreihe nach *Posternak*[4]), wobei der Sauerstoff ebenfalls am H-ärmeren C-Atom haften bleibt. Acetylierung von (XIV) mit Essigsäure-anhydrid in Pyridin gab ein Gemisch des α- und β-Triacetats (XV) und (XVI), die chromatographisch getrennt werden konnten. Daneben entstand etwas α-Diacetat (XVIII). Mit Natriumacetat und Acetanhydrid wurde analog wie bei Glucose[5]) zur Hauptsache β-Triacetat (XVI) erhalten, das sich durch Erwärmen mit Acetanhydrid-Zinkchlorid[6]) ins α-Triacetat (XV) umlagern liess. Umsetzung von (XV) oder (XVI) (oder des rohen Acetylierungsgemisches) mit HBr in Eisessig-Acetanhydrid gab den rohen Acetobrom-*d*-chinovose-3-methyläther (XIX), der nicht isoliert, sondern nach der kürzlich beschriebenen Methodik[7]) direkt mit verkupfertem Zinkstaub reduziert wurde. Neben unreinem Diacetat (XVIII), das durch Reacetylierung wieder in (XV) + (XVI) übergeführt und so einer erneuten Reduktion unterworfen werden konnte, entstand dabei das flüssige *d*-Chinoval-3-methyläther-acetat (XX) und aus diesem durch Verseifung der freie *d*-Chinoval-3-methyläther (XXI), der beim Kühlen krystallisierte und bei 26° schmolz. Durch Hydrolyse mit

---

[1]) Katalytische Enthalogenierungen mit Palladium in alkalischer Lösung sind zuerst von *M. Busch, H. Stuve*, B. **49**, 1063 (1916) beschrieben worden. Die besonders vorteilhafte Verwendung von *Raney*-Nickel für diesen Zweck ist von *P. A. Levene, J. Compton*, J. Biol. Chem. **111**, 325 (1935) angegeben und seither öfters benützt worden.

[2]) *B. Helferich, O. Lang*, J. pr. [2] **132**, 321 (1932).

[3]) *K. Freudenberg, H. Eich, C. Knoevenagel, W. Westphal*, B. **73**, 441 (1940).

[4]) *T. Posternak*, Helv. **27**, 457 (1944).

[5]) *E. Fischer*, B. **49**, 584 (1916).

[6]) *C. S. Hudson, J. K. Dale*, Am. Soc. **37**, 1264 (1915).

[7]) *B. Iselin, T. Reichstein*, Helv. **27**, 1146 (1944).

n. Schwefelsäure bei 0° wurde aus (XXI) der gesuchte 2-Desoxy-*d*-chinovose-3-methyläther (XXII) erhalten. Er zeigte ähnliche Eigenschaften wie Cymarose und Diginose, gab positive *Keller-Kiliani*-Reaktion, liess sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren und konnte aus Äther-Petroläther krystallisiert werden. Die sehr hygroskopischen Krystalle schmolzen im Vakuumröhrchen bei 62–63° und zeigten die spez. Drehung $[\alpha]_D^{19} = -12{,}5^0 \pm 0{,}5^0$ (c = 3,669 in Wasser) ohne merkliche Mutarotation. Zur weiteren Charakterisierung wurde der Zucker durch Oxydation mit Bromwasser in den 2-Desoxy-*d*-chinovonsäure-3-methyläther bzw. sein Lacton übergeführt und dieses einerseits ins Phenylhydrazid und andererseits über das Bariumsalz ins S-Benzylthiuroniumsalz der Säure verwandelt. Beide Derivate konnten gut krystallisiert erhalten werden. In der folgenden Tabelle sind die Schmelzpunkte und spez. Drehungen des freien Zuckers und dieser zwei Derivate aufgeführt sowie die entsprechenden Daten der vier natürlichen Isomeren, soweit sie bekannt sind.

Substanz	Freier Zucker		Phenylhydrazid der Säure		S-Benzylthiuronium-salz der Säure	
	Smp.	$[\alpha]_D$ in Wasser	Smp.	$[\alpha]_D$ in Methanol	Smp.	$[\alpha]_D$ in Methanol
(XXII) synthet. .	62—63°	−12,5°	135°	−20,6°	130°	−7,2°
Cymarose	93°[1])	+52°[1])	154°[2])	+2°[2])	130°[3])	0°[3])
Diginose	90—92°[4])	+55°[3])	amorph[4])	—	137°[3])	−9,2°[3])
Sarmentose . . .	78—79°[5])	+15,8°[5])	?	?	146°[3])	+6,5°[3])
Oleandrose(natürl.)	68—70°[6])	?[7])	136°[8])	+20,3°[8])	130°[3])	+5,8°[3])

Beim Vergleich der Schmelzpunkte und spez. Drehungen des synthetischen Zuckers (XXII) und seiner Derivate mit den entsprechenden Werten der Cymarose und Diginose ergeben sich eindeutige Unterschiede, bei der Sarmentose weicht nur der Schmelzpunkt des Benzylthiuroniumsalzes merklich ab. Sehr gut stimmen jedoch die Schmelzpunkte der Derivate mit denen der natürlichen

[1]) *W. A. Jacobs*, J. Biol. Chem. **88**, 519 (1930). Der Smp. ist je nach Trocknung etwas verschieden, vgl. *W. A. Jacobs, R. C. Elderfield*, J. Biol. Chem. **91**, 625 (1931); *M. Hartmann, E. Schlittler*, Helv. **23**, 548 (1940), weitere Literatur daselbst. Der oben angegebene Wert wurde bei Benützung des *Kofler*-Blocks von uns gefunden, vgl. [3]).

[2]) *R. C. Elderfield*, J. Biol. Chem. **111**, 527 (1935).

[3]) *C. W. Shoppee, T. Reichstein*, Helv. **25**, 1611 (1942).

[4]) *C. W. Shoppee, T. Reichstein*, Helv. **23**, 975 (1940).

[5]) *W. A. Jacobs, N. M. Bigelow*, J. Biol. Chem. **96**, 355 (1932).

[6]) *W. Neumann*, B. **70**, 1547 (1937) fand diesen Wert für ein nicht ganz reines Präparat.

[7]) *W. Neumann*[6]) fand für ein amorphes Rohprodukt, das erhebliche Mengen Anhydro-oleandrose enthielt, $[\alpha]_D^{18} = -98°$.

[8]) *R. Tschesche, K. Bohle, W. Neumann*, B. **71**, 1927 (1938).

Oleandrose überein. Auch die spez. Drehungen zeigen fast gleiche Absolutwerte, besitzen jedoch umgekehrtes Vorzeichen. Hieraus ergibt sich, dass der synthetische 2-Desoxy-*d*-chinovose-3-methyläther (XXII) mit grösster Wahrscheinlichkeit den Antipoden der natürlichen Oleandrose darstellt, die somit der *l*-Reihe angehört, Formel (XXIII) besitzt und konfigurativ mit der in der Natur weit verbreiteten *l*-Rhamnose übereinstimmt. Der synthetische Zucker kann daher als *d*-Oleandrose bezeichnet werden. Um dieses Resultat durch Mischproben noch weiter zu sichern, soll gelegentlich auch die Synthese der *l*-Form versucht werden. Nach Literaturangaben[1])[2]) soll natürliche Oleandrose bereits durch Destillation im Vakuum bei 1 mm leicht in ein öliges Anhydrid übergehen, das nahezu rein[1]) isoliert werden konnte. Die synthetische, krystallisierte *d*-Form liess sich jedoch auch bei 1 mm völlig unzersetzt destillieren. Nach Zusatz von gepulvertem $KHSO_4$ wurde dabei in schlechter Ausbeute ein rechtsdrehendes Öl erhalten, das aber noch unrein war. Anscheinend war die Anhydrisierung in früheren Fällen durch Säurespuren hervorgerufen worden. Der Abbau der *d*-Oleandrose mit $KMnO_4$[3]) gab erwartungsgemäss Essigsäure und *d*(+)-Methoxybernsteinsäure.

Experimenteller Teil.

(Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze ± 2°.)

Diaceton-*d*-glucose-3-methyläther (II)[4]).

In eine Suspension von 50 g trockener Diaceton-*d*-glucose (I) in 350 cm³ absolutem Äther wurden ca. 10 g Natriumdraht eingepresst und die Mischung unter Feuchtigkeitsausschluss und Rückflusskühlung stehen gelassen. Nach 15 Minuten war alle organische Substanz gelöst, und die anfangs starke H_2-Entwicklung wurde schwächer. Nach 5 Stunden wurde der überschüssige Natriumdraht rasch herausgezogen, und unter Umschwenken durch den Rückflusskühler langsam 30 g reines Dimethylsulfat einlaufen gelassen. Die Umsetzung trat spontan ein, und bald schied sich Natriummethylsulfat ab. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde der Äther abdestilliert, der Rückstand 15 Minuten auf 70° erwärmt und wieder im abdestillierten Äther aufgenommen. Nach Filtration wurde eingedampft und der Rückstand zur Verseifung von Schwefelsäure-estern mit 30 cm³ 10-proz. methylalkoholischer Kalilauge eine Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluss erhitzt. Hierauf wurde mit 50 cm³ Wasser verdünnt, das Methanol im Vakuum (35° Badtemperatur) entfernt und die Mischung 5mal mit total 300 cm³ Petroläther (Sdp. 50—60°) ausgeschüttelt. Die Petrolätherauszüge wurden einmal mit 100, dann noch 4mal mit je 50 cm³ Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand lieferte 45,2 g (= 86%) Diaceton-*d*-glucose-3-methyläther als farblosen Syrup vom $Sdp._{0.3\ mm}$ 104—108°. Die alkalische Lösung und die Waschwässer wurden mit $KHCO_3$ und K_2CO_3 versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die über Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung gab beim Eindampfen 2 g reine Diaceton-*d*-glucose vom Smp. 110°.

---

[1]) *W. Neumann*, B. **70**, 1547 (1937).

[2]) *R. Tschesche, K. Bohle, W. Neumann*, B. **71**, 1927 (1938).

[3]) Analog wie bei Cymarose und Diginose, *C. W. Shoppee, T. Reichstein*, Helv. **25**, 1611 (1942).

[4]) Vgl. *K. Freudenberg, R. M. Hixon*, B. **56**, 2119 (1923).

1,2-Monoaceton-*d*-glucose-3-methyläther (III)[1]).

45,2 g Diaceton-*d*-glucose-3-methyläther (II) wurden in einer Mischung von 250 cm³ Methanol und 250 cm³ 0,8-proz. wässriger Schwefelsäure suspendiert und bei 18° auf der Maschine geschüttelt. Nach 22 Stunden war die Lösung klar und reduzierte *Fehling*'s Reagens nur ganz schwach. Sie wurde mit frisch gefälltem $BaCO_3$ bei 18° neutralisiert, nach kurzem Erwärmen durch ein mit wenig gewaschener Kohle und $BaCO_3$ gedichtetes Filter genutscht und das Filtrat im Vakuum bei 45° eingedampft. Der trübe syrupöse Rückstand wurde in Äther aufgenommen, die filtrierte Lösung über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Die Hochvakuumdestillation gab 36 g (= 93%) farblosen Syrup vom Sdp.$_{0,03\ mm}$ 138—142°, der *Fehling*'sche Lösung nicht reduzierte. Eine Probe wurde ins Dibenzoat übergeführt, das in guter Übereinstimmung mit den Angaben von *Freudenberg* und Mitarbeitern[1]) bei 81° schmolz. Als Kolbenrückstand verblieb wenig 3-Methyl-*d*-glucose, die aus Alkohol krystallisierte (Smp. 161—163°, Mischprobe ebenso).

5,6-Ditosyl-1,2-monoaceton-*d*-glucose-3-methyläther (IV).

Eine Lösung von 5 g 1,2-Monoaceton-*d*-glucose-3-methyläther (III) in 30 cm³ absolutem Pyridin wurde mit 10 g reinem Tosylchlorid in 50 cm³ alkoholfreiem Chloroform vermischt und 4 Tage bei 40° stehen gelassen. Nach Zusatz von 1 cm³ Wasser wurde nochmals 1 Stunde stehen gelassen, dann im Vakuum bei 35° eingedampft und der Rückstand mit verdünnter HCl versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit verdünnter HCl, Sodalösung und Wasser gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung wurde stark eingeengt und mit Petroläther versetzt. Nach längerem Stehen bei 0° trat Krystallisation ein. Ausbeute 6 g (= 52%). Dreimaliges Umkrystallisieren aus Äthanol lieferte farblose Nadeln vom Smp. 83—84°, die eine spez. Drehung von $[\alpha]_D^{18} = -23{,}45° \pm 1°$ (c = 2,388 in Chloroform) zeigten.

24,214 mg Subst. zu 1,0141 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = -0{,}56° \pm 0{,}02°$

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 40° getrocknet.

3,922 mg Subst. gaben 7,729 mg CO_2 und 2,030 mg H_2O
3,395 mg Subst. verbr. 2,004 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*
8,700 mg Subst. verbr. 6,629 cm³ 0,01-n. KOH[2])

$C_{24}H_{30}O_{10}S_2$ (542,60)	Ber. C 53,12	H 5,57	S 11,82	$-OCH_3$	5,72%
	Gef. „ 53,78	„ 5,79	„ 12,21	„	6,10%

Versuch zur Bereitung von 6-Jod-5-tosyl-1,2-monoaceton-*d*-glucose.

0,1 g 1,2-Monoaceton-*d*-glucose-5,6-ditosylat[3]) wurden mit 30 mg NaJ in 1 cm³ Aceton unter Rückfluss gekocht. Nach 3 Stunden wurde das ausgeschiedene Natriumtosylat (30 mg) abfiltriert. Aus dem braungefärbten Filtrat liess sich lediglich eine Spur Ausgangsmaterial gewinnen. Gleiche Resultate wurden beim Erwärmen im Einschlussrohr auf 80° und 100° erzielt.

1,2-Monoaceton-*d*-chinovose (XII)[4]).

a) Aus (XI)[5]). 6-Monotosyl-1,2-monoaceton-*d*-glucose (IX)[3])[6])[4]) gab entgegen den Angaben von *Ohle* und Mitarbeitern[7]) bei eintägigem Stehen mit 3 Teilen absolutem Pyridin und 1 Teil Essigsäure-anhydrid das kryst. Diacetat (X) vom Smp. 94° in fast quantitativer Ausbeute. Daraus wurde nach *Helferich* und *Lang*[5]) das Jodhydrin (XI)

[1]) *K. Freudenberg, W. Dürr, H. v. Hochstetter*, B. **61**, 1735 (1928).
[2]) S-Bestimmung nach *K. Bürger*, Z. angew. Ch. **54**, 479 (1941); **55**, 245 (1942).
[3]) *H. Ohle, E. Dickhäuser*, B. **58**, 2593 (1925).
[4]) *K. Freudenberg, H. Eich, C. Knoevenagel, W. Westphal*, B. **73**, 441 (1940).
[5]) *B. Helferich, O. Lang*, J. pr. [2] **132**, 321 (1932).
[6]) *L. v. Vargha*, B. **66**, 704 (1933).
[7]) *H. Ohle, E. Euler, R. Lichtenstein*, B. **62**, 2885 (1929).

vom Smp. 75° bereitet. 1 g (XI) und das aus 1 g Nickel-Aluminiumlegierung[1]) bereitete *Raney*-Nickel[2]) in 10 cm³ Methanol wurden in H_2-Atmosphäre geschüttelt und innerhalb 30 Minuten 3 cm³ 0,74-n. methylalkoholische NaOH (= 1 Mol) zugetropft[3]), wobei 50 cm³ Wasserstoff (ber. 54 cm³) aufgenommen wurden. Nun wurden innerhalb 30 Minuten noch weitere 12 cm³ Lauge (= 4 Mol) zulaufen gelassen, wobei noch 22 cm³ Gas absorbiert wurden. Nach Filtration wurde mit verdünnter H_2SO_4 versetzt, bis Phenolphtalein nicht mehr gerötet, Lackmus aber noch gebläut wurde, und im Vakuum völlig eingedampft. Der Rückstand wurde mit Aceton ausgekocht, die Auszüge stark eingeengt, zur Ausfällung anorganischer Reste mit 15 cm³ absolutem Äther versetzt und filtriert. Nach dem Eindampfen wurde im Hochvakuum destilliert und der bei 0,03 mm und 84—89° siedende farblose Syrup aus Benzol-Äther-Petroläther krystallisiert. Smp. 92°, Ausbeute 0,28 g. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert.

3,718 mg Subst. gaben 7,172 mg CO_2 und 2,543 mg H_2O

$C_9H_{16}O_5$ (204,22) Ber. C 52,93 H 7,90%

Gef. „ 52,64 „ 7,65%

b) Aus (VI). 1 g 5,6-Anhydro-monoaceton-*d*-glucose (VI)[4]) wurden in 15 cm³ Methanol mit dem aus 1 g Ni-Al-Legierung bereiteten *Raney*-Nickel in H_2-Atmosphäre geschüttelt. Die langsame Gasaufnahme war nach 26 Stunden beendet. Die Aufarbeitung gab in guter Ausbeute (XII) (Mischprobe). Im Rotierautoklaven bei 90° und 100 Atm. Anfangsdruck war eine analoge Hydrierung nach 5 Stunden beendet und gab dasselbe Produkt (Mischprobe).

6-Monotosyl-1,2-monoaceton-*d*-glucose-3-methyläther (VIII).

35,5 g 1,2-Monoaceton-*d*-glucose-3-methyläther (III) in 150 cm³ absolutem Pyridin wurden bei 0° mit 27,2 g reinem Tosylchlorid in 210 cm³ alkoholfreiem Chloroform vermischt und 16 Stunden bei 18° stehen gelassen. Nach Eindampfen im Vakuum wurde mit verdünnter HCl versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit verdünnter HCl, Sodalösung und Wasser gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung hinterliess nach Eindampfen und Trocknen im Vakuum 37 g (= 62,5%) rohes (VIII) als fast farblosen Syrup. Ein zweiter Ansatz mit 15,3 g (III) lieferte 18,5 g (= 73%) rohes (VIII).

1,2-Monoaceton-5,6-anhydro-*d*-glucose-3-methyläther (VII).

a) Aus (VIII). In Anlehnung an die Vorschrift von *Ohle* und *v. Vargha* für die Bereitung von (VI)[4]) wurden 18,5 g roher 6-Monotosyl-1,2-monoaceton-*d*-glucose-3-methyläther (VIII) in 43 cm³ Chloroform bei −10° mit der Lösung von 1,55 g Natrium in 29 cm³ Methanol vermischt und die bald gallertig gewordene Masse 15 Minuten bei −10° stehen gelassen. Hierauf wurde mit 30 cm³ Wasser durchgeschüttelt, abgetrennt und die wässrige Schicht noch dreimal mit je 30 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. Die über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge hinterliessen beim Eindampfen 10 g Rückstand, der im Hochvakuum zweimal destilliert wurde.

Die Hauptmenge destillierte bei 0,1 mm und 75—80° als farbloses Öl und zeigte die spez. Drehung $[\alpha]_D^{15} = -64{,}8° \pm 2°$ (c = 2,067 in Aceton).

51,7 ± 0,2 mg Subst. zu 2,501 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = -1{,}34° \pm 0{,}02°$

3,972 mg Subst. gaben 8,053 mg CO_2 und 2,628 mg H_2O

3,955 mg Subst. verbr. 5,449 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*.

$C_{10}H_{16}O_5$ (216,23) Ber. C 55,54 H 7,46 $-OCH_3$ 14,35%

Gef. „ 55,33 „ 7,40 „ 14,25%

[1]) Wir danken Herrn *M. Raney*, Chattanooga, USA. für dieses Material.

[2]) Am. Pat. 1 628 190; vgl. *L. W. Covert, H. Adkins*, Am. Soc. **54**, 4116 (1932).

[3]) Zur Hydrierung diente ein Langhals-Rundkolben mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen, Gaseinführungsrohr und graduiertem Tropftrichter. Zum Druckausgleich wurde die obere Öffnung des Tropftrichters mit einer Abzweigung der Gaszufuhr verbunden.

[4]) *H. Ohle, L. v. Vargha*, B. **62**, 2435 (1929).

Ein geringer Nachlauf (0,4 g) Sdp.$_{0,05\ mm}$ 80—90° zeigte eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{13} = -33{,}0° \pm 2°$ (c = 1,847 in Aceton) und wurde vernachlässigt.

b) Aus (VI). 1,1 g scharf getrocknete 1,2-Monoaceton-5,6-anhydro-*d*-glucose (VI)[1] vom Smp. 132° wurden mit 7,8 g (10 Mol) Methyljodid unter Rückfluss gekocht und portionsweise mit insgesamt 6,5 g (5 Mol) über P_2O_5 getrocknetem Ag_2O[2]) versetzt. Nach 5-stündigem Kochen wurde das Methyljodid abdestilliert und der Rückstand erschöpfend mit Äther ausgezogen. Eindampfen der Ätherlösung und Destillation des Rückstandes lieferte 0,9 g farbloses Öl vom Sdp.$_{0,05\ mm}$ 68—72°. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{13} = -68{,}4° \pm 1{,}5°$ (c = 1,855 in Aceton).

46,4 ± 0,2 mg Subst. zu 2,501 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{13} = -1{,}27° \pm 0{,}02°$

4,570 mg Subst. gaben 9,254 mg CO_2 und 3,061 mg H_2O

3,866 mg Subst. verbr. 5,386 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*

$C_{10}H_{16}O_5$ (216,23) Ber. C 55,54 H 7,46 $-OCH_3$ 14,35%
Gef. „ 55,26 „ 7,50 „ 14,41%

1,2-Monoaceton-*d*-chinovose-3-methyläther (XIII).

8,4 g 1,2-Monoaceton-5,6-anhydro-*d*-glucose-3-methyläther (VII) wurden im Rotierautoklaven mit dem aus 8,5 g Ni-Al-Legierung bereiteten *Raney*-Nickel in 50 cm³ Methanol 6 Stunden bei 58—65° und 100 Atm. hydriert. Nach Filtration wurde mit wenig Kohle geklärt, im Vakuum eingedampft und in absolutem Äther aufgenommen. Nach Entfernung geringer Flocken durch Filtration wurde erneut eingedampft. Destillation im Hochvakuum lieferte 8,3 g (= 98%) farbloses Öl vom Sdp.$_{0,03\ mm}$ 89—92°. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{16} = -51{,}3° \pm 0{,}7°$ (c = 3,627 in Aceton).

90,7 ± 0,2 mg Subst. zu 2,501 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -1{,}86° \pm 0{,}02°$

3,382 mg Subst. gaben 6,817 mg CO_2 und 2,532 mg H_2O

$C_{10}H_{18}O_5$ (218,24) Ber. C 55,03 H 8,31%
Gef. „ 55,01 „ 8,38%

3,5-Dinitrobenzoat. 0,2 g 1,2-Monoaceton-*d*-chinovose-3-methyläther (XIII) in 0,6 cm³ absolutem Pyridin wurden mit der warmen Lösung von 0,2 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in 1 cm³ Benzol versetzt und unter Wasserausschluss 45 Minuten auf 50° erwärmt. Nach Zusatz von 15 cm³ absolutem Äther wurde filtriert und die Lösung mehrmals mit verdünnter HCl, Sodalösung und H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, eingeengt und mit Petroläther versetzt. Nach kurzem Stehen trat Krystallisation ein. Dreimaliges Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 130°) lieferte ein Produkt, das konstant bei 125—126° schmolz. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 50° getrocknet.

3,765 mg Subst. gaben 6,791 mg CO_2 und 1,558 mg H_2O

4,121 mg Subst. gaben 0,247 cm³ N_2 (16°; 731 mm)

4,633 mg Subst. verbr. 3,476 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*

$C_{17}H_{20}O_{10}N_2$ (412,35) Ber. C 49,51 H 4,89 N 6,80 $-OCH_3$ 7,53%
Gef. „ 49,22 „ 4,63 „ 6,81 „ 7,76%

1,2-Monoaceton-*d*-chinovose-3,5-dimethyläther (XVII).

a) Aus (XIII). 1 g 1,2-Monoaceton-*d*-chinovose-3-methyläther (XIII) wurden, wie bei (VII) beschrieben, mit 10 g CH_3J und 5 g Ag_2O methyliert. Die Aufarbeitung ergab 1 g farbloses Öl, Sdp.$_{0,03\ mm}$ 58—60°; $[\alpha]_D^{16} = -37{,}4° \pm 0{,}5°$ (c = 4,414 in Aceton).

110,4 ± 0,2 mg Subst. zu 2,501 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -1{,}65° \pm 0{,}02°$

3,965 mg Subst. gaben 8,250 mg CO_2 und 3,092 mg H_2O

2,623 mg Subst. verbr. 6,640 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*

$C_{11}H_{20}O_5$ (232,27) Ber. C 56,88 H 8,68 $-OCH_3$ 26,72%
Gef. „ 56,78 „ 8,73 „ 26,18%

---

[1]) *H. Ohle, L. v. Vargha*, B. **62**, 2435 (1929).

[2]) Bereitet nach *B. Helferich, W. Klein*, A. **450**, 225 (1926).

b) Aus (XII). 1,2 g 1,2-Monoaceton-*d*-chinovose (XII) vom Smp. 94° wurden analog methyliert und lieferten 1 g farbloses Öl, Sdp.$_{0.03\ mm}$ 58—60°; $[\alpha]_D^{16} = -36{,}5° \pm 0{,}5°$ (c = 4,002 in Aceton).

100,1 ± 0,2 mg Subst. zu 2,501 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -1{,}46° \pm 0{,}02°$

3,507 mg Subst. gaben 7,261 mg CO_2 und 2,613 mg H_2O
2,590 mg Subst. verbr. 6,304 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*

$C_{11}H_{20}O_5$ (232,27) Ber. C 56,88 H 8,68 $-OCH_3$ 26,72%
Gef. „ 56,50 „ 8,34 „ 25,17%

d-Chinovose-3-methyläther (XIV).

6,4 g 1,2-Monoaceton-*d*-chinovose-3-methyläther (XIII) wurden unter öfterem Umschwenken mit 130 cm³ 0,8-proz. Schwefelsäure auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die anfangs trübe Lösung war nach vier Stunden klar. Insgesamt wurde 5 Stunden erhitzt, dann mit $BaCO_3$ heiss neutralisiert, über wenig Kohle abgenutscht und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde zur Reinigung in Aceton aufgenommen und die filtrierte Lösung im Vakuum eingedampft (5,35 g), worauf nach kurzem Stehen Krystallisation eintrat. Umkrystallisieren aus Methyläthylketon gab 3,8 g Krystalle vom Smp. 110—120°, der auch nach wiederholtem Umkrystallisieren so unscharf blieb. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 50° getrocknet und im Schweinchen eingewogen. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{14} = +23{,}2° \pm 1°$ (nach 10 Minuten) und $+35{,}4° \pm 1°$ (nach 7 Stunden konstant, c = 2,795 in Wasser).

69,9 ± 0,2 mg Subst. zu 2,501 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{14} = +0{,}65°$ bzw. $+0{,}99° \pm 0{,}02°$

4,105 mg Subst. gaben 7,074 mg CO_2 und 2,927 mg H_2O
5,223 mg Subst. verbr. 8,634 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*

$C_7H_{14}O_5$ (178,18) Ber. C 47,18 H 7,92 $-OCH_3$ 17,41%
Gef. „ 47,03 „ 7,98 „ 17,09%

Die 1,4 g Syrup (Mutterlauge) konnten ebenfalls für die nachfolgende Acetylierung verwendet werden.

Osazon. Aus 0,1 g (XIV) in 2,5 cm³ Wasser, 0,35 g Phenylhydrazin und drei Tropfen Eisessig durch 2-stündiges Erhitzen in CO_2 auf 100°. Das beim Erkalten ausfallende, mit 1-proz. Essigsäure gewaschene und im Vakuum bei 40° getrocknete Produkt (78 mg) liess sich aus Benzol umkrystallisieren, schmolz bei 147—149° (Zers.) und zeigte die spez. Drehung $[\alpha]_D^{14} = -89{,}8° \pm 2°$ (c = 1,092 in Methanol).

27,3 ± 0,2 mg Subst. zu 2,501 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{14} = -0{,}98° \pm 0{,}02°$

3,772 mg Subst. gaben 8,836 mg CO_2 und 2,323 mg H_2O
2,052 mg Subst. gaben 0,286 cm³ N_2 (15°; 721 mm)
4,672 mg Subst. verbr. 3,906 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*

$C_{19}H_{24}O_3N_4$ (356,41) Ber. C 64,03 H 6,79 N 15,72 $-OCH_3$ 8,71%
Gef. „ 63,93 „ 6,89 „ 15,67 „ 8,65%

Nach Umkrystallisieren aus Äthanol-Wasser schmilzt das Osazon bei 124—126°, erstarrt bei weiterem Wärmen wieder, worauf die erstarrte Masse definitiv bei 147—149° (Zers.) schmilzt. Möglicherweise handelt es sich um ein Hydrat.

Abbau mit Perjodsäure. 50 mg *d*-Chinovose-3-methyläther (XIV) wurden mit der Lösung von 0,5 g Kaliumperjodat in 20 cm³ n. H_2SO_4 unter Durchleiten eines leichten Kohlendioxyd-Stroms auf dem Wasserbad erwärmt und das abziehende Gas durch eine auf 0° gekühlte Lösung von 50 mg p-Nitrophenylhydrazin-hydrochlorid in 3 cm³ Wasser geleitet. Nach 15 Minuten hatten sich 28 mg Krystalle abgeschieden. Umkrystallisieren aus Hexan gab gelbe, flache Nadeln vom Smp. 127°. Vergleichspräparat aus Acetaldehyd und Mischprobe ebenso.

β-Triacetyl-*d*-chinovose-3-methyläther (XVI).

3,55 g *d*-Chinovose-3-methyläther (XIV) und 1,8 g frisch entwässertes und gepulvertes Natriumacetat wurden mit 10,7 cm³ Acetanhydrid 2½ Stunden unter öfterem Schütteln auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser zerlegt, mit Äther ausgeschüttelt und die mit Sodalösung und Wasser gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung eingeengt und mit Petroläther versetzt. Es krystallisierten 4,8 g feine, farblose Nadeln aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren im Hochvakuum bei 60° getrocknet wurden. Smp. 121—123°; spez. Drehung $[\alpha]_D^{15} = +7{,}8^0 \pm 1{,}5^0$ (c = 1,795 in Aceton).

44,9 ± 0,2 mg Subst. zu 2,501 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = +0{,}14^0 \pm 0{,}02^0$
3,732 mg Subst. gaben 7,009 mg CO_2 und 2,202 mg H_2O
3,619 mg Subst. verbr. 3,536 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*

$C_{13}H_{20}O_8$ (304,29)	Ber. C	51,31	H	6,63	$-OCH_3$ 10,20%
	Gef. „	51,25	„	6,60	„ 10,10%

α-Triacetyl-*d*-chinovose-3-methyläther (XV).

50 mg β-Triacetat (XVI) vom Smp. 121—123° wurden in 1 cm³ Essigsäure-anhydrid gelöst, mit 20 mg wasserfreiem Zinkchlorid versetzt und 30 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erhitzt[1]) [2]). Die braune Lösung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Äther gelöst, die Lösung mit Wasser und Soda gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, eingeengt und mit Petroläther versetzt. Es krystallisierten 18 mg (= 36%) wollige Nadeln vom Smp. 104—105°, die im Hochvakuum bei 60° getrocknet wurden. Das Produkt kann auch in zugespitzten Prismen erhalten werden, die ebenso schmelzen. Die Mischprobe mit (XVI) schmolz bei ca. 85—105°. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{15} = +128{,}1^0 \pm 1{,}5^0$ (c = 1,959 in Aceton).

49,0 ± 0,2 mg Subst. zu 2,501 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = +2{,}51^0 \pm 0{,}02^0$
3,814 mg Subst. gaben 7,180 mg CO_2 und 2,265 mg H_2O
4,419 mg Subst. verbr. 4,297 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*

$C_{13}H_{20}O_8$ (304,29)	Ber. C	51,31	H	6,63	$-OCH_3$ 10,20%
	Gef. „	51,37	„	6,65	„ 10,06%

Acetylierung in Pyridinlösung. (α-Diacetyl-*d*-chinovose-3-methyläther (XVIII)).

1 g *d*-Chinovose-3-methyläther (XIV) wurden in 15 cm³ absolutem Pyridin gelöst, mit 10 cm³ Acetanhydrid versetzt und 22 Stunden bei 18° stehen gelassen. Nach Eindampfen im Vakuum wurde mit Wasser zerlegt, mit Äther ausgeschüttelt und die mit HCl, Sodalösung und Wasser gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung eingedampft. Dreimaliges Umkrystallisieren des Rückstandes aus Äther-Petroläther gab 0,1 g reine β-Form vom Smp. 121—123° (Mischprobe). Die Krystalle aus der Mutterlauge (1,4 g) schmolzen sehr unscharf und wurden über 40 g neutralem Al_2O_3 chromatographiert. Aus den mit Petroläther-Benzol (3 : 1) sowie mit absolutem Benzol eluierbaren Anteilen liessen sich noch 0,2 g β-Triacetat gewinnen. Die mit Benzol-Äther bis zu einem Äthergehalt von 50% abgelösten Anteile waren Gemische, aus denen sich nur mit grosser Mühe 80 mg reine α-Form vom Smp. 104—105° (Mischprobe) abtrennen liessen. Die mit reinem Äther eluierten Fraktionen lieferten aus Äther-Petroläther 50 mg α-Diacetat (XVIII) als filzige Nadeln, die im Hochvakuum bei 60° getrocknet wurden. Smp. 110 bis 111°, spez. Drehung $[\alpha]_D^{15} = +100{,}6^0 \pm 2^0$ (c = 3,103 in Aceton).

77,6 ± 0,2 mg Subst. zu 2,501 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = +3{,}12^0 \pm 0{,}02^0$
3,864 mg Subst. gaben 7,124 mg CO_2 und 2,413 mg H_2O
3,740 mg Subst. verbr. 4,274 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*

$C_{11}H_{18}O_7$ (262,25)	Ber. C	50,37	H	6,92	$-OCH_3$ 11,82%
	Gef. „	50,31	„	6,99	„ 11,81%

[1]) *C. S. Hudson, J. K. Dale*, Am. Soc. **37**, 1264, 1280 (1915).
[2]) *C. S. Hudson, J. M. Johnson*, Am. Soc. **37**, 1270, 1276 (1915).

α-Triacetat (XV) aus (XVIII).

40 mg Diacetat (XVIII) wurden mit 1 cm³ absolutem Pyridin und 0,5 cm³ Acetanhydrid 1 Stunde auf 70° erhitzt. Die Aufarbeitung gab 35 mg reines α-Triacetat (XV) vom Smp. 105—106° (Mischprobe).

d-Chinoval-3-methyläther-acetat (XX).

4,8 g reines β-Triacetat (XVI) vom Smp. 121—123° in 6 cm³ Eisessig und 1,5 cm³ Essigsäure-anhydrid wurden bei 0° mit 10 cm³ 30-proz. HBr-Eisessig-Lösung vermischt und 2 Stunden bei 18° stehen gelassen. Hierauf wurde genau wie kürzlich beschrieben[1]) mit verkupfertem Zinkstaub reduziert. Die Aufarbeitung lieferte 3,7 g farblosen Syrup, der bei der Hochvakuumdestillation 1,65 g (= 56%) *d*-Chinoval-3-methyläther-acetat (XX) als farbloses Öl vom Sdp.$_{0,03\ mm}$ 45—50° lieferte. Nach nochmaliger Destillation zeigte dieses $[\alpha]_D^{16} = -32{,}6^0 \pm 0{,}5^0$ (c = 4,754 in Aceton).

118,9 ± 0,2 mg Subst. zu 2,501 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -1{,}55^0 \pm 0{,}02^0$

3,692 mg Subst. gaben 7,860 mg CO_2 und 2,478 mg H_2O
4,129 mg Subst. verbr. 6,517 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*

$C_9H_{14}O_4$ (186,20)	Ber.	C 58,05	H 7,58	$-OCH_3$	16,67%
	Gef.	„ 58,10	„ 7,51	„	16,32%

Der Kolbenrückstand (2 g) wurde durch Erwärmen mit Pyridin-Acetanhydrid acetyliert und das rohe Acetat (Sdp.$_{0,04\ mm}$ 118—123°) wieder einer Umsetzung mit HBr und einer Reduktion unterworfen. Die Ausbeute betrug dann nur noch 28% und sank bei analoger Verarbeitung des erneut regenerierten Materials auf 17%. Aus 1,5 g reinem α-Triacetat (XV) wurden 0,3 g (= 33%) (XX) gewonnen.

d-Chinoval-3-methyläther (XXI).

4,2 g *d*-Chinoval-3-methyläther-acetat (XX) wurden genau wie beim Rhamnal beschrieben[1]) mit $Ba(OH)_2$ in Methanol verseift und gaben 2,6 g (= 80%) im Hochvakuum destillierten *d*-Chinoval-3-methyläther als farblosen Syrup vom Sdp.$_{0,03\ mm}$ 47—49°. Das Produkt krystallisierte bei zweistündigem Stehen bei −10° und schmolz dann bei ca. 26°. Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{14} = -75{,}6^0 \pm 0{,}5^0$ (c = 5,322 in Wasser).

134,4 ± 0,2 mg Subst. zu 2,526 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{14} = -4{,}02^0 \pm 0{,}02^0$

4,342 mg Subst. gaben 9,271 mg CO_2 und 3,275 mg H_2O
1,961 mg Subst. verbr. 4,101 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*

$C_7H_{12}O_3$ (144,17)	Ber.	C 58,31	H 8,39	$-OCH_3$	21,53%
	Gef.	„ 58,27	„ 8,44	„	21,63%

2-Desoxy-*d*-chinovose-3-methyläther (*d*-Oleandrose) (XXII).

2,4 g *d*-Chinoval-3-methyläther (XXI) wurden in 12 cm³ Wasser gelöst und mit 12 cm³ auf 0° gekühlter 2-n. Schwefelsäure versetzt. Die Lösung trübte sich sofort, und es schieden sich allmählich gelbgrüne Öltröpfchen ab. Nach 12-stündigem Stehen bei 0° wurde mit gekühltem Äther ausgeschüttelt. Die mit Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung hinterliess beim Eindampfen 0,6 g gelbgrünes, fluoreszierendes Öl, das nicht weiter untersucht wurde. Die wässrige Lösung wurde mit frischgefälltem $BaCO_3$ bei 40° neutralisiert, durch ein mit wenig Kohle und $BaCO_3$ gedichtetes Filter abgenutscht und im Vakuum eingedampft. Dann wurde der trübe Rückstand in 10 cm³ trockenem Aceton aufgenommen, die Lösung mit 10 cm³ absolutem Äther versetzt, filtriert und eingedampft. Der verbleibende Syrup (1,82 g) wurde im Molekularkolben bei 0,03 mm und 75—90° Badtemperatur destilliert, das Destillat in wenig absolutem Äther gelöst, mit etwas Petroläther versetzt und bei 0° über P_2O_5 stehen gelassen. Nach 12 Stunden war fast die ganze Masse krystallisiert. Die unter möglichstem Feuchtigkeitsausschluss rasch

[1]) *B. Iselin, T. Reichstein*, Helv. **27**, 1146 (1944).

abgenutschten, mit Äther-Petroläther gewaschenen und über P_2O_5 getrockneten Krystalle (1,2 g = 44%) wurden nochmals analog umkrystallisiert und schmolzen im Vakuumröhrchen bei 62—63°. Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{19} = -12{,}5° \pm 0{,}5°$ (c = 3,669 in Wasser) ohne Mutarotation.

36,766 mg Subst. zu 1,002 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = -0{,}46° \pm 0{,}02°$

Zur Analyse wurde die über P_2O_5 getrocknete Substanz unmittelbar vor der Verbrennung im Hochvakuum kurz geschmolzen und im Schweinchen eingewogen.

1,861 mg Subst. gaben 3,534 mg CO_2 und 1,460 mg H_2O
3,212 mg Subst. verbr. 5,931 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*
$C_7H_{14}O_4$ (162,18) Ber. C 51,84 H 8,70 $-OCH_3$ 19,13%
Gef. „ 51,81 „ 8,78 „ 19,10%

Der Zucker ist in Wasser, Alkohol und Aceton spielend, auch in Äther gut löslich, sehr wenig löslich in Petroläther. Bei der *Keller-Kiliani*-Reaktion gibt er die bekannte Blaufärbung.

2-Desoxy-*d*-chinovonsäurelacton-3-methyläther (*d*-Oleandronsäurelacton).

180 mg *d*-Oleandrose (XXII) wurden in üblicher Weise[1]) mit Bromwasser oxydiert. Das rohe Lacton (160 mg) destillierte im Molekularkolben fast quantitativ bei 0,03 mm und 70—90° Badtemperatur als farbloser Syrup. Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{14} = +12{,}8° \pm 2°$ (c = 1,098 in Aceton).

11,000 mg Subst. zu 1,002 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{14} = +0{,}14° \pm 0{,}02°$

Phenylhydrazid der *d*-Oleandronsäure.

50 mg *d*-Oleandronsäurelacton und 36 mg reines Phenylhydrazin wurden 30 Minuten auf 100° erwärmt. Nach Aufnehmen mit Äther schieden sich 40 mg Krystalle ab. Die Mutterlauge lieferte nach Zusatz von 10 mg Phenylhydrazin und nochmaligem Erhitzen weitere 10 mg. Umkrystallisieren aus Chloroform-Äther gab farblose kleine Drusen vom Smp. 134—135°. Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{16} = -20{,}6° \pm 3°$ (c = 0,8736 in Methanol).

8,753 mg Subst. zu 1,002 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -0{,}18° \pm 0{,}02°$

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80° getrocknet und im Schweinchen eingewogen, trotzdem war der C-Wert zu niedrig.

3,704 mg Subst. gaben 7,747 mg CO_2 und 2,484 mg H_2O
3,200 mg Subst. gaben 0,306 cm³ N_2 (20°; 724 mm)
3,853 mg Subst. verbr. 4,185 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*
$C_{13}H_{20}O_4N_2$ (268,31) Ber. C 58,19 H 7,51 N 10,44 $-OCH_3$ 11,56%
Gef. „ 57,08 „ 7,50 „ 10,61 „ 11,23%

S-Benzyl-thiuroniumsalz der *d*-Oleandronsäure.

50 mg *d*-Oleandronsäurelacton wurden wie bei der *l*-Form beschrieben[2]) in das genannte Salz übergeführt, das aus Chloroform in Blättchen vom Smp. 130—132° krystallisierte. Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{16} = -7{,}2° \pm 2°$ (c = 0,9697 in Methanol).

9,717 mg Subst. zu 1,002 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -0{,}07° \pm 0{,}02°$

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 35° getrocknet und unmittelbar vor der Verbrennung 16 Stunden über P_2O_5 stehen gelassen.

3,845 mg Subst. gaben 7,317 mg CO_2 und 2,433 mg H_2O
3,138 mg Subst. gaben 0,232 cm³ N_2 (16°; 729 mm)
2,572 mg Subst. verbr. 2,264 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*
$C_{15}H_{24}O_5N_2S$ (344,42) Ber. C 52,31 H 7,02 N 8,13 $-OCH_3$ 9,01%
Gef. „ 51,93 „ 7,07 „ 8,38 „ 9,10%

[1]) Vgl. z. B. *C. W. Shoppee, T. Reichstein*, Helv. **23**, 975 (besonders 990) (1940).
[2]) *C. W. Shoppee, T. Reichstein*, Helv. **25**, 1611 (1942).

Die Mischprobe mit der *l*-Form[1]) schmolz bei 119—125°. Auch die Mischproben mit den S-Benzyl-thiuroniumsalzen aus den drei anderen natürlichen Isomeren gaben die folgenden, teilweise kleinen, aber deutlichen Schmelzpunktserniedrigungen:

S-Benzyl-thiuronium-salz der:	Smp.	Mischprobe
d-Cymaronsäure	130°	115—120°
Sarmentonsäure	146°	122—128°
Diginonsäure	137°	120—124°

Essigsäure und *d*(+)-Methoxybernsteinsäure aus (XXII).

Eine Probe *d*-Oleandrose (XXII) wurde genau wie bei der Cymarose und Diginose beschrieben[1]) mit $KMnO_4$ abgebaut. Die Essigsäure wurde als p-Phenyl-phenacyl-acetat[2]) vom Smp. 110° (Mischprobe) isoliert, die *d*(+)-Methoxybernsteinsäure wieder als Diamid, von dem nur wenige Milligramme erhalten wurden. Es schmolz bei 184° und zeigte die spez. Drehung $[\alpha]_D^{19} = +54{,}7° \pm 16°$ (c = 0,1279 in Methanol). Die Mischprobe mit dem *d*-Diamid[1]) (Smp. 184°) gab keine Schmelzpunktserniedrigung, während diejenige mit der *l*-Form sich unscharf von 178° an verflüssigte.

Anhydrisierungsversuche mit *d*-Oleandrose.

Die synthetische *d*-Oleandrose (XXII) liess sich im Molekularkolben sowohl bei 0,1 wie bei 1 mm völlig unzersetzt destillieren. Zur Wasserabspaltung wurden 290 mg nicht ganz reine Oleandrose mit 150 mg gepulvertem $KHSO_4$ vermischt, bei 1 mm 30 Minuten auf 30° erwärmt und die Temperatur dann langsam auf 95° gesteigert, wobei 74 mg farbloser Syrup überdestillierten. Er wurde in 2 cm³ absolutem Äther gelöst und die Lösung zur möglichsten Entfernung unveränderter Oleandrose mit 450 mg gepulvertem, wasserfreiem $CaCl_2$ unter Feuchtigkeitsausschluss 15 Minuten geschüttelt. Nach Filtration wurde im Hochvakuum destilliert. Der farblose Syrup zeigte eine spez. Drehung von $[\alpha]_D^{18} = +37{,}7° \pm 2°$ (c = 1,0342 in Methanol).

10,488 mg Subst. zu 1,014 cm³; *l* = 1 dm; $\alpha_D^{18} = +0{,}39° \pm 0{,}02°$

Wie die folgende Analyse zeigt, bestand er aber zur Hauptsache noch aus Oleandrose oder einem Isomerisierungsprodukt. Vor der Verbrennung wurde 48 Stunden über P_2O_5 getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

3,988 mg Subst. gaben 7,570 mg CO_2 und 3,139 mg H_2O
2,824 mg Subst. verbr. 5,190 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Viehöck)*
$C_7H_{14}O_4$ (162,18) Ber. C 51,84 H 8,70 $-OCH_3$ 19,13%
Gef. „ 51,80 „ 8,81 „ 19,00%

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

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

[1]) *C. W. Shoppee, T. Reichstein*, Helv. **25**, 1611 (1942).
[2]) *N. L. Drake, J. Bronitzky*, Am. Soc. **52**, 3715 (1930).

160. Untersuchungen über optisch aktive Diphenylverbindungen II

(Deutung von Rotationsdispersion und Zirkulardichroismus; Vergleich mit theoretischen Ansätzen)

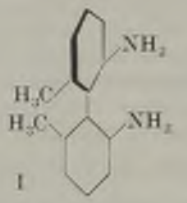
von **Werner Kuhn** und **R. Rometsch.**

(21. VIII. 44.)

In einer vorangehenden Arbeit[1]) wurde eine Übersicht über die modellmässige Bedeutung der optischen Aktivität gegeben und anschliessend gezeigt, dass eine Untersuchung der Diphenylverbindungen, welche aus zwei identischen, um 90° gegeneinander gedrehten Molekelhälften bestehen, besonderes Interesse bietet. Ebenso wurde das Notwendige über die Darstellung der untersuchten Verbindungen und über die Messergebnisse mitgeteilt.

Die Diskussion wird nachstehend weitergeführt, unter Beibehaltung der Bezeichnungen und unter fortlaufender Numerierung von Abschnitten, Formeln und Abbildungen.

Von den mitgeteilten Kurven (Absorption, Rotationsdispersion und Zirkulardichroismus) verdienen das grösste Interesse die Messungen an der Verbindung



I

in konzentrierter Schwefelsäure. Tatsächlich gelang es in diesem Falle, Zirkulardichroismus und Drehung im Innern der Absorptionsbande wirklich festzustellen (Abb. 14)[2]); in allen andern Fällen war der Anisotropiefaktor g (Gleichung 4) zu klein; über die vermutliche Ursache der allgemeinen Kleinheit von g wird noch zu diskutieren sein.

7. Aufteilung der Absorptionsbande in 2 gleich starke Halbbanden mit entgegengesetztem Vorzeichen des Anisotropiefaktors.

Nach Abschnitt 4 müssen wir bei Verbindungen vom Typus I erwarten, dass eine Absorptionsbande von der Frequenz ν_0 infolge

[1]) *W. Kuhn* und *R. Rometsch*, Helv. **27**, 1080 (1944).

[2]) Im Text zu Fig. 14 (S. 1100) ist eine Berichtigung vorzunehmen: Die Bezeichnung der Verbindung lautet: 2,2′-Dimethyl-6,6′-diaminodiphenyl, und nicht 2,2′-Dichlor-6,6′-dimethylbenzidin. Die Formel der Verbindung ist in der Figur 14 selbst richtig wiedergegeben. Gleichzeitig sei richtiggestellt, dass die Formel von N-Benzal-3-methyl-5-chloranilin (untere Kurve in Fig. 11, S. 1099) lautet: $C_6H_5—CH=N—C_6H_3(CH_3, Cl)$ und nicht $C_6H_5—CH=N—CH_3(CH_3, Cl)$.

der zwischen den Molekelhälften vorhandenen Koppelung in zwei benachbarte Halbbanden mit den Frequenzen $\nu_0 - \delta$ und $\nu_0 + \delta$ aufgespalten wird. Dabei soll die eine Halbbande einen positiven, die andere einen negativen Anisotropiefaktor besitzen. Die Aufspaltung δ ist nach (9) S. 1091 proportional der zwischen den Molekelhälften wirksamen Koppelung k_{12}. Wäre im Falle sehr starker Koppelung k_{12} die Aufspaltung δ grösser als der Breiteparameter Θ der Bande (Gl. 1) S. 1081, so müssten zwei völlig getrennte Banden mit je konstantem, entgegengesetzt gleichem Anisotropiefaktor zu beobachten sein (Fig. 17a). Ist dagegen die Aufspaltung δ klein gegenüber dem Breiteparameter Θ, so überlagern sich die Halbbanden weitgehend. Grosse Teile der positiv-dichroitischen Halbbande (Mittelpunkt $\nu_0 - \delta$) überdecken sich dann mit Teilen der negativ-dichroitischen Halbbande (Mittelpunkt $\nu_0 + \delta$). Beobachtbar ist dann eine Gesamtbande, welche in der Mitte überhaupt nicht, am langwelligen Ende positiv, am kurzwelligen negativ dichroitisch ist (Fig. 17b).

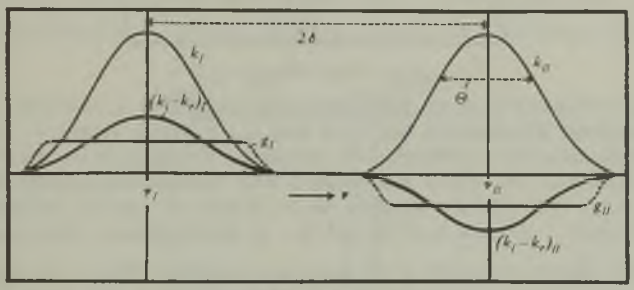


Fig. 17a.

Aufspaltung der Gesamtbande im Falle genügend starker Koppelung in zwei völlig getrennte Halbbanden I und II (Mittelpunkte der Halbbanden bei ν_I und ν_{II}) mit entgegengesetzt gleichem Anisotropiefaktor g_I bzw. g_{II}. k_I bzw. k_{II} ist die gewöhnliche Absorption, $(k_l - k_r)_I$ und $(k_l - k_r)_{II}$ der Zirkulardichroismus in der ersten bzw. zweiten Halbbande.

Ein Vergleich des an der Verbindung I beobachteten Zirkulardichroismus (Kurve 3 von Abb. 14) mit Fig. 17a und b zeigt nun, dass bei 2,2′-Dimethyl-6,6′-diamino-diphenyl-(1,1′) in konz. Schwefelsäure tatsächlich der im Falle schwacher Koppelung (Fig. 17b) zu erwartende Verlauf des Zirkulardichroismus beobachtet wird: die Gesamtbande zerfällt in 2 Teile mit entgegengesetztem Vorzeichen des Zirkulardichroismus.

Genauigkeit: Die Grösse des Zirkulardichroismus, d. h. der Wert des Anisotropiefaktors war dabei klein, nämlich $g \simeq 10^{-3}$; zum Vergleich seien aus früheren Arbeiten genannt die Werte bei Campher: $g = 0{,}1$ und bei $K_3[Co(Ox)_3]$: $g = 4{,}5 \times 10^{-2}$. Die Schwierigkeit der Feststellung eines von Null verschiedenen Wertes von g war somit bei unserer Verbindung I 20 bis 100 mal grösser als bei den eben erwähnten früheren Beispielen. Die möglichen Fehler bei den Kurven 2 und 3 der Fig. 14 betragen dementsprechend im Absorptionsgebiet (zwischen 2500 und 2800 Å) etwa 30% des beobachteten

Betrages. Es ist daher nicht möglich, für jenes Gebiet Angaben zu machen, welche über die Feststellung des Vorzeichenwechsels in der Bandenmitte und den ungefähren Betrag der auftretenden g-Werte hinausgehen.

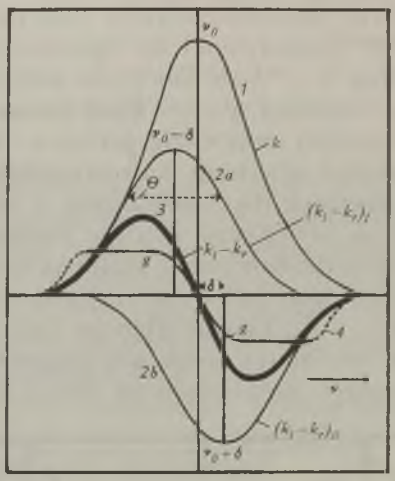


Fig. 17b.

Aufspaltung der Gesamtbande im Falle schwacher Koppelung in zwei sich überlagernde Halbbanden, deren Mittelpunkte bei $\nu_0-\delta$ und $\nu_0+\delta$ liegen. Kurve 1: Beobachtbare Gesamtabsorptionsbande in willkürlichem Masstabe; Mittelpunkt bei der Frequenz ν_0. 2a und 2b: Beiträge der beiden Halbbanden zum Zirkulardichroismus; Mittelpunkte bei $\nu_0-\delta$ und $\nu_0+\delta$. 3: Gleicher Masstab wie bei Kurve 2a und 2b; beobachtbarer Zirkulardichroismus = Summe von 2a und 2b. 4: Beobachtbarer Anisotropiefaktor.

Eine interessante Feststellung sei immerhin angefügt: Wäre g in jeder einzelnen Halbbande völlig konstant, so wäre der Anisotropiefaktor in der durch Überlagerung entstehenden Gesamtbande (siehe Kurve 4 der Fig. 17b) zwar in der Mitte infolge Kompensation gleich 0, müsste aber an den Rändern der Bande, wo die Kompensation wegfällt, asymptotisch einen konstanten Maximalwert, den Wert $+g_I$ auf der langwelligen, $-g_I$ auf der kurzwelligen Seite erreichen. Der Versuch zeigt demgegenüber, dass g am Rande der Bande in Wirklichkeit auf Null abnimmt. Wir stellen hier eine Übereinstimmung fest mit einer in Abschnitt 1, 2 und 3 angegebenen, anscheinend bei organischen Verbindungen allgemein gültigen Regel. (Abfall des Anisotropiefaktors auf Null am äussersten Rande sonst homogener Absorptionsbanden).

Die Aufspaltung der Absorptionsbande in 2 benachbarte, sich grösstenteils überlagernde Halbbanden mit entgegengesetztem Zirkulardichroismus wird auch durch eine Analyse des Drehungsverlaufs (Fig. 14, S. 1100, Kurve 2) im Bereich der Absorptionsbande bestätigt. Siehe hierzu Fig. 18 und 19: Die einander benachbarten Halbbanden 1a und 1b der Fig. 18 liefern je eine Rotationsdispersionskurve von der Art, wie sie in Kurve 2 Fig. 1, S. 1081 aufgezeichnet ist. Dabei ist aber das Vorzeichen der *Cotton*-Effekte der beiden Halbbanden entgegengesetzt (Kurven 2a und 2b der Fig. 18). Der Drehungsbeitrag der Gesamtbande (Kurve 3) ist dann die algebraische Summe von 2a und 2b der Fig. 18.

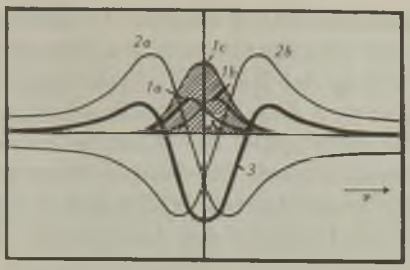


Fig. 18.

Zusammensetzung der beobachtbaren Drehung aus den Beiträgen zweier sich überlagernder entgegengesetzt dichroitischer Halbbanden im Falle schwacher Koppelung. 1a und 1b: Beitrag der beiden Halbbanden zum Absorptionskoeffizienten; 1c: Beobachtbarer Absorptionskoeffizient = Summe von 1a und 1b. Kurve 2a: Drehungsbeitrag der ersten Halbbande (Kurve 1a); 2b: Drehungsbeitrag der zweiten Halbbande (Kurve 1b). 3: Drehungsbeitrag der Gesamtbande = Summe von 2a und 2b.

Fig. 19 zeigt nun, dass der Drehungsbeitrag der bei 2700 Å gelegenen Absorptionsbande der Verbindung I tatsächlich den in Fig. 18, Kurve 3 angedeuteten Typus besitzt. Nach Fig. 19 lässt sich nämlich

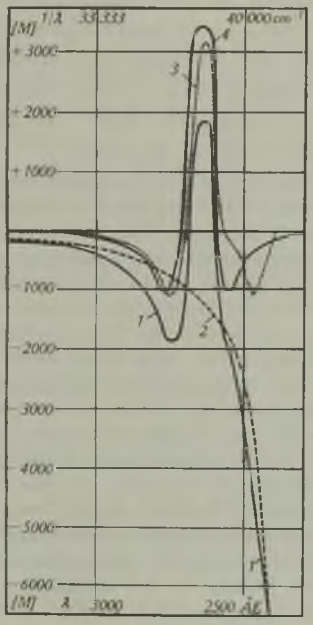


Fig. 19.

Analyse der Rotationsdispersion von 2,2′-Dimethyl-6,6′-diaminodiphenyl in konzentrierter Schwefelsäure. 1: Gemessene Drehung (Kurve 2 von Fig. 14, S. 1100). 2: Drehungsbeitrag der im weiteren Ultravioletten liegenden Absorptionsbanden. 3: Drehungsbeitrag der bei 2700 Å liegenden Gesamtabsorptionsbande (gleich Differenz von 1 und 2). 4: Theoretischer Verlauf des Drehungsbeitrages der Gesamtabsorptionsbande (nach Fig. 18, Kurve 3).

der gemessene Drehungsverlauf (Kurve 1) additiv zusammensetzen aus der im Gebiet der Absorptionsbande anomaliefreien Kurve 2 und der den Drehungsbeitrag der Bande darstellenden Kurve 3. Die Übereinstimmung der Kurve 3 von Fig. 19 mit der theoretischen Kurve 3 von Fig. 18 zeigt die Richtigkeit der Analyse und die Notwendigkeit, die Aktivität der Gesamtbande als Summe entgegengesetzter Aktivitäten von zwei sehr benachbarten Halbbanden aufzufassen.

Wir stellen also als Ergebnis der Analyse der Rotationsdispersion fest:

Da sich der Drehungsbeitrag der Gesamtbande (Kurve 3 von Fig. 18 oder 19) aus zwei gegeneinander verschobenen antisymmetrischen Kurven (2a und 2b Fig. 18) zusammensetzt, verläuft die Gesamtdrehung (Kurve 3) symmetrisch zum Mittelpunkte der Gesamtabsorptionsbande.

Diese Übereinstimmung, bzw. das Ergebnis der Analyse ist nicht trivial; tatsächlich besassen die bei isoliert liegenden Absorptionsbanden organischer und anorganischer Verbindungen gefundenen Drehungsbeiträge stets und ausnahmslos den in Fig. 1 veranschaulichten antisymmetrischen Typus und die Verbindung I, das 2,2′-Dimethyl-6,6′-diaminodiphenyl, ist somit die erste Verbindung, bei welcher ein zum Mittelpunkt der Bande symmetrischer Drehungsverlauf gefunden wurde.

Es ist interessant, an dieser Stelle auf Analogien und Unterschiede zwischen der natürlichen und der magnetischen Drehung der Polarisationsebene hinzuweisen. So ist bekannt, dass die magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes beispielsweise in der Umgebung der Absorptionslinien von Thallium- und Cadmiumdämpfen einen zum Mittelpunkt der Absorptionslinien genau symmetrischen Verlauf zeigt[1]). Ebenso haben *A. Cotton* und *R. Servant*[2]) vor kurzem die Dispersion der magnetischen Drehung diamagnetischer Flüssigkeiten im Bereich der Absorptionsbande gemessen. Sie fanden dabei eine magnetische Drehung, welche zum Mittelpunkt der Absorptionsbande symmetrisch verläuft, während man bekanntlich bei paramagnetischen Flüssigkeiten eine zum Bandenmittelpunkt antisymmetrisch verlaufende magnetische Drehung beobachtet. Es besteht kein Zweifel, dass die zum Bandenmittelpunkt symmetrische diamagnetische Drehung analog zu deuten ist wie der symmetrische Drehungsverlauf bei der natürlichen optischen Aktivität unserer Diphenylverbindung: bei den diamagnetischen Substanzen entstehen im Magnetfeld infolge der *Zeemann*-Aufspaltung aus der ursprünglichen Absorptionsbande 2[3]) nahe beieinander gelegene Teilbanden, von denen die eine rechts, die andere links zirkulardichroitisch ist. Sie entsprechen in ihrer Auswirkung auf die Rotationsdispersion genau den beiden bei der natürlichen Aktivität der Diphenylverbindungen auftretenden benachbarten gleich starken, entgegengesetzt dichroitischen Halbbanden.

Die Modellvorstellungen, welche zur Erklärung der diamagnetischen Drehung (*Zeemann*-Aufspaltung) einerseits und der natürlichen Drehung andererseits massgebend sind (Koppelung innerhalb der Molekel), sind andererseits weit verschieden; der Unter-

[1]) *W. Kuhn*, Kgl. danske Vid. Selsk., Math.-fys. Medd. **VII**, Nr. 12 (1926).

[2]) *A. Cotton* und *R. Servant*, C. r. **214**, 513 (1942).

[3]) Beim anomalen *Zeemann*-Effekt mehrere.

schied äussert sich beispielsweise darin, dass bei der Magnetorotation eine Drehung nur stattfindet, wenn sich das Licht parallel zu den magnetischen Kraftlinien fortpflanzt, wobei zudem der Drehsinn davon abhängt, ob das Licht parallel oder antiparallel zu den magnetischen Kraftlinien fortschreitet. Dagegen ist bekanntlich die Drehung in einer Lösung natürlich optisch aktiver Substanzen von der Fortschreitungsrichtung der Lichtstrahlen unabhängig.

Immerhin dürfen wir festhalten, dass ein zur Absorptions-Bande oder Linie symmetrischer Drehungsverlauf nicht mehr eine besondere Eigenart der diamagnetischen Drehung ist, sondern dass ein solcher Verlauf, je nach dem Bauprinzip der Verbindungen, auch bei der natürlichen optischen Drehung auftreten kann.

Für eine weitere Gegenüberstellung der symmetrischen diamagnetischen mit der antisymmetrischen paramagnetischen Drehung der Polarisationsebene sei im übrigen auf eine Arbeit von *R. Ladenburg* verwiesen[1]).

8. Frequenzdifferenz δ der beiden Halbbanden.

Die Bestimmung der Frequenzdifferenz δ (Gleichung 9) stösst insofern auf Schwierigkeiten, als sie infolge ihrer Kleinheit aus dem Verlauf der Absorptionskurve auch nicht andeutungsweise zu entnehmen ist. Sie kann aber grössenordnungsweise aus dem Verlauf des Zirkulardichroismus bzw. noch besser aus dem der optischen Drehung entnommen werden.

I. Aus dem Zirkulardichroismus.

Wenn eine positiv zirkulardichroitische Bande mit einem Anisotropiefaktor g_I, dem Breiteparameter Θ (Gl. 1), einem Maximalwert des Absorptionskoeffizienten k_{max} und einer Frequenz $\nu_0 - \delta$ des Bandenmittelpunktes vorliegt, daneben eine zweite Bande mit einem Anisotropiefaktor $-g_I$, Breiteparameter Θ, Maximalwert k_{max} und Frequenz $\nu_0 + \delta$ des Bandenmittelpunktes, so ist der insgesamt zu beobachtende Zirkulardichroismus die Summe von 2 Summanden, nämlich

$$k_l - k_r = g_I\, k_{max}\, e^{-\left(\frac{\nu_0-\delta-\nu}{\Theta}\right)^2} - g_I\, k_{max}\, e^{-\left(\frac{\nu_0+\delta-\nu}{\Theta}\right)^2} \tag{10}$$

was für kleine Werte von δ übergeht in

$$k_l - k_r = g_I\, k_{max}\, \frac{4\,(\nu_0-\nu)}{\Theta^2}\,\delta\, e^{-\left(\frac{\nu_0-\nu}{\Theta}\right)^2} \tag{11}$$

Die Frequenzen ν_{D1} und ν_{D2} für welche der Dichroismus $k_l - k_r$ einen Maximalbetrag erreicht, können auf Grund von (10) und (11) bestimmt werden. Die Berechnung (Nullsetzen des Differentialquotienten) liefert die Bedingungen:

$$\frac{\nu_0-\nu_{D1}}{\Theta} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{und} \quad \frac{\nu_0-\nu_{D2}}{\Theta} = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

oder

$$\nu_{D1} = \nu_0 - \frac{\Theta}{\sqrt{2}} \quad \text{und} \quad \nu_{D2} = \nu_0 + \frac{\Theta}{\sqrt{2}} \tag{12}$$

[1]) *R. Ladenburg*, Z. Physik **34**, 898 (1925).

ν_{D1} und ν_{D2} liegen also je in einem Abstande $\Theta/\sqrt{2}$ zu beiden Seiten des Mittelpunktes ν_0 der Gesamtabsorptionsbande. ($\Theta \cdot 1{,}665$ ist gleich der Halbwertsbreite).

Der Wert $(k_l - k_r)_{\nu=\nu_D}$ ist an den durch (12) gekennzeichneten Stellen zufolge von (11) gleich

$$(k_l - k_r)_{\nu=\nu_{D1}} = g_I k_{max} \frac{4\cdot\delta}{\Theta} \cdot \frac{0{,}61}{\sqrt{2}} \text{ bzw. } (k_l - k_r)_{\nu=\nu_{D2}} = -g_I k_{max} \frac{4\,\delta}{\Theta} \cdot \frac{0{,}61}{\sqrt{2}} \quad (13)$$

Die Differenz zwischen diesen beiden Werten ist also

$$(k_l - k_r)_{\nu=\nu_{D1}} - (k_l - k_r)_{\nu=\nu_{D2}} = g_I k_{max} \frac{8\,\delta}{\Theta} \cdot \frac{0{,}61}{\sqrt{2}} \quad (14)$$

Der in (14) vorkommende Anisotropiefaktor g_I der isoliert gedachten Halbbande kann dabei in folgender Weise geschätzt werden: Nach Gl (5) S. 1085 erwarten wir, indem wir d_g etwa gleich dem Abstand der Schwerpunkte der beiden Benzolkerne in einer Diphenylverbindung setzen: $d_g = 4{,}3 \times 10^{-8}$ cm und

$$g_I = 2\,\pi \frac{d_g}{\lambda} \cong 0{,}01 \quad (15)$$

Bemerkung: Würde man annehmen, dass die Ebenen der Benzolkerne in Fig. 5 zwar senkrecht aufeinanderstehen, die Komponenten der Streumomente aber ausser Komponenten senkrecht zur Längsachse der Diphenylverbindung auch noch Komponenten in Richtung der Längsachse besitzen, so würde g_I kleiner ausfallen, als nach (15) berechnet wird. Wir halten aber diesen Fall bei unserer Verbindung nicht für wahrscheinlich. Beim Übergang vom Benzol zum Toluidin findet nämlich eine starke Verschiebung der Absorptionsbande des Phenylrestes nach dem Langwelligen hin statt (vgl. Fig. $20a_1$ mit Fig. 15). Dies ist eine Wirkung, die wesentlich der NH_2-Gruppe zuzuschreiben ist und für welche daher die Richtung der Bindung Phenylrest-NH_2 bzw. die Richtung CH_3-Phenylrest-NH_2 bevorzugt sein wird.

Einsetzen von (15) in (14) und Auflösen nach δ gibt also die Möglichkeit einer Abschätzung von δ, welche allerdings mit der grossen Ungenauigkeit, welche der experimentellen Dichroismusmessung anhaftet, belastet ist. Ähnlich, aber eher zuverlässiger ist die Bestimmung

II. Aus dem Drehungsverlauf.

Um δ aus dem Drehungsverlauf zu bestimmen, stellen wir anhand von Fig. 19, Kurve 3 fest, dass der (zur Gesamtabsorptionsbande symmetrische) Drehungsbeitrag seinen maximalen Wert im Bandenmittelpunkt ($\nu = \nu_0 \cong 1{,}1 \times 10^{15}$ sec^{-1}) erreicht. Der Zahlenwert (Kurve 3, Fig. 19 bei $\nu = \nu_0$) ist gleich $[M]_{\nu=\nu_0} \cong 3200^0$.

Dieser Drehungsbeitrag der Gesamtbande soll nun gleich sein der Summe der Beiträge der beiden Halbbanden, von denen die eine mit den Parametern k_{max}, Θ, g_I ihren Mittelpunkt bei $\nu_0 - \delta$ besitzt, während die andere mit den Parametern k_{max}, Θ und $-g_I$ ihren Mittelpunkt bei $\nu_0 + \delta$ hat. Für eine beliebige Frequenz ν ist allgemein der Drehungsbeitrag der Gesamtbande die Summe von zwei Sum-

manden, von denen z. B. der erste erhalten wird, wenn wir in dem Ausdruck (2) von S. 1081 ν_0 durch $\nu_0 - \delta$ (Mittelpunkt der ersten Halbbande) ersetzen. Zusammen gibt das für eine beliebige Frequenz

$$[M]^0_\nu = 3723\, k_{max} \frac{\nu}{\nu_0} g_I \left[e^{-\left(\frac{\nu_0-\delta-\nu}{\Theta}\right)^2} \int_0^{\frac{\nu_0-\delta-\nu}{\Theta}} e^{x^2} dx - e^{-\left(\frac{\nu_0-\delta+\nu}{\Theta}\right)^2} \int_0^{\frac{\nu_0-\delta+\nu}{\Theta}} e^{x^2} dx \right.$$

$$\left. - e^{-\left(\frac{\nu_0+\delta-\nu}{\Theta}\right)^2} \int_0^{\frac{\nu_0+\delta-\nu}{\Theta}} e^{x^2} dx + e^{-\left(\frac{\nu_0+\delta+\nu}{\Theta}\right)^2} \int_0^{\frac{\nu_0+\delta+\nu}{\Theta}} e^{x^2} dx \right] \quad (16)$$

und dies wird für $\nu = \nu_0$ (Mittelpunkt der Gesamtbande) und kleine Werte von δ gleich

$$[M]^0_{\nu=\nu_0} = 3723\, k_{max}\, g_I \frac{2\,\delta}{\Theta} \quad (17)$$

Nach Gl. (15) setzen wir $g_I \leqq 0{,}01$; k_{max} (der maximale Absorptionskoeffizient einer Halbbande) ist experimentell gleich 725; $\Theta = 5{,}4 \times 10^{13}\ sec^{-1}$. Einsetzen dieser, sowie des für $[M]_{\nu=\nu_0}$ mitgeteilten Zahlenwertes in (17) und Auflösen nach δ gibt:

$$\delta = 3{,}2 \times 10^{12}\ sec^{-1} \text{ entsprechend etwa } 8\ \text{ÅE bei } \lambda = 2700\ \text{Å} \quad (18)$$

Aus (14) und dem mitgeteilten Zirkulardichroismus ergibt sich der Grössenordnung nach dasselbe Ergebnis.

9) Abschätzung der Koppelung zwischen den Molekelhälften. Unterscheidung von effektivem Koppelungsabstand d_k einerseits und effektivem Abstand der Schwingungsschwerpunkte d_g der chromophoren Gruppen andererseits.

Aus dem wenigstens annähernd bestimmten Wert von δ lässt sich nun nach Gleichung (9), S. 1091 die Koppelungsgrösse k_{12}/m berechnen, eine Grösse, welche ihrerseits nach (6) auf einen Zusammenhang mit den Abmessungen d und a des zugrunde gelegten Modells Fig. 5 führt.

Durch Einsetzen in (9) erhalten wir zunächst

$$\frac{k_{12}}{m} = 2.8 \times 10^{29}\ sec^{-2} \quad (19)$$

Um diesen Zahlenwert diskutieren zu können, vergleichen wir k_{12} mit der in Gleichung (7) vorkommenden elastischen Bindungskonstanten k. Bekanntlich ist die Frequenz ν_0 der durch Koppelung nicht gestörten Schwingung mit k und m verknüpft durch

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{oder} \quad \frac{k}{m} = 4\,\pi^2\,\nu_0^2 \quad (20)$$

und da $\nu_0 = 1{,}1 \times 10^{15}$ ist, haben wir

$$\frac{k}{m} = 4{,}8 \times 10^{31} \tag{21}$$

Der Vergleich von (19) und (21) gibt jetzt

$$\frac{k_{12}}{k} = 5{,}8 \times 10^{-3} \tag{22}$$

Dies heisst: Geben wir den in den beiden Punkten 1 und 2 des Modells Fig. 5 lokalisierten Resonatoren je die gleiche Elongation s, d. h. machen wir in Gleichung (7) $x_1 = y_2 = s$, so ist die nach (7) auftretende potentielle Energie gleich

$$U_p = \frac{k}{2} s^2 + k_{12} s^2 + \frac{k}{2} s^2 = U_0 + U_{12} \tag{23}$$

Dabei ist $U_0 = ks^2$ die ohne Störung auf Grund der normalen Bindung auftretende potentielle Energie, $U_{12} = k_{12}s^2$ dagegen die auf Grund der Koppelung auftretende Störungsenergie. Man sieht sofort, dass

$$\frac{U_{12}}{U_0} = \frac{k_{12}}{k} \tag{24}$$

also nach (22) gleich $5{,}8 \times 10^{-3}$ ist. Die Störungsenergie ist also nur einige Promille der bei der ungestörten (nicht gekoppelten) Schwingung auftretenden Energie.

Die ungewöhnliche Kleinheit des Koppelungskoeffizienten ist überraschend. Wir wollen sie weiter diskutieren.

Nach (6) ist die Grösse $k_{12}/f\,m$ gleich

$$\frac{1}{f}\frac{k_{12}}{m} = 3\frac{e_0^2}{m_0}\frac{1}{\sqrt{(d^2+2a^2)^3}}\frac{a^2}{d^2+2a^2} \tag{25}$$

Dabei ist f die Oszillatorenstärke der Absorptionsbande, während der Zahlenwert von k_{12}/m in (19) festgehalten ist. Die Oszillatorenstärke der Absorptionsbande ist mit dem Integral des Absorptionskoeffizienten über die Absorptionsbande und mit dem Brechungsindex n_0 des Lösungsmittels, in welchem die Absorption gemessen wird, verknüpft durch

$$f = \frac{m_0 c}{\pi e_0^2}\frac{10^3 \times 2{,}303}{N_L} n_0 \left(\frac{3}{n_0^2+2}\right)^2 \int k_\nu \, d\nu \simeq 2{,}54 \times 10^{-19} n_0 \left(\frac{3}{n_0^2+2}\right)^2 k_{max} \Theta \tag{26}$$

In unserem Falle ergibt sich aus der mitgeteilten Absorption und dem Brechungsindex $n_0 = 1{,}44$ des Lösungsmittels (H_2SO_4 konz.) bei $\lambda = 2700$ Å:

$$f = 7{,}8 \times 10^{-3} \tag{27}$$

Für $k_{12}/f\,m$ haben wir also insgesamt

$$\frac{1}{f}\frac{k_{12}}{m} = 3{,}6 \times 10^{31} \tag{28}$$

Diese Grösse ist nach (25) gleich dem Produkt von e_0^2/m_0 (e_0 ist die Ladung, m_0 die Masse eines Elektrons) mit dem Faktor

$$3\,\frac{a^2}{d^2+2a^2}\,\frac{1}{\sqrt{(d^2+2a^2)^3}}$$

Der erstgenannte Faktor ist eine universelle Konstante, während der zweite nur von den Abmessungen des Modells abhängt. Es muss also bis zu einem gewissen Grade möglich sein, die erhaltenen Ergebnisse zu Angaben über die Effektivwerte der Grössen d und a zu verwenden. Eine ähnliche Auswertung ist bereits früher im Anschluss an die Untersuchungen von anorganischen Verbindungen gemacht worden[1]); wir werden auf den Vergleich mit jenen Ergebnissen noch zurückkommen.

Allgemeines über Effektivwerte d_g und d_k. Bevor wir eine zahlenmässige Auswertung von (25) und (28) vornehmen, machen wir eine grundsätzliche und allgemeine Feststellung über die effektiven Werte von d, welche in (5) einerseits, (25) anderseits einzusetzen sind. Wir stellen zuerst fest, dass $k_{12}/f\,m$ proportional (1/Abstand)^3 ist. Das rührt davon her, dass ganz allgemein die potentielle Energie zweier Dipole von der Grösse μ_1 und μ_2, die sich in einem Abstande d_{12} voneinander befinden, proportional $\mu_1\mu_2/d_{12}^3$ ist, gegebenenfalls mit einem vom Orientierungswinkel abhängigen Proportionalitätsfaktor.

Das in Fig. 5 zugrunde gelegte Modell ist nun, wie schon in Abschnitt 2b kurz angedeutet wurde, in einem wichtigen Punkte von der wirklichen Molekel verschieden, darin nämlich, dass im Modell Fig. 5 punktförmig lokalisierte Resonatoren angenommen wurden, während die Elektronen und damit auch das elektrische Streumoment in der wirklichen Molekel stetig ausgebreitet sind. Wenn es sich um die Koppelungsenergie zwischen den in zwei verschiedenen Molekelteilen stattfindenden Schwingungen handelt, so ist an die Stelle von $\mu_1\mu_2/d_{12}^3$ in Wirklichkeit ein Integral zu setzen. Dabei werden diejenigen Volumenelementpaare, zwischen denen ein kleiner Abstand r_{12} besteht, besonders ins Gewicht fallen. Damit wird verständlich, dass für d_k (effektiver Koppelungsabstand) ein Wert einzusetzen ist, welcher wesentlich kleiner ist als der Abstand der Massenschwerpunkte der in Wechselwirkung stehenden Gruppen.

Grundsätzlich anders gestaltet sich die Bildung des Mittel- oder Effektivwertes von d_g bei der Berechnung des Anisotropiefaktors g aus dem Abstand der zur Absorptionsbande gehörenden Komponenten des Streumoments: Nach Gleichung (5) ist der Betrag von g_0 gleich $2\pi\cdot d_g/\lambda_0$. Sind die Komponenten des Streumomentes räumlich ausgebreitet, etwa so, dass in einem dem ersten Molekelteil zugehörenden Raumteil $d\tau_1$ das Moment $\beta d\tau_1$, in einem dem zweiten Molekelteil angehörenden Raumelement $d\tau_2$ das Moment $\beta_2 d\tau_2$ vorhanden ist, so würde entsprechend

$$g = \frac{2\pi}{\lambda}\int\int \beta_1\beta_2 r_{12}\,d\tau_1\,d\tau_2 \qquad (29)$$

D. h.: Bei der Berechnung des Anisotropiefaktors ist praktisch genommen $d_g = r_{12}$, ungefähr gleich dem Abstand der Massenschwerpunkte der in Wechselwirkung stehenden Gruppen.

Zusammenfassend sehen wir: Die effektiven Koppelungsabstände d_k sind, wenn wir die räumliche Ausbreitung der Elektrizität in den Molekelteilen berücksichtigen, wesentlich kleiner, die Abstände d_g dagegen ungefähr gleich den Abständen der in Wechselwirkung stehenden Gruppen zu setzen.

[1]) *W. Kuhn* und *K. Bein*, Z. physikal. Ch. [B.] **24**, 335 (1934).

Wir kehren jetzt zur Auswertung von (25) zurück und setzen, indem wir das Ergebnis der vorstehenden Überlegung berücksichtigen und ähnlich wie es früher bei anorganischen Komplexverbindungen geschehen war, die Grösse d in (25) etwa gleich $d_k = 0{,}5 \times 10^{-8}$ cm und erhalten durch Einsetzen der Zahlenwerte

$$a = 0{,}04 \times 10^{-8} \text{ cm} \tag{30}$$

Dies ist eine für einen innermolekularen Abstand auffällig kleine Grösse, ist doch a nach diesen Schätzungen rund 10mal kleiner als der Abstand d_k. Anhand von Fig. 5 gedeutet heisst das: Der Schwerpunkt des Resonators, welcher für die Absorptionsbande 2700 Å in jedem Toluidinrest des Modells Fig. 5 betätigt wird, liegt nahezu, jedoch nicht ganz auf der Längsachse des Ditoluidyls. Die Zentren der Doppelpfeile in Fig. 5, S. 1090 sollten, richtig eingetragen, von der Längsachse der Molekel nur um etwa $^1/_{30}$ eines C-C-Abstandes entfernt liegen. Dieses Ergebnis ist, wenn wir die Strukturformel der Verbindung betrachten, ziemlich plausibel; vermutlich liegt der Schwerpunkt des Streumoments, wie in Fig. 5 angedeutet, von der Längsachse der Molekel aus in Richtung nach der NH_2-Gruppe zu verschoben, indem die NH_2-Gruppe bekanntlich in optischer Hinsicht, etwa bei der Verschiebung der Phenylabsorption gegen das Sichtbare, einen stärkeren Einfluss ausübt als die CH_3-Gruppe.

Die modellmässig plausible Kleinheit der Grösse a (Abstand der Schwerpunkte der Resonatoren von der Längsachse der Diphenylverbindung) ist, wie ein Blick auf die Beziehung (25) zeigt, offenbar der Schlüssel zum Verständnis der bei unserer Verbindung gefundenen besonderen Kleinheit des Koppelungskoeffizienten k_{12}. Mit $a = 0$ würde tatsächlich nach (25) auch $k_{12} = 0$ werden. Nachdem jetzt die Kleinheit von a festgestellt ist, können wir offenbar für alle weiteren Betrachtungen in (25) $2a^2$ neben d^2 vernachlässigen. An Stelle von (25) erhalten wir dann die einfachere Beziehung

$$\frac{1}{f}\frac{k_{12}}{m} = 3\frac{e_0^2}{m_0}\frac{1}{d^3}\frac{a^2}{d^2} \tag{31}$$

Wir bemerken im Anschluss an (31): Bei Resonatoren, welche parallel zueinander schwingend im Abstande d angebracht sind, wäre allgemein die Koppelungsgrösse $k_{12}\, m_0/f\, m\, e_0^2$ von der Grössenordnung $1/d^3$. Bei unserer Verbindung (Fig. 5), bei welcher die Resonatoren senkrecht zueinander schwingen, ist diese Grösse nach (31) ebenfalls gleich $1/d^3$, jedoch multipliziert mit der nach vorstehendem sehr kleinen Grösse a^2/d^2. Die Herabsetzung der effektiven Koppelung gegenüber der normalerweise (bei parallel schwingenden Resonatoren) zu erwartenden kommt dadurch besonders klar zum Ausdruck.

10. Vergleich der effektiven Koppelungswerte mit den bei anorganischen Komplexverbindungen gefundenen Werten.

Die besondere Kleinheit des bei der Verbindung I gefundenen Koppelungskoeffizienten erhellt auch aus einem Vergleich mit den in früheren Arbeiten (l. c.) bei anorganischen Komplexverbindungen

gefundenen Koppelungswerten. Für diesen Vergleich eignet sich, wie wir bei (25) und (31) gesehen haben, die Grösse k_{12}/mf, bzw., wenn die Koppelung zwischen 2 in bezug auf Frequenz und Intensität verschiedenen Resonatoren stattfindet, die Grösse

$$\frac{k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}} \frac{1}{\sqrt{f_1 f_2}}$$

Beim Kalium-trioxalato-kobaltiat können 2 derartige Koppelungsgrössen unterschieden werden:

1. zwischen Zentralatom und Oxalsäure. Wir nannten sie l. c. die zentrale Koppelung, eine Wechselwirkung zwischen zwei chemisch direkt aneinandergebundenen Atomgruppen.

Hier war (ohne Berücksichtigung des Brechungsindex des Einbettungsmediums)

$$\frac{k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2 f_1 f_2}} = 1{,}4 \times 10^{33} \qquad (32)$$

2. zwischen den voneinander weiter entfernten, aneinander nicht unmittelbar gebundenen Oxalsäuregruppen. Wir nannten sie die periphere Koppelung. Für diese war (ohne Berücksichtigung des Brechungsindex)

$$\frac{k_{12}}{m_1 f_1} = 9{,}5 \times 10^{31} \qquad (33)$$

Bei Berücksichtigung des Brechungsindex des Einbettungsmediums treten an Stelle dieser Zahlen in (32) und (33) die Werte $1{,}7 \times 10^{33}$ und $1{,}2 \times 10^{32}$. Der Vergleich dieser Zahlen mit (28) zeigt nun: die Koppelung zwischen den unmittelbar chemisch aneinander gebundenen Phenylresten im Ditoluidyl ist etwa 40mal kleiner als die Koppelung zwischen den im Kalium-trioxalato-kobaltiat miteinander verbundenen Teilen: Zentralatom und Oxalsäure. Sie ist kaum halb so gross wie die Koppelung zwischen den im Kalium-trioxalato-kobaltiat nicht aneinander gebundenen, peripher angebrachten Oxalsäureresten.

Wir möchten auf diesen Vergleich besonderes Gewicht legen; handelt es sich doch um eine Gegenüberstellung von Messwerten, nicht um mit Hypothesen belastete theoretische Rechnungen.

Auch dieser Vergleich bestätigt unsere Feststellung, dass die zwischen den gekreuzten Phenylresten im Ditoluidyl vorhandene Koppelung ausserordentlich klein ist und dies wiederum verweist auf die Kleinheit von a/d in (31) als Erklärung dieser Tatsache.

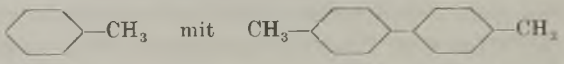
11. Vergleich der Koppelung bei komplanaren und nichtkomplanaren Diphenylverbindungen an Hand der Absorptionsspektren.

Die Kleinheit der Koppelung bei 2,2′-Dimethyl-6,6′-diaminodiphenyl und ähnlichen Diphenylverbindungen wird auch deutlich,

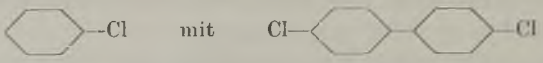
wenn wir die Absorptionsspektren verschiedener Diphenylverbindungen vergleichen mit den Absorptionsspektren der Benzolderivate, aus denen die Diphenylverbindungen aufgebaut sind. Ein solcher Vergleich ist, an andern Beispielen, bereits von anderer Seite durchgeführt worden:

Pickett, Walter und *France*[1]) stellen beim Vergleich der Absorptionsspektren von Benzolderivaten mit denen der Diphenylverbindungen folgendes fest:

1. Bei denjenigen Diphenylverbindungen, bei welchen die beiden Benzolebenen parallel zueinander, also komplanar liegen, ist die Absorptionsbande um ein Vielfaches (ca. 100faches) intensiver als die Absorptionsbande der einfachen Benzolderivate, aus denen die Diphenylverbindung zusammengesetzt ist. Die Lage der Absorptionsbande ist dabei nur wenig verschoben. Beispiele hierfür sind der Vergleich von Benzol mit Diphenyl, oder der von

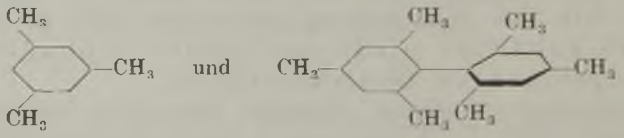


und

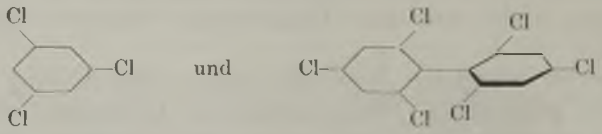


(Fig. 20).

2. Bei denjenigen Diphenylverbindungen, bei welchen die beiden Benzolebenen infolge sterischer Hinderung nicht komplanar zueinander liegen können, ist die Intensität der Absorptionsbande gegenüber der Intensität der entsprechenden Bande des Benzolderivates nur ungefähr um einen Faktor 2 bis 3 verstärkt. Auch bei diesen Verbindungen ist die Lage des Absorptionsmaximums nur wenig gegenüber dem der einfachen Benzolverbindung verschoben. Von den genannten Autoren wurde dieser Fall verwirklicht gefunden an den Beispielen



sowie



Sämtliche von uns untersuchten optisch aktiven Diphenylverbindungen fügen sich, da aktive Diphenylverbindungen nicht komplanar sein können, dieser Gesetzmässigkeit ein. Man überzeugt sich hiervon durch Betrachtung der Figuren 9, 11, 15 und 16 und Vergleich derselben mit Fig. 20. Tatsächlich liegt für die in Fig. 9, 11, 15 und

[1]) *L. W. Pickett, G. F. Walter* und *H. France*, Am. Soc. **58**, 2296 (1936).

16 behandelten Verbindungspaare das Verhältnis k_2/k_1 (Absorptionskoeffizient der Diphenylverbindung geteilt durch den Absorptionskoeffizienten des Benzolderivats) zwischen 2,1 und 3,7, während dasselbe Verhältnis für die Beispiele von Fig. 20 etwa gleich 160 ist.

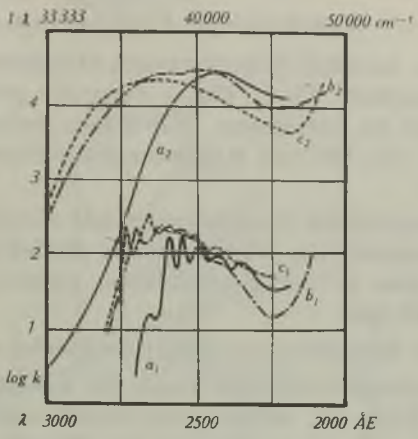
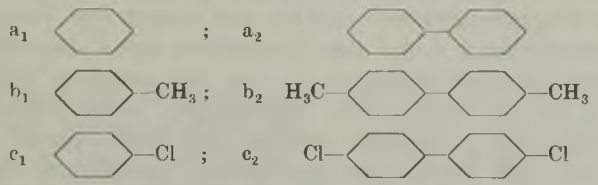


Fig. 20.

Vergleich der Absorptionsspektren einiger Diphenylverbindungen mit denen von Benzolderivaten, aus denen die Diphenylverbindungen aufgebaut sind:



(Nach *Pickett, Walter* und *France*, l. c.) Für alle 3 Beispiele ist Δ log k etwa gleich 2,2; entsprechend $k_2/k_1 \sim 160$.

Die starke Wechselwirkung, welche nach Regel 1 bei den komplanaren Diphenylverbindungen zwischen den beiden Phenylresten vorgefunden wird, steht in Übereinstimmung mit neueren Anschauungen über die Bindungsweise der Elektronen in aromatischen Verbindungen wie überhaupt in Verbindungen mit konjugierten Systemen, wobei zu bemerken ist, dass die beiden Benzolkerne im komplanaren Diphenyl zu einem einzigen konjugierten System, innerhalb dessen ein intensiver Elektronenaustausch vorhanden ist, zusammengeschlossen sind.

Wenn die Benzolebenen in den Diphenylverbindungen infolge sterischer Effekte gezwungen sind, sich nahezu senkrecht zueinander zu stellen, ist offenbar die Möglichkeit, zwischen beiden Benzolkernen eine Mehrzahl von Bindungselektronen in symmetrischer Weise zu verteilen, zerstört und damit auch die intensive optische Wechselwirkung. Damit ist das von uns im Abschnitt 9 angewandte Verfahren

nahegelegt, die optische Wechselwirkung bei den gekreuzten Diphenylverbindungen auf den von den Polarisierbarkeiten herrührenden Anteil, allerdings unter Berücksichtigung der Frequenzgleichheit, zu reduzieren.

12. Modellmässige Verfeinerungen.

Im Anschluss an diese Überlegungen erkennen wir die Möglichkeit und Notwendigkeit, das in Fig. 5 zugrunde gelegte Modell etwas zu präzisieren und zu verfeinern. Wir sehen insbesondere, dass der Ansatz (25) bzw. (31) für den Koppelungskoeffizienten nur so lange richtig bleibt, als

I. die Richtung des der Absorptionsbande entsprechenden schwingenden Streumomentes am Punkte 1 des Modells Fig. 21 genau in der x-Richtung, also in der Benzolebene, senkrecht zur Diphenylachse orientiert ist und

II. die beiden Benzolebenen genau senkrecht aufeinanderstehen.

Da der Koppelungskoeffizient wegen der Kleinheit von a/d (Gl.31) ausserordentlich klein ist, müssen wir damit rechnen, dass Betrag und Vorzeichen durch Abweichungen des Modells von den Voraussetzungen I und II beeinflusst werden können.

Eine diesbezügliche Untersuchung zeigt nun folgendes: Das Vorzeichen des Koppelungskoeffizienten und damit das Vorzeichen der Frequenzverschiebung δ und das Vorzeichen des *Cotton*-Effektes der langwelligsten Absorptionsbande ist von der genauen Erfüllung der Bedingung I bis zu recht guten Näherungen nicht abhängig. Auch das Vorzeichen von a (Strecke, um die der Schwerpunkt des Streumomentes aus der Diphenylachse heraus verschoben liegt (Fig. 5 und 21)) hat auf das Vorzeichen von k_{12} keinen Einfluss (k_{12} ist ja nach (25) proportional a^2). Ebenso wird das Vorzeichen von k_{12} nicht berührt, wenn das Streumoment nicht genau senkrecht zur Längsachse der Diphenylverbindung steht (wenn es nicht in die x-y-Ebene der Figur 5 weist, sondern wenn es mit der Längsachse (z-Richtung in Fig. 5) anstatt des Winkels $\pi/2$ einen Winkel $\pi/2 - \vartheta$ einschliesst (Fig. 21)). Anstatt der Beziehung (31) erhält man in diesem Falle

$$\frac{1}{f}\frac{k_{12}}{m} = \frac{e_0^2}{m_0}\frac{1}{d_k^3}\left(3\frac{a^2}{d_k^2} + 2\sin^2\vartheta\right) \tag{34}$$

Von der Grösse und dem Vorzeichen des Winkels ϑ würde also tatsächlich das Vorzeichen des Koppelungskoeffizienten nicht betroffen.

Dagegen kann die Grösse und unter Umständen sogar das Vorzeichen von k_{12} durch nicht genaue Erfüllung der vorhin genannten Bedingung II (Senkrechtstellung der beiden Benzolebenen) betroffen werden. Bilden die beiden Benzolebenen miteinander anstatt des Winkels $\pi/2$

einen Winkel $\pi/2 - \varphi$ [φ positiv, wenn in Fig. 5 die NH_2-Gruppen, also die gleichnamigen Gruppen, einander genähert werden], so tritt an Stelle (31) die Beziehung[1])

$$\frac{1}{f}\frac{k_{12}}{m} = \frac{e_0^2}{m_0}\frac{1}{d_k^3}\left[3\frac{a^2}{d_k^2} + 2\sin^2\vartheta + \cos^2\vartheta\sin\varphi\right] \qquad (35)$$

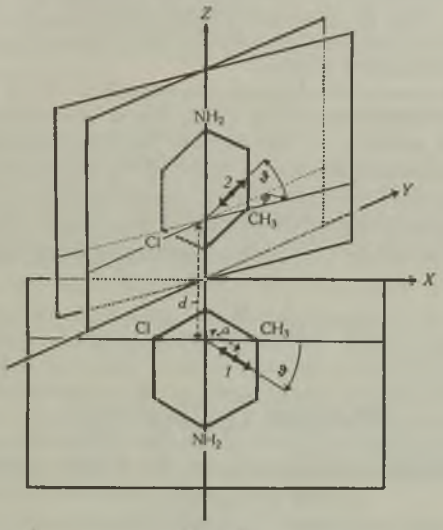


Fig. 21.

Das Vorzeichen des von der Nichtsenkrechtstellung der Ebenen herrührenden Zusatzterms ist also vom Vorzeichen von φ abhängig und damit ist eine Umkehrung des Vorzeichens des Koppelungskoeffizienten und damit des Drehungsvorzeichens der dem sichtbaren nächstgelegenen Absorptionsbande möglich. Dieser Punkt wird im nachfolgenden bei der Besprechung des Einflusses von Substitutionen auf das Drehungsvorzeichen sowie bei der Abschätzung der absoluten Konfiguration unserer Verbindungen von Wichtigkeit sein.

Der Vollständigkeit halber: Wir erwägen noch eine weitere Möglichkeit einer Abweichung der wirklichen Molekel von der Bedingung I. Die Abweichung soll darin bestehen, dass das schwingende Streumoment z. B. am Punkte 1 des Modells Fig. 21 gar nicht in die x-Richtung oder in die x-z-Richtung weist, dass es vielmehr in jedem der beiden Benzolkerne senkrecht zur Benzolebene steht; es würde dann in der untern Hälfte des Modells Fig. 21 in die y-Richtung, in der obern Molekelhälfte entsprechend in die x-Richtung weisen (in Fig. 21 nicht eingezeichnet). Wie man sich leicht überzeugt, würde sich in diesem Falle anstatt eines positiven Koppelungskoeffizienten

[1]) Die Beziehung (35) gilt für kleine Werte von φ und ϑ, d. h. praktisch genommen für Werte dieser Winkel, die unterhalb 15—20° liegen. Bei grösseren Werten von φ und ϑ sind in der Reihenentwicklung weitere Glieder zu berücksichtigen. Bis zu Werten von etwa 30° würde beispielsweise zu setzen sein:

$$\frac{1}{f}\frac{k_{12}}{m} = \frac{e_0^2}{m_0}\frac{1}{d_k^3}\left[3\frac{a^2}{d_k^2} + 2\sin^2\vartheta + \cos^2\vartheta\sin\varphi + \frac{6a}{d_k}\left\{\sin^2\vartheta\,(\sin^2\vartheta - \cos^2\vartheta\sin\varphi)\right\}\right]$$

(31) für das Modell Fig. 5 ein negativer Koppelungskoeffizient ergeben. Dies wiederum würde auf eine Umkehrung des Drehungsvorzeichens und auf eine Umkehrung in der Voraussage der absoluten Konfiguration hinauskommen.

Wir können aber eben unter Zuziehung der experimentell bestimmten Polarisierbarkeiten leicht zeigen, dass dieser Fall (also der, dass in der dem Sichtbaren nächstgelegenen Phenylabsorptionsbande ein zur Benzolebene senkrecht stehendes schwingendes elektrisches Moment existiert) im höchsten Masse unwahrscheinlich ist. Das Argument der Polarisierbarkeiten ist in ähnlichen Fällen bereits von *W. Kuhn* benützt worden. Es ist aber, wie kürzlich vorgebrachte kritische Bemerkungen von *E. Hückel*[1]) zeigen, nicht immer richtig verstanden worden.

In unserem Falle besteht das Argument in folgendem: Es ist für den Benzoldampf festgestellt, dass die Polarisierbarkeit für Licht, dessen elektrischer Vektor parallel zur Benzolebene schwingt, gleich $\alpha_{\parallel} = 123 \times 10^{25}$ ist, für Licht dagegen, dessen elektrischer Vektor senkrecht dazu schwingt, gleich $\alpha_{\perp} = 63{,}5 \times 10^{25}$ [2]). Die optische Polarisierbarkeit in der Benzolebene ist also rund doppelt so gross als diejenige senkrecht dazu. Nun hangen aber die Polarisierbarkeiten $\alpha_{\parallel}$ und $\alpha_{\perp}$ für die Frequenz ν allgemein mit den Oszillatorenstärken f_i und den zugehörigen Eigenfrequenzen ν_i zusammen, gemäss

$$\alpha_{\parallel} = \frac{1}{4\pi^2} \frac{e_0^2}{m_0} \sum_i \frac{f_{i,\parallel}}{\nu_{i,\parallel}^2 - \nu^2} \tag{36}$$

und

$$\alpha_{\perp} = \frac{1}{4\pi^2} \frac{e_0^2}{m_0} \sum_i \frac{f_{i,\perp}}{\nu_{i,\perp}^2 - \nu^2} \tag{37}$$

Andererseits ist gemäss einem Summensatz von *W. Kuhn*[3]) und *W. Thomas*[4]):

$$\sum_i f_{i,\parallel} = \sum_i f_{i,\perp} \tag{38}$$

Wenn daher die Summe der Zähler in (36) und (37) rechts übereinstimmt, trotzdem aber $\alpha_{\parallel}$ 2mal grösser als $\alpha_{\perp}$ ist, so müssen die $\nu_{i\parallel}$ im Durchschnitt kleiner als die $\nu_{i\perp}$ sein, d. h. es müssen die Absorptionsbanden, bei welchen die Schwingung parallel zur Benzolebene erfolgt, im ganzen näher am Sichtbaren liegen als diejenigen, bei welchen die Schwingung senkrecht zur Benzolebene erfolgt. Das Argument ist um so zwingender, je stärker die in Frage stehende, dem Sichtbaren zunächst gelegene Absorptionsbande ist (weil deren Beitrag zur Polarisierbarkeit der Substanz im Sichtbaren um so grösser ist, je grösser die der Bande entsprechende Oszillatorenstärke f ist). Die Folgerung lässt sich auf andere, analog geartete Fälle übertragen:

Die dem Sichtbaren am nächsten liegende Absorptionsbande einer Verbindung oder eines Chromophors wird in der Regel in der Richtung der grössten Polarisierbarkeit der Verbindung bzw. des Chromophors schwingen.

Die Regel wird dadurch weiter gestützt, dass der quadratische *Stark*-Effekt dieselbe Erscheinung hervorruft: Die am meisten gegen das Langwellige verschobene Komponente schwingt in der Feldrichtung. Dies seinerseits gibt dazu Anlass, dass die Feldrichtung mit der Richtung höherer Polarisierbarkeit der Molekel oder des Atoms übereinstimmt.

Etwas Ähnliches trifft zu, wenn zwei gleiche oder ungleiche, zunächst isotrope Resonatoren oder Atome einander genähert werden: Unter der Wirkung der eintretenden Koppelung wird die Entartung aufgehoben, die langwelligsten Schwingungen

[1]) *E. Hückel*, Z. El. Ch. **50**, 13 (1944).
[2]) Vgl. die Zusammenstellung bei *H. A. Stuart*, Molekülstruktur, S. 222, Berlin 1934.
[3]) *W. Kuhn*, Z. Physik **33**, 408 (1925).
[4]) *W. Thomas*, Naturwiss. **13**, 627 (1925).

erfolgen in Richtung der Kernverbindungslinie und in derselben Richtung liegt auch die grösste Polarisierbarkeit des entstehenden gekoppelten Systems.

Dieselbe Regel scheint auch, wenn chemische Bindung eintritt, bestehen zu bleiben. In allen bisher genauer untersuchten 2-atomigen Molekeln ist, soweit uns bekannt ist[1]), die Kernverbindungslinie auch die Linie grösster Polarisierbarkeit und damit wohl in den meisten Fällen die Richtung, in welcher die langwelligsten Absorptionsbanden schwingen. Auch die Paraffinkohlenwasserstoffe sind in der Kettenrichtung stärker polarisierbar als senkrecht dazu; alle aromatischen Verbindungen sind in der Ringebene stärker polarisierbar als senkrecht dazu.

Aus solchen Erwägungen war bei einer Abschätzung der absoluten Konfiguration von Di-brenztraubensäure-pentaerythrit[2]) angenommen worden, dass die langwelligste Absorptionsbande in der durch die Bindung C—COOH gegebenen Richtung schwingt. Die Annahme ist, wenn man überhaupt über die Schwingungsrichtung in der chromophoren Gruppe und damit sekundär über die absolute Konfiguration eine Prognose stellen will, die einzige, welche durch allgemeine Argumente begründet werden kann; sie ist nicht streng bewiesen, ist aber kein ganz willkürlicher Ansatz, wie es in der Beschreibung von *E. Hückel*, offenbar infolge eines Missverständnisses, dargestellt wird.

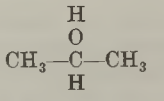
Im Falle der Phenylreste, wie sie in den Verbindungen I und II (Fig. 5 und 21) vorliegen, brauchen die Polarisierbarkeiten nicht auf Grund allgemeiner Argumente gegeneinander abgeschätzt zu werden, weil bei derartigen Verbindungen, wie durch Hinweis auf die Zusammenstellung bei *H. A. Stuart* gezeigt wurde, tatsächliche Messungen vorliegen. Infolgedessen ist hier das Argument dafür, dass die langwelligste Absorptionsbande in der durch den Benzolring bestimmten Ebene schwingen werde, ganz besonders überzeugend. Jede andere Annahme würde auf eine Ignorierung der bisher bekannten tatsächlichen Eigenschaften der Verbindung hinauslaufen.

Bei dieser Gelegenheit sei beiläufig erwähnt, dass die Bedingungen, welche in realen Molekeln Schwingungsbilder vom Typus Fig. 3 hervorbringen, von *W. Kuhn* schon vor Berechnung von Modellen vom Typus Fig. 5 ausführlich diskutiert wurden[3]); es scheint dies ebenfalls Herrn *Hückel* entgangen zu sein, indem er l. c. angibt, der Übergang von Fig. 3 zu Fig. 5 sei von *W. Kuhn* gewissermassen stillschweigend und ohne Klarlegung der Situation vorgenommen worden.

Schliesslich sei noch kurz auf einen Punkt der Kritik eingegangen, welche *E. Hückel* an den Betrachtungen von *W. Kuhn*[4]) über die absolute Konfiguration von Methyläthylcarbinol vorbringt[5]). Um die Unzuverlässigkeit der Berechnung zu beweisen, stellt er dem Ergebnis von *W. Kuhn* das Ergebnis von Berechnungen gegenüber, welche *Kirkwood*[6]) unter verschiedenen Annahmen erhalten hat. Nun wird aber bei diesen letzteren Berechnungen die C—O—H-Gruppe als rotations-symmetrisch betrachtet, was sie unter keinen Umständen ist. Wie von *W. Kuhn* bei der Begründung seines Modelles an Hand der Literatur in Erinnerung gebracht wurde, ist die Gruppe C—OH gewinkelt und besitzt im Falle des Methylalkohols in der durch die Atome C, O und H definierten Ebene eine Polarisierbarkeit, welche rund 1,4mal grösser ist als in der dazu senkrechten Richtung. Im Sinne der vorstehend gegebenen Überlegungen zwingt dies dazu, für die langwelligste Absorptionsbande der Verbindung eine in der Gegend des Sauerstoffatoms lokalisierte, in der Richtung des Dipolmomentes liegende Schwingungsrichtung anzunehmen. Schon in der zitierten Arbeit wurde von *W. Kuhn* darauf hingewiesen, dass die Hydroxylgruppe im Methyläthylcarbinol in dem Sinne als um die C—O-Bindung frei

[1]) Vgl. etwa die vorhin zitierte Zusammenstellung bei *H. A. Stuart*.
[2]) *W. Kuhn* und *K. Bein*, Z. physikal. Ch. [B] **24**, 335 (1934).
[3]) *W. Kuhn*, Chem. Weekblad **28**, 517 (1931).
[4]) *W. Kuhn*, Z. physikal. Ch. [B] **31**, 22 (1938).
[5]) Siehe ebenso *W. Hückel*, A. **549**, 95 (1941).
[6]) *J. Kirkwood*, J. Chem. Phys. **5**, 479 (1937); **7**, 138 (1939).

drehbar anzunehmen ist, dass Stellungsisomere bei Zimmertemperatur nicht isoliert werden können. Ebenso sicher ist es aber, dass die verschiedenen Winkelstellungen ungleich häufig sind. Auch beim Äthan sind ja die bei Drehung um die C—C-Bindung auftretenden Energiedifferenzen von der Grössenordnung von tausend bis einigen tausend Kalorien pro Mol, und zwar in solcher Weise, dass ein Energiemaximum vorhanden ist, wenn die an den beiden C-Atomen gebundenen Wasserstoffatome einander genau gegenüberstehen, ein Energieminimum dann, wenn die eine CH_3-Gruppe aus dieser Stellung heraus um die Verbindungslinien C—C als Achse um 60° gedreht ist, so dass einem H-Atom der ersten CH_3-Gruppe eine Wasserstofflücke an der andern CH_3-Gruppe gegenübersteht. Entsprechend werden wir etwa beim Isopropylalkohol



und entsprechend überhaupt bei sekundären Alkoholen anzunehmen haben, dass bei der Drehung der (gewinkelten) OH-Gruppe um die Verbindungslinie C—O als Achse die Energieminima da liegen werden, wo der Hydroxylwasserstoff den von den benachbarten CH_3-Gruppen beanspruchten Raum meidet, was zwangsläufig zu der von *W. Kuhn* in der genannten Arbeit zugrunde gelegten Annahme führt.

Dieses Argument der Raumerfüllung erhält noch grösseres Gewicht, wenn die OH-Gruppe im Methyläthylcarbinol durch die OCH_3-Gruppe ersetzt wird. Wir würden also die Erwartung aussprechen, dass die gewinkelte OH-Gruppe im Carbinol und die ebenfalls gewinkelte OCH_3-Gruppe in dem aus dem Carbinol entstehenden Methyläther je dieselbe Vorzugsorientierung besitzen wird. (Also: Hydroxylwasserstoff bzw. ätherische Methylgruppe in der durch H, C und O definierten Ebene.) Da sowohl die Gruppe COH als auch die Gruppe $COCH_3$ in bezug auf die Richtung maximaler Polarisierbarkeit und damit voraussichtlich in bezug auf die Orientierung der Schwingungsrichtung der langwelligsten OH- bzw. OCH_3-Absorptionsbande übereinstimmen, würde die Betrachtung, welche zu einer Voraussage der absoluten Konfiguration von Methyläthylcarbinol geführt hat, wörtlich und mit demselben Ergebnis auf den Methyläther des Methyläthylcarbinols zu übertragen sein. Wir erhalten also die Voraussage, dass der Ersatz des Hydroxylwasserstoffs im Methyläthylcarbinol und andern optisch aktiven aliphatischen sekundären Alkoholen zu keiner Änderung des Drehungsvorzeichens im Sichtbaren führt. Wir haben Versuche in Angriff genommen, um diese Voraussage experimentell zu prüfen. Wenn sie sich bestätigt, dürfen wir die Bestimmung der absoluten Konfiguration des Methyläthylcarbinols als gefestigt ansehen; bei Nichtzutreffen der Voraussage müssten wir sie als gänzlich zweifelhaft betrachten.

Auf keinen Fall halten wir es für zulässig, die Winkelung der COH-Gruppen im Methyläthylcarbinol und die Existenz von Vorzugsstellungen des Hydroxylwasserstoffs überhaupt zu vernachlässigen.

Wenn sich *Kirkwood* und in einer andern Arbeit z. T. auch *Gorin*, *Walter* und *Eyring*[1]) über solche Bedenken hinwegsetzen, so glauben wir, dass zwar interessante Rechnungen möglich sind, dass aber die realen Beziehungen zum Problem des Methyläthylcarbinols wegfallen. Es ist tatsächlich von *W. Kuhn* l. c. gezeigt worden, dass die Winkelung und Orientierung der Hydroxylgruppe grundsätzlich dazu führt, dass ein Drehungsbeitrag der Absorptionsbande schon in der zweiten und nicht erst in der dritten Näherung auftritt[2]). Die von den amerikanischen Autoren vorgenommene rechnerische Bestimmung einer Drehung des Modells in der dritten Näherung läuft also darauf hinaus, dass die Orientierung des Streumomentes beispielsweise der OH-Absorptionsbande nicht

[1]) *E. Gorin*, *J. Walter* und *H. Eyring*, J. Chem. Phys. **6**, 824 (1938).

[2]) Zusätzlich sei bemerkt: Wenn man die am Kohlenstoffgerüst des Methyläthylcarbinols auftretende Anisotropie der Polarisierbarkeit in der Weise, wie es vorhin angedeutet wurde, abschätzt, so findet man, dass die Richtung maximaler Polarisierbarkeit

aus dem bekannten physikalischen Verhalten der Gruppe entnommen, sondern aus der Wechselwirkung höherer Näherung der Gruppen eines fragwürdigen, nicht gewinkelten Modells berechnet wird.

Wir glauben, als einen wichtigen Vorteil der von *W. Kuhn* durchgeführten Abschätzung der absoluten Konfiguration des Methyläthylcarbinols gerade den Umstand betrachten zu dürfen, dass die Betrachtung sich auf den Drehungsbeitrag einer bestimmten chromophoren Gruppe (der OH-Gruppe im Methyläthylcarbinol), nicht auf die Gesamtdrehung der Molekel bezieht und dass sich dieser Drehungsbeitrag schon als Effekt in erster oder zweiter Näherung einstellt. Durch diese Umstände ist nämlich die Gefahr dafür, dass das Modell über das, was es geben kann, hinaus beansprucht wird, ganz bedeutend herabgesetzt. Demgegenüber müsste bei dem Versuch, die Gesamtdrehung der Molekel als Summe der Drehungsbeiträge der sämtlichen Absorptionsbanden zu errechnen, eine Vielzahl von experimentell ganz oder fast unbekannten Daten (Lage, Intensität und Orientierung der Absorptionsbanden im *Schumann*-Gebiet) benützt bzw. vorausgesetzt werden.

Es sei in diesem Zusammenhang angefügt, dass die Aussagen, die auf Grund der Polarisierbarkeitswechselwirkung gemacht werden, in dem Falle, in welchem chromophore Gruppen begrenzter Ausdehnung mit benachbarten Gruppen in Wechselwirkung treten, im allgemeinen durch Effekte, welche im Rahmen der Einelektronentheorie auftreten, nur wenig gestört werden. Die von der Polarisierbarkeitswechselwirkung herrührenden Effekte erstrecken sich ja, insbesondere wenn es sich um Effekte erster Ordnung handelt, infolge der grossen Reichweite der Polarisierbarkeitswechselwirkung (Kräfte proportional $1/r$) über grosse Bereiche d_g der Molekel, während die entsprechenden Abstände im Rahmen der Einelektronentheorie bei chromophoren Gruppen begrenzter Ausdehnung (exponentielle Abnahme der Elektronendichte) klein bleiben.

Auf Grund solcher Überlegungen glauben wir den von *W. Kuhn* gegebenen Aussagen über absolute Konfiguration, insbesondere bei den anorganischen Komplexverbindungen und bei der Milchsäure ein grosses Mass an Wahrscheinlichkeit beimessen zu können, ebenso in ziemlich hohem Grade den nachstehenden Betrachtungen über die Diphenylverbindungen.

13. Einfluss von Substitutionen auf das Drehungsvorzeichen einiger Diphenylverbindungen. Abschätzung der absoluten Konfiguration.

Ausser der Absorption, dem Zirkulardichroismus und der Rotationsdispersion von Ditoluidyl haben wir in Teil I dieser Arbeit auch die optische Absorption und die Rotationsdispersion einiger weiterer Diphenylverbindungen angegeben (Fig. 6—16). Über die Absorptionsspektren ist das Wesentlichste in Abschnitt 11 mitgeteilt worden.

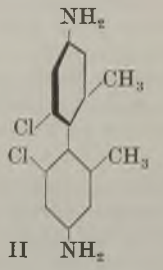
Wegen der Kleinheit des Anisotropiefaktors war bei diesen Verbindungen eine Messung der optischen Drehung und des Zirkulardichroismus im Innern der Absorptionsbanden nicht möglich (vgl. die Einleitung zu Abschnitt 7). Infolgedessen können wir mit Sicherheit nur behaupten, dass der Anisotropiefaktor bei allen weiteren von uns untersuchten Verbindungen kleiner als etwa 0,001 ist.

---

am asymmetrischen C-Atom von diesem Atom aus nach der C_2H_5-Gruppe gerichtet ist. Ersetzen wir demgemäss das C-Gerüst durch einen am Orte des asymmetrischen C-Atoms befindlichen, in Richtung nach der C_2H_5-Gruppe schwingenden Resonator, so erhält man bei der Wechselwirkung der chromophoren anisotropen COH-Schwingung mit diesem Renonator schon in erster Näherung eine optische Aktivität, deren Vorzeichen mit dem von *W. Kuhn* l. c. berechneten übereinstimmt.

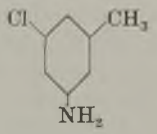
Im vorigen Abschnitt (Nr. 12) wurden mehrere Gründe klar gemacht, durch welche die besondere Kleinheit des Anisotropiefaktors modellmässig gedeutet werden kann. Wir werden auf Grund dieser Gesichtspunkte die an den weiteren Verbindungen beobachteten Eigenschaften diskutieren:

Bei der Verbindung



II

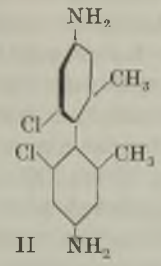
ist es im Gegensatz zur Verbindung I (Ditoluidyl) nicht mehr wahrscheinlich, dass die langwelligste Absorptionsbande der Gruppe



in der Richtung $CH_3 - Cl$ (x-Richtung in Punkt 1 der Fig. 21) schwingt. Die Schwingung in der Verbindung II, wie auch in dem durch Halbierung entstehenden m-Chlortoluidin dürfte vielmehr eine starke Komponente in der Richtung der Längsachse der Diphenylverbindung (z-Richtung) haben. Wie wir in Gl. (34) gesehen haben, wird dies zwar keine Änderung im Vorzeichen des Koppelungskoeffizienten und damit auch keine Änderung im Drehungsvorzeichen der langwelligsten Halbbande ergeben. Wohl aber sieht man ein, dass eine Longitudinalkomponente (z-Komponente) im Schwingungsbilde nichts zur optischen Drehung, aber viel zur gewöhnlichen Absorption beiträgt. Das heisst aber: Eine Longitudinalkomponente im Schwingungsbild wird den Anisotropiefaktor, ohne dessen Vorzeichen zu beeinflussen, dem Betrage nach erniedrigen.

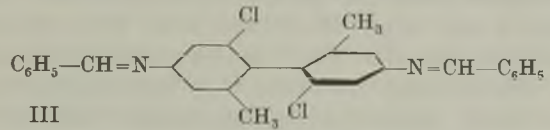
Auf der andern Seite könnte bei dieser Verbindung, eben wegen der Verlagerung des Ortes des schwingenden Streumoments, auch der effektive Koppelungsabstand d_k gegenüber der Verbindung I vergrössert sein, was ebenfalls zu einer Abschwächung der zu beobachtenden Drehungsbeiträge führen muss. (Vgl. hierzu die nachstehende Gl. 39.)

Eine besondere Beachtung verdient im weiteren der Vergleich der Drehung von



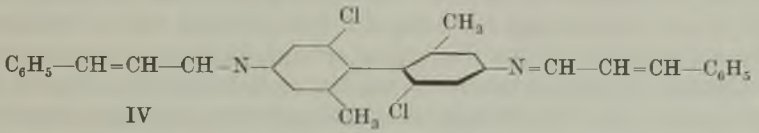
II

mit den aus dieser Verbindung mit Benzaldehyd einerseits, mit Zimtaldehyd andererseits gebildeten *Schiff*'schen Basen



III

und



IV

Diese Verbindungen waren deswegen von Interesse, weil hier in jeder Molekelhälfte ein System von konjugierten Doppelbindungen vorliegt, von dem wir wissen, dass es praktisch genommen als ein einziger grosser Chromophor zu betrachten ist (vgl. die Bemerkung in Abschnitt 2b). Es konnten demgemäss grosse Werte von d_g in Gleichung (5) erwartet werden und dementsprechend gegebenenfalls grosse Werte des Anisotropiefaktors. Die Erwartung hat sich, wie wir jetzt verstehen, deshalb nicht erfüllt, weil mit wachsendem Abstande d_g auch der Effektivwert von d_k in Gleichung (34) und (35) ansteigt, wodurch der Koppelungskoeffizient k_{12} erniedrigt wird.

Durch Einsetzen von g_I aus (15) und von δ aus (9) unter Berücksichtigung von (31) finden wir tatsächlich auf Grund von (17):

$$[M]_{\nu=\nu_0} = 3723\, k_{max}\, \frac{2\pi}{\lambda}\, d_g\, \frac{2}{\Theta}\, \frac{f}{8\pi^2 \nu_0}\, 3\, \frac{e_0^2}{m_0}\, \frac{l}{d_k^3}\, \frac{a^2}{d_k^2} \qquad (39)$$

d. h.: es ist der im Mittelpunkt der Gesamtabsorptionsbande auftretende Drehungsbeitrag bei gegebenem f-Wert und gegebenem Wert von k_{max} einfach proportional $d_g \cdot a^2/d_k^5$. Es kann also bei steigendem Abstand d_g die beobachtbare Drehung durch gleichzeitiges Ansteigen von d_k effektiv herabgesetzt werden.

Merkwürdigerweise zeigt sich beim Übergang von II zu den Verbindungen III und IV ein Wechsel im Drehungsvorzeichen. Da der Übergang von II zu III bzw. IV eine einfache Kondensation

mit einem Aldehyd ist, welche an einer von der Diphenylbindung weit entfernten Stelle der Molekel erfolgt, ist eine Konfigurationsänderung (*Walden*'sche Umkehrung) ausgeschlossen. Der experimentell festgestellte Verlauf der Rotationsdispersion (Fig. 8, 10 und 12) zeigt, dass offenbar der langwelligste Teil der langwelligsten Absorptionsbande das Drehungsvorzeichen beim Übergang von II zu III und IV ändert und dies bedeutet einen Wechsel im Vorzeichen des Koppelungskoeffizienten k_{12}. Nach (31), (34) und (35) ist nun eine Vorzeichenänderung von k_{12} durch eine Änderung des Vorzeichens und der Grösse von a und ϑ allein nicht zu erzielen. Nach (35) ist dagegen ein Vorzeichenwechsel möglich, wenn φ nicht gleich 0 gesetzt, also der Winkel zwischen den Benzolebenen in Fig. 5, bzw. Fig. 21 nicht genau gleich 90^0 gesetzt wird. Im Sinne unserer Modellbetrachtungen kann der Wechsel im Vorzeichen von k_{12} fast als Beweis für die Nichtsenkrechtstellung der Benzolebenen betrachtet werden. Das Vorzeichen von φ lässt sich dabei, wie wir jetzt zeigen wollen, für unsere Modelle voraussagen: nach der in Anschluss an (34) und (35) gegebenen Definition ist φ dann positiv, wenn die Drehung der Benzolebene aus der Senkrechtstellung heraus in solcher Richtung erfolgt, dass gleichnamige Gruppen einander genähert werden; nun ist es bekannt, dass das Cl-Atom in II negativ, die CH_3-Gruppe schwach positiv gegen den Benzolkern geladen ist; infolgedessen werden die Cl-Atome einander gegenseitig abstossen, die Cl-Atome und CH_3-Gruppen dagegen einander anziehen. Ausserdem wird die Raumerfüllung der CH_3-Gruppen und der Cl-Atome nicht genau gleich gross sein, ein Umstand, der die gegenseitige Abstossung der gleichnamigen Gruppen noch verstärkt. Infolgedessen ist offenbar zu erwarten, dass eine Abweichung von der Senkrechtstellung der Benzolebenen in dem Sinne erfolgen wird, dass die gleichnamigen Gruppen etwas stärker als in der Senkrechtstellung voneinander entfernt stehen; wir erwarten also einen negativen Wert des Winkels φ. Ist aber φ negativ, so erkennen wir nach (35), dass tatsächlich eine Umkehr im Vorzeichen des Koppelungskoeffizienten eintreten kann, nämlich dann, wenn $\cos^2\vartheta \cdot |\sin\varphi| > 3\,a^2/d_k^2 + \sin^2\vartheta$ wird. Nun ist beim Übergang von II zu III oder IV keine Änderung im Winkel φ zu erwarten, da hierbei an den diesen Winkel festlegenden Gruppen $-CH_3$ und -Cl nichts passiert. Dagegen ist einzusehen, dass beim Übergang von II zu III und IV der effektive Abstand d_k vergrössert wird, während a^2 (Abstand des Schwerpunktes des Streumomentes von der Diphenylachse) eher verkleinert, jedenfalls kaum vergrössert wird. [$\sin^2\vartheta$ könnte allerdings ebenfalls eher vergrössert werden.] Es ist damit die Möglichkeit gegeben, dass in der Verbindung II das Vorzeichen des Koppelungskoeffizienten durch das Glied $3\,a^2/d_k^2$ (in 35), bei den Verbindungen III und IV dagegen durch das Glied $\sin\varphi$ (negativ) bestimmt wird, indem das

Glied sin φ beim Übergang II zu III oder IV gleich bleibt, das Glied $3\,a^2/d_k^2$ aber abnimmt. Die Kleinheit des Koppelungskoeffizienten, wie er in III und IV offenbar vorliegt, erhält damit eine weitere Erklärung: der Koeffizient ist zum Teil so klein, weil er aus positiven und negativen Summanden zusammengesetzt ist, Summanden, welche sich in allen Fällen nahezu kompensieren.

Es ist nach dem Gesagten naheliegend, der Verbindung II einen positiven, den Verbindungen III und IV einen negativen Koppelungskoeffizienten zuzuordnen. Eine umgekehrte Zuordnung lässt sich, auch wenn man sich bemüht, einen solchen Fall zu konstruieren, kaum plausibel machen. Mit dem Vorzeichen des Koppelungskoeffizienten ist aber, wie wir sahen, auch das Vorzeichen der langwelligen Halbbande der dem Sichtbaren zunächstliegenden Absorptionsbande festgelegt und damit auch die absolute Konfiguration der Verbindung. Nach dem Gesagten dürfte das in Formel II aufgezeichnete Molekelmodell den im Sichtbaren rechtsdrehenden Antipoden des 2,2′-Dichlor-4,4′-diamino-6,6′-dimethyl-diphenyls darstellen, Formel III und IV die entsprechenden im Sichtbaren linksdrehenden Antipoden der Benzaldehyd- bzw. Zimtaldehyd-Kondensationsprodukte von II. Dem im Sichtbaren rechtsdrehenden Antipoden des Ditoluidyls wäre aus entsprechenden Gründen mit einiger Wahrscheinlichkeit die in Formel I wiedergegebene Konfiguration zuzuordnen.

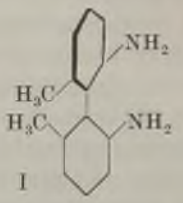
14. Wichtigkeit der Untersuchung optisch aktiver und dabei nahezu komplanarer Diphenylverbindungen.

Zum Schlusse sei noch auf eine in den vorigen Abschnitten angedeutete, möglicherweise durch das Experiment prüfbare Besonderheit gewisser aktiver Diphenylverbindungen hingewiesen: Wenn es möglich ist, den Betrag des Winkels φ in (35) gross, beispielsweise gleich 60 bis 70° zu machen, so müssten Koppelungskoeffizienten auftreten, welche die an unsern Diphenylverbindungen beobachteten Werte weit übertreffen. Entsprechendes wäre dann von der Aufspaltung δ und von den absoluten Drehungsbeiträgen im Sichtbaren zu erwarten.

Ein grosser Wert des Winkels φ würde eine starke Abweichung von der Senkrechtstellung bedeuten, einen Übergang in eine fast komplanare Stellung der Benzolebenen. Es ist klar, dass ein Übergang zur exakten Parallelstellung nicht in Frage kommen kann, da der Durchgang durch die Parallelstellung eine Razemisierung, die genaue Parallelstellung ein Verschwinden der optischen Aktivität bedeuten würde. Um so interessanter ist die Voraussage, dass der Übergang aus der Senkrechtstellung in eine Beinahe-Parallelstellung der Benzolebenen eine grosse Verstärkung des Koppelungskoeffizienten, eine Vergrösserung des Anisotropiefaktors, eine Steigerung der Drehungsbeträge herbeiführen sollte.

Zusammenfassung.

Anhand der in Teil I mitgeteilten Messungen der Rotationsdispersion und des Zirkulardichroismus von



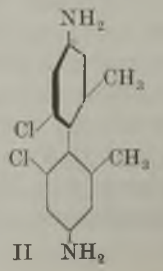
I

in konz. Schwefelsäure wird festgestellt, dass die bei 2700 Å gelegene Absorptionsbande dieser Verbindung, den theoretischen Erwartungen entsprechend, in 2 etwa gleich starke, entgegengesetzt dichroitische Halbbanden zerfällt; entsprechend ist der Drehungsverlauf symmetrisch zur Gesamt-Absorptionsbande (Gegensatz zu dem antisymmetrischen Verlauf der Rotationsdispersion bei „normalen", homogenen Absorptionsbanden bei Verbindungen mit asymmetrischen C-Atomen). Die Aufspaltung δ (Frequenzdifferenz der beiden Halbbanden) wird zu ungefähr $\delta = 3 \times 10^{12}\,\mathrm{sec}^{-1} \backsimeq 8$ Å bestimmt.

Aus dieser Aufspaltung wird der Koppelungskoeffizient zwischen den beiden Hälften der Diphenylverbindung bestimmt. Er wird verglichen mit dem Koppelungskoeffizienten, der bei anorganischen Komplexverbindungen beobachtet worden war. Es zeigt sich, dass die Koppelung zwischen den beiden senkrecht zueinander stehenden Hälften der Diphenylverbindung etwa 40mal schwächer ist als zwischen dem Kobaltatom und den daran gebundenen Oxalsäureresten im $K_3[Co\,Ox_3]$.

Die Kleinheit des Koppelungskoeffizienten bei der optisch aktiven Diphenylverbindung wird damit in Zusammenhang gebracht, dass die beiden Benzolebenen in dieser Verbindung nahezu senkrecht zueinander stehen und dass der optische Schwerpunkt in jeder der beiden Molekelhälften vom gravimetrischen Schwerpunkt der Benzolkerne und damit von der Längsachse der Diphenylverbindung nur wenig entfernt ist. (Kleiner Abstand a in Fig. 5.)

Beim Übergang von der Verbindung II



II

zu deren Kondensationsprodukt mit 2 Mol Benzaldehyd bzw. mit 2 Mol Zimtaldehyd wird ein Wechsel im Vorzeichen der optischen Drehung im Sichtbaren und damit ein Wechsel im Vorzeichen des Koppelungskoeffizienten festgestellt. Der Wechsel lässt sich deuten durch eine nicht genaue Senkrechtstellung der Benzolebenen in den optisch aktiven Diphenylverbindungen. Da zwischen gleichnamigen Gruppen, insbesondere zwischen den elektrisch aufgeladenen Cl-Atomen eine elektrostatische Abstossung statt hat, ist eine Abweichung von der Senkrechtstellung in dem Sinne zu erwarten, dass gleichnamige Substituenten (Beispiel: die Cl-Atome) voneinander etwas entfernt, ungleichnamige Gruppen einander genähert werden. Die Vorzeichenänderung der optischen Drehung beim Übergang von II zu den Kondensationsprodukten mit Benzaldehyd oder Zimtaldehyd wird dadurch erklärt. Gleichzeitig damit wird die wahrscheinliche absolute Konfiguration der Verbindung II festgelegt. Die Formeln I und II stellen voraussichtlich je den im Sichtbaren rechtsdrehenden Antipoden dar.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel.

---

161. Über p-Dinitrosoverbindungen, ihre Molekulargrösse und ihre Kondensation mit aromatischen Aminen

(26. Mitteilung über Azoverbindungen und ihre Zwischenprodukte[1]).)

von **Paul Ruggli** und **Gerd Bartusch.**

(24. VIII. 44.)

Die synthetische Verwendbarkeit, welche das p-Dinitrosobenzol (I) in früheren Arbeiten unseres Laboratoriums namentlich bei Umsetzungen mit aromatischen Aminen zeigte[2]), hat uns veranlasst, eine genauere Studie über die Eigenschaften aromatischer Kerne mit zwei paraständigen Nitrosogruppen in Angriff zu nehmen und ihre synthetische Verwendbarkeit zu prüfen.

Das gelbe p-Dinitrosobenzol (I), mit dem wir viel gearbeitet haben, ist in der Literatur als hochpolymerer, nicht schmelzbarer und fast unlöslicher Körper beschrieben[3]), der seinen Namen „wahrscheinlich mit Unrecht" führt[4]). Auch wir haben früher mehr oder weniger graugelbe Präparate in Händen gehabt, die etwa dieser Beschreibung entsprachen. Immerhin waren sie in kochendem Nitrobenzol oder

[1]) Letzte Mitteilung Helv. **26**, 1190 (1943).

[2]) *P. Ruggli* und *Ch. Petitjean*, Helv. **21**, 711 (1938).

[3]) *D. Bigiavi* und *F. Franceschi*, G. **57**, 362 (1927).

[4]) *W. Schlenk*, Ausführliches Lehrbuch der organ. Chemie, 2. Bd., S. 88 (Wien 1939).

Xylol teilweise löslich, ohne beim Umlösen wesentlich besser zu werden. Die Reinigung gelang durch Destillation mit Wasserdampf, wobei maximal etwa 25 % übergehen, oder durch die ergiebigere, wenn auch mühsame Sublimation im Vakuum, die wegen der Verpuffungsgefahr vorsichtig ausgeführt werden muss.

Wir haben nun festgestellt, dass man bei sorgfältigem und etwas verschwenderischem Arbeiten ohne weiteres zu einem sehr reinen „Rohprodukt" von p-Dinitrosobenzol (I) kommt, das z. B. bei der beidseitigen Umsetzung mit aromatischen Aminen sehr gute Ausbeuten ergibt, die denjenigen bei der Umsetzung eines sublimierten oder mit Dampf destillierten Präparates nahezu gleichkommen.

Auch ein frisches Präparat wird — schon wegen seiner gelben Farbe — sicher assoziiert, aber kaum hochpolymer sein. Es löst sich in der 50-fachen Menge kochenden Xylols zu 96 %, was auf kleine Anteile höherer Polymerisate hinweist, wird aber besser bei mässiger Temperatur (100–110°) daraus umkrystallisiert. In letzterem Falle erhält man aus der gelbgrünen Lösung deutliche gelbe Nädelchen. War das Produkt vorher sublimiert, so ist es in Xylol vollkommen löslich und umkrystallisierbar. Ein sublimiertes Präparat zeigt auch den reproduzierbaren Smp. 178–180° (unter Zers.), der nur durch Eintauchen in vorgeheizte Bäder bestimmbar ist.

Da die Substanz im Gaszustand am ehesten monomolekular sein musste, wurde die Sublimation im Vakuum eingehend untersucht. Neben gelbem Sublimat konnten wir hier zum ersten Male eine grüne krystallisierte Form des p-Dinitroso-benzols (I) beobachten. Unterbricht man den Versuch vorsichtig in diesem Stadium, so kann man in einer Ausbeute bis zu 25 % grüne Kryställchen von etwa 2 mm Grösse mit der Pinzette ablösen. Sie sind meist recht fest mit dem gelben Anteil verwachsen und gehen nach einigen Minuten, noch rascher in Berührung mit Lösungsmitteln oder beim Erwärmen, wieder in die gelbe Form über. In diesen grünen Krystallen liegt wahrscheinlich die monomolekulare Form des p-Dinitrosobenzols vor. Beim Öffnen der warmen Apparatur zwecks rascher Isolierung trat gelegentlich eine harmlose Verpuffung ein, die wahrscheinlich auf den Dampf der monomolekularen Form zurückzuführen ist, da der Zersetzungspunkt der gelben Form über der Badtemperatur liegt.

Eine Resublimation des Sublimates führt unter Hinterlassung eines sehr kleinen Rückstandes (3 %) wieder zu einer Mischung der gelben mikrokrystallinen Form und der grünen Krystalle, ohne letztere weiter anzureichern. Der Verlauf ist meist so, dass zuerst ein gelbes Sublimat entsteht, auf dem dann grüne Krystalle anwachsen, worauf zum Schluss – wenn man nicht rechtzeitig unterbricht – noch ein bräunliches Sublimat erscheint, das beim Erkalten gelb wird. In der gelben Form dürfte ein niederes Polymeres von wahrscheinlich nicht

einheitlicher Molekulargrösse vorliegen, doch genügt die Löslichkeit nicht zu deren kryoskopischer Bestimmung; ebullioskopische Methoden in hochsiedenden Lösungsmitteln kommen wegen Zersetzlichkeit nicht in Frage.

Da die Brauchbarkeit für Kondensationen sowie die Fähigkeit zur Sublimation und Dampfdestillation mit dem Alter des Präparates nachlassen, dürfte auch im festen Präparat ein langsames Kettenwachstum im Sinne der Formeln I → II eintreten[1]). Auch bei Mononitrosoverbindungen ist die frisch erstarrte Schmelze ja oft noch blaugrün und wird erst allmählich farblos.

Anschliessend haben wir nach weiteren p-Dinitrosokörpern gesucht, die günstigere Eigenschaften bezüglich Löslichkeit, Flüchtigkeit und Neigung zu monomolekularem Zustand haben könnten. Von den etwa sieben bekannten p-Dinitrosokörpern[2]) schienen uns zwei zur näheren Untersuchung geeignet, nämlich das 2,5-Dinitrosotoluol (III) von *R. Nietzki* und *A. L. Guiterman*[3]) und das p-Dinitrosocymol (XVI) von *F. Kehrmann* und *J. Messinger*[4]).

Das 2,5-Dinitroso-toluol (III) ist ein hellgelber Körper von chinonartigem Geruch, leicht flüchtig mit Wasserdampf. Die frühere Angabe, dass es mangels Löslichkeit (ausser in Eisessig) nicht umkrystallisierbar sei, können wir dahin berichtigen, dass es bei 100° bis 110° in Toluol, Xylol, Äthylbenzol, Eisessig und Pyridin mit smaragdgrüner Farbe gut löslich ist und – am besten aus Pyridin – goldgelbe Krystalle von 3 mm Länge bildet, die wie das Rohprodukt bei 131° schmelzen und bei etwa 144° verpuffen.

Am Dinitroso-toluol (III) haben wir die Abhängigkeit der Flüchtigkeit vom Alter untersucht. Bei einem frisch bereiteten Produkt gingen in zweistündiger Destillation mit Wasserdampf 30% über, während ein fünf Tage altes Präparat in gleicher Zeit 22% lieferte. Nach zwei bzw. vier Monaten gingen nur noch 6 bzw. 2% über. Der Wasserdampf ist hellgrün gefärbt, das gewonnene Präparat

---

[1]) Vgl. dazu die Ausführung von *K. A. Jensen* und *A. Berg* über die Struktur der dimeren Mono-nitrosokörper, A. **548**, 110 (1941). In Formel II und in den Formeln der weiter folgenden Azoxykörper gebrauchen wir die übliche Schreibweise. In Wirklichkeit liegt natürlich eine semipolare Bindung von Stickstoff an Sauerstoff im Sinne der Schreibweise N → O vor.

[2]) Ausser den im folgenden beschriebenen seien noch erwähnt: 2,5-Dinitroso-anisol, *Th. T. Best*, A. **255**, 187 (1889); 2,5-Dinitroso-1,4-dimethyl-benzol, *L. Pflug*, A. **255**, 176 (1889); 1,4-Dinitroso-naphtalin, *R. Nietzki* und *A. L. Guiterman*, B. **21**, 434 (1888). Das 1,2,3,4-Tetra-nitroso-benzol von *R. Nietzki* und *W. Geese*, B. **32**, 506 (1899) dürfte nach heutigen Anschauungen die Struktur eines Benzo-di-furoxans haben. Von einer Dinitroso-2,4-dimethyl-benzoesäure, *A. Claus*, J. pr. [2] **41**, 490 (1890), ist die Struktur noch unbestimmt.

[3]) B. **21**, 431 (1888); *P. Mehne*, B. **21**, 734 (1888).

[4]) B. **23**, 3560 (1890).

hellgelb, Smp. 137°. Durch längere Destillation lässt sich natürlich die Ausbeute verbessern, doch nimmt die Menge der übergehenden Substanz rasch ab. Der Grund ist darin zu suchen, dass der noch nicht destillierte Teil bei 100° begreiflicherweise einer rascheren Polymerisation unterworfen ist als bei Zimmertemperatur. Wir konnten die Sublimation im Vakuum bei kleinen Ansätzen (0,5–1 g) in 1½ Stunden bei einer Badtemperatur von 110–120° mit 70% Ausbeute durchführen. Das braune Sublimat gibt beim Zerreiben ein hellgelbes Pulver. Bei dieser Sublimation verhielt sich ein zwei Monate altes Präparat ebenso wie ein frisches, so dass die Sublimation zur Aufarbeitung älterer Produkte empfehlenswert ist. Wird die Sublimation bei demselben Produkt mehrfach wiederholt, so ist der Verlust etwa 30% (dunkler Rückstand) konstant.

Für Umsetzungen sind frische Rohprodukte zu empfehlen. Der Grund liegt wohl darin, dass sie keinerlei Erwärmung durchgemacht haben. Wir haben, ähnlich wie früher das Dinitrosobenzol, auch das Dinitroso-toluol (III) mit überschüssigem Anilin in Alkohol-Eisessig umgesetzt. Es entsteht das orangerote 2''-Methyl-azo-azoxy-benzol (IV).

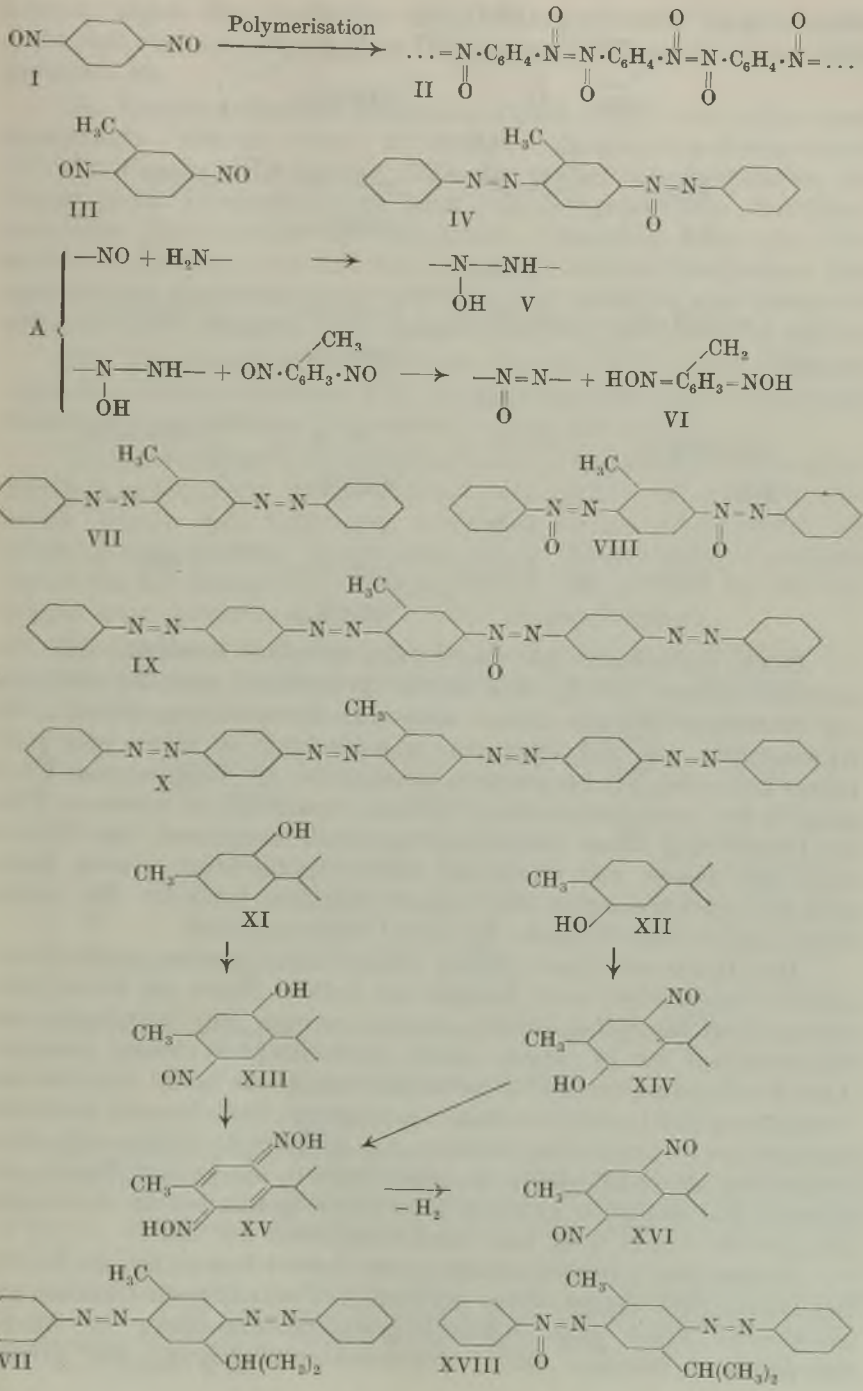
Der Reaktionsverlauf ist also auch hier derart, dass einseitig eine Wasserabspaltung zur Azoverbindung stattfindet, während anderseits im Sinne der Reaktionsfolge A (siehe unten bei den Formeln) eine primäre Aldolkondensation zu einem „Azo-hydrat" bzw. N-Oxyhydrazokörper (V) stattfindet, der durch einen weiteren Anteil des Dinitrosokörpers zum Azoxykörper dehydriert wird. Demnach findet man als Nebenprodukt das durch Hydrierung des Dinitroso-toluols entstandene Toluchinon-dioxim (VI).

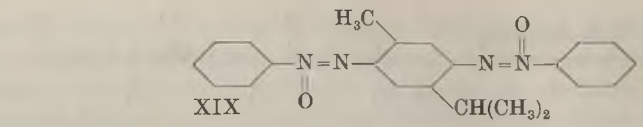
Im übrigen wäre beim Azo-azoxykörper IV noch eine Isomerie hinsichtlich der Stellung der Methylgruppe möglich. Wir werden aber später beim Dinitroso-cymol sehen, dass o-Substituenten „azoxyfeindlich" sind. Daher halten wir in Formel IV die Stellung der Methylgruppe auf der Azo-Seite für gut begründet.

Durch vorsichtige Hydrierung lässt sich das Sauerstoffatom eliminieren; das entstehende 2''-Methyl-p-disazobenzol (VII) bildet rote Nadeln. Anderseits lässt sich aus dem Azo-azoxykörper (IV) mit Perhydrol in Eisessig auch der rein gelbe Dis-azoxykörper (VIII) darstellen.

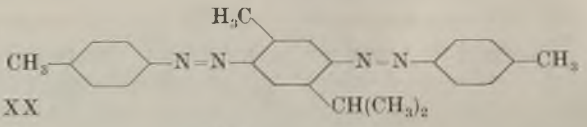
Die Kondensation von Dinitroso-toluol mit p-Amino-azobenzol in Eisessig ergab rotbraunes 2'''-Methyl-p-trisazo-(3)-azoxy-benzol[1]) (IX), das durch milde katalytische Reduktion in rotes 2'''-Methyl-tetrakis-azobenzol (X) übergeht.

[1]) Bei diesem Bezifferungsschema bedeutet 2 die o-Stellung der Methylgruppe, und zwar mit dem Zeichen ''' im 3. Kern, während (3) angibt, dass die dritte Doppel-Stickstoffgruppe eine Azoxygruppe ist.

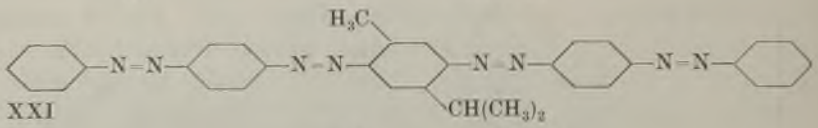

Polymerisation
I
II
III
IV
A
V
VI
VII
VIII
IX
X
XI
XII
XIII
XIV
XV
XVI
XVII
XVIII
– H₂



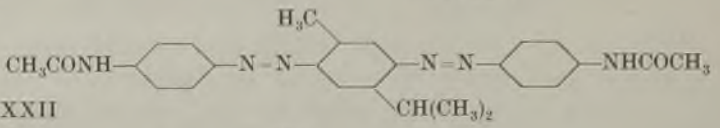
XIX



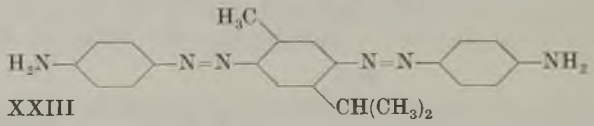
XX



XXI



XXII



XXIII

Noch einladender als das Dinitroso-toluol erscheint das Dinitroso-cymol (XVI), das bereits grünstichig gelb ist und, wie wir bestätigen können, „nach Jod oder Thymochinon riecht". Die Anwesenheit von Alkylgruppen in o-Stellung zu einer oder noch besser zu beiden Nitrosogruppen scheint also die Neigung zum Übergang in den monomolekularen Zustand wesentlich zu erhöhen. Über die Darstellung dieses Dinitrosokörpers, die ausgehend von Thymol (XI) oder besser von Carvacrol (XII) durchgeführt werden kann, sind im experimentellen Teil nähere Angaben gemacht. Die beiden Wege sind in den Formeln XI—XVI wiedergegeben.

Das Dinitroso-cymol (XVI), dessen Lösungen als ziemlich zersetzlich beschrieben sind, konnte aus kaltem Äther als feinkrystallines grünstichig gelbes Pulver erhalten werden. Zur Destillation mit Wasserdampf ist es wegen seiner Zersetzlichkeit wenig geeignet. Auch die Sublimation im Vakuum kann wegen der leicht eintretenden Verpuffung nur in kleinen Ansätzen erfolgen, doch konnte auch hier eine grüne Form isoliert werden. Am Kühlerrohr bilden sich grüne Tröpfchen, die schliesslich zu einer grünen, hängenden Traube erstarren. Die isolierten grünen Krystalle gehen bei 65–70° in die reingelbe Form über und schmelzen dann bei 120°.

Wegen der verhältnismässig guten Löslichkeit in Benzol konnte bei einem frisch dargestellten (gelblichen) Produkt nach Umlösen aus gekühltem Äther eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol durchgeführt werden. Die Gefrierpunktserniedrigung der grünen

Lösung ergab das einfache Molekulargewicht, wodurch zum erstenmal eine monomolekulare Dinitrosoverbindung als solche nachgewiesen ist.

Die Kondensation des Dinitroso-cymols (XVI) mit Anilin ergab karminrote Nadeln von 2''-Methyl-5''-isopropyl-p-disazo-benzol (XVII). Daraus geht hervor, dass die beiden o-Substituenten die früher (beim Dinitroso-benzol und -toluol) beobachtete Azoxykondensation (Formelreihe A) verhindern. Immerhin kann mit Perhydrol in Eisessig zunächst eine einseitige Sauerstoffaufnahme zum orangeroten Azoxy-azokörper (XVIII) und weiterhin zum besonders gut krystallisierenden gelben Dis-azoxykörper (XIX) bewirkt werden.

Die Kondensation des Dinitroso-cymols (XVI) mit p-Toluidin ergab die tiefrote Substanz XX, die Kondensation mit p-Amino-azobenzol den violettroten Tetrakis-azokörper (XXI).

Letzterer konnte auch auf einem andern Wege dargestellt werden. Durch Kondensation von Dinitroso-cymol (XVI) mit p-Amino-acetanilid wurde das rotbraune 4,4'''-Diacetamino-2''-methyl-5''-isopropyl-p-disazobenzol (XXII) gewonnen. Nach dessen Verseifung wurde das karminrote freie Diamin (XXIII) wieder mit 2 Mol Nitrosobenzol zum Tetrakis-azokörper XXI kondensiert.

Erwähnt sei noch die Lösungsfarbe der beschriebenen Azo- und Azoxykörper in konz. Schwefelsäure (1-proz. Lösung).

Toluol-derivate	Zahl der Gruppen Azo-	Azoxy-	Farbe in H_2SO_4	Cymol-derivate	Zahl der Gruppen Azo-	Azoxy-	Farbe in H_2SO_4
VIII	—	2	gelb	XIX	—	2	gelb
IV	1	1	orangerot	XVIII	1	1	orangerot
VII	2	—	blutrot	XVII	2	—	blutrot
IX	3	1	violett	XXI	4	—	rein blau
X	4	—	rein blau	XX	2	—	rein violett
				XXII	2	—	rotviolett
				XXIII	2	—	rot

Experimenteller Teil.

p-Dinitroso-benzol[1]) (I).

Die Nitrosierung des Phenols nach *J. L. Bridge*[2]) muss unter guter Kühlung erfolgen. Die Lösung von 20 g Phenol, 9 g Ätznatron und 18 g Natriumnitrit in 400 cm³ Wasser wird in Kältemischung mit 100 g zerkleinertem Eis versetzt, worauf man innert 5 Minuten die gekühlte Mischung von 50 g konz. Schwefelsäure und 100 cm³ Wasser

[1]) Lit.: *R. Nietzki* und *F. Kehrmann*, B. **20**, 615 (1887); *M. O. Forster* und *M. F. Barker*, Soc. **103**, 1922 (1913); *E. Beckmann* und *O. Liesche*, B. **56**, 15 (1923); *D. Bigiavi* und *F. Franceschi*, G. **57**, 362 (1927); *P. Ruggli* und *Ch. Petitjean*, Helv. **21**, 711 (1938); *D. Radulescu, L. Novac, J. Petreanu* und *S. Popa*, C. **1940**, I. 1820.

[2]) A. **277**, 85 (1893).

zugibt, wobei die Temperatur -5^0 betragen soll. Man rührt noch 2 Stunden bei 0^0, wobei der anfangs bräunliche Niederschlag hell bzw. schwach rosa wird. Er wird nach Auswaschen mit 150 cm^3 Eiswasser und Absaugen ohne Trocknung sofort weiter verarbeitet.

Die Umsetzung des Nitrosophenols mit Hydroxylamin-hydrochlorid erfolgt nach *R. Nietzki* und *A. L. Guiterman*[1]), doch genügt die Anwendung von 1,5 Mol Hydroxylaminsalz. Die hellgelben Krystalle von Chinondioxim können nach einigen Tagen abgesaugt werden, doch ist die Abscheidung erst nach 14 Tagen beendet. Wesentlich ist die sorgfältige Entfernung von unverändertem Nitrosophenol, indem man das Produkt (erhalten aus 20 g Phenol) mit 150 cm^3 n. Ammoniak aufschlämmt, und anschliessend mit 100 cm^3 Wasser auf dem Filter nachwäscht, auch wenn die Ausbeute darunter etwas leidet; erhalten 12 g.

Die Dehydrierung zu Dinitroso-benzol[2]) wird auch zweckmässig unter Kühlung vorgenommen, da sonst kleine Mengen p-Dinitrobenzol entstehen. Die filtrierte braune Lösung von 12 g Dioxim in 120 cm^3 n. Natronlauge wird bei 0^0 unter Rühren portionsweise mit einer gleichfalls gekühlten Lösung von 57 g Trikaliumhexacyanoferrat(III) in 150 cm^3 Wasser versetzt. Der abgesaugte gelbe Niederschlag wird unter Aufschlämmen gut mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen im Vakuumexsikkator erhält man 11,5 g hellgelbes p-Dinitroso-benzol, was einer Ausbeute von 40% bezogen auf Phenol entspricht. Der Zersetzungspunkt liegt bei sehr raschem Erhitzen bei etwa 170^0, bei langsamem Erhitzen bräunt es sich nur und kann ohne stärkere Zersetzung auf 330^0 erhitzt werden. Ein sublimiertes Präparat schmilzt beim Eintauchen in ein auf 175^0 vorgewärmtes Bad unter Zersetzung bei 178—180^0. Ein aus Xylol bei 110^0 umgelöstes Produkt schmilzt beim Eintauchen in Heizbäder bei etwa 200—203^0. Die Verschiedenheit dieser beiden (reproduzierbaren) Zersetzungspunkte dürfte nicht auf verschiedener Reinheit, sondern auf verschiedenem Polymerisationsgrad beruhen.

Das Dinitroso-benzol löst sich in ansteigender Reihe in Toluol, Äthylbenzol, Xylol, Nitrobenzol und Pyridin mit grüner Farbe. Es löst sich z. B. in der 30-fachen Menge Nitrobenzol von 120^0 unter Hinterlassung von etwa 6% dunkelbraunem Rückstand. Durch rasches Umlösen aus Xylol von 100—110^0 erhält man es in kleinen gelben Nädelchen. Weitere Einzelheiten, auch über die Sublimation im Vakuum zwecks Gewinnung der grünen Krystalle, finden sich in der Diss. *G. Bartusch*, Basel 1944.

2,5-Dinitroso-toluol (III).

Je 20 g m-Kresol werden nach *J. R. Bridge* und *A. Morgan*[3]) in Nitroso-m-kresol bzw. Toluchinon-monoxim übergeführt. Die Ausbeute beträgt 15,4 g oder 60% der Theorie, Schmelzpunkt unter Zersetzung 155—156^0. Das graugelbe Produkt ist zur weiteren Verarbeitung genügend rein.

H. A. J. Schoutissen[4]) hat das Produkt durch Nitrosierung mit Nitrosylschwefelsäure in Eisessig dargestellt und identisch befunden. Allerdings ist die Nitritmenge mit 0,55 Mol wohl zu klein angegeben. Bei Verwendung von 1,1 Mol Nitrit entsteht das Produkt (Zersp. 155^0) mit 77% Ausbeute zunächst in orangeroter Form. Aus siedendem Benzol unter Zusatz von wenig Tierkohle krystallisieren schwachgelbliche Nadeln vom Smp. 161^0 (Zers.).

Die Umsetzung des nach *Bridge* und *Morgan* dargestellten Produkts mit Hydroxylamin-hydrochlorid nach *R. Nietzki* und *A. L. Guiterman* gab ein hellbraunes Rohprodukt, das nach Umlösen aus Alkohol in Gegenwart von Tierkohle mit 76% Ausbeute gelbliche Nadeln vom Smp. 220^0 (Zers.) lieferte. 15 g dieses Toluchinon-dioxims (VI) wurden bei Zimmertemperatur in 100 cm^3 2-n. Natronlauge gelöst und bei 0^0 portionsweise mit 72 g Trikaliumhexacyanoferrat(III) in 150 cm^3 Wasser versetzt. Nach Absaugen und Waschen

[1]) B. **21**, 429 (1888).
[2]) *R. Nietzki* und *F. Kehrmann*, B. **20**, 615 (1887).
[3]) Am. **20**, 766 (1898); *Beilstein* **7**, 648.
[4]) R. **40**, 758 (1921).

wurde das hellgelbe Produkt im Exsikkator getrocknet; Ausbeute 13,4 g oder 90% der Theorie vom Smp. 131°.

Abweichend von früheren Literaturangaben sind 0,5 g Dinitroso-toluol in 7 cm³ kochendem Toluol mit grüner Farbe löslich; es krystallisieren 0,3 g goldgelbe Nädelchen vom Smp. 131° aus. Ähnlich lässt sich die Substanz aus der 10-fachen Menge Xylol von 100—110° oder aus der 16-fachen Menge Pyridin von 110° umkrystallisieren; letzteres ergibt Rosetten von 4 mm langen lanzettförmigen Krystallen. Da die anfänglich grüne Pyridinlösung rasch bräunlich wird, bevorzugen wir Toluol, Xylol oder Eisessig; aus letzterem erhält man ein hellgelbes Produkt mit grünlichem Schimmer, Smp. 133°. Das Umkrystallisieren muss rasch erfolgen, da sich bei 10 Minuten langem Kochen dunkelbraune Flocken ausscheiden.

Die Abhängigkeit der Destillierbarkeit mit Wasserdampf vom Alter wurde schon im theoretischen Teil beschrieben; der Dampfstrom wurde so reguliert, dass in zwei Stunden 1 Liter Wasser kondensiert wurde. Bei den gewonnenen Präparaten wurden Schmelzpunkte zwischen 137° und 132° beobachtet. Bei jeder Dampfdestillation blieb ein dunkelbraunes Pulver zurück, das nicht mehr löslich und nicht kondensierbar war. Eine Wiederholung der Destillation verbesserte die Ausbeute nicht; dies ist, ebenso wie die Verschiedenheit der Schmelzpunkte, auf die raschere Polymerisation bei 100° zurückzuführen. Ein im Vakuum sublimiertes Produkt schmolz bei 130°.

2″-Methyl-azo-azoxy-benzol (IV).

Die Kondensationen verlaufen meist am besten in Eisessig enthaltendem Alkohol und werden mit frisch bereiteten Rohprodukten angesetzt, die keine Erwärmung durchgemacht haben. 1 g Dinitroso-toluol (III) wird mit 10 cm³ Alkohol, 3 cm³ reinem Anilin und 2 cm³ Eisessig eine Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt über Nacht im Eisschrank stehen und erhält 0,95 g rote Nädelchen, die bereits recht rein sind; Ausbeute 90% der Theorie. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol liegt der Schmelzpunkt bei 103°.

3,618 mg Subst. gaben 9,604 mg CO_2 und 1,755 mg H_2O
2,222 mg Subst. gaben 0,346 cm³ N_2 (16°, 733 mm)

$C_{19}H_{16}ON_4$	Ber.	C 72,11	H 5,10	N 17,72%
	Gef.	„ 72,40	„ 5,40	„ 17,74%

Das Filtrat der Reaktionslösung wurde auf 3 cm³ eingeengt. Der dunkelbraune Körper ergab nach Waschen mit Chloroform 0,37 g Toluchinon-dioxim (VI) entsprechend 75% der nach Reaktionsfolge A erwarteten Menge. Nach Umlösen aus Alkohol erfolgte die Identifizierung durch den Zersetzungspunkt und die Dehydrierung zu Dinitroso-toluol.

2″-Methyl-p-disazobenzol (VII).

0,5 g Azo-azoxy-Körper (IV) werden in 20 cm³ Essigester bei Zimmertemperatur mit *Raney*-Nickel hydriert. Die Eliminierung des Sauerstoffatoms erforderte nur etwa 7 Minuten, wobei wir etwas mehr als die berechnete Wasserstoffmenge, nämlich 42 cm³ statt 35,5 cm³ Wasserstoff (umgerechnet auf 0° und 760 mm), berechnet für 1 Mol Wasserstoff, verwandten. Eine geringe Überreduktion schadet nämlich nicht, da sich evtl. gebildete Hydrazogruppen bei der Aufarbeitung wieder oxydieren. Aus dem Filtrat krystallisieren nach Einengen bis auf 8 cm³ 0,43 g rote Nädelchen des Disazo-Körpers; Ausbeute 90% der Theorie. Nach Umlösen aus Alkohol unter Zusatz von wenig Tierkohle liegt der Schmelzpunkt bei 109°. Die Farbvertiefung beim Übergang des Azo-azoxy-Körpers (IV) in den Disazo-Körper (VII) wurde auch im Kolorimeter bestätigt.

4,185 mg Subst. gaben 11,619 mg CO_2 und 2,027 mg H_2O
2,036 mg Subst. gaben 0,335 cm³ N_2 (16,5°, 737 mm)

$C_{19}H_{16}N_4$	Ber.	C 75,96	H 5,37	N 18,67%
	Gef.	„ 75,72	„ 5,41	„ 18,81%

Die beschriebene Reduktion kann auch auf rein chemischem Wege durchgeführt werden, indem man 0,3 g Azo-azoxy-Körper in 2 cm³ Pyridin löst und nach Zusatz von

0,6 g Zinkstaub und 6 Tropfen Eisessig 2 Minuten auf dem Mikrobrenner kocht. Nach Eingiessen der abgesaugten Lösung in 3 cm³ 2-n. Salzsäure wird kurz erwärmt und nach Erkalten abgesaugt. Durch Umlösen aus Alkohol erhält man 0,19 g Disazo-Körper; Smp. 109°, Ausbeute 67% der Theorie. Weitere Versuche mit Zinkstaub und alkoholisch-wässriger Natronlauge verliefen weniger günstig wegen der Neigung zur totalen reduktiven Aufspaltung.

2″-Methyl-p-disazoxy-benzol (VIII).

Die heisse Lösung von 0,2 g Azo-azoxy-Körper (IV) in 25 cm³ Eisessig wird mit 10 cm³ 30-proz. Perhydrol versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, wobei die rote Farbe in reines Gelb übergeht. Nach Stehen über Nacht im Eisschrank lassen sich 0,17 g und durch Einengen des Filtrats weitere 0,03 g reingelbe Nädelchen gewinnen; Ausbeute 95% der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 100°.

3,578 mg Subst. gaben 9,022 mg CO_2 und 1,647 mg H_2O
2,606 mg Subst. gaben 0,390 cm³ N_2 (15,5°, 733 mm)
$C_{19}H_{16}O_2N_4$ Ber. C 68,64 H 4,85 N 16,87%
Gef. „ 68,77 „ 5,15 „ 17,08%

2‴-Methyl-p-trisazo-(3)-azoxy-benzol (IX).

1 g frisch dargestelltes Dinitroso-toluol und 2,7 g p-Amino-azobenzol werden mit 20 cm³ Eisessig 15 Minuten im kochenden Wasserbad erhitzt. Der beim Erkalten abgeschiedene dunkelbraune Körper wird abgesaugt und durch Auskochen mit 175 cm³ Alkohol gereinigt. Das ungelöste braune Pulver (1,2 g) ergibt nach mehrmaligem Umlösen aus Toluol 0,8 g oder 46% rotbraune kleine Kryställchen vom Smp. 193°.

4,070 mg Subst. gaben 10,588 mg CO_2 und 1,800 mg H_2O
1,843 mg Subst. gaben 0,354 cm³ N_2 (17°, 730 mm)
$C_{31}H_{24}ON_8$ Ber. C 70,96 H 4,61 N 21,37%
Gef. „ 70,95 „ 4,94 „ 21,71%

Aus dem Filtrat konnte wiederum Toluchinon-dioxim (VI) sowie unverändertes Amino-azobenzol isoliert werden.

2‴-Methyl-tetrakis-azobenzol (X).

0,15 g 2‴-Methyl-p-trisazo-(3)-azoxy-benzol (IX) wurden in 25 cm³ Pyridin gelöst und bei Zimmertemperatur hydriert. In 8 Minuten wurden 8,7 cm³ Wasserstoff (0°, 760 mm) aufgenommen und die Hydrierung sofort unterbrochen, da zur Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen nur 6,5 cm³ berechnet waren. Die dunkelrote Lösung wurde vom Katalysator befreit, auf ca. 10 cm³ eingeengt und in 15 cm³ 2-n. Salzsäure gegossen. Es fiel ein roter Niederschlag aus, der abfiltriert und mehrmals aus Toluol oder Xylol umkrystallisiert wurde. Es wurden 0,1 g roter kleinkrystalliner Tetrakis-azokörper (X) vom Smp. 209—210° erhalten. Die Ausbeute betrug 80% der Theorie.

3,505 mg Subst. gaben 9,446 mg CO_2 und 1,542 mg H_2O
1,841 mg Subst. gaben 0,354 cm³ N_2 (14°, 741 mm)
$C_{31}H_{24}N_8$ Ber. C 73,20 H 4,76 N 22,05%
Gef. „ 73,50 „ 4,92 „ 22,30%

p-Dinitroso-cymol (XVI).

a) Aus Thymol (XI). Ansätze von 50 g Thymol wurden nach *E. Kremers, R. M. Hixon* und *N. Wakeman*[1]) in gekühlter alkoholisch-wässriger Salzsäure mit festem Natriumnitrit in 4-Nitroso-thymol (XIII) bzw. Thymochinon-monoxim-(1) übergeführt; Ausbeute 58 g oder 98%. Das bei 153—155° schmelzende Rohprodukt war zur Verarbeitung genügend rein.

[1]) Org. Synth. Sammelband I, 498 (1932).

Bei der Überführung in Thymochinon-dioxim nach *F. Kehrmann* und *J. Messinger*[1]) erhielten wir wie *R. M. Hixon*[2]) nur 6—10% Ausbeute. Eine Verbesserung bis auf 29% konnten wir unter folgenden Bedingungen erreichen: 10 g 4-Nitroso-thymol werden in 10 cm³ kochendem Alkohol gelöst, mit 7,7 g festem Hydroxylamin-hydrochlorid (2 Mol) versetzt und 4 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die freiwerdende Salzsäure wird dabei mit insgesamt 13,5 g Natriumcarbonat-dekahydrat in 20 cm³ lauwarmem Wasser (85% der für 2 Mol Hydroxylaminsalz berechneten Menge) innerhalb 3 Stunden stufenweise abgestumpft, indem man zu Anfang alle 10 Min., später in Zwischenräumen von 20—30 Minuten je 2 cm³ zusetzt. Nach Erkalten wird das Produkt abgesaugt, zweimal mit je 50 cm³ kaltem Alkohol aufgeschlämmt, abfiltriert und unter Nachspülen mit Alkohol abgesaugt. Man erhält ein gelblichweisses krystallines Produkt, das sich bei etwa 210° zu bräunen beginnt und bei 234° unter Zersetzung schmilzt; Ausbeute 3,15 g Thymochinon-dioxim (XV). Weitere Versuche, bei denen länger erhitzt oder nachträglich noch mehr Hydroxylaminsalz zugesetzt wurde, verringerten die Ausbeute. Die Dehydrierung zu XVI ist weiter unten beschrieben.

b) Aus Carvacrol (XII). Diese Methode ist ergiebiger, aber teurer. Wir haben Ansätze von je 50 g käuflichem Carvon z. T. nach *A. Klages*[3]) durch achtstündiges Kochen mit der gleichen Menge Ameisensäure ($d = 1{,}2$), z. T. nach der ältern Vorschrift von *E. Kreysler*[4]) durch vorsichtiges Erwärmen mit etwas Phosphoroxychlorid in Carvacrol übergeführt.

Die Nitrosierung zu Nitroso-carvacrol (XIV) erfolgte nach der folgenden Vorschrift: 20 g Carvacrol werden in 100 cm³ Alkohol gelöst und mit 100 cm³ konz. Salzsäure versetzt. Die Mischung wird mit Eis-Kochsalz auf 0° gekühlt, worauf man 14,4 g festes Natriumnitrit (1 Mol) in Portionen von je 0,5 g hinzugibt und nach jeder Zugabe kräftig rührt. Nach einiger Zeit scheidet sich ein hellgrüner Brei aus. Nachdem die Reaktion beendet ist, giesst man in einen Liter Wasser und rührt gut durch. Der nunmehr hellgelbe Niederschlag wird abfiltriert und gut mit kaltem Wasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure wurden 18,5 g oder 78% der Theorie an Rohprodukt vom Smp. 143° erhalten. Ein umkrystallisiertes Reinprodukt schmilzt nach *A. Klages* bei 153°.

Das rohe Nitroso-carvacrol wird sofort nach der von *F. Kehrmann* und *J. Messinger* beschriebenen Methode mit 80% Ausbeute in Thymochinon-dioxim vom Smp. 234° (Zers.) übergeführt. *R. M. Hixon* erhielt 60—70%.

Zur Dehydrierung[5]) wurde eine filtrierte Lösung von 10 g Thymochinon-dioxim (XV) in 60 cm³ 2-n. Natronlauge auf 0° gekühlt und mit einer gleichfalls gekühlten Lösung von 37,5 g Trikaliumhexacyanoferrat(III) (2,2 Mol) in 100 cm³ Wasser portionsweise versetzt. Der abfiltrierte grüngelbe Niederschlag wurde mit 200 cm³ Wasser verrieben, abgesaugt und gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator erhielt man 7,2 g oder 72% der Theorie an p-Dinitroso-cymol (XVI).

Der Schmelzpunkt lag bei den rohen Präparaten bei 121° (Zers.). Rasch erhitzt schmilzt die Substanz bei 72° zu einer grünen Flüssigkeit (übereinstimmend mit *K.* und *M.*), wird dann wieder fest und zersetzt sich bei 121°.

0,5 g lösen sich in 6 cm³ kochendem Benzol; aus der anfangs grünen, dann bräunlichen Lösung scheiden sich nach einigen Tagen weisse Nädelchen vom Smp. 130° (analog *K.* und *M.*) aus. Durch Umlösen von 0,2 g aus 10 cm³ siedendem Aceton (Lösung grün, dann bräunlich) konnten wir den Zersetzungspunkt auf 140° treiben; eine Wiederholung aus siedendem Eisessig senkte ihn wieder auf 130°. Geeigneter ist die Verwendung kalter Lösungsmittel. 0,3 g lösen sich in 10 cm³ Benzol von Zimmertemperatur. Nach einigen Tagen kann man 0,27 g eines dichten, weissen, krystallinen Niederschlags vom Smp. 130° absaugen, während die grüne Lösung allmählich gelb wird. Am sichersten ist jedoch die Reinigung mit kaltem Äther.

---

[1]) B. **23**, 3557 (1890).
[2]) Am. Soc. **45**, 2339 (1923).
[3]) B. **32**, 1517 (1899).
[4]) B. **18**, 1704 (1885).
[5]) Vgl. *F. Kehrmann* und *J. Messinger*, B. **23**, 3558 (1890).

Hierzu werden 1 g Rohprodukt mit 30 cm³ Äther von Zimmertemperatur digeriert, von etwa 0,2 g ungelöster Substanz abfiltriert und auf die Hälfte eingedunstet, indem man einen Stickstoffstrom hindurchleitet. Nach Kühlung auf -20^0 erhält man 0,5 g grüngelbes mikrokrystallines Dinitroso-cymol (XVI) vom Smp. 126°, das in Benzol monomolekular löslich ist.

0,321; 0,251 g Subst. gaben in 19,72; 18,65 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,425°; 0,355°.

$C_{10}H_{12}O_2N_2$ Ber. Mol.-Gew. 192,1 Gef. Mol.-Gew. 196,2; 194,1

Die Verwendung eines Rohproduktes hatte die höheren Werte 225,7 und 224,9 ergeben; daraus geht die Notwendigkeit der Reinigung mit Äther hervor. Auch nach der Stickstoffbestimmung war das Rohprodukt nicht ganz so rein wie ein aus Äther oder Aceton umkrystallisiertes Präparat.

$C_{10}H_{12}O_2N_2$ Ber. N 14,58 Gef. N 14,45%, aus Äther, Smp. 126°
,, 14,47%, aus Aceton, Smp. 140°
,, 14,35%, Rohprodukt, Smp. 121°.

Die Darstellung der im theoretischen Teil beschriebenen festen grünen Form wurde durch Sublimation von je 0,5 g bei 12 mm Druck durchgeführt. Meist sublimierten nur 10%, die am Kühlereinsatz eine grüne, zu tropfen- oder traubenförmigen Krystalldrusen erstarrte Schmelze bildeten. Der erste Anflug trat bei etwa 50° Badtemperatur auf; in einer halben Stunde wurde die Badtemperatur vorsichtig auf 110° gesteigert. Das isolierte grüne Sublimat wird bei 65—70° rein gelb und schmilzt unter Zersetzung bei 120°. Steigerte man bei der Sublimation die Badtemperatur weiter auf 130°, so gingen weitere grüne Anteile über, die bei 108° sinterten und bei 117° schmolzen.

2″-Methyl-5″-isopropyl-p-disazo-benzol (XVII).

1 g frisch dargestelltes Dinitroso-cymol (XVI) wird mit 20 cm³ Alkohol übergossen und nach Zusatz von 2 cm³ reinem Anilin und 3 cm³ Eisessig eine Stunde auf 70—80° erwärmt. Nach Stehen über Nacht im Eisschrank kann man 0,7 g oder 40% der Theorie karminrote Nädelchen des Disazo-Körpers absaugen, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 108° zeigen.

3,340; 2,983 mg Subst. gaben 9,425; 8,454 mg CO_2 und 1,885; 1,774 mg H_2O
2,880; 2,118 mg Subst. gaben 0,415; 0,305 cm³ N_2 (21,5°, 747 mm; 21°, 747 mm)

$C_{22}H_{22}N_4$ Ber. C 77,14 H 6,47 N 16,37%
Gef. ,, 76,96; 77,29 ,, 6,31; 6,65 ,, 16,41; 16,43%

Aus dem Filtrat fiel nach Einengen auf 3 cm³ ein brauner Körper aus, der sich in Dinitroso-cymol und Thymochinon-dioxim zerlegen liess.

2″-Methyl-5″-isopropyl-azoxy-azobenzol (XVIII).

0,3 g des vorher beschriebenen Disazo-Körpers (XVII) werden in 25 cm³ Eisessig gelöst und mit 25 cm³ 30-proz. Perhydrol versetzt, worauf man das Gemisch zwei Tage lang bei Zimmertemperatur stehen lässt. Dann wird noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten krystallisieren orangefarbene Nädelchen des Azoxy-azo-Körpers, die ihre Azoxygruppe wahrscheinlich in o-Stellung zum kleineren Substituenten (Methyl) tragen. Nach Umlösen aus Alkohol erhält man 0,2 g vom Smp. 118°, entsprechend einer Ausbeute von 65% der Theorie.

4,086 mg Subst. gaben 11,073 mg CO_2 und 2,215 mg H_2O
1,786 mg Subst. gaben 0,244 cm³ N_2 (16,5°, 729 mm)

$C_{22}H_{22}ON_4$ Ber. C 73,69 H 6,19 N 15,64%
Gef. ,, 73,91 ,, 6,06 ,, 15,46%

2″-Methyl-5″-isopropyl-p-disazoxy-benzol (XIX).

0,1 g Disazo-Körper (XVII) werden in 15 cm³ Eisessig gelöst und nach Zugabe von 10 cm³ 30-proz. Perhydrol 1½ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Darauf setzt man

nochmals 10 cm³ Perhydrol hinzu und erwärmt noch weitere drei Stunden. Nach Erkalten und Stehen über Nacht filtriert man die sehr schönen seidenglänzenden gelben Nadeln des Disazoxy-Körpers (XIX) ab und krystallisiert sie aus Alkohol um. Der Schmelzpunkt liegt bei 127°, die Reinausbeute beträgt 0,05 g oder 48% der Theorie.

2,397 mg Subst. gaben 6,207 mg CO_2 und 1,288 mg H_2O
3,260 mg Subst. gaben 0,426 cm³ N_2 (16°, 743 mm)
$C_{22}H_{22}O_2N_4$ Ber. C 70,60 H 5,90 N 14,95%
Gef. „ 70,67 „ 6,01 „ 15,09%

4,4‴-Dimethyl-2″-methyl-5″-isopropyl-p-disazo-benzol (XX).

Eine Lösung von 1,3 g p-Toluidin in 15 cm³ siedendem Alkohol wird mit 1 g frisch dargestelltem p-Dinitroso-cymol (XVI) und mit 3 cm³ Eisessig versetzt und auf dem Wasserbad während 20 Minuten auf 70—80° erwärmt. Nach Stehen über Nacht im Eisschrank scheiden sich 0,8 g rote Krystalle des Disazo-Körpers ab, was einer Ausbeute von 41% der Theorie entspricht. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol liegt der Schmelzpunkt der dunkelroten Stäbchen bei 140°.

3,564 mg Subst. gaben 10,168 mg CO_2 und 2,325 mg H_2O
2,680 mg Subst. gaben 0,355 cm³ N_2 (15°, 740 mm)
$C_{24}H_{26}N_4$ Ber. C 77,76 H 7,07 N 15,17%
Gef. „ 77,87 „ 7,30 „ 15,30%

Aus dem Filtrat wurden noch 0,2 g Thymochinon-dioxim (XV) als Nebenprodukt gewonnen.

2‴-Methyl-5‴-isopropyl-p-tetrakis-azobenzol (XXI).

1 g frisch dargestelltes Dinitroso-cymol (XVI) und 2,1 g p-Amino-azobenzol (etwas mehr als 2 Mol) werden mit 15 cm³ Eisessig 25 Minuten lang auf 70—75° erwärmt. Nach einigem Stehen wird der braune Körper abgesaugt, mit 100 cm³ Alkohol aufgekocht, abfiltriert und mit heissem Alkohol nachgewaschen. Man erhält 0,7 g eines rotbraunen Pulvers, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Toluol oder Xylol violettrote Nädelchen vom Smp. 226° ergibt. Die Ausbeute beträgt 0,55 g oder 20% der Theorie.

4,374 mg Subst. gaben 11,860 mg CO_2 und 2,122 mg H_2O
2,080 mg Subst. gaben 0,373 cm³ N_2 (16°, 735 mm)
$C_{34}H_{30}N_8$ Ber. C 74,14 H 5,49 N 20,37%
Gef. „ 73,95 „ 5,43 „ 20,48%

Aus dem eingeengten Filtrat liessen sich 0,15 g hellbraunes Thymochinon-dioxim (XV) und 0,1 g unverändertes Amino-azobenzol isolieren. An diesem Beispiel wurden auch Kondensationsversuche in Pyridin-Eisessig (3 : 1) ausgeführt. Nach langem Stehen bei Zimmertemperatur gelang die Kondensation auch hier, jedoch mit geringerer Ausbeute.

4,4‴-Diacetamino-2″-methyl-5″-isopropyl-p-disazo-benzol (XXII).

1,7 g p-Amino-acetanilid werden in 15 cm³ Alkohol gelöst, mit 1 g reinem p-Dinitroso-cymol und 3 cm³ Eisessig versetzt und 15—20 Minuten auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Erkalten erhält man 1 g braunrotes Pulver. Zur Entfernung von Thymochinon-dioxim verrührt man dieses mit 25 cm³ 2-n. Natronlauge, filtriert[1]) und wäscht gut mit Wasser. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbad erhält man 0,65 g rotbraunen feinkrystallinen Disazo-Körper (XXII) vom Smp. 284°, entsprechend einer Ausbeute von 27%. Das Produkt ist bereits rein, kann aber aus siedendem Pyridin in kleinen ziegelroten Nädelchen vom Smp. 284° erhalten werden.

3,442 mg Subst. gaben 8,661 mg CO_2 und 1,918 mg H_2O
2,733 mg Subst. gaben 0,440 cm³ N_2 (16°, 750 mm)
$C_{26}H_{28}O_2N_6$ Ber. C 68,38 H 6,18 N 18,43%
Gef. „ 68,63 „ 6,23 „ 18,76%

[1]) Aus dem alkalischen Filtrat erhält man durch Einleiten von Kohlendioxyd 0,15 g Thymochinon-dioxim vom Smp. 234°.

4,4‴-Diamino-2″-methyl-5″-isopropyl-p-disazo-benzol (XXIII).

0,4 g des zuvor beschriebenen Di-acetamino-Körpers (XXII) werden mit einer Lösung von 0,65 g Kaliumhydroxyd in 10 cm³ Alkohol eine Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Man engt ein, nimmt die Substanz in Benzol auf, filtriert und überschichtet die konz. Benzollösung mit Petroläther. Allmählich krystallisieren 0,27 g dunkelrote Krystalle des Diamino-disazo-Körpers (XXIII); Smp. 177°, Ausbeute 83% der Theorie.

3,778 mg Subst. gaben 9,870 mg CO_2 und 2,245 mg H_2O
2,329 mg Subst. gaben 0,460 cm³ N_2 (14,5°, 738 mm)

$C_{22}H_{24}N_6$ Ber. C 71,00 H 6,45 N 22,55%
Gef. „ 71,25 „ 6,65 „ 22,77%

Zur Kondensation mit Nitrosobenzol wurden 0,2 g dieses Diamins in 5 cm³ Eisessig gelöst, mit 0,5 g Nitrosobenzol (ber. 0,11 g) versetzt und 20 Minuten im kochenden Wasserbad erwärmt. Nach Erkalten wurde der abgesaugte schwarzbraune Niederschlag mit 20 cm³ kochendem Alkohol ausgewaschen, wodurch man 0,2 g oder 68% der Theorie an rotbraunem Pulver vom Smp. 211—216° erhielt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Toluol erhielt man die violettroten Nädelchen des 2‴-Methyl-5‴-isopropyl-p-tetrakis-azobenzols (XXI) vom Smp. 226°. Die Mischprobe ergab keine Schmelzpunktserniedrigung mit dem obigen Präparat, das direkt aus Dinitroso-cymol und 2 Molekeln Amino-azobenzol dargestellt war.

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.

---

162. Untersuchungen über die Hemmung der durch Histamin bewirkten Kontraktion und der anaphylaktischen Reaktion durch Iminokörper

von **W. Jadassohn, H. E. Fierz** und **H. Vollenweider.**

(26. VIII. 44.)

Zweck dieser Arbeit war die Untersuchung der Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und Wirkung einiger Iminokörper in bezug auf die Hemmung der durch Histamin bewirkten Uteruskontraktion und der anaphylaktischen Reaktion. Die bereits vorhandenen Forschungsergebnisse auf diesem Gebiet sollten durch quantitative Untersuchungen erweitert werden.

Untersuchungen auf diesem Gebiet erscheinen in verschiedener Hinsicht wichtig:

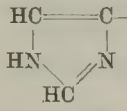
1. wegen der grossen Bedeutung des Histamins für Physiologie und Pathologie,

2. wegen der heute angenommenen Beziehungen des Histamins zu anaphylaktischen bzw. anaphylaktoiden Reaktionen,

3. weil biologische Hemmungsreaktionen allgemein in der normalen und pathologischen Physiologie eine grosse Rolle spielen; es sei hier nur an den heute viel diskutierten Antagonismus zwischen der p-Aminobenzoesäure („Vitamin H′“) und den Derivaten des Sulfanilamids erinnert.

Anschauungen über die Bedeutung des Histamins.

Es besteht heute ganz allgemein die Ansicht, dass das Histamin, β-Imidazolyl-äthylamin in der Biologie eine grosse Rolle spielt.



Man hat sich dementsprechend sehr viel mit diesem biogenen Amin beschäftigt. Man ersieht z. B. aus dem Buch von *Guggenheim*[1]), bei was für Vorgängen im Organismus dem Histamin eine Rolle zugeschrieben wird. Hier seien, basierend auf den Ausführungen von *Guggenheim*, folgende erwähnt:

Histamin soll den arteriellen und venösen Blutstrom und den Lymphfluss verändern. Es soll den Abtransport von Stoffwechselschlacken fördern. Es soll die Ermüdung von Muskeln vermeiden. Die Gefahr des Verblutens soll durch eine vermehrte Histaminolyse oder eine verminderte Histaminbildung verringert werden (Wichtig bei der Geburt!). Histamin reizt die Magendrüsen; durch zu starke Histaminreizung sollen Magengeschwüre entstehen. Histaminmobilisation soll bei Operations-, nervösem und traumatischem Schock, Vergiftungen und Überanstrengung eine Rolle spielen. Bei experimentellem Ileus und bei experimenteller Peritonitis soll das Histamin ein wichtiger Faktor sein. Bei der Durchblutung der Haut, bei Erythemen und urticariellen Symptomen soll es von „ausschlaggebender" Bedeutung sein. Über die Rolle des Histamins für Ultraviolett- und Röntgenstrahlenwirkung, ferner über seine Bedeutung bei Verbrennungen, bei Urticaria factitia und Kälteurticaria wird diskutiert. Bei der Wirkung von Schlangen- und Bienengiften, Bakterientoxinen usw. soll die Mobilisation von Histamin ein wesentlicher Faktor sein.

Von besonderer Bedeutung ist die Theorie, die die allergischen Reaktionen auf Histaminwirkung zurückführt. Man stellt sich vor, dass durch die Antigen-Antikörperreaktion Histamin freigemacht wird. Welch grosse Bedeutung dieser Theorie beigemessen wird, ergibt ein Blick in die Allergieliteratur der letzten Jahre.

Die Hemmung der Histaminkontraktion durch Iminokörper.

Der in *Tyrode*- oder *Ringer*-Lösung überlebende Meerschweinchendarm oder -Uterus wird durch Zusatz einer sehr geringen Menge Histamin (beim Uterus 0,2—5 γ auf 50 cm^3 Lösung = 1:10000000 — 1:250000000) zur Kontraktion gebracht.

Es gelingt durch vorherigen Zusatz bestimmter Stoffe zum *Tyrode*-Bad, diese Kontraktion zu verhindern. Als hemmende Verbindungen kommen z. B. in Frage: Formaldehyd, Urethane, Nicotintartrat, Atropin kombiniert mit Nicotintartrat, substituierte Amino-alkyl-phenoläther, einige Aminosäuren und aliphatische Polyamine. Die meisten dieser Verbindungen hemmen nicht nur die Histaminkontraktion, sondern auch die anaphylaktische Schockkontraktion und die Kontraktion durch Acetyl-cholin.

Wir wollen im folgenden die Untersuchungen von *Edlbacher*, *Jucker* und *Baur* und diejenigen von *Ackermann* und *Wasmuth* näher darlegen, da sie für die vorliegende Arbeit den Ausgangspunkt bildeten.

Edlbacher, *Jucker* und *Baur*[2]) haben die Beobachtung gemacht, dass es gelingt, „die kontrahierende Wirkung des Histamins auf den Meerschweinchendünndarm zu verhindern, wenn man dem *Tyrode*-Bad von 50 cm^3 einige Minuten vorher 1 cm^3 einer halbmolaren Lösung neutralisiertes Arginin zugibt. Histidin und Cystein hatten denselben

[1]) *M. Guggenheim*, Die biogenen Amine. 3. Aufl. (1940).

[2]) Z. physiol. Ch. **247**, 63 (1937).

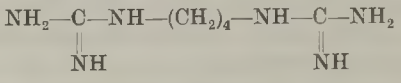
Effekt, während Lysin und die übrigen Aminosäuren wirkungslos waren" (*Ackermann*). Diese Hemmung soll sehr spezifisch für die Histaminkontraktion sein, indem *Rothlin* bei der Nachprüfung der Versuche von *Edlbacher* und Mitarbeitern fand, „dass die Darmkontraktion, die durch Acetyl-cholin hervorgerufen wird, durch Arginin nicht beeinflusst wird, während eine gleich stark wirkende Histaminlösung in ihrer Wirkung fast ganz oder ganz zum Verschwinden gebracht wird" *(Edlbacher)*.

Diese Versuche wurden von *Ackermann* und *Wasmuth*[1]) weiter ausgedehnt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

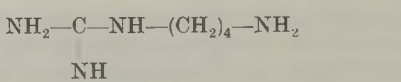
1. Arginin hemmt auch im Verbande der Eiweissmolekel (Clupein, Sturin).

2. Guanidinderivate hemmen nur dann, wenn der die Seitenkette tragende Stickstoff noch ein substituierbares Wasserstoffatom enthält. So wirken z. B. hemmend:

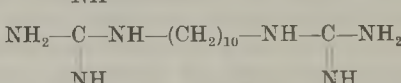
Arcain



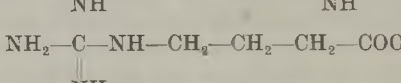
Agmatin



Synthalin

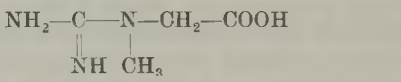


γ-Guanidobuttersäure

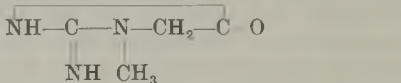


während folgende Substanzen versagten:

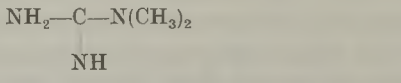
Kreatin



Kreatinin

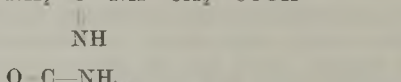


asymmetrisches Dimethylguandinin

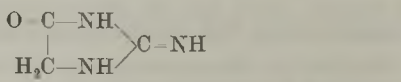


3. Die hemmende Wirkung kam ausserdem nicht zustande, wenn sich in der Nähe der Iminogruppe Sauerstoff befand, wie z. B. beim

Glycocyamin (= Guanido-essigsäure)

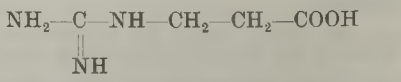


Glycocyamidin (= Lactam der Guanido-essigsäure)



und bei der

Guanido-propionsäure

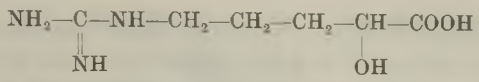


oder wenn die Seitenkette einen besonders sauren Charakter hatte wie z. B. bei folgenden Stoffen:

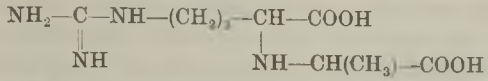
---

[1]) Z. physiol. Ch. **259**, 28 (1939).

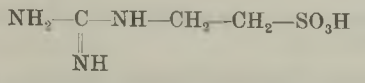
Argininsäure



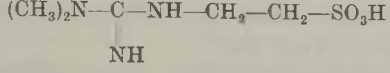
Octopin



Taurocyamin

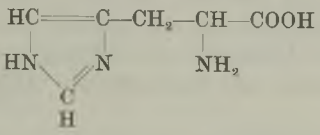


Asterubin



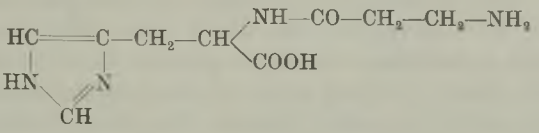
4. Imidazolderivate hemmten auch nur, wenn wie beim

Histidin



und

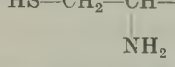
Carnosin



der Iminowasserstoff des Rings nicht substituiert war.

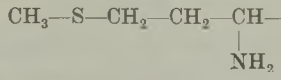
5. Eine ähnliche Rolle (wie der Wasserstoff der Iminogruppe) schien der Wasserstoff der Sulfhydrylgruppe zu spielen:

Cystein



hemmte

Methionin

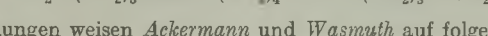


hemmte nicht.

6. Hemmend wirkten auch einige aliphatische, nicht vom Guanidin abstammende Polyamine, so z. B. die folgenden Stoffe:

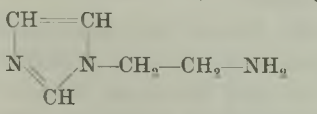
Spermidin

Spermin

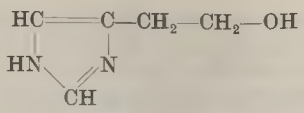


Neben diesen Feststellungen weisen *Ackermann* und *Wasmuth* auf folgende bereits früher bekannte Tatsache hin:

Damit das Histamin und seine gleich wirkenden Derivate ihre kontrahierende Wirkung auf den glatten Muskel entfalten können, scheint es notwendig, dass das Iminowasserstoffatom des Kerns nicht substituiert ist (1-Aminoäthyl-imidazol



ist völlig wirkungslos), während Änderungen an der Seitenkette des Histamins die kontrahierende Wirkung nicht verschwinden lassen, solange die Seitenkette keinen Sauerstoff enthält.

β-Imidazolyl-äthylalkohol 

und

Histidin (Formel S. 1387).

wirkten beide nicht histaminartig, was auf die hindernde Wirkung des Sauerstoffs in der Seitenkette zurückgeführt wird.

Auf Grund dieser Feststellungen stellten *Ackermann* und *Wasmuth* folgende Theorie über die Histaminwirkung und deren Hemmung durch Iminokörper auf:

Beim Histamin und den ihm pharmakologisch ähnlichen Derivaten ist zwischen dem Teil der Molekel, der die Wirkung bedingt, und derjenigen Gruppe, die die biologische Angriffsmöglichkeit gibt, zu unterscheiden. Die Wirkung ist abhängig vom Imidazolkern, für seine Verankerung muss als biologischer Angriffspunkt die Iminogruppe frei sein.

„Die hemmende Wirkung der oben genannten Stoffe beruht auf ihren Iminogruppen, die durch eine Art Massenwirkung die biologische Anheftung der Iminogruppe des Histamins verhindern, wodurch dieser Körper seine starke pharmakologische Wirkung nicht mehr entfalten kann. Warum aber diese Verdrängung nicht entfernt in äquimolekularem Verhältnis verläuft, sondern nur bei sehr erheblichem Überangebot des hemmenden Stoffes, bleibt dabei ungeklärt."

Ebenso ungeklärt erscheint es uns, warum auch die Sulfhydrylgruppe des Cysteins hemmend wirkt, da diese doch sonst ganz andere Eigenschaften als die Iminogruppe hat.

Eigene Versuche.

Um weitere Aufschlüsse über die Hemmung der durch Histamin bedingten Kontraktion durch Iminogruppen enthaltende Stoffe zu erhalten, mussten quantitative Versuche gemacht werden, wie sie bisher in der Literatur nicht veröffentlicht wurden, d. h. es musste festgestellt werden, welche Menge des Hemmungsstoffes nötig ist, um die Kontraktion durch eine bestimmte Histaminmenge zu verhindern. Daraus sollte sich ergeben, ob die hemmende Wirkung der von *Ackermann* und *Wasmuth* untersuchten Stoffe stark von Stoff zu Stoff verschieden ist, ob z. B. das Hemmungsvermögen mit der Anzahl der Iminogruppen wächst (was nach der Theorie der oben Genannten möglich wäre).

Zuerst wurden die schon von den erwähnten Autoren untersuchten Stoffe Arginin und Arcain geprüft. Es zeigte sich (siehe Tabelle I und Figg. A und B), dass Arcain viel wirksamer ist als Arginin. Es könnte dies damit erklärt werden, dass Arcain doppelt so viele Iminogruppen enthält wie Arginin. Wenn jede Iminogruppe wirken würde, müsste Arcain etwa doppelt so wirksam sein wie Ar-

ginin. Dies ist aber nicht der Fall. Arcain wirkt mehr als 10mal so stark wie Arginin, wenn man Lösungen gleicher Molarität vergleicht. Die schwache Wirkung des Arginins kann auf den Einfluss des Sauerstoffs (oder der Carboxylgruppe) zurückgeführt werden (vgl. S. 1386).

Nach dieser Feststellung wurden andere Iminokörper geprüft, um weitere Zusammenhänge zwischen chemischem Bau und hemmender Wirkung aufzudecken.

Es war naheliegend, die einfachsten Iminoverbindungen auf ihr Histaminhemmungsvermögen zu prüfen, um zu sehen, ob schon diese imstande sind, die „biologische Anheftung der Iminogruppe des Histamins" zu verhindern.

Die Versuche[1]) mit Dimethylamin, β, β'-Dichlor-diäthylamin, Dibutylamin, Äthylenimin, 1,2-Propylenimin, Piperidin und Piperazin ergaben, dass diese Stoffe (bzw. ihre Hydrochloride) in grösseren Konzentrationen auf den Uterus selbst kontrahierend wirkten, während sie in kleineren Dosen die Histaminkontraktion nicht zu hemmen vermögen. Di-isoamylamin wirkte hemmend; es traten aber so häufig Kontraktionen auf, die nach 5 Minuten noch nicht abgeklungen waren, dass weitere Versuche im Hinblick auf den Versuchstierverbrauch unterlassen werden mussten.

Die höheren aliphatischen sekundären Amine, wie z. B. das n-Di-octylamin konnten wegen der zu geringen Löslichkeit ihrer Salze in der *Tyrode*-Lösung bei der Versuchstemperatur (37°) nicht geprüft werden.

Guanidin und Aminoguanidin ergaben selbst Kontraktionen oder waren unwirksam.

Von besonderer Bedeutung sind die Ergebnisse mit Spermidin, Spermin, Triäthylen-tetramin und Äthylen-trimethylen-äthylen-tetramin, da diese Stoffe, insbesondere die drei letzteren, analog gebaut sind und sich so Schlüsse über die Bedeutung von Molekellänge und Abstand zwischen den NH-Gruppen ziehen lassen (siehe Figg. A und B).

Vergleichen wir Spermidin und Triäthylen-tetramin, so sehen wir, dass ersteres etwas wirksamer ist, trotzdem es nur eine Iminogruppe enthält, während das Triäthylen-tetramin deren zwei besitzt.

Betrachten wir die Versuche mit Triäthylen-tetramin und Äthylen-trimethylen-äthylentetramin. Die beiden Stoffe unterscheiden sich nur darin, dass der letztere eine Methylengruppe mehr zwischen den Iminogruppen besitzt als der erstere. Die grössere Wirksamkeit der zweiten Verbindung muss also dieser Tatsache zugeschrieben werden. Der Einfluss dieser einen Methylengruppe lässt sich verschieden erklären:

1. durch die Vergrösserung der Kettenlänge der Molekel,

2. durch die Vergrösserung des Abstandes zwischen den Iminogruppen.

Vergleichen wir diese beiden Stoffe mit Spermin, so sehen wir, dass sich Äthylen-trimethylen-äthylentetramin in seiner Wirkung sehr dem Spermin nähert, das ja wiederum analog gebaut ist, aber drei Methylengruppen mehr enthält, wovon eine zwischen den Iminogruppen. Dies legt den Gedanken nahe, dass nicht die längere Kette

[1]) Siehe Tabelle I.

an sich, sondern der grössere Abstand zwischen den Iminogruppen die bessere Wirksamkeit bedingt[1]).

Die durch Kondensation von Äthylendiamin mit Äthylenbromid erhaltenen höhermolekularen „Äthylenbasen" („Fraktion I" und „Fraktion II"), von denen ja (wie im chemischen Teil näher ausgeführt wird) zuerst angenommen wurde, sie stellten Ketten und Ringe der allgemeinen Formeln,

$$NH_2—(CH_2—CH_2—NH)_x—CH_2—CH_2—NH_2$$

und

$$(CH_2—CH_2—NH)_x$$

dar, lassen sich in ihrer Wirkung nicht vergleichen, da sie aus einem Gemisch verschiedener Amine bestehen. (Mit primären, sekundären und tertiären Aminen, Ketten und Piperazinderivaten).

Vergleiche und Schlüsse über die Bedeutung der einzelnen Gruppen bei Arcain und Spermin, die ja ungefähr gleich stark wirken, lassen sich wegen des andern Baues der beiden Stoffe nicht ziehen. Um die Zusammenhänge bei den Guanidinderivaten aufzuklären, müssten auch hier gleich gebaute, homologe Reihen, wie z. B. die folgenden

$$NH_2—\underset{\underset{NH}{\|}}{C}—NH—Alkyl \qquad NH_2—\underset{\underset{NH}{\|}}{C}—NH—(CH_2)_x—NH—\underset{\underset{NH}{\|}}{C}—NH_2$$

untersucht werden.

Zusammenfassend sei folgendes festgestellt:

Verschiedene Iminokörper hemmen die Histaminreaktion sehr verschieden stark. Dabei kommt es sicher nicht allein auf die Zahl der Iminogruppen an, denn erstens haben wir festgestellt, dass Substanzen mit gleich viel Iminogruppen sehr verschieden stark hemmen (vgl. Spermin und Triäthylen-tetramin) und zweitens haben wir gesehen, dass eine Substanz mit nur einer Iminogruppe (Spermidin) sogar noch etwas wirksamer ist als eine Substanz mit zwei Iminogruppen (Triäthylen-tetramin). Dabei haben wir, das müssen wir speziell hervorheben, nur Substanzen verglichen, die keine andern Gruppen als CH_2, NH und NH_2 enthielten.

Auf die Bedeutung unserer Feststellungen für die Theorie von *Ackermann* und *Wasmuth* wollen wir erst eingehen, nachdem wir die weiteren Untersuchungen der beiden Autoren, sowie unsere eigenen, über die Hemmung der anaphylaktischen und der Acetyl-cholin bzw. Cholin-Reaktion durch Iminokörper dargelegt haben.

---

[1]) Die Bedeutung des Abstandes zwischen den Iminogruppen für das verschiedene Verhalten der beiden Stoffe lässt sich auch aus folgender Tatsache ersehen:

Triäthylen-tetramin, Tetraäthylen-tetramin, Trimethylen-diamin und andere Amine geben in wässriger Lösung mit wenig Lösung eines Kupfersalzes eine charakteristische tiefblaue Farbe, während Äthylen-trimethylen-äthylentetramin eine rotviolette Farbe gibt (ähnlich wie die Biuretreaktion). (Vgl. *van Alphen*, R. **55**, 836 (1936)).

Die Hemmung der anaphylaktischen Reaktion durch Iminokörper.

Ackermann und *Wasmuth* haben, ausgehend von den Untersuchungen von *Rothlin*, grossen Wert auf die Feststellung gelegt, dass Iminokörper die Histaminkontraktion spezifisch hemmen, d. h. dass durch andere Stoffe (z. B. Cholin und Acetyl-cholin) ausgelöste Muskelkontraktionen durch Iminogruppen enthaltende Stoffe nicht beeinflusst werden. Diese Spezifität ist ja auch die Grundlage der oben angeführten Theorie von *Ackermann* und *Wasmuth* über die Hemmung der Histaminkontraktion durch Iminokörper.

Durch die Annahme einer solchen Spezifität ergab sich für die genannten Autoren die Möglichkeit, die Histamintheorie der Anaphylaxie zu überprüfen. Sie haben dies getan und haben festgestellt, dass die anaphylaktische Schockkontraktion durch Iminokörper in derselben spezifischen Weise wie die Histaminkontraktion unterdrückt wird[1]). Dies schien zu beweisen, dass die anaphylaktische Reaktion auf freiwerdendem Histamin beruht.

Die Hemmung der anaphylaktischen Reaktion durch Arginin wurde von *Fierz*, *Jadassohn* und *Pfanner*[2]) nachgeprüft. Die Versuche wurden, wie es in unserem Laboratorium üblich ist, nicht am Darm, sondern am Uterus des Meerschweinchens ausgeführt. Die Vorbehandlung erfolgte mit Tetanusserum. Es gelang, die anaphylaktische Reaktion auf Tetanusserum mit Arginin, wenn auch nur mit grossen Dosen und nicht regelmässig, zu unterdrücken.

Eigene Versuche.

Ebenso wie bei den Histaminbestimmungsversuchen haben wir nun auch bei den Anaphylaxie-Versuchen die Untersuchungen von *Ackermann* und *Wasmuth* dadurch erweitert, dass wir die zur Hemmung notwendigen Mengen der verschiedenen Stoffe ermittelt haben.

Nach der Histamintheorie der Anaphylaxie war zu erwarten, dass ein Stoff, der die Histaminkontraktion schon in kleinen Dosen hemmt, auch die anaphylaktische Reaktion wirksam hemmen würde.

Die quantitativen Versuche ergaben nun aber, dass zwischen dem Hemmungsvermögen für die Histaminkontraktion und für die anaphylaktische Kontraktion keine Parallelität besteht. Es zeigte sich sehr deutlich, dass ein Stoff, der die Histaminkontraktion sehr gut hemmt, wie z. B. das Arcain, bei der Hemmung der anaphylaktischen Reaktion viel weniger wirksam ist als ein anderer, wie z. B. das Triäthylen-tetramin, das für die Histaminkontraktionshemmung viel weniger wirksam ist als das Arcain. (S. Tabellen I und II).

---

[1]) Z. physiol. Ch. **260**, 155 (1939). [2]) Helv. **24**, 5 (1941).

Da, wie die in unserem Laboratorium bestätigten Versuche von *Ackermann* und *Wasmuth* bewiesen haben, nicht nur die Histamin-, sondern auch die anaphylaktische Reaktion durch Iminokörper gehemmt wird, erscheint die Histamin-Theorie der Anaphylaxie bewiesen, vorausgesetzt, dass die Iminokörper ausschliesslich die Histaminreaktion hemmen.

Das von uns festgestellte Fehlen einer Parallelität zwischen dem Grad der Wirkung verschiedener Iminokörper auf die Histaminreaktion einerseits und die anaphylaktische Reaktion andererseits spricht gegen die Histamintheorie der Anaphylaxie.

Es besteht hier also ein Widerspruch und dies hat uns veranlasst, die Spezifität der Histaminhemmung durch Iminokörper erneut zu untersuchen.

Die Spezifität der Histaminhemmung durch Iminokörper.

Wie schon früher (siehe S. 1386 und 1391) angeführt wurde, bildete die durch Versuche verschiedener Autoren gestützte Annahme, dass die Iminokörper die Histaminkontraktion spezifisch hemmen, die Grundlage der Theorie von *Ackermann* und *Wasmuth* über den „Mechanismus" der Histaminhemmung.

Wir haben verschiedene Substanzen (z. B. auch das Spermin) in dieser Richtung untersucht (siehe Tabelle IV) und haben festgestellt, dass es gelingt (im *Schultz-Dale*'schen Versuch), mit den Dosen, mit denen man anaphylaktische Reaktionen unterdrücken kann, auch die Pituglandol- und, was im Hinblick auf die früheren Untersuchungen wichtig ist, auch die Cholin- und Acetyl-cholinkontraktion zu unterdrücken.

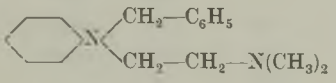
Die Feststellung, dass Iminokörper, im Gegensatz zu früheren Angaben, die Histaminreaktion nicht spezifisch hemmen, ist in verschiedener Hinsicht bedeutungsvoll.

Die Theorie von *Ackermann* und *Wasmuth* über den Mechanismus der Histaminwirkung und über die Hemmung dieser Wirkung durch Iminokörper ist erschüttert. Beim Acetyl-cholin haben wir keine Iminogruppe, deren Verankerung durch die Iminogruppe der hemmenden Körper verhindert werden könnte. Die Theorie ist erschüttert, aber nicht einwandfrei widerlegt. Schliesslich kann der Mechanismus der Histaminhemmung und der Acetyl-cholinhemmung durch Iminokörper ein ganz verschiedener sein.

Aus unseren Versuchen ergibt sich ohne weiteres, dass die Feststellung einer Hemmung der anaphylaktischen Reaktion durch Iminokörper nicht mehr als Beweis für die Histamintheorie der anaphylaktischen Reaktion herangezogen werden darf. Ein solcher Schluss wäre

nur statthaft, wenn die Iminokörper Histamin spezifisch hemmen würden.

Von verschiedenen Autoren (*Farmer*[1]), *Staub* und *Bovet*[2]) und *Halpern*[3])) wurden Substanzen beschrieben, die keine Iminokörper sind und die die Histaminreaktion und auch die anaphylaktische Reaktion hemmen. *Ackermann* und *Wasmuth* glauben, dass diese Substanzen sich von den Iminokörpern prinzipiell dadurch unterscheiden, dass sie die Histaminwirkung nicht spezifisch hemmen. Dieser prinzipielle Unterschied fällt jetzt dahin. Einzelne hemmende Substanzen, die keine Iminokörper sind (wir erwähnen speziell das „Antergan" (*Halpern*), das jetzt im Handel ist),



sind sehr viel wirksamer als die Iminokörper. Jenen wird sich jetzt wohl mit Recht das Interesse zuwenden. Für die weitere Forschung über die Wirkung dieser Substanzen sind aber wahrscheinlich die Feststellungen, die durch die Untersuchung der Wirkung von Iminokörpern gewonnen wurden, wertvoll. Wir denken speziell an die Feststellung, dass eine die Histaminwirkung besonders gut hemmende Substanz nicht auch besonders gut anaphylaxiehemmend sein muss, et vice versa. Dieses Resultat lässt sich, wie wir betont haben, mit der Histamintheorie der Anaphylaxie kaum vereinbaren.

Experimenteller Teil.

Hemmung der Histaminkontraktion.

Die Versuche wurden nicht am Darm, sondern am Uterus des Meerschweinchens durchgeführt, da *Schultz-Dale*'sche Versuche in unserem Laboratorium an diesem Organ durchgeführt werden und da *Fierz*, *Jadassohn* und *Pfanner* gezeigt haben, dass sich auch am Uterus die Hemmung der Histaminkontraktion durch Iminokörper sehr gut nachweisen lässt.

Nachdem der Uterus mit Pituglandol auf seine Reaktionsfähigkeit geprüft worden war, wurde die auf Histaminhemmung zu untersuchende Substanz zugegeben (in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure auf Lackmus neutralisiert). Wir liessen sie während 5 Minuten einwirken. Bei einigen Substanzen traten manchmal Kontraktionen auf, die oft von selbst wieder abklangen. War der Uterus nach 5 Minuten entspannt, so gaben wir auf die 50 cm³ Badeflüssigkeit (*Tyrode*-Lösung) 0,01 mg Histaminhydrochlorid (*Hoffmann-La Roche*) in 1 cm³ Wasser gelöst, zu. (Diese Dosis löst immer eine Kontraktion aus, wenn keine hemmende Substanz gegeben wird.) Wurde durch die vorher zugesetzte Substanz die Histaminkontraktion verhindert, so wurde die Badlösung durch neue *Tyrode*-Lösung ersetzt. Histaminzusatz erzeugte nun wieder eine Kontraktion.

---

[1]) J. Immunol. (Am.) **33**, 9 (1937).
[2]) C. r. Soc. Biol. **124**, 547 (1937); **125**, 818. (C. **1939**, I, 465).
[3]) Therapeutische Umschau, **1**. Jahrg., Heft 1, S. 16 (1944).

Tabelle I.

Histaminhemmung.

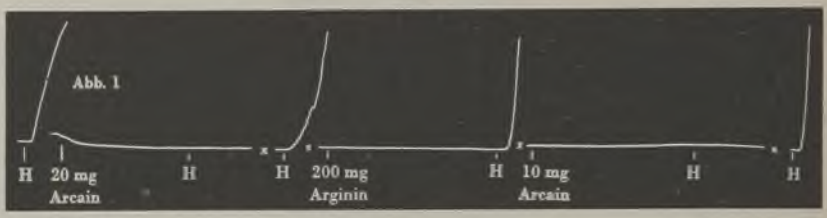
Substanz Formel	Menge in mg	mol	Resultate
Dimethylamin:	180	0,08	K
$(CH_3)_2NH$	90	0,04	–
	45	0,02	–
	22,5	0,01	–
Diäthylamin:	146	0,04	K
$(C_2H_5)_2NH$	73	0,02	K
	36,5	0,01	–
Dichlordiäthylamin:	71	0,01	K
$(ClC_2H_4)_2NH$	35,5	0,005	–
Dibutylamin:	64,5	0,01	K
$(C_4H_9)_2NH$	32	0,005	K
	16	0,0025	K
	6,5	0,001	K
	0,6	0,0001	– –
Äthylenimin:	43	0,02	K
$CH_2—CH_2$	21,5	0,01	–
$\diagdown\ \diagup$			
NH			
1,2-Propylenimin, Piperidin und Piperazin verhielten sich gleich wie die obigen Stoffe.			
Di-isoamylamin:	156	0,02	±
$((CH_3)_2CH–CH_2–CH_2)_2NH$	78	0,01	±
	44	0,0056	+
	38,6	0,005	+
	19,3	0,0025	+ + K
	9,6	0,00125	+ K
	4,8	0,00062	– K
	2,4	0,00031	–
(Guanidinsulfat):	628	0,08	K
$(NH_2—C—NH_2)\,½\,H_2SO_4$	314	0,04	–
$\|$	157	0,02	–
NH	78	0,01	–
Aminoguanidin:	74	0,02	K
$NH_2—C—NH—NH_2$	18,5	0,005	K
$\|$			
NH			
Spermidin:	65	0,009	± + + + + +
$NH_2–(CH_2)_3–NH–(CH_2)_4–NH_2$	54	0,0075	– – ± – ± + – + – + + +
	43	0,0059	– – + + + – + – – – –
	33	0,0045	– ± + – –
	22	0,003	– – – – –

Tabelle I (Fortsetzung).

Substanz Formel	Menge in mg	mol	Resultate
Spermin:	101	0,01	+ + + +
$NH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot NH \cdot (CH_2)_4 \cdot NH \cdot (CH_2)_3 \cdot NH_2$	60	0,006	+ +
	50	0,005	− + − + + + + + + + +
	25	0,0025	+ ± ± + +
	17	0,0017	− ± + +
	8	0,0008	− − − − − −
Triäthylen-tetramin:	146	0,02	+ + + + +
$NH_2 \cdot (CH_2)_2 \cdot NH \cdot (CH_2)_2 \cdot NH \cdot (CH_2)_2 \cdot NH_2$	102	0,014	+ + + +
	73	0,01	+ + + − − − + + − + + + + +
	37	0,005	+ + − − − − − − − −
	22	0,003	− − − −
Äthylen-trimethylen-äthylen-tetramin:	80	0,01	+ + + + + +
	40	0,005	+ + + + + +
$NH_2 \cdot (CH_2)_2 \cdot NH \cdot (CH_2)_3 \cdot NH \cdot (CH_2)_2 \cdot NH_2$	24	0,033	+ − − + + −
	8	0,001	− − − − −
Äthylenbasen, „Fraktion I“	159	—	+ +
Sdp. 165—175°, 1 mm Hg	80		+ + + + + + +
	64		+ +
	48		+ + + + + +
	32		− ± − ± ± ± +
	16		− − − − − − − − −
Äthylenbasen, „Fraktion II“	210	—	+ + + +
Sdp. 200—240°, 0,2—0,5 mm Hg	135		+ + + + + ± ± ±
	68		− − − + − − −
	34		− − − − − −
Arcain:	320	0,0418	+
$NH_2 \cdot C(=NH) - NH - (CH_2)_4 - NH - C(=NH) - NH_2$	160	0,0209	+
	80	0,0104	+
	40	0,0052	+
	20	0,0026	± + + + + (Abb. 1)
	10	0,0013	± + + ± − (Abb. 1)
	5	0,0007	− ± −
	2,5	0,0003	−
Arginin:	830	0,0954	+ +
$NH_2 - C(=NH) - NH - (CH_2)_3 - CH(NH_2)COOH$	590	0,0678	+ +
	410	0,0471	+ + −
	340	0,0391	+ − + + − + + +
	200	0,0229	+ ± − − − (Abb. 1)
	160	0,0184	− + + + − − − + − −
	100	0,0115	− −

In der Tabelle I bedeutet:

+: Die betreffende Substanz verhindert die Histaminkontraktion des Uterus.
−: Die Histaminkontraktion wird nicht verhindert.
±: Die Kontraktion findet statt, ist aber deutlich abgeschwächt.
K: Kontraktion durch die auf Hemmung zu prüfende Substanz, Uterus nach 5 Min. nicht entspannt, keine Histaminzugabe.
mg: Milligramm Substanz, freie Base!
mol: molare Konzentration der Hemmungssubstanz in der *Tyrode*-Lösung.



H = 0,01 mg Histaminhydrochlorid. × = Spülen.

Die Resultate der Stoffe mit hemmender Wirkung wurden in den Figuren A und B graphisch dargestellt. Das Di-isoamylamin konnte wegen der geringen Anzahl brauchbarer Versuche nicht aufgenommen werden.

Arcain, Arginin, Spermidin und Di-isoamylamin (resp. deren Hydrochloride oder Phosphate) wurden von der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co.* bezogen. Dichlordiäthylamin, Triäthylen-tetramin, Äthylen-trimethylen-äthylentetramin und die höheren Äthylenbasenfraktionen wurden von uns dargestellt. Die übrigen geprüften Verbindungen stammen von verschiedenen Firmen.

Graphische Darstellungen über die Versuche zur Hemmung der Histaminkontraktion.

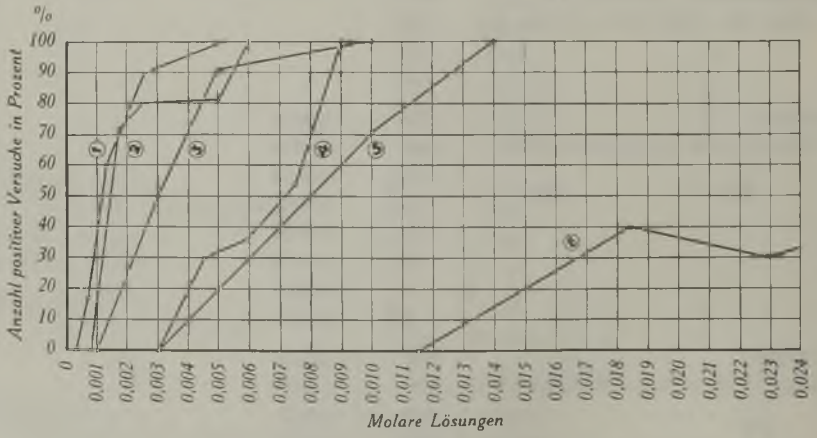


Fig. A.
Vergleich molarer Mengen.

① Arcain
② Spermin
③ Äthylen-trimethylen-äthylentetramin
④ Spermidin
⑤ Triäthylen-tetramin
⑥ Arginin

Bei der grossen Schwierigkeit der Reindarstellung der Polyäthylenpolyamine ist es möglich, dass das Triäthylen-tetramin und das Äthylen-trimethylen-äthylentetramin noch geringe Mengen höher siedender Amine enthalten. Da aber diese höher siedenden Produkte (die in den Versuchen als „Fraktion I" und „Fraktion II" bezeichneten Substanzen enthalten diese zum grössten Teil) nicht wesentlich besser oder sogar schlechter („Fraktion II") wirkten als das Triäthylen-tetramin (bezogen auf Gewichtsmengen), scheint es unwahrscheinlich, dass die Wirkung des in den *Schultz-Dale*'schen Versuchen verwendeten Triäthylen-tetramins und des homologen Trimethylenderivate durch geringe Mengen höherer Amine spürbar beeinflusst wurde.

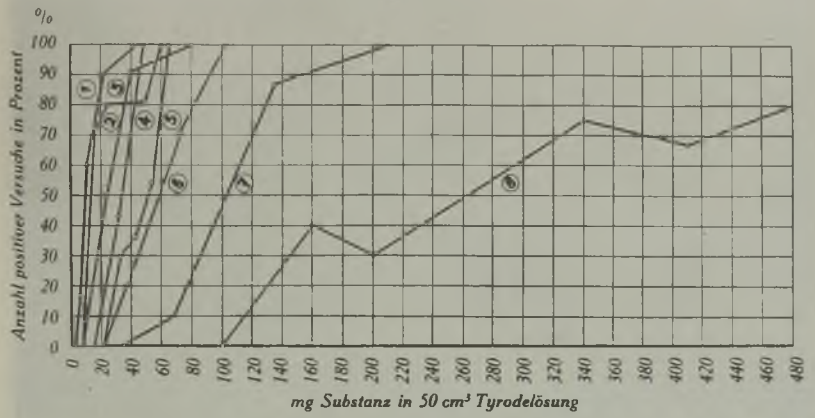


Fig. B.

Vergleich der Gewichtsmengen.

① Arcain
② Spermin
③ Äthylen-trimethylen-äthylentetramin
④ Äthylenbasen 165—175°/0,1 Hg.
⑤ Spermidin
⑥ Triäthylen-tetramin
⑦ Äthylenbasen 200—240°/0,2—0,5 Hg.
⑧ Arginin

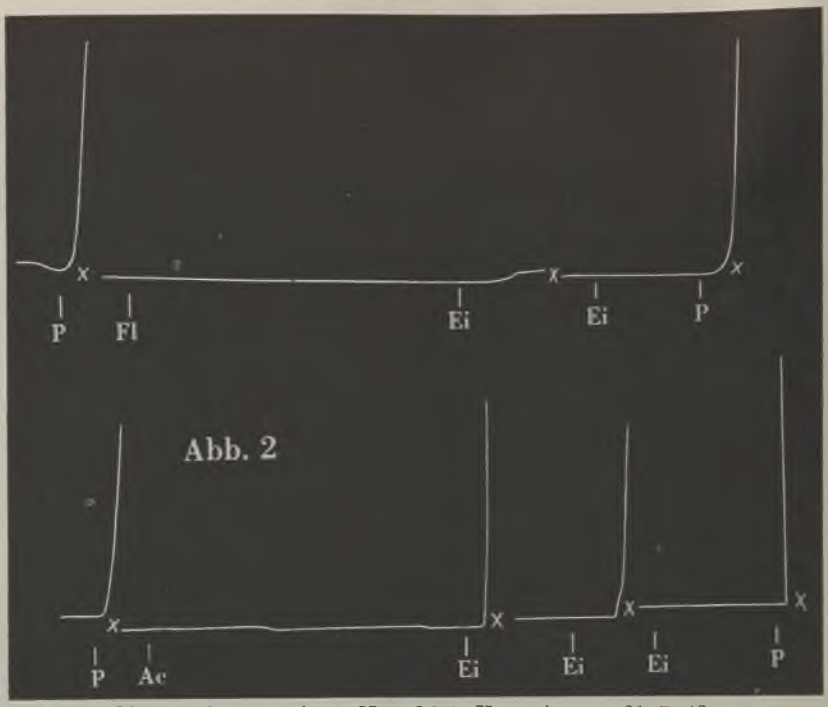
Anmerkung zu den Figuren A und B.

Die Umrechnung in Prozente soll nicht etwa den falschen Eindruck erwecken, die Zahl unserer Versuche für jede Konzentration der verschiedenen geprüften Substanzen läge in dieser Grössenordnung. Sie geschah nur, um die Versuche mit den verschiedenen Stoffen vergleichen zu können, trotzdem für die verschiedenen Dosen die Anzahl der Versuche nicht die gleiche war, und um ein anschauliches Bild über die Verhältnisse zu erhalten. Die Anzahl positiver Versuche (Hemmung der Histaminreaktion) für eine Dosis einer bestimmten Substanz wurde durch die Anzahl der Versuche, die mit dieser Dosis gemacht worden war, dividiert und das Ergebnis in Prozente umgerechnet. Nicht ganz eindeutige Hemmungen (in der Tabelle I mit ± bezeichnet) wurden halb gerechnet.

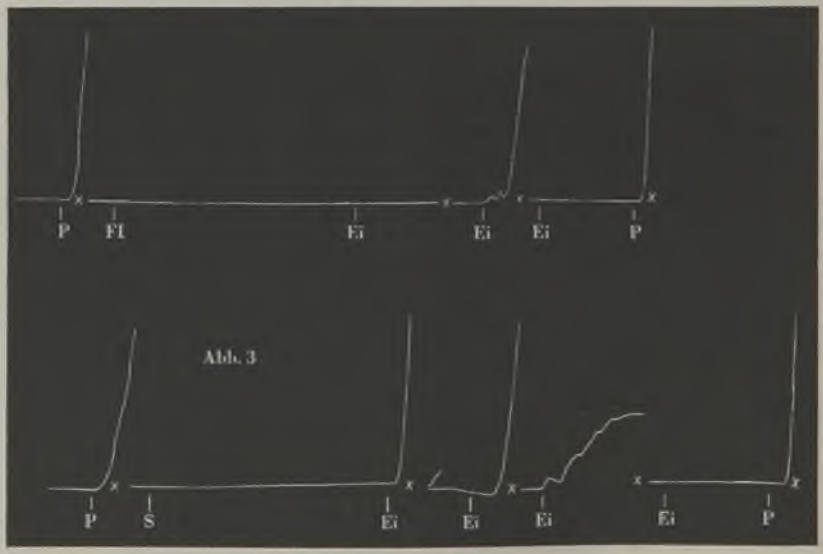
Die Unstetigkeit einiger Kurven rührt von der zu geringen Versuchszahl her, so dass sich Ungleichheiten im Tiermaterial usw. zu wenig ausglichen.

Hemmung der anaphylaktischen Reaktion.

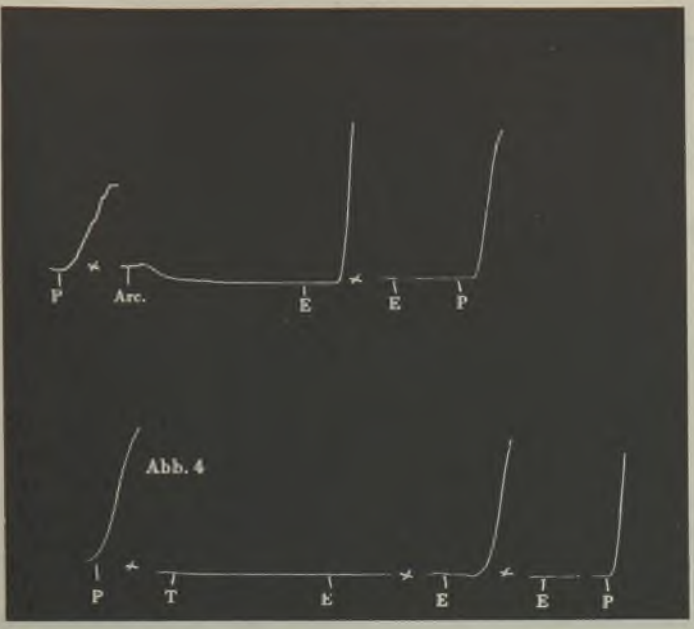
Die Untersuchungen erfolgten auch hier im *Schultz-Dale*'schen Versuch am Meerschweinchenuterus. Zur Sensibilisierung der Meerschweinchen wurde Eiklarlösung verwendet. Die Versuche wurden in gleicher Weise wie bei der Histaminkontraktionshemmung durchgeführt, statt Histamin wurde Eiklarlösung gegeben.



Meerschweinchen No. 285: Versuch vom 21. 7. 42.
Vorbehandelt am 11. 7. 42 mit 1 cm³ Eiklarlösung 1:10
Fl = 159 mg Äthylenbase, Fraktion I., Sdp. 165—175°/0,1 mm Hg
Ac = 344 mg Arcain Ei = 1 cm³ Eiklarlösung 1:10 P = 1 cm³ Pituglandol 1:250



Meerschweinchen No. 297: Versuch vom 21. 7. 42.
Vorbehandelt am 11. 7. 42 mit 1 cm³ Eiklarlösung 1:10
Fl = 159 mg Äthylenbase, Fraktion I., Sdp. 165—175°/0,1 mm Hg
S = 300 mg Spermin Ei = 1 cm³ Eiklarlösung 1:10 P = 1 cm³ Pituglandol 1:250



Meerschweinchen No. 448: Versuch vom 9. 10. 42.
Vorbehandelt am 30. 10. 42 mit 1 cm³ Eiklarlösung (E) 1:10.

Arc = 300 mg Arcain (= 470 mg Arcainsulfat)
T = 300 mg Triäthylen-tetramin

Tabelle II.

Hemmung der anaphylaktischen Reaktion.

Substanz	mg	mol	Resultate
Arcain:	380	0,044	– –
	350	0,041	+ – – + – – –
	300	0,035	– + – – –
	178	0,021	– – –
	89	0,011	– – –
	43	0,005	–
Arginin:	495	0,057	– –
	414	0,0473	– –
	165	0,019	–
Spermin:	300	0,03	– + +
	250	0,025	–
	200	0,02	+ –
	119	0,012	– –
	101	0,01	– – –
	80	0,008	– –

Tabelle II (Fortsetzung).

Substanz	mg	mol	Resultate
Äthylenbasen, „Fraktion I":	159	—	+ + +
Sdp. 165—175°/0,1 mm Hg	118		+ + +
	80		−
Triäthylen-tetramin:	300	0,04	− + + + + +
	200	0,027	+ +
	150	0,0204	− −
	100	0,013	−
Äthylen-trimethylen-äthylentetramin:	200	0,024	+ − + + −
	150	0,018	+ − +
	120	0,015	+ +
	100	0,012	+ +
	60	0,007	−

Erklärung zur Tabelle II siehe bei Tabelle I, S. 1396; + bedeutet hier entsprechend: Die anaphylaktische Kontraktion wurde unterdrückt. Die Formeln der Verbindungen stehen in der Tabelle I.

Besonders beweisend für die Überlegenheit einiger Substanzen im Anaphylaxiehemmungsversuch ist der Vergleich verschiedener Stoffe an den beiden Uterushörnern des gleichen Tieres. Sie sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III.

Anaphylaxie-Versuche mit verschiedenen Substanzen am gleichen Tier.

MS-Nr.	Substanz	mg	mol	* Resultat	Substanz	mg	mol	* Resultat
299	Äthylenbasen	159	—	+	Arcain	86	0,01	−
203	Fraktion I	159		+	Arcain	86	0,01	−
285	„	159		+	Arcain	344	0,04	− **
297	„	159		+	Spermin	300	0,03	− ***
1775	Äthylen-	100	0,012	+	Spermin	119	0,012	−
1499	trimethylen-	100	0,012	−	Spermin	200	0,02	−
1745	äthylentetramin	120	0,015	−	Spermin	300	0,03	+
726	Arcain	350	0,041	−	Arginin	495	0,057	− §
448	Triäthylen-tetramin	300	0,04	+	Arcain	300	0,035	− §§

MS-Nr.: Nummer des Meerschweinchens.
* S. Anmerkung S. 1396.
** S. Abbildung S. 1398.
*** S. Abbildung S. 1398.
§ Wie aus Tabelle II ersichtlich ist, hemmte Arcain in den meisten Versuchen in dieser Konzentration nicht.
§§ s. Abbildung S. 1399.

Hemmung der Acetyl-cholinkontraktion.

Die Versuche wurden in der gleichen Weise wie die Histaminhemmungsversuche durchgeführt. (Abb. 5, S. 1402).

Tabelle IV.

Hemmung der Acetyl-cholinkontraktion.

Acetyl-cholinmenge mg	Sperminmenge mg	Resultate
0,005	60	–
0,05	300	+
0,05	240	+
0,05	120	±
0,05	60	–
0,1	300	+ + + +
0,1	240	+
0,1	120	–
0,1	60	±
0,2	300	+ ± + ±
0,2	240	+
0,2	120	±
0,2	60	–
Acetyl-cholin mg	**Äthylen-trimethylen-äthylentetramin)**	**Resultate**
0,05	320	+
0,05	160	– –
0,05	80	– –
0,05	40	–
0,05	20	– –
	Arcain	
0,1	300	+

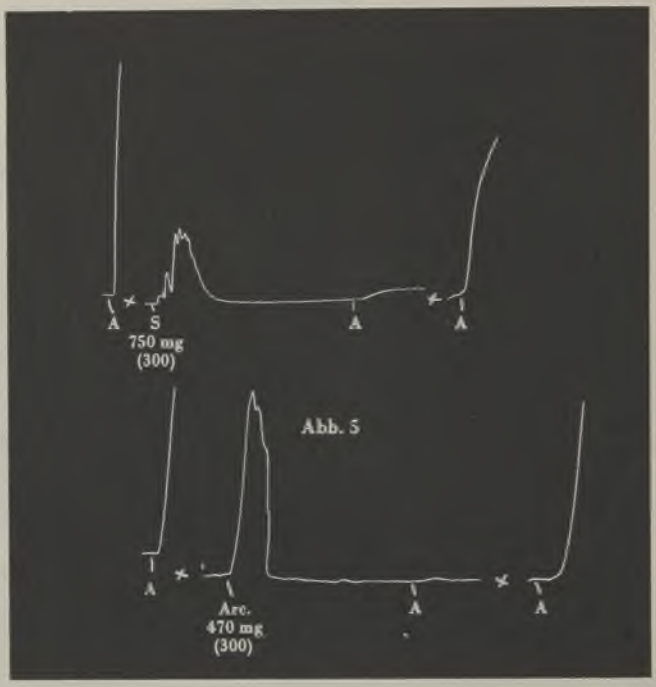
Chemischer Teil.

Allgemeines.

Zur Darstellung von Substanzen mit mehreren Imino- und Aminogruppen, wie sie für die vorliegenden Untersuchungen gebraucht wurden, konnten hauptsächlich zwei Verfahren angewandt werden. Das erste besteht in der Reaktion von Äthylenchlorid (oder -bromid) mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak, das zweite in der Kondensation von Äthylenbromid (oder einem anderen α,ω-Dibromalkan) mit Äthylendiamin. Beide Reaktionen wurden schon von *A. W. Hofmann*[1]) um 1870 beschrieben. Seither wurde das Gebiet von verschiedener Seite bearbeitet; so von *Kraut*[2]), *Harries*[3]) (war früher Mitarbeiter von *A. W. Hofmann*), *Fargher*[4]), *F. G. Mann*[5]), *J. van Alphen*[6]) und *F. Rosenthal*[7]).

[1]) B. **3**, 762 (1870); B. **4**, 666 (1871).
[2]) A. **212**, 251 (1882).
[3]) A. **294**, 350 (1897).
[4]) Soc. **117**, 1351 (1920).
[5]) Soc. **1934**, 461.
[6]) R. **55**, 412 (1936); **55**, 835 (1936); **56**, 343 (1937).
[7]) Diss. Bern, 1935.

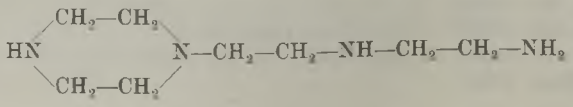
Besonders bei der Reaktion zwischen Äthylenhalogenid und Ammoniak ist eine grosse Anzahl verschiedener aliphatischer und heterocyclischer Stoffe gefunden worden, von denen hier nur die wichtigsten, das Äthylendiamin, das Diäthylen-triamin, das Triäthylen-tetramin, und das Piperazin genannt seien. Neben anderen niedermolekularen Verbindungen entstehen höhermolekulare Verbindungen, die zum Teil erst im Hochvakuum destillierbar, zum Teil aber auch im Hochvakuum bei über 250° nicht flüchtig sind.



Meerschweinchen No. 838: Versuch vom 7. 2. 44. (s. S. 1401).
A = 0,1 mg Acetyl-cholin
Arc = Arcainsulfat (mg Arcain)
S = Sperminphosphat (mg Spermin)

Diese höher kondensierten Produkte sind zum grössten Teil noch nicht aufgeklärt und werden bei der grossen Anzahl verschiedener Verbindungen, die sich bei der Reaktion bilden können, kaum trenn- und untersuchbar sein.

Einfacher liegen die Verhältnisse bei der Reaktion zwischen Äthylenhalogenid und Äthylendiamin (oder einem homologen Alkylenhalogenid). Die Möglichkeiten der Bildung verschiedener Stoffe sind beschränkt, so kann z. B. das Diäthylen-triamin hier nicht entstehen. Aber auch hier bilden sich sehr viele höhere Amine, von denen bisher nur ein Teil erforscht ist. (Vgl. *Rosenthal, van Alphen, A. W. Hofmann*). Bei der Kondensation zwischen Äthylenbromid und Äthylendiamin will *Rosenthal* neben Triäthylen-tetramin vielgliedrige Ringe gefunden haben von der allgemeinen Formel $(CH_2—CH_2—NH)_x$, während *van Alphen* am Stickstoff substituierte Piperazinderivate fand, z. B. das Tetraäthylen-tetramin:



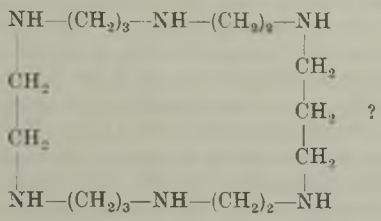
Lineare Ketten wie z. B. das Penta-äthylen-hexamin:

NH_2–CH_2–CH_2–NH–CH_2–CH_2–NH–CH_2–CH_2–NH–CH_2–CH_2–NH–CH_2–CH_2–NH_2

wurden bisher nicht gefunden, trotzdem die Bildung dieses Stoffes theoretisch denkbar wäre.

Die höher siedenden Kondensationsprodukte stellen höchstwahrscheinlich ein Gemisch der verschiedensten Verbindungen dar: lineare und verzweigte Ketten, Piperazinderivate, Netze bildende Ketten und Netze bildende Piperazinderivate.

Bei der Kondensation von Äthylendiamin und Trimethylenbromid will *Rosenthal* neben dem Äthylen-trimethylen-äthylentetramin auch einen vielgliedrigen Ring folgender Formel gefunden haben:



Van Alphen fand bei dieser Kondensation lineare Ketten wie z. B. das Triäthylen-bis-trimethylenhexamin

NH_2–CH_2–CH_2–NH–CH_2–CH_2–CH_2–NH–CH_2–CH_2–NH–CH_2–CH_2–CH_2–NH–CH_2–CH_2–NH_2

Bei dieser Kondensation kann sich kein Piperazinring bilden, es müssten 7-Ringe entstehen, da sich aber allgemein 6-Ringe am leichtesten bilden, ist es einleuchtend, dass hier sich eher lineare Produkte finden.

Bei unseren Versuchen wurde nach dem 2. Verfahren gearbeitet, da bei diesem, wie oben angeführt, weniger Stoffe entstehen, und diese somit leichter trennbar sind. Ausserdem lässt sich der Vorgang technisch einfacher durchführen. (Das 1. Verfahren erfordert ein Druckgefäss und braucht sehr viel Ausgangsmaterial zur Gewinnung der höheren Basen.)

Da wir nach Kenntnis der Versuche *Rosenthal*'s annahmen, die höheren Fraktionen der Äthylenbasen seien lineare Ketten, oder einfache gebaute vielgliedrige Ringe und enthielten also viele Imino-Gruppen, beschränkten wir uns anfänglich auf die Prüfung der verschiedenen Fraktionen auf ihr Histamin-Hemmungsvermögen, um zu sehen, ob das Hemmungsvermögen einer Verbindung mit der Anzahl Iminogruppen der Molekel wächst. Stickstoff- und Molekulargewichts-Bestimmungen und wiederholte fraktionierte Destillationen zeigten aber später die Uneinheitlichkeit dieser Fraktionen.

Darstellung des Triäthylen-tetramins und der andern Äthylenbasen.

In einen mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben wurden 160 g Äthylendiamin-hydrat (2 Mol) und 500 cm³ Alkohol gebracht. In die Mischung wurden im Laufe einer halben Stunde 200 g Äthylenbromid (1,06 Mol) in Portionen zugegeben. (Der sofortige Zusatz der ganzen Menge bewirkt durch die rasch eintretende Reaktion eine starke Erwärmung und stürmisches Überkochen der Reaktionsmischung). Die Mischung wurde nun zur Vervollständigung der Reaktion 1½ Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Abkühlen lag ein dicker Krystallbrei vor.

Nun wurden 140 g festes Kaliumhydroxyd zugesetzt und auf dem Wasserbad 400 cm³ Alkohol abdestilliert. Der Rückstand, ein Gemisch von Kaliumbromid und wasserhaltigen Äthylenbasen, wurde durch Abnutschen getrennt und das Kaliumbromid mit ca. 30 cm³ 50-proz. Kalilauge nachgewaschen. Das Filtrat wurde wieder mit festem Kaliumhydroxyd versetzt, worauf sich 3 Phasen bildeten: festes Kaliumbromid, wässrig-alkoholische Kalilauge mit gelöstem Kaliumbromid und noch wasser- und alkoholhaltige Äthylenbasen. Das feste Kaliumbromid wurde abgenutscht und die beiden Flüssigkeits-

schichten im Scheidetrichter getrennt. Die Basenschicht wurde noch dreimal mit festem Kaliumhydroxyd weitgehend entwässert, es wurden so ca. 205 g einer gelbgefärbten, an der Luft rauchenden Flüssigkeit erhalten.

Bei gewöhnlichem Druck wurden bei 100—130° ca. 110 g Destillat erhalten. Dieses bestand zum grössten Teil aus unverändertem Äthylendiaminhydrat.

Der Rückstand, ca. 95 g, wurde der Destillation im Vakuum im *Brassel*-Kolben unterworfen. Bei 12 mm Druck stieg der Siedepunkt von 45° an, zuerst destillierte noch Äthylendiaminhydrat. Bei ca. 50° schieden sich im Kühlrohr Krystalle von Piperazin aus. Die Siedetemperatur stieg nun rasch auf 150°, und blieb dann fast konstant. Von 150—152° wurden ca. 20 g einer leicht gelb gefärbten, wasserklaren Flüssigkeit erhalten. (Weitere Reinigung dieser Fraktion siehe weiter unten.) Dann stieg der Siedepunkt wieder ziemlich gleichmässig. Der Rückstand wurde im *Brassel*-Kolben der Destillation im Hochvakuum unterworfen. Der Siedepunkt stieg rasch auf ca. 100°. Die Fraktion von 102—110° wurde gesondert aufgefangen: ca. 12 g (ca. 0,1 mm Hg).

Der Siedepunkt stieg nun wieder ziemlich rasch gegen 160°, ohne längere Zeit konstant zu bleiben. Die Fraktion von 165—175°/0,12 mm Hg wurde abgetrennt: ca. 10 g.

Nun wurde im Salpeterbad weiter destilliert. Die Siedetemperatur stieg ziemlich gleichmässig. Bei einer Badtemperatur von 260—310° wurde die Fraktion von 200 bis 240°/0,2—0,5 mm Hg erhalten: ca. 7 g. Bei dieser Temperatur traten im Kühlrohr und in der Vorlage weisse Nebel auf und der Druck stieg von 0,2 auf 0,5 mm Hg. Wahrscheinlich fand teilweise Zersetzung des Rückstandes statt.

Im Kolben blieb ein dunkelbrauner, sehr viskoser Rückstand.

Die Fraktion **150—152°/12 mm Hg** wurde nochmals im Vakuum destilliert. Nach einem geringen Vorlauf (Kryställchen im Kühlrohr, Piperazin?) destillierte fast alles zwischen 153 und 157°/13 mm Hg: ca. 18 g.

$C_6H_{14}N_4$ (Triäthylen-tetramin) Ber. N 38,36% Mol.-Gew. 146
Gef. „ 37.99% „ **143** (Gefriermethode)

Diese Fraktion stellt also das Triäthylen-tetramin dar, dies enthält nach *van Alphen* noch ½ Mol H_2O gebunden.

Mit metallischem Natrium wurde das noch vorhandene Wasser entfernt. Eine nochmalige Destillation ergab einen sehr geringen Vorlauf bis 143°/10 mm, eine Hauptfraktion von 144—147°/10 mm Hg und sehr wenig braunen Rückstand.

Die Fraktion **102—110°/0,1 mm Hg** stellt eine viskose Flüssigkeit dar. Die Analyse ergab 36,62% Stickstoff und die Molekulargewichtsbestimmung ein Molekulargewicht von 171.

Die Fraktion 165—175°/0,12 mm Hg ist auch sehr viskos. Sie enthält 34,47% Stickstoff, die Molekulargewichtsbestimmung ergab 226. (In den biologischen Versuchen mit „Fraktion I" bezeichnet, ohne nochmalige Destillation verwendet.)

Stickstoffgehalt und Molekulargewicht stimmen mit keinem der in Frage kommenden Stoffe überein, die beiden letzten Fraktionen stellen wahrscheinlich Gemische dar. Sie wurden nicht weiter untersucht.

Die Fraktion **200—240°/0,2—0,5 mm Hg** wurde als „Fraktion II" direkt für die biologischen Versuche verwendet.

Bei einem andern Kondensationsversuch mit den gleichen Mengenverhältnissen an Ausgangsmaterial konnten die beim ersten Versuch erhaltenen Fraktionen der Destillation im Hochvakuum nicht mehr erhalten werden. Die Siedetemperaturen zeigten ein anderes Bild. Die nochmalige Destillation der Fraktion ca. 150—160°/0,04 mm Hg ergab deren Uneinheitlichkeit: der Siedepunkt stieg von 133°/0,08 auf 183°/0,15 mm Hg.

Wahrscheinlich bilden sich bei der Kondensation je nach den Bedingungen, wie die Dauer der Mischung der Komponenten, Erhitzungsart usw. nicht immer die gleichen Mengen an verschiedenen Kondensationsprodukten. Dadurch erklären sich zum Teil die Widersprüche in den verschiedenen Publikationen. (Vgl. *Rosenthal* und *van Alphen*, loc. cit.)

Die fraktionierte Destillation, besonders im Vakuum, ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Wahrscheinlich bilden sich konstant siedende Gemische. Die hohe Viskosität der höher kondensierten Produkte begünstigt Siedeverzüge und erschwert die Trennung im Fraktionieransatz des Destillationskolbens.

Aus den oben angeführten Gründen kann aus dem Siedeverhalten dieser Polyamine nicht immer auf die Einheitlichkeit des jeweiligen Destillats geschlossen werden.

Darstellung des Äthylen-trimethylen-äthylentetramins.
(Nach *van Alphen*[1]))

Eine Mischung von 50 g (¼ Mol) Trimethylenbromid (dargestellt durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Allylbromid im Sonnenlicht) und 80 cm³ Äthylalkohol wurde langsam zu 85 g (ca. 1,1 Mol) Äthylendiaminhydrat gegeben. Es trat sofort Erwärmung ein. Nun wurde während einer Stunde zum Sieden erhitzt, 70 g festes Kaliumhydroxyd zugegeben und eine weitere halbe Stunde bei Siedetemperatur gehalten. Nach dem Erkalten wurde das ausgeschiedene Kaliumbromid abgenutscht und das Filtrat destilliert. Zuerst destillierte der Alkohol ab, dann der grösste Teil des Äthylendiaminhydrats. Der Rückstand bildete nun zwei Schichten, die untere, bestehend aus Kaliumhydroxyd und Kaliumbromid erstarrte beim Abkühlen, die obere Schicht, bestehend aus Äthylendiaminhydrat und den gebildeten Polyaminen wurde der Destillation im Vakuum unterworfen.

Nach einem geringen Vorlauf stieg die Temperatur rasch auf 160°/13 mm Hg. Das Destillat von 160—162,5° wurde gesondert aufgefangen, es wurden ca. 5 cm³ erhalten. Von 162,5° an stieg der Siedepunkt wieder ziemlich stetig an.

Der Rückstand der Destillation im Vakuum wurde im Hochvakuum weiter destilliert. Bei 100—115°/0,1 mm Hg wurde ein trübes Destillat erhalten und im Kühlrohr schied sich eine feste Substanz aus. Das Destillat wurde nicht näher untersucht. Auch hier trat zum Teil Zersetzung des Rückstandes ein; da im *Brassel*-Kolben destilliert wurde, musste der Kolbeninhalt ziemlich überhitzt werden (bei Badtemperatur 210° lag der Siedepunkt beim Kühlrohransatz bei 115°).

Die Fraktion 160—162°/13 mm Hg wurde nochmals destilliert. Der grösste Teil war bei 152—156°/10 mm Hg flüchtig. Nach der Analyse, den gleichen Werten und der analogen Darstellung wie in der Literatur (*Rosenthal*: 152—157°/10 mm Hg) zu schliessen, ist diese Fraktion das Äthylen-trimethylen-äthylentetramin.

$C_7H_{20}N_4$	Ber. C 52,46	H 12,58	N 34,96%
	Gef. „ 52,67	„ 12,43	„ 34,90%.

Die Analysen wurden im analytischen Laboratorium der technisch-chemischen Abteilung der E. T. H. (Leitung Frl. Dr. *E. Pfanner*) ausgeführt.

Zusammenfassung.

1. Verschiedene, Iminogruppen enthaltende Verbindungen hemmen im *Schultz-Dale*'schen Versuch die Histaminkontraktion verschieden stark. Die Unterschiede beruhen nicht nur auf dem Vorhandensein von Sauerstoff in der Molekel und nicht nur auf der Anzahl der vorhandenen Iminogruppen. Substanzen, die gleichviele NH-Gruppen und daneben nur CH_2- und NH_2-Gruppen enthalten, wirkten sehr verschieden stark hemmend. An einigen Beispielen konnten Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und hemmender Wirkung gezeigt werden.

2. Die anaphylaktische Kontraktion wird im *Schultz-Dale*'schen Versuch nicht durch diejenige Substanz am stärksten unterdrückt, die sich als am stärksten Histamin-hemmend erweist et vice versa.

[1]) R. **55**, 412 (1936); **55**, 835 (1936); **56**, 343 (1937).

3. Die Iminokörper hemmen nicht nur die Histaminkontraktion, sondern auch die Pituglandol-, Cholin- und Acetyl-cholinkontraktion. Sie nehmen also keine Sonderstellung neben den anderen in der Literatur beschriebenen, Histamin- und Anaphylaxie-hemmenden Stoffen ein.

Ein Teil der Untersuchungen, über die in dieser Arbeit zusammenfassend berichtet wird, wurde schon in einigen früheren Arbeiten publiziert:

Huber, A., Inaugural-Dissertation, Zürich (1942).

Zumbühl, J., Inaugural-Dissertation, Zürich (1943).

Jadassohn, W., Fierz, H. E. und *Vollenweider, H.*, Schw. med. Wschr. **73**, 122 (1943).

Vollenweider, Diss. E. T. H. Zürich (1944).

Biochemisches Laboratorium des Technisch-chemischen Instituts der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

---

163. Sur la décomposition thermique du sulfate de calcium en présence de vapeur d'eau

par **E. Briner** et **Ch. Knodel.**

(1 IX 44)

La décomposition thermique du sulfate de calcium en vue de la production du gaz sulfureux présente un grand intérêt technique du fait que ce corps est très répandu dans la nature sous forme de puissants gisement d'anhydrite ($CaSO_4$) ou de gypse ($CaSO_4 + 2H_2O$). Les nombreuses études consacrées à ce problème sont signalées dans les ouvrages et publications de chimie minérale et de chimie technique. A titre d'introduction au sujet traité dans nos recherches, il suffira de rappeler ici quelques points essentiels.

La dissociation du sulfate de calcium livrant du gaz sulfureux, de l'oxygène et de la chaux ne devient nettement appréciable qu'au-dessus de 1000°; à cette température et au-dessus, les produits, gaz de dissociation, sont formés par le mélange $SO_2 + 1/2\ O_2$, les proportions de SO_3 étant très faibles. Pour atteindre une décomposition suffisamment rapide, il faut dépasser 1400°; la transformation s'accélère beaucoup lorsque le sulfate de calcium est à l'état liquide, c'est-à-dire au-dessus de 1450°. Afin d'abaisser la température de décomposition, on a eu recours à divers produits additionnés au sulfate de calcium, notamment à la silice, à l'alumine, à l'oxyde de fer, au kaolin, à l'argile, etc.[1]). La réaction est alors favorisée par la formation de composés entre l'oxyde de calcium et le produit additionné, par exemple le silicate de calcium si l'on ajoute de la silice.

[1]) Nous ne parlerons pas ici de l'addition de charbon, qui donne lieu à une réduction de $CaSO_4$ en CaS.

Du fait de ces additions, la décomposition se produit rapidement déjà aux températures de 1100—1200°. Industriellement, on a trouvé avantage à combiner l'obtention du gaz sulfureux par ce procédé avec la production de ciment, en chauffant le mélange de sulfate de calcium (sous forme d'anhydrite ou de gypse) avec de l'argile; le système renferme bien en effet tous les constituants: CaO (apporté par $CaSO_4$), SiO_2, Al_2O_3 et un peu de Fe_2O_3 (apportés par l'argile), propres à la fabrication du ciment.

Mais, le fait qui a spécialement retenu notre attention est l'influence exercée par la vapeur d'eau sur la décomposition du sulfate de calcium. Cette influence a été étudiée spécialement pour le cas de la décomposition thermique en présence de silice dans un travail de *F. v. Bischoff*[1]). D'autres gaz: le gaz sulfureux, l'oxygène, l'air, l'argon et l'azote ont été également examinés par cet auteur. Mais c'est la vapeur d'eau qui produit l'effet le plus marqué.

Dans ses recherches, *F. v. Bischoff* fait circuler le gaz sur le mélange $CaSO_4 - SiO_2$ contenu dans une nacelle de platine placée dans un four à résistance de platine. La proportion de $CaSO_4$ décomposé est donnée par la perte de poids du mélange, la réaction s'accomplissant selon l'équation:

$$CaSO_4 + SiO_2 = CaSiO_3 + SO_2 + \tfrac{1}{2}\, O_2$$

c'est-à-dire avec formation de métasilicate de calcium. On appréciera l'intensité de l'action de la vapeur d'eau en notant dans ce mémoire que, dans un essai d'une durée de 4 heures, à la température de 1100°, le gaz circulant au débit de 4 litres/heure, le degré de décomposition (rendement) de $CaSO_4$ a dépassé 90% pour la vapeur d'eau, alors que, pour les autres gaz, il atteint à peine 30%, l'oxygène et surtout le gaz sulfureux étant les moins actifs.

F. v. Bischoff n'a consacré que quelques essais à l'action de la vapeur d'eau sur $CaSO_4$ seul, en la comparant à celle de l'air. Les deux gaz circulant au débit de 2 litres/heure durant 4 heures sur le sulfate de calcium, les degrés de décomposition ont été respectivement, pour l'air et pour la vapeur d'eau: 0,09% et 0,94% à 1150°, 0,61% et 4,27% à 1200°. Les faibles proportions de $CaSO_4$ décomposé constatées dans ces mesures ont conduit *F. v. Bischoff* à attribuer à la vapeur d'eau seule un rôle peu important par rapport à celui joué par la silice.

Cependant l'accroissement de la décomposition de $CaSO_4$ chauffé seul dans un courant gazeux, lorsqu'on passe de l'air à la vapeur d'eau, nous a paru suffisamment marqué pour motiver une étude plus approfondie de l'effet produit par la vapeur d'eau à haute température sur le sulfate de calcium; cette action peut être rapprochée, selon nous, du pouvoir hydrolysant de l'eau accru par l'élévation de la température, tel que ce pouvoir a été constaté dans d'autres cas dont il sera question plus loin.

Nos essais, qui seront exposés dans la partie expérimentale, ont montré qu'avec la vapeur d'eau on pouvait atteindre des rendements de décomposition du sulfate de calcium de plus de 80% aux tempé-

[1]) Über den Einfluss von Fremdgasen auf die thermische Zersetzung von Calciumsulfat in Gegenwart von Kieselsäure. Z. anorg. Ch. **250**, 10 (1942).

ratures de 1280 à 1300°, alors que dans des conditions à peu près semblables, mais en présence de l'air, ces rendements tombent à 16 %.

Dans d'autres séries d'essais, voulant nous rapprocher davantage d'une application possible, nous avons étudié, au lieu du sulfate de calcium pur, un produit naturel, une anhydrite contenant près de 98 % de $CaSO_4$. Dans le courant de vapeur d'eau, les rendements de décomposition du sulfate de calcium, pour une durée de chauffe de 4 heures, ont dépassé 90 % aux températures de 1300° environ. La décomposition rapide du sulfate de calcium seul nécessitant des températures de 1450° et plus, c'est donc un abaissement de 150° au moins que procure l'intervention de la vapeur d'eau.

Pour la discussion des résultats, nous sommes partis de la constatation qu'il s'agit d'une vitesse de réaction: celle de la décomposition du sulfate de calcium; mais cette vitesse est déterminée par la tension de dissociation de ce corps, c'est-à-dire par un état d'équilibre. L'enlèvement, par le courant gazeux, des produits gazeux de la dissociation déplace en effet constamment l'équilibre dans le sens de la dissociation du sulfate de calcium. Ainsi, les rendements de la décomposition s'élèveront avec la tension de dissociation, c'est-à-dire avec l'accroissement de la température.

Comment interprêter l'effet spécifique de la vapeur d'eau, qui est de beaucoup plus marqué que celui des autres gaz? *F. v. Bischoff* parle, sans s'expliquer autrement sur la signification de ces termes, « d'une action extractive due à l'affinité chimique »[1]). Il ajoute que la formation de combinaisons avec l'eau étant impossible à ces températures élevées, l'action de la vapeur d'eau doit être considérée comme celle d'un catalyseur.

Nous pensons que c'est bien dans cette voie qu'il faut chercher l'explication du phénomène en précisant toutefois, comme nous le ferons plus loin, que la vapeur d'eau est capable, à haute température, d'hydrolyser des sels très stables tels que NaCl par exemple. L'équilibre d'hydrolyse, qui vient se superposer à l'équilibre de dissociation, est déplacé avec l'élévation de la température vers les produits d'hydrolyse eux-mêmes, pour ainsi dire, entièrement dissociés aux températures supérieures à 1000°, auxquelles on opère.

Partie expérimentale.

Produits traités.

Ayant envisagé tout d'abord la question au point de vue industriel, nous avons étudié en premier lieu le traitement d'une «anhydrite», c'est-à-dire d'un sulfate de calcium naturel. Cette anhydrite provenait des carrières de Bex[2]). Ce corps a été broyé

[1]) „Eine Saugwirkung durch chemische Affinität".

[2]) Nous remercions la *Société Gypse-Union de Bex* d'avoir bien voulu mettre ce produit à notre disposition.

soigneusement, tamisé et séché. Son analyse, faite selon les méthodes usuelles, a donné la composition suivante:

SiO_2	1,0%	MgO	0,4%
Fe_2O_3	0,8%	CaO	39,7%
Al_2O_3	0,5%	SO_3	57,5%
Total: oxydes	2,3%	anhydrite	97,6%

Le sulfate de calcium pur est un produit fourni par le Magasin central de l'École de Chimie.

Appareils.

Le four électrique utilisé est un modèle construit par les laboratoires de *La Fonte Electrique*, de Bex[1]). Son corps de chauffe est constitué par des baguettes de carborandum. Ce four permet d'opérer à des températures allant jusqu'à 1350—1400°. Mais nous avons dû lui apporter quelques modifications pour l'adapter aux exigences de nos déterminations.

Le four électrique sert à chauffer un tube de quartz, dans lequel est placée la nacelle de platine contenant le produit à étudier. Le tube de quartz est fermé à ses deux extrémités par des bouchons de liège protégés contre l'élévation de température par des rondelles d'amiante silicatée. Les deux extrémités du tube sont refroidies par des serpentins parcourus par de l'eau froide. Les bouchons de liège doivent être changés après chaque essai.

La température est donnée par un pyromètre thermo-électrique, dont le couple platine-platine rhodium est placé au-dessus du tube de quartz. Par des opérations préliminaires, en disposant le couple à l'intérieur et à l'extérieur du tube, nous avons établi que la température à l'extérieur était de 50° plus élevée que celle de l'intérieur, correction dont il a été tenu compte dans nos mesures. Le pyromètre et son galvanomètre ont fait l'objet d'un étalonnage au *Bureau fédéral des Poids et Mesures*, à Berne. Tenant compte des diverses causes d'erreur, nous estimons que nos mesures de température sont exactes à $\pm$ 15°.

La vapeur d'eau circulant dans le tube de quartz est produite par la vaporisation d'une provision d'eau contenue dans un ballon chauffé au bec *Bunsen*; le ballon reçoit, pendant l'opération, de l'eau tombant d'un entonnoir à robinet. Le courant de vapeur d'eau débouche dans le tube de quartz par un petit tube également en quartz, entouré d'une ficelle d'amiante et chauffé aussi par un bec *Bunsen*, ceci pour éviter toute condensation. L'ébullition étant maintenue régulière, la quantité de vapeur d'eau introduite est donnée par la pesée du ballon. A la sortie du tube, le courant de vapeur d'eau avec le mélange SO_2 et O_2 circule dans un réfrigérant, puis dans un premier flacon, et enfin dans un barboteur, à plaque frittée. Le flacon et le barboteur contiennent des solutions de soude caustique additionnées d'eau oxygénée, ce dernier corps pour la transformation du sulfite en sulfate. Le sulfate a été analysé par précipitation par le chlorure de baryum, selon le procédé usuel. On obtient ainsi la quantité de $CaSO_4$ décomposé; comme contrôle on a analysé le produit restant dans la nacelle après l'opération au point de vue de sa teneur en $CaSO_4$, en le traitant d'une façon appropriée par de l'acide chlorhydrique concentré, l'acide sulfurique étant analysé ensuite comme indiqué plus haut. Les sommes $CaSO_4$ décomposé et $CaSO_4$ résiduel donnent des chiffres voisins de 100%.

Dans les opérations avec l'air sec, le débit de ce gaz est mesuré par un compteur.

RESULTATS.

Nous groupons les résultats en tableaux, dans lesquels les abréviations ont les significations suivantes: N° numéro d'ordre de l'essai; P poids du produit placé dans

[1]) Cet appareil a été gracieusement offert au laboratoire par la *Société La Fonte Electrique*, à laquelle nous exprimons toute notre reconnaissance.

la nacelle; P_{SO_3} équivalent de ce poids en SO_3; P_{H_2O} poids de l'eau ayant circulé; D_{H_2O} débit de la vapeur d'eau en litre à 100° et 1 atm.[1]); t température moyenne durant l'opération; dur. durée de l'opération; P'_{SO_3} équivalent en SO_3 du sulfate décomposé; Rdt rendement de l'opération donné par les proportions procentuelles

$$\frac{P'_{SO_3} \times 100}{P_{SO_3}}$$

du sulfate décomposé.

Décomposition de l'anhydrite.

Tableau I.

Influence de la température.

N°	P	P_{SO_3}	P_{H_2O}	D_{H_2O}	t	dur.	P'_{SO_3}	Rdt
6	2 gr.	1,15 gr.	400 gr.	145	1050°	5 h.	0,048 gr.	0,04%
5	2 gr.	1,15 gr.	430 gr.	156	1100°	5 h.	0,232 gr.	20,0%
4	3 gr.	1,725 gr.	360 gr.	109	1200°	6 h.	0,850 gr.	49,5%
3	3 gr.	1,725 gr.	400 gr.	145	1300°	5 h.	1,64 gr.	95,0%
2	2 gr.	1,15 gr.	600 gr.	217	1390°	5 h.	1,11 gr.	96,5%

Les conditions de durée, de quantités de produits mises en œuvre et de débit de vapeur d'eau ne sont pas tout à fait semblables dans les différents essais, mais il ressort de ces résultats qu'il faut atteindre des températures supérieures à 1200° pour avoir des rendements de décomposition dépassant 50% à la durée de 5 heures. Les rendements s'accroissent beaucoup jusqu'à 1300°, où ils s'élèvent à 95%, toujours pour la durée de 5 heures; mais on ne réalise pas de gain notable en augmentant encore la température, la courbe tracée sur les rendements en fonction de la température est en effet caractérisée par un palier à partir de 1300°.

Tableau II.

Influence de la durée de réaction à la température 1300°.

N°	P	P_{SO_3}	P_{H_2O}	D_{H_2O}	t	dur.	P'_{SO_3}	Rdt
8	3 gr.	1,725 gr.	240 gr.	430	1300°	1 h.	0,725 gr.	42 %
7	3 gr.	1,725 gr.	340 gr.	308	1300°	2 h.	1,432 gr.	83 %
1	3 gr.	1,725 gr.	470 gr.	213	1300°	4 h.	1,615 gr.	93,5%
3	3 gr.	1,725 gr.	400 gr.	145	1300°	5 h.	1,640 gr.	95 %

Les rendements s'élèvent fortement et à peu près linéairement dans les premières heures (après 2 heures 83%); en augmentant la durée, les accroissements de rendement deviennent beaucoup plus faibles.

Ces données relatives à la décomposition de l'anhydrite en présence de vapeur d'eau peuvent être utiles au cas où une étude d'un caractère plus technique serait entreprise.

[1]) Cette indication n'a qu'une valeur de comparaison car, dans le tube se trouvant à la température de l'essai, le gaz circule à un débit beaucoup plus élevé en rapport avec cette température.

Décomposition du sulfate de calcium pur.

Tableau III.

Mesures aux températures de 1280—1300°.

N°	P	P_{SO_3}	P_{H_2O}	D_{H_2O}	t	dur.	P_{SO_3}	Rdt
10	2 gr.	1,174 gr.	340 gr.	307	1300°	2 h.	0,863 gr.	73,5%
9	2 gr.	1,174 gr.	420 gr.	190	1300°	4 h.	0,99 gr.	84 %
11	2 gr.	1,174 gr.	780 gr.	235	1280°	6 h.	1,09 gr.	93,5%
12	2 gr.	1,174 gr.	air sec	39*	1300°	4 h.	0,195 gr.	16,6%

* Debit d'air en l/h. à p = 730 mm Hg et 20°.

Les rendements s'élèvent avec la durée de la même façon que pour l'anhydrite; ils sont cependant un peu inférieurs puisque, à 1300°, après 2 heures, on a trouvé 84% alors que, avec l'anhydrite, le rendement est de 93%. Ces différences sont dues à la présence, dans l'anhydrite, d'un peu de silice et d'autres corps qui, en présence de vapeur d'eau, favorisent la décomposition, comme on le sait d'une façon générale et comme *F. v. Bischoff* l'a relevé aussi dans ses essais sur l'action de la vapeur d'eau.

Mais ce qui nous paraît important, c'est l'effet dû à la vapeur d'eau lorsque celle-ci est substituée à l'air comme gaz entraînant les produits de décomposition du sulfate de calcium. Le rendement passe en effet, à 1300, de 16% (air) à 84% (vapeur d'eau).

Il y a lieu de noter ici que *F. v. Bischoff*, dans les quelques essais qu'il a consacrés à l'action de l'air et de la vapeur d'eau sur le sulfate de calcium pur, a trouvé des accroissements du même ordre; à 1200°, rendement de 0,61% en présence d'air et de 4,27% en présence de vapeur d'eau. Ce dernier rendement, relativement faible, s'élève dans les expériences de *F. v. Bischoff* à 90% si l'on ajoute de la silice au sulfate de calcium.

Il faut remarquer cependant que, dans nos essais portant sur l'anhydrite, on a trouvé, à 1200°, un rendement de 49,5% (tableau I, n° 4). Il est vrai que la durée était de 6 heures et que — ce qui favorise beaucoup le dégagement du gaz sulfureux — le débit de la vapeur d'eau était notablement plus élevé.

Interprétation des résultats.

Comme base d'une interprétation, il y a lieu de considérer que la réaction de décomposition du sulfate de calcium, telle qu'on la réalise à haute température en vue de l'obtention du gaz sulfureux, est un phénomène de vitesse de réaction combiné avec un équilibre, celui de la dissociation du sulfate de calcium. En effet, du fait que le produit gazeux de la décomposition au-dessus de 1000°, constitué par le mélange $SO_2 + 1/2\,O_2$[1]), est constamment évacué, la réaction se poursuit plus ou moins vite selon que la tension de dissociation de $CaSO_4$ est plus ou moins élevée.

Parmi les travaux scientifiques portant sur la question, il y a lieu de citer plus spécialement celui de Mlle *Marchal*[2]), qui a mesuré les tensions de dissociation du sulfate de calcium, seul ou en présence de divers produits, notamment la silice, l'alumine, le kaolin (silicate

[1]) On a rappelé plus haut qu'à ces températures l'anhydride SO_3 est pour ainsi dire entièrement dissocié; en effet, sa pression partielle dans le mélange est inférieure à 1% de celle de SO_2.

[2]) J. Chim. phys. **23**, 38—60 (1926).

d'alumine hydraté) et l'oxyde de fer. Pour le sulfate de calcium pur, la dissociation commence à être appréciable à 960°; de 1000° à 1230°, la tension de dissociation passe de 8 mm. à 97 mm. L'addition des produits qui viennent d'être indiqués et qui se combinent avec la chaux facilite la réaction, ce qui se traduit par une diminution de la température de dissociation et par conséquent par un dégagement de gaz sulfureux à une température inférieure; par exemple, à 1000°, par addition de SiO_2 ou de kaolin, la tension passe respectivement de 8 à 20 mm. et de 8 à 173 mm.

Ainsi, le produit additionnel agit sur l'équilibre et en élevant la tension de dissociation de $CaSO_4$ il augmente la vitesse de décomposition du sulfate de calcium. Il faut remarquer que la réaction n'est plus alors:

$$CaSO_4 = CaO + SO_2 + \tfrac{1}{2}\, O_2$$

mais, dans le cas de l'addition de silice:

$$CaSO_4 + SiO_2 = CaSiO_3 + SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2$$

Qu'en est-il maintenant de l'action exercée par les gaz circulant sur le sulfate de calcium et notamment par la vapeur d'eau? Pour bien montrer la part qui revient à l'équilibre dans le phénomène, nous relevons, dans le tableau de *F. v. Bischoff*, la diminution marquée des rendements de décomposition lorsque le gaz entraîneur circulant sur le mélange $CaSO_4 + SiO_2$ est l'anhydride sulfureux. Or — *F. v. Bischoff* exprime une manière de voir semblable — le gaz sulfureux étant un des produits de dissociation, son addition au système doit contribuer à faire rétrograder la dissociation équilibrée.

Mais la vapeur d'eau, dont l'effet accélérateur fait l'objet de ce travail, ne figure pas — du moins d'une façon apparente — dans l'équation chimique représentative de la réaction. Nous avons déjà signalé plus haut la brève allusion faite par *F. v. Bischoff* à titre explicatif à une « action extractive de la vapeur d'eau par affinité chimique ».

C'est bien, pensons-nous, dans cette direction qu'il faut chercher à interpréter le rôle si efficace de la vapeur d'eau, mais en la rattachant au pouvoir hydrolysant élevé de la vapeur d'eau surchauffée, tel qu'il a été envisagé dans diverses publications. C'est ainsi que des auteurs[1]) ont relevé que la vapeur d'eau surchauffée était capable d'hydrolyser le chlorure de sodium en soude caustique et acide chlorhydrique, selon:

$$NaCl_{sol.} + H_2O_{gaz} \longrightarrow NaOH_{sol.} + HCl_{gaz}$$

Récemment, une étude scientifique plus approfondie[2]) a montré qu'à 400° la vapeur agissant sous pression sur des corps tels que NaCl,

[1]) *Boneau* et *Aragay*, brevet anglais 146 333, du 2. 7. 1920. *J. Kersten*, brev. anglais 147 495, du 8. 7. 1920. *V. Jubany*, brev. anglais 164 742, du 13. 6. 1921. Voir aussi sur ce sujet Rev. Prod. chim., N° du 31 janvier 1924, p. 39.

[2]) *O. Fuchs*, Z. El. Ch. **47**, 101 (1941).

KCl, etc., les hydrolyse à un haut degré. L'auteur justifie cette action en se basant sur la tonalité thermique de la réaction d'hydrolyse. Mais une explication plus exacte devrait être fondée sur le calcul des énergies libres de la réaction, à des températures croissantes. Or, les données approximatives manquent pour un tel calcul, le phénomène étant plus compliqué que ne le montre la simple équation exprimant l'hydrolyse; il y aurait lieu notamment de faire intervenir les affinités de l'eau pour la soude caustique et l'acide chlorhydrique. On peut cependant retirer de ces différentes constatations que l'hydrolyse de corps tels que le chlorure de sodium en présence de vapeur d'eau se produit lorsqu'on élève suffisamment la température.

C'est ainsi que les processus doivent se passer également pour le sulfate de calcium avec cette différence qu'aux températures élevées (supérieures à 1000°) où l'on opère, les produits d'hydrolyse ne se trouvent plus qu'à des concentrations très faibles. Dans ce mode de voir, la participation de la vapeur d'eau et des produits de l'hydrolyse est exprimée par la série des équilibres suivants:

$$CaSO_4 + 2\,H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_2 + H_2SO_4$$

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons SO_3 + H_2O$$

$$SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2$$

$$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons CaO + H_2O,$$

ces équilibres étant tous déplacés de gauche à droite avec l'élévation de la température.

Pour les raisons qui viennent d'être indiquées (valeurs très faibles de la concentration des produits de l'hydrolyse et de SO_3), la résultante de tous ces processus est pratiquement l'équilibre:

$$CaSO_4 \rightleftharpoons CaO + SO_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2$$

L'eau et les produits d'hydrolyse n'y figurent plus; mais le pouvoir hydrolysant de l'eau, c'est-à-dire l'affinité chimique propre à l'eau, n'en exerce pas moins son action pour faciliter et accélérer l'établissement de l'équilibre; ce dernier est en effet constamment déplacé de gauche à droite puisque, comme nous l'avons souligné plus haut, les produits gazeux sont, dans les conditions mêmes des essais, évacués d'une manière continue.

En définitive, ce mécanisme permet d'expliquer le rôle accélérateur particulièrement marqué joué par l'eau dans la vitesse de décomposition thermique du sulfate de calcium. Au sujet de cette manière de voir, on peut remarquer que, bien souvent, les chimistes, pour interpréter la cinétique de certaines réactions et notamment l'action des catalyseurs, ont invoqué l'intervention d'équilibres intermédiaires mettant en jeu des corps instables, plus exactement des corps qui s'y trouvent à des concentrations très faibles.

RÉSUMÉ.

En utilisant des méthodes de travail et des appareils appropriés, nous avons étudié pour elle-même l'action exercée par la vapeur d'eau à haute température (au-dessus de 1000°) sur la décomposition du sulfate de calcium en vue de la production du gaz sulfureux.

En faisant circuler sur $CaSO_4$ de la vapeur d'eau au lieu d'air, on a obtenu une décomposition beaucoup plus rapide (plus de 5 fois) à 1300°; dans les conditions des expériences, qui ont porté sur le sulfate de calcium et sur l'anhydrite, on a obtenu des rendements de décomposition dépassant 90 %.

Une décomposition de cet ordre n'est réalisée sans addition d'adjuvant qu'au-dessus de 1450°; c'est donc un abaissement de 150° que procure l'intervention de la vapeur d'eau.

Le rôle accélérateur de la vapeur d'eau est interprété en considérant l'intervention d'une série de processus intermédiaires basés sur le pouvoir hydrolysant de la vapeur d'eau surchauffée, tel qu'il a été observé notamment sur le chlorure de sodium.

Nous remercions Monsieur le Dr. *H. Paillard*, chef de travaux, pour le concours qu'il nous a prêté pour le montage de l'appareil.

Laboratoires de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de l'Université de Genève.

---

164. Paul Dutoit

1873 (8 IX) — 1944 (7 I)

(5 IX 44)

Quelques mois seulement après avoir quitté la chaire de chimie minérale de l'Université de Lausanne qu'il a occupée jusqu'en octobre dernier, le Professeur *Paul Dutoit* a succombé à une courte maladie. La chimie suisse perdait en lui un de ses représentants les plus connus en Suisse et à l'étranger. La nouvelle de sa mort, si inattendue, a retenti au loin affectant tous ceux avec qui il avait été en rapport au titre de Professeur, de savant ou de chimiste conseil.

Paul Dutoit, né à Lausanne, était avant tout attaché à ce pays bien qu'il aimât sentir en lui le sang de sa mère zurichoise. Sa carrière scientifique a commencé à Genève à l'école de l'illustre physico-chimiste *Ph.-A. Guye* dont il a été un des plus brillants élèves. A peine avait-il terminé son travail de thèse qu'il était autorisé à enseigner à l'Université de Lausanne comme privat-docent et deux ans plus tard il était chargé de créer un enseignement de chimie

physique à cette université. On ne pouvait mieux confier cette nouvelle chaire dont l'importance n'a cessé de croître depuis lors. C'est sans doute au cours de cette période de 20 ans qui va de 1898 à 1918 que Paul Dutoit a publié ses plus importants travaux scientifiques qui l'ont fait connaître en son pays comme au dehors. Ses principales recherches sont du domaine de l'électrochimie, discipline alors en pleine évolution sous l'effet des puissantes impulsions telles que celles données par *Arrhénius* et par *Ostwald*. D'ailleurs au cours de ces années, comme par la suite, Paul Dutoit s'est constamment préoccupé de l'évolution de l'ensemble de la chimie physique. C'est ainsi qu'il a rédigé de 1906 à 1909 des mises au point annuelles sur les progrès de cette science et que l'on a fait appel à sa collaboration pour les chapitres sur les «Fausses Solutions» et sur la «Tension superficielle» du deuxième supplément au dictionnaire de *Würtz*.

Les travaux de recherche des premières années se rapportent essentiellement à l'étude des solutions dans des solvants autres que l'eau. Par des déterminations de poids moléculaire et de conductibilité il a simultanément montré que la théorie de la dissociation électrolytique établie pour les solutions aqueuses pouvait être étendue aux solutions non aqueuses et que dans celles-ci le pouvoir dissociant du solvant était d'autant plus grand que le degré de polymérisation était plus élevé. Améliorant les techniques expérimentales d'une part et recherchant avec soin les causes d'erreur d'autre part, il a mis en évidence les erreurs commises par certains expérimentateurs et qui avaient conduit à des conclusions fausses. Ces travaux de P. Dutoit ont abouti aux mêmes résultats que ceux obtenus à la même époque par *Walden* qui s'était également attaché à l'étude de ces questions. Il en résultait que la loi de dilution d'*Ostwald* est applicable aux solutions non aqueuses si leur dilution est suffisante.

Dès 1907, Paul Dutoit a développé avec le plus grand succès les applications de l'électrochimie à l'analyse chimique en utilisant tout particulièrement à cet effet les conductibilités électrolytiques. *Berthelot* en France, *Miolati* en Italie avaient déjà observé que la mesure de la conductibilité électrolytique pouvait servir d'indicateur de fin de réaction. P. Dutoit a tiré parti de ce fait pour créer des méthodes pratiques de dosage. La généralité donnée à celles-ci a conduit à une *volumétrie physico-chimique*. Des analyses très variées peuvent être effectuées de cette manière en ne faisant usage au besoin que de très petites quantités, réalisant ainsi de véritables microdosages. Certaines analyses impossibles par les méthodes de la chimie analytique pouvaient dès lors être effectuées rapidement et avec précision. La *Société chimique de France* l'invita à faire une conférence sur ce sujet.

P. Dutoit et *M. Duboux*, dans une collaboration qui a duré plusieurs années, ont appliqué ces méthodes à l'analyse et à l'étude des vins pour en déterminer quantitativement les constituants: sul-

fates, chlorures, chaux, les acides tartrique, malique, succinique, etc. Tous ces travaux ont abouti à la publication en 1912 d'un ouvrage sur l'analyse des vins par volumétrie physico-chimique. A la même époque un cours de vacances fut organisé au Laboratoire de Chimie Physique pour initier les chimistes œnologues à ces nouvelles méthodes. Ce fut le rendez-vous de chimistes directeurs de stations œnologiques étrangères délégués par leur gouvernement.

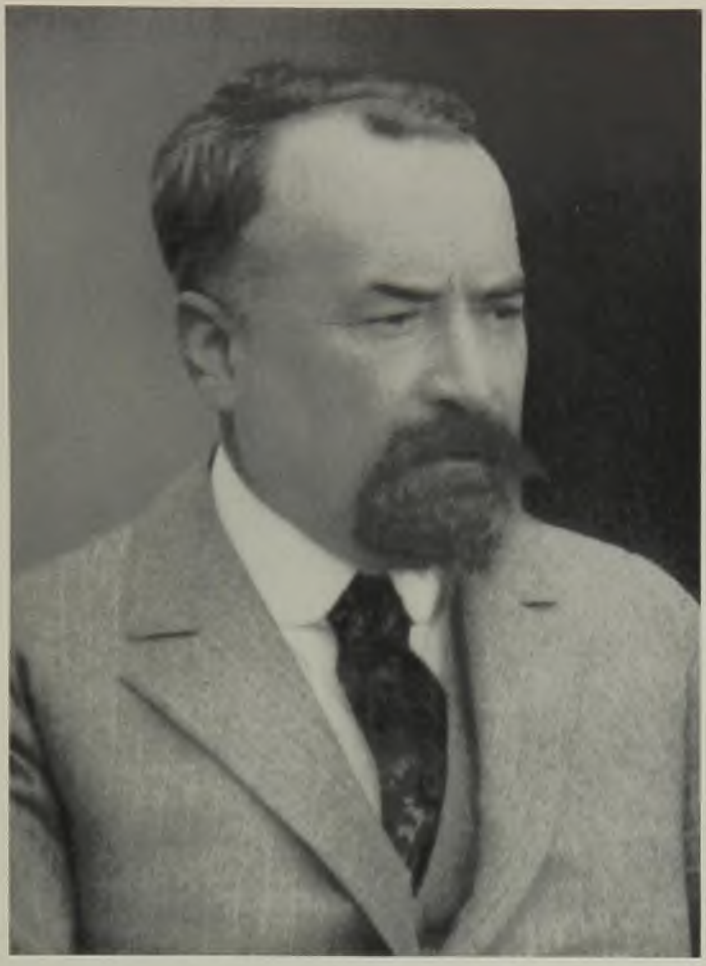
On comprend ainsi que la *Société Nationale d'Agriculture de France* ait tenu à décerner sa médaille d'or à P. Dutoit pour l'ensemble de ses travaux.

En faisant appel aux mesures de différences de potentiel au lieu des déterminations de conductibilité électrolytique, P. Dutoit et ses élèves ont indiqué plus tard, dès 1911, la manière de titrer les ions $Cu^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Hg_2^{\cdot\cdot}$, etc. La même méthode permet également le dosage des iodures, bromures et chlorures en présence dans une solution.

La mise au point de la volumétrie physico-chimique eut pour heureuse conséquence la création à Lausanne d'un service d'analyse chimique médicale à l'Hôpital. Ce service tout d'abord placé sous la direction du Professeur Dutoit, s'est par la suite transformé en un établissement privé, actuellement désigné sous le nom d'*Institut de chimie clinique*, longtemps dirigé par le Professeur *Duboux*. L'Etat confie à cet Institut toutes les analyses chimiques délicates dont les résultats sont si utiles aux cliniques de l'Hôpital et aux services hospitaliers du canton de Vaud. En collaboration avec *M. Duboux*, P. Dutoit a contribué à adjoindre à ce laboratoire d'analyse un laboratoire de recherches médicales utilisant tout particulièrement les méthodes d'analyses physico-chimiques. Citons encore dans ce domaine le dosage des alcaloïdes par titrage électrochimique réalisé par P. Dutoit et l'un de ses élèves en 1916. Ce souci des applications physico-chimiques à la biologie l'a conduit beaucoup plus tard encore à poursuivre des recherches spectrographiques pour l'analyse des cendres de sang et d'organes.

En 1918, au moment où il quitta la chaire de chimie physique pour se charger de l'enseignement de la chimie minérale, P. Dutoit orienta ses recherches dans cette nouvelle discipline en se préoccupant de plus en plus des applications industrielles. Il convient dès lors de distinguer dans sa carrière une double activité scientifique et industrielle, où il montre toujours son goût pour la chimie physique dont il applique les méthodes à l'enseignement de la chimie minérale, aux recherches faites dans son laboratoire et à la plupart de ses travaux industriels.

Il introduisit peu après à Lausanne une manière nouvelle d'enseigner la chimie minérale par l'usage généralisé des valences positives et négatives. Invité à nouveau à prononcer une conférence devant la *Société Chimique de France* en 1928, c'est ce sujet qu'il choisit.



Paul Doumer

P. Dutoit considérait la notion de valence moins du point de vue physique que du point de vue purement chimique et électro-chimique. Les valences, à ses yeux, pour être utiles aux chimistes doivent être établies à partir des propriétés chimiques pour les résumer et soulager ainsi l'effort de mémoire des étudiants.

L'usage des valences polaires positives et négatives ou électrovalences, telles qu'elles peuvent résulter des phénomènes d'électrolyse, donne le moyen simple de comprendre ou de retenir les réactions d'oxydo-réduction. P. Dutoit a constamment cherché à préciser les états de valence de chacun des constituants des combinaisons chimiques de manière à leur rattacher autant que possible les principales propriétés chimiques de ces composés.

Il a formulé l'hydroxylamine:

$$NH \cdot H_2O$$

indiquant par là clairement que l'azote s'y trouve à la valence -1; le composé NH n'étant pas saturé coordinativement, il ne peut exister sans retenir une molécule d'eau.

Il a admis que le soufre se combine par coordinence et à l'électrovalence zéro aussi bien avec le sulfite pour former l'hyposulfite ou thiosulfate qu'avec les sulfures pour donner les polysulfures. Tandis que dans le dithionite l'existence de deux soufres aux états de valence + II et + IV rappelle l'ensemble de ses propriétés essentielles. P. Dutoit s'est attaché tout particulièrement à comprendre de cette manière la chimie du soufre, du phosphore, de l'azote tout en généralisant cette conception à l'ensemble des éléments chimiques. Il a ainsi été conduit à admettre pour certains composés tel que l'azoture de calcium, deux types de combinaison distincts, un azoture de coordinence qui se forme au-dessous de 600° de préférence et un azoture de valence qui prend naissance à plus haute température.

Un certain nombre de problèmes étudiés à son laboratoire lui ont été posés par l'industrie; c'est le cas de l'adsorption par les charbons actifs, sujet sur lequel il a dirigé plusieurs thèses. Il a recherché les relations entre le pouvoir adsorbant et le nombre des canaux existant dans le charbon, leur diamètre et l'état de leur surface.

* * *

L'activité industrielle du Professeur Dutoit a pris une certaine importance dès la guerre de 1914—1918. Le sulfate de cuivre étant rare en Suisse, il a étudié le procédé permettant la récupération du cuivre de déchets d'alliages divers par électrolyse. Il s'est également occupé de la séparation des sels de nickel, de zinc et de fer formés au cours de cette opération. Ces travaux industriels l'ont conduit par la suite à introduire en Suisse, en le perfectionnant, le procédé *Julien* pour la fabrication des planches de cuivre obtenues directement par électrolyse, en évitant le laminage. En suivant les prescriptions qu'il

a déterminées, l'électrolyse donne directement des feuilles de cuivre de 4 mètres sur 2 mètres, l'épaisseur pouvant être à volonté de quelques dixièmes de millimètre à plusieurs millimètres.

Quelques années plus tard, il a poursuivi des recherches sur l'électrolyse du fer, de manière à préparer également ce métal par électrolyse afin d'obtenir un produit industriel.

Le Professeur Dutoit a mis au point un procédé de granulation de la cyanamide facilitant l'emploi de cet engrais, et permettant entre autre son épandage à l'époque des semailles.

Il a pris une très grande part à la mise au point de la fabrication au four électrique de l'acide phosphorique à partir des phosphates naturels, en se préoccupant tout particulièrement de la fabrication de l'acide pur à partir de l'acide brut. De nombreux essais ont été nécessaires pour élaborer un procédé électrolytique dont la réalisation technique paraît assurée sur les bases qu'il a établies.

Il a étudié pendant plus de quinze ans les procédés de fabrication des charbons actifs pour en améliorer les qualités. Ces travaux industriels ont été faits parallèlement aux recherches scientifiques mentionnées ci-dessus.

Il a dirigé de nombreuses recherches pour la fabrication de matériaux légers obtenus à l'aide de poudre d'aluminium et de ciment, de manière que les gaz produits ne s'échappent pas de la masse, auquel cas la prise donne lieu à un matériau trop compact. Il a réalisé une émulsion en électrolysant le mélange ciment et eau en même temps qu'était assurée une agitation convenable.

Il a poursuivi également des essais sur la fabrication thermique du magnésium à partir de son oxyde et du carbure de calcium ou de l'aluminium.

Se préoccupant de l'économie nationale à titre de membre de la *Société suisse de surveillance*, pendant la guerre de 1914—1918, il a cherché à mettre en valeur le potassium contenu dans certains feldspaths d'origine suisse.

Ce sont ses qualités intellectuelles qui le rendirent particulièrement sympathique aux industriels. Il savait simplifier la réalisation des procédés qu'il proposait de manière qu'il devenait facile d'en établir les normes.

* * *

Sa grande amabilité coutumière et le vif intérêt qu'il portait aux questions les plus diverses ont conduit le Professeur Dutoit à jouer un rôle important dans les organismes nationaux et internationaux. Très tôt après sa nomination à l'Université de Lausanne il a présidé la *Société Vaudoise des Sciences Naturelles*. Il a fait partie pendant plusieurs années du Comité de la *Société Suisse de Chimie*, qu'il a présidé de 1922 à 1924. Membre du Comité de rédaction du Journal de chimie

physique fondé par son maître le Professeur *Guye*, P. Dutoit a fortement contribué au développement de ce périodique. Le rôle et l'influence qu'il a eus en Suisse ont été assez grands pour qu'il siège pendant de nombreuses années au *Conseil de l'Ecole Polytechnique Fédérale*.

Les excellents rapports qu'il a entretenus avec ses collègues étrangers et dont il a fait largement bénéficier ses élèves, l'ont tout naturellement désigné pour faire partie du *Conseil de la Chimie Suisse* dont il a été nommé président en 1922 pour succéder au premier président *Ph.-A. Guye*. C'est ainsi qu'il a représenté avec la plus élégante autorité la science de son pays auprès de l'*Union Internationale de la Chimie pure et appliquée*. Son ami, M. *Charles Marie* n'a pas eu de peine à le convaincre de la nécessité de créer dans le cadre de cette Union des *Tables Annuelles Internationales de Constantes et Données numériques*. Il a été dès le début, en 1909, membre de la *Commission Permanente* chargée tout spécialement des intérêts de cet organisme international. Il a collaboré à la publication des volumes de constantes en rédigeant le chapitre des conductibilités électrolytiques. Sans cesse, il s'est préoccupé de résoudre les nombreux problèmes vitaux pour l'existence des organismes internationaux tout particulièrement menacée par les hostilités de 1914—18 et par la guerre actuelle. P. Dutoit s'est efforcé par là de sauvegarder les intérêts de la science toujours si fortement liés à la coopération internationale.

Ces multiples activités lui ont attiré de nombreuses distinctions décernées à l'homme aussi bien qu'au savant ou au chimiste conseil. Il a été nommé successivement chevalier puis officier de la *Légion d'honneur*. La *Société de Chimie Industrielle de France* l'a élu membre d'honneur en 1937, mentionnant que «l'électrochimie et l'électrométallurgie lui sont redevables de progrès importants. Ses travaux sur la conductimétrie, l'analyse thermométrique ont doté la physique d'éléments dont la valeur est chaque jour reconnue plus grande à mesure que les applications s'en multiplient».

Les difficultés inévitables n'ont jamais atteint sérieusement l'optimisme toujours renouvelé du Professeur Dutoit servi par une imagination constamment en éveil. Il savait gagner rapidement la confiance de ceux avec qui il avait affaire. Il captait le jeune intérêt de ses élèves par le charme d'une conversation qu'il prenait plaisir à alimenter de tout ce qu'il rapportait de ses nombreux déplacements. A ces occasions, il les mettait en contact avec des réalités nouvelles pour la plupart d'entre eux, les préparant ainsi à affronter les problèmes que pose l'industrie.

Il a conservé tout au long de sa carrière cette sensibilité qu'il aimait à retrouver en *Baudelaire* et en *Verlaine*. Ce penchant de son caractère était si marqué que peut-être eût-il voulu vivre en poète?

Ch. Haenny.

Publications du Professeur Paul Dutoit.

Mémoires scientifiques.

1. Effets thermiques produits par les mélanges de liquides organiques. Sur une formule de *M. Bertrand*. Thèses, Genève, 1897.
2. Relation entre la polymérisation des liquides et leur pouvoir dissociant (en collaboration avec Melle *Aston*). C. r. **125**, 240 (1897).
3. Sur la conductibilité des électrolytes dans les dissolvants organiques (en collaboration avec *L. Friderich*). Bl. [3] **19**, 321—337 (1898).
4. Sur la tension superficielle de quelques liquides organiques (en collaboration avec *L. Friderich*). C. r. **130**, 327 (1900).
5. Sur la tension superficielle des liquides (en collaboration avec *L. Friderich*). Arch. Sci. phys. nat. **9**, 1—28 (1900).
6. Sur la polymérisation de quelques oximes aliphatiques (en collaboration avec *A. Fath*). J. Chim. phys. **1**, 358—378 (1903).
7. Conductibilité, dissociation et propriétés des électrolytes dans les dissolvants autres que l'eau. J. Chim. phys. **1**, 617—656 (1904).
8. Conductibilités limites de quelques électrolytes binaires dans l'acétone (en collaboration avec *A. Levier*). J. Chim. phys. **3**, 435—455 (1905).
9. Cinétique de la transformation thiourée-sulfocyanure d'ammonium, en solution aqueuse diluée (en collaboration avec *L. Gagnaux*). J. Chim. phys. **4**, 261—266 (1906).
10. Über molekulare Leitfähigkeit, Betrag und Gesetze der Dissociation organischer und anorganischer Lösungsmittel. Z. El. Ch. **12**, 642—644 (1906) (en collaboration avec *Gyr, Levier, Ottiker, Rappeport, Nicollier* et *Gagnaux*).
11. Réactions ioniques dans l'acétone (en collaboration avec *H. Demierre*). J. Chim. phys. **4**, 565—575 (1906).
12. Analyse physico-chimique des vins (en collaboration avec *M. Duboux*). C. r. **147**, 134 et 351 (1908).
13. Conductibilités limites de quelques électrolytes dans l'alcool éthylique (en collaboration avec *H. Rappeport*). J. Chim. phys. **6**, 545—551 (1908).
14. Étude théorique sur l'acidité du vin (en collaboration avec *M. Duboux*). J. suisse Chim. Pharm. **46**, 672—678 (1908).
15. Dosage simultané des sulfates, de l'acidité totale et des matières tannantes dans le vin (en collaboration avec *M. Duboux*). J. suisse Chim. Pharm. **46**, 690—694 (1908).
16. Détermination des bases volatiles dans le vin (en collaboration avec *M. Duboux*), J. suisse Chim. Pharm. **46**, 703—706 (1908).
17. Chaleurs de dissociation de quelques électrolytes dans des dissolvants organiques (en collaboration avec *H. Duperthuis*). J. Chim. phys. **6**, 699—725 (1908).
18. Viscosités et conductibilités limites (en collaboration avec *H. Duperthuis*). J. Chim. phys. **6**, 726—731 (1908).
19. Constante de capillarité et poids moléculaire (en collaboration avec *P. Mojoïu*). J. Chim. phys. **7**, 169—188 (1909).
20. Conductivités de solutions très diluées dans l'anhydride sulfureux (en collaboration avec *E. Gyr*). J. Chim. phys. **7**, 189—203 (1909).
21. Volumétrie physico-chimique I. Précipitations suivies par les conductibilités électriques. J. Chim. phys. **8**, 12—26 (1910).
22. Volumétrie physico-chimique II. Dosages et séparation des métaux alcalino-terreux (en collaboration avec *P. Mojoïu*). J. phys. **7**, 27—41 (1909).
23. Dosage physico-chimique des cendres du vin (en collaboration avec *M. Duboux*). J. suisse Chim. Pharm. **47**, 402—408 (1909); voir aussi Ann. chim. anal. appl. **15**, 333—338 (1910).

24. Quelques résultats de l'analyse physico-chimique des vins (en collaboration avec *M. Duboux*). Bl. Soc. Vaud. Sci. **45**, 417—461 (1909).
25. Sur l'acidité réelle du vin (en collaboration avec *M. Duboux*). J. suisse Chim. Pharm. **48**, 133—141 (1910).
26. Volumétrie physico-chimique. III. Précipitations suivies par les différences de potentiel. IV. Dosage du cuivre et de l'argent. V. Dosage et séparation des halogénures (en collaboration avec *G. von Weisse*). J. Chim. phys. **9**, 578—640 (1911).
27. L'analyse des vins par volumétrie physico-chimique (en collaboration avec *M. Duboux*). Bl. Inst. intern. agriculture, Rome, **3**, N° 12 (1912).
28. Dosage des acides tartrique, malique et succinique du vin (en collaboration avec *M. Duboux*). Bl. [4] **13**, 833—862 (1913).
29. Dosage des sulfates du vin par volumétrie physico-chimique (en collaboration avec *M. Duboux*). Bl. [4] **13**, 1069—1075 (1913).
30. Détermination des alcaloïdes par tirage physico-chimique (en collaboration avec *Meyer-Lévy*). J. Chim. phys. **14**, 353—360 (1916).
31. Sur une nouvelle méthode de volumétrie physico-chimique appliquée à quelques problèmes de chimie minérale (en collaboration avec *Ed. Grobet*). J. Chim. phys. **19**, 324—327 (1921).
32. Sur les entraînements par les précipités (en collaboration avec *Ed. Grobet*). J. Chim. phys. **19**, 329—330 (1921).
33. Rapport de la Commission Suisse des poids atomiques (en collaboration avec *A. L. Bernoulli, Ph.-A. Guye* et *W. D. Treadwell*). Helv. **4**, 449 (1921).
34. Sur l'azoture de calcium (en collaboration avec *A. Schnorf*). C. r. **187**, 300 (1928).
35. Analyse spectrographique des cendres de sang et d'organes (en collaboration avec *Ch. Zbinden*). C. r. **188**, 1628 (1929).
36. Analyse spectrographique des cendres d'organes (en collaboration avec *Ch. Zbinden*). C. r. **190**, 172 (1930).
37. Sur la décomposition du carbure de calcium (en collaboration avec *M. Rossier*). J. Chim. phys. **29**, 238 (1932).
38. Préparation du ferrophosphore au four électrique. J. Four. électr. Ind. électro-chim. **47**, 16—18, 49—51 (1938). Recueil des travaux publiés à l'occasion du 4me centenaire de l'Université de Lausanne.
39. Poids atomique du chlore dans les résidus industriels (en collaboration avec *K. V. Yacoubian*). Helv. **22**, 805—808 (1939).
40. Principe d'une méthode d'analyse physico-chimique pour reconnaître le mouillage du vin (en collaboration avec *M. Duboux*, pli cacheté déposé à la Société Vaudoise des Sciences naturelles le 21 octobre 1915). Bl. Soc. Vaud. Sci. **62**, 430 (1944).

Ouvrages.

L'analyse des vins par volumétrie physico-chimique, in 8°, 189 pages (en collaboration avec *M. Duboux*). *Rouge & Cie.*, éditeurs, Lausanne 1912.

Sur le potentiel métal-solution dans les dissolvants autres que l'eau. *Hermann & Cie.*, éditeurs, Paris 1934.

Conférences, mises au point et articles divers.

1. La chimie-physique en 1906. J. Chim. phys. **5**, 113—130 (1907).
2. Tension superficielle. 2me suppl. dict. de *Wurtz*, Paris 1908, 686—692.
3. Fausses solutions. 2me suppl. dict. de *Wurtz*, Paris 1908, 516—523.
4. La chimie-physique en 1907. J. Chim. phys. **6**, 307—323 (1908).
5. La chimie-pysique en 1908 (en collaboration avec *G. Baume*). J. Chim. phys. **7**, 232-259 (1909).

6. La chimie physique en 1909. Stoechiométrie. J. Chim. phys. **8**, 415—426 (1910).
7. Sur la volumétrie physico-chimique. Bl. [4] **7**, I—XXXIX (1910) (conférence).
8. Une orientation de la chimie analytique. Arch. Sci. phys. nat. [4] **36**, 521—533 (1914); voir aussi Verh. Schweiz. Naturf. Ges. **1913**, II. 61—74.
9. Un aspect du problème de la valence en chimie minérale. Bl. [4] **43**, 785—799 (1928) (conférence).

Brevets.

1. Procédé pour la préparation d'un engrais complet granulé.
   Brevet suisse 94689, 10/6, 1920.
2. Traitement de la tourbe pour l'obtention simultanée d'hydrate de carbone et de produits combustibles (en collaboration avec *L. Friderich*).
   Brevet suisse 126185, 8/2, 1927. Id. Brevet français 644440, 24/11, 1927.
3. P_2S_5, pentasulfure de phosphore.
   Brevet suisse 131096, 1/12, 1927.
   Brevet anglais 301500, 22/11, 1928.
4. Traitement de produits cellulosiques tels que bois, déchets de bois, tourbe.
   Brevet suisse 138305, 6/10, 1928.
5. Métaphosphate de potassium,préparation à partir de polysilicate de potassium (orthoclase, leucite), etc. (en collaboration avec *Ed. Urbain*).
   Brevet français 688246, 30/3, 1929.
6. Matériaux légers en ciment.
   Brevet suisse 152814, 20/1, 1931.

---

165. Über blutgerinnungshemmende Stoffe II

von **P. Karrer, E. Usteri** und **B. Camerino.**

(5. IX. 44.)

In unserer letzten Mitteilung über blutgerinnungshemmende Polysaccharid-polyschwefelsäure-ester[1]) haben wir u. a. Cellulose- glykolsäureäther-polyschwefelsäure-ester beschrieben, die sich bei guter antihaemorrhagischer Wirkung durch eine gegenüber anderen Polysaccharid-polyschwefelsäure-estern verminderte Toxicität auszeichnen. Durch Einhaltung bestimmter Darstellungsbedingungen ist es inzwischen gelungen, die Giftigkeit solcher Präparate noch weiter herabzusetzen und zu Verbindungen zu gelangen, die bei einer Wirksamkeit von 75000—80000 E/g in einer Dosis von 0,5—0,75 g pro kg Tiergewicht vertragen werden[2]).

Solche Präparate sind, wie zu erwarten war, nicht einheitlich. Wie das natürliche Heparin lassen sie sich in Fraktionen aufteilen, die sich in der Wirksamkeit und im Schwefelgehalt wesentlich unterscheiden. Unter den verschiedenen Fraktionierungsverfahren, die wir

[1]) *P. Karrer, H. Koenig* und *E. Usteri*, Helv. **26**, 1296 (1943).

[2]) Über die Definition der Antikoagulationseinheit (E) und über die Toxicitäten der Polysaccharid-polyschwefelsäure-ester, vgl. Helv. **26**, 1296 ff. (1943).

erprobten, hat sich dasjenige am wirksamsten erwiesen, das auch bei der Aufteilung des Heparins in verschiedene Anteile die besten Dienste geleistet hat, d. i. die fraktionierte Fällung der Brucinsalze.

Durch Zugabe kleiner Mengen von Brucinhydrochlorid in Wasser zur wässerigen Lösung des Natriumsalzes der Cellulose-glykolsäure-äther-polyschwefelsäure wurden 3 aufeinander folgende Fällungen erhalten, die mit I—III bezeichnet sind; in der Mutterlauge blieb Fraktion IV zurück. Jeden der Niederschläge I bis III haben wir durch Umlösen aus heissem Wasser in eine schwerer lösliche a-Fraktion (1a, 2a, 3a) und eine in der Mutterlauge gelöst gebliebene, leichter lösliche b-Fraktion (1b, 2b, 3b) unterteilt.

Die Analyse und die biologische Auswertung dieser Fraktionen (Natrium-Salze) ergab, dass die schwerst löslichen Anteile den höchsten Schwefelgehalt und die beste gerinnungshemmende Wirkung besassen, und zwar sind die Wirksamkeitsunterschiede sehr gross. Diese Verhältnisse entsprechen vollständig jenen, die bei der Heparinfraktionierung mit Brucin gefunden worden sind.

Cellulose-glykolsäureäther-polyschwefelsäure-ester, Fraktionen aus der Brucinsalzfällung (Natrium-Salze)	Blutgerinnungshemmende Wirkung E/g	Toxicität g/kg		S-Gehalt
1a[1])	122 000	0,5	++oo[3])	
		0,75	++++	
1a[2])	116 000	0,5	oooooo	14,97%
		1,0	+ooo	
2a[1])	130 000	0,5	+ooo	
		0,75	+++o	
2a[2])	116 000	0,75	oooo	
		1,0	++oo	
3a[1])	23 000	0,5	oooo	
		0,75	++oo	
1b[2])	70 000	0,75	oooooo	
		1,0	+ooo	
2b[2])	18 000	0,5	oooooo	
		1,0	oooooo	
3b[1])	7,000	0,75	oooo	
		1,0	++oo	
IV[1])	4 500	0,12	+ooo	9,73%
		0,25	++++	

[1]) Fraktionen aus einer ersten Darstellung.
[2]) Fraktionen aus einer zweiten Darstellung.
[3]) + = tot o = lebend.

Was die Toxicitäten der einzelnen Fraktionen anbetrifft, so ist im allgemeinen auch hier bei den leichter löslichen Anteilen eine sehr geringe Abnahme festzustellen (eine Ausnahme macht Fraktion IV); diese bleibt jedoch gering und entspricht in keiner Weise der Verminderung der antihaemorrhagischen Wirksamkeit.

Als Ausgangsmaterial für die in der Tabelle S. 1423 beschriebenen, durch fraktionierte Brucinsalzfällung gewonnenen Fraktionen diente ein Präparat von Cellulose-glykolsäure-ester, welches ca. 75000 Antikoagulations-Einheiten pro g enthielt und dessen 50-proz. letale Dosis bei ca. 1 g lag. Es sei bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, dass die Toxicitätsbestimmungen relativ grossen Schwankungen unterliegen, was wahrscheinlich damit zusammenhängt, dass die Auswirkungen der Gerinnungshemmung auf den Gesamtorganismus individuell stark verschieden sind und vermutlich auch vom jeweiligen physiologischen Zustand der Versuchstiere abhängen.

Auch die Viskosität wässeriger Lösungen der einzelnen Fraktionen geht ihrer Wirksamkeit nicht parallel. Zwar erwiesen sich die Lösungen der Fraktionen 1a und 2a etwas zähflüssiger als jene der leichter löslichen und schwächer wirksamen 1b und 2b, doch Präparat III, das noch geringere blutgerinnungshemmende Eigenschaften aufweist, war etwas viskoser als 1b und 2b.

Viskositätsbestimmungen

Zur Verwendung kamen Lösungen von je 0,100 g des Na-Salzes der Cellulose-glykolsäureäther-polyschwefelsäure-ester-Fraktion in 10 cm^3 H_2O. Temp. 20,0—21,0°.

η in dyn. sec. cm^{-2}

Wasser	1,000
Faktion 1a	1,435
„ 2a	1,470
„ 1b	1,214
„ 2b	1,245
„ III	1,320
„ IV	1,197

Aus diesen Versuchsergebnissen kann man in Bestätigung unserer früheren Angaben[1]) die Schlussfolgerung ziehen, dass bei den Cellulose-glykolsäureäther-polyschwefelsäure-estern

1. die blutgerinnungshemmende Wirkung mit der Toxicität nicht parallel verläuft;

2. von den in dieser Abhandlung beschriebenen Fraktionen wirksame Präparate einen höherern Schwefelgehalt aufweisen als weniger wirksame;

[1]) Helv. **26**, 1296 (1943).

3. Wirksamkeit und Viskosität der Präparate sich nicht genau entsprechen und daher auch die Wirksamkeit der Molekelgrösse nicht parallel geht.

Ein anderes Ausgangsmaterial, das uns zum Studium solcher Fragen geeignet schien, ist der Polyvinylalkohol. Polymere Vinylacetate kommen in sehr verschiedenem Polymerisationsgrad in den Handel (z. B. Mowilith 70, Mowilith 50, Mowilith 20), die entsprechend den sehr verschiedenen Molekulargrössen ausserordentlich grosse Unterschiede in der Viskosität ihrer Lösungen zeigen. Durch alkalische Verseifung erhält man aus ihnen entsprechende Polyvinylalkohol-Präparate.

Schon *Chargaff*[1]) hat den Polyschwefelsäure-ester eines Polyvinylalkohol-Präparates dargestellt und gefunden, dass seine Wirksamkeit auf die Blutgerinnung ca. ¼ derjenigen des Heparins beträgt. Über die Toxicität solcher Verbindungen ist nichts bekannt geworden.

Wir haben aus drei Präparaten von Polyvinylalkoholen, die durch Verseifung von Mowilith 70 resp. 50 resp. 20 hergestellt worden waren, die Polyschwefelsäure-ester in üblicher Weise bereitet. Die wässerigen Lösungen ihrer Natriumsalze zeigten ausserordentlich hohe Viskositätsunterschiede, was auf sehr grosse Differenzen in den Molekulargewichten hinweist:

Viskositätsmessungen an Polyvinylalkohol-polyschwefelsäure-estern (Natrium-Salze) in Wasser. Je 0,100 g Substanz in 10 cm³ H_2O Temp. 20,0—21,0°.
η in dyn. sec. cm^{-2}

Wasser	1,000
Präparat aus Mowilith 20 . .	1,70
„ „ „ 50 . .	5,01
„ „ „ 70 . .	10,35

Blutgerinnungshemmende Eigenschaften und Toxicität wiesen indessen keinerlei Beziehungen zu diesen verschiedenen Polymerisationsgraden auf (vgl. nachfolgende Tabelle).

Die Giftigkeit aller dieser Verbindungen ist hoch; 50 mg pro kg Tiergewicht bilden eine nicht sicher erträgliche Dosis, d. h. die Substanzen sind mehr als 10mal toxischer als die Cellulose-glykolsäureäther-polyschwefelsäure-ester. Wir haben daher versucht, durch Einführung der Gruppe —CH_2COOH in die Polyvinylalkohole und anschliessende Veresterung mit Schwefelsäure auch hier eine Entgiftung zu erzielen, indessen ohne grossen Erfolg. Solche Polyvinylalkoholglykolsäureäther-polyschwefelsäure-ester wurden bei ungefähr gleicher

[1]) J. Biol. Chem. **115**, 156 (1936).

Wirksamkeit in nur wenig höheren Dosen (50—70 mg pro kg) als die Polyvinylalkohol-polyschwefelsäure-ester selbst von der Maus ertragen.

Polyschwefelsäure-ester des Polyvinylalkohols aus	E/g	Toxicität g/kg
Mowilith 70	123 000	0,05 g +oo
		0,10 g +++
Mowilith 50	124 000	0,05 g ++o
		0,10 g +++
Mowilith 20	86 000	0,05 g oooooo
		0,10 g +++++o

Der Chemischen Fabrik *F. Hoffmann-La Roche & Co.*, Basel, danken wir für die Bestimmung der blutgerinnungshemmenden Wirkung und der Toxicität der vorbeschriebenen Präparate. Ferner sprechen wir der *Teerfarben-A.G.*, Zürich, für die Überlassung von Mowilith unseren besten Dank aus.

Experimenteller Teil.

Fraktionierung von Cellulose-glykolsäureäther-polyschwefelsäure-ester mit Brucin.

30 g des Natriumsalzes des Cellulose-glykolsäureäther-polyschwefelsäure-esters wurden in 150 cm³ Wasser gelöst, andererseits 13 g Brucin in Wasser aufgeschlämmt und durch Zusatz von 32,9 cm³ n. Salzsäure in Lösung gebracht und diese auf das Volumen von 150 cm³ verdünnt. Diese Brucinhydrochloridlösung haben wir aus einer Bürette zu der Lösung des Natriumsalzes des Cellulose-glykolsäureäther-polyschwefelsäure-esters unter ständigem Umschütteln fliessen lassen. Die angewandte Brucinmenge entspricht ½ Mol Brucin auf 1 Mol des Cellulosederivates. Der entstandene Niederschlag wurde nach mehrstündigem Stehen abzentrifugiert (Fraktion I). Fraktion I wurde mit ca. 500—600 cm³ Wasser ausgekocht, wobei fast die gesamte feste Substanz in Lösung ging. Dann liessen wir die Flüssigkeit 12 Stunden zur Ausbildung des Niederschlags stehen. Dieser wurde abzentrifugiert (Fraktion 1a). Die Mutterlauge (Fraktion 1b) engte man im Vakuum stark ein. Die Mutterlauge der Fraktion I wurde wiederum mit 150 cm³ einer Lösung, die 13 g Brucin als Hydrochlorid enthielt, versetzt, der gebildete Niederschlag abzentrifugiert (Fraktion II) und durch Auskochen mit 500 cm³ Wasser in die schwer lösliche Fraktion 2a und die leichter lösliche Fraktion 2b zerlegt. Die Mutterlauge von Fraktion II wurde mit einer aus 20 g Brucin hergestellten Lösung von Brucinhydrochlorid versetzt. Den dabei entstandenen Niederschlag (Fraktion III) haben wir abzentrifugiert, die Mutterlauge, welche überschüssiges Brucin enthielt, wurde im Vakuum stark eingeengt (Fraktion IV), ebenso die Fraktion 2b.

Die erhaltenen Niederschläge der Fraktionen 1a, 2a und III wurden einzeln mit überschüssiger 10-proz. wässeriger Natronlauge behandelt. Dabei ging der Cellulose-glykolsäureäther-polyschwefelsäure-ester als Natriumsalz in Lösung, während das in Wasser schwer lösliche Brucin ausfiel und durch mehrmaliges Ausschütteln mit Chloroform entfernt wurde. Hierauf haben wir die durch die Chloroformextraktion von allen Brucinresten befreite wässerige Phase mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, die Lösung im Vakuum bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur stark eingeengt und schliesslich dialysiert.

In ähnlicher Weise haben wir auch die Lösungen, welche die Fraktionen 1b, 2b und IV enthielten, mit Natronlauge alkalisch gemacht, das Brucin durch Chloroform ent-

fernt, die wässerigen Phasen mit Salzsäure neutralisiert, eingeengt und der Dialyse unterworfen.

Alle Dialysen wurden so lange durchgeführt, bis keine Chlorionen mehr nachgewiesen werden konnten. Dann haben wir die dialysierten wässerigen Lösungen noch zweimal mit Chloroform ausgeschüttelt, die wässerigen Phasen filtriert und auf ein kleines Volumen von ca. 20—25 cm³ eingeengt. Beim Eingiessen dieser konz. Lösungen in das dreifache Volumen Alkohol fielen die Natriumsalze der Cellulose-glykolsäureäther-polyschwefelsäure-ester-Fraktionen aus. Die Ausflockung kann durch Zusatz von wenigen Tropfen verdünnter Natronlauge erleichtert werden. Nach dem Abzentrifugieren dieser Niederschläge haben wir diese während 24 Stunden in Alkohol, hierauf während 24 Stunden in Äther eingelegt, schliesslich abgenutscht und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die erhaltenen Ausbeuten waren folgende:

Fraktion 1a	1,80 g	Fraktion 1b	1,23 g	Fraktion III	6,60 g
„ 2a	2,80 g	„ 2b	1,32 g	„ IV	1,10 g

Gesamtausbeute: 14,85 g

Schwefelgehalt der Fraktion 1a 14,97%
„ „ „ IV 9,74%

Aus den Fraktionen 1b, 2b und III (zusammen 9 g) liess sich durch fraktionierte Fällung mit Brucin erneut eine schwer lösliche Fraktion in der oben geschilderten Weise abtrennen.

Polyvinylalkohol-polyschwefelsäure-ester.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung dieser Verbindung diente uns Polyvinylacetat, und zwar sog. Mowilith. Wir haben die Versuche mit 3 verschiedenen Mowilith-Arten nämlich mit Mowilith 70, Mowilith 50 und Mowilith 20 in vollkommen analoger Weise ausgeführt.

Zur Verseifung des Mowiliths wurden 20 g in 150 cm³ Aceton in der Wärme gelöst und dazu eine Lösung von 26 g KOH in 150 cm³ Alkohol gegeben. Dabei entstand eine Fällung. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden auf dem Wasserbad gekocht, der Niederschlag, der sich vermehrt hatte, abgenutscht, zweimal mit Alkohol ausgekocht und bei 80° getrocknet. Ausbeute 12,5 g. Der so erhaltene Polyvinylalkohol war in Aceton, Alkohol und Essigester unlöslich, woraus hervorgeht, dass er kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr enthielt.

Die Veresterung des Polyvinylalkohols mit Schwefelsäure erfolgte analog wie die früher mit Polysacchariden ausgeführte. 5 g Polyvinylalkohol wurden mit 11 cm³ Chlorsulfonsäure in 45 cm³ trockenem Pyridin während 5—6 Stunden auf 80—85° erwärmt. Nach dem Stehen der Reaktionsmischung über Nacht goss man diese in 200 cm³ Wasser und zentrifugierte die ausgefallenen Anteile ab. Dieser Niederschlag wurde mit 10-proz. wässeriger Natronlauge behandelt, wobei ein Teil in Lösung ging. Nach dem Abzentrifugieren der ungelösten Reste wurde die alkalische Lösung mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt, wobei ein Niederschlag des Natriumsalzes des Polyvinylalkohol-schwefelsäure-esters ausfiel.

Aus der oben erwähnten schwefelsauren wässerigen Lösung haben wir durch Zusatz des dreifachen Volumens Alkohol ebenfalls einen Niederschlag erzeugt, den man hierauf in wenig Wasser aufnahm, mit 10-proz. Natronlauge alkalisch stellte und mit dem dreifachen Volumen Alkohol versetzte. Hierbei wurde ein Niederschlag des Natriumsalzes vom Polyvinylalkohol-schwefelsäure-ester erhalten.

Die beiden Niederschläge des Natriumsalzes wurden in wenig Wasser gelöst, die Lösung dialysiert, nach Beendigung der Dialyse im Vakuum eingeengt und schliesslich in das dreifache Volumen Alkohol gegossen. Es entstand eine Trübung, die sich nach mehrtägigem Stehen grösstenteils als Niederschlag am Boden des Gefässes abgesetzt hatte. Dieser Niederschlag von Natriumsalz des Polyvinylalkohol-polyschwefelsäure-esters

wurde durch Behandeln mit Alkohol und hierauf mit Äther getrocknet und schliesslich pulverisiert. Ausbeute 2,8 g. Schwefelgehalt 19,73%.

Aus der alkoholischen Mutterlauge, aus welcher sich dieser Niederschlag abgesetzt hatte, konnte durch starkes Einengen und erneute Fällung mit Alkohol eine zweite Fraktion von 6,4 g Natriumsalz des Polyvinylalkohol-polyschwefelsäure-esters erhalten werden. Auch dieses Präparat enthielt 19,8% Schwefel.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

---

166. Flotationsversuche mit Pegmatit

von **W. Theilheimer** und **H. Erlenmeyer.**

(5. IX. 44.)

Um Pegmatit, der Quarz, Feldspat und häufig noch dunklen Glimmer enthält, als keramischen Rohstoff verwenden zu können, müssen seine dunklen, gewöhnlich eisenhaltigen, Bestandteile weitgehend entfernt werden. Im Experiment kann die Reinheit des Produkts durch eine einfache alkalische Schmelze ermittelt werden, wobei Materialien von dem gewünschten Reinheitsgrad eine weisse Schmelze ergeben, während aus eisenhaltigen Systemen eine blaugrüne Schmelze resultiert.

Eine befriedigende Reinigung solcher Pegmatite lässt sich, wie aus den Arbeiten von *G. Gerth*[1]) zu entnehmen ist, durch eine Flotation mit Natriumoleat erreichen.

Zum Studium der Wirksamkeit anderer Sammler haben wir einige Versuche durchgeführt, über die wir im folgenden berichten wollen.

Zuerst prüften wir das Verhalten von 8-Oxychinolin als Sammler, mit dem sich, wie frühere Versuche zeigten, oxydische Mineralien des Eisens recht gut flotieren lassen. Aus dem, im Pegmatit vorliegenden Mineralgemisch konnte jedoch trotz vielfacher Variation der Versuchsbedingungen keine wirksame Abtrennung der dunklen Partikel erreicht werden. Auch mit der Erucasäure war im Gegensatz zur Ölsäure die Reinigung nur unvollkommen. Erst bei einer Trübetemperatur von 25—30° konnte ein Rückstand erhalten werden, der eine hellgrüne Schmelze ergab. Eine bessere Sammlerwirkung zeigen jedoch bestimmte Säurefraktionen, die wir aus Borken von Bäumen, wie z. B. Korkeiche und Föhre isoliert haben.

In der folgenden Tabelle sind Versuchsbeispiele, wie sie mit verschiedenen Sammlern erhalten wurden, vergleichsweise zusammen-

[1]) Z. Ver. dtsch. Ing. **78**, 1064 (1934); Ber. dtsch. ker. Ges. **19**, 513 (1938); Ch. Z. **62**, 897 (1938).

gestellt, wobei der gereinigte Rückstand in Prozenten der Gesamtaufgabe angeführt ist.

Sammler	Farbe der Schmelze des gereinigten Pegmatits mit Soda-Pottasche (1:2:2)	Rückstand d. h. gereinigter Pegmatit
—	blaugrün	94,9
1 kg/t Ölsäure	farblos	63,9
2 kg/t Erucasäure	hellgrün	64,7
1 kg/t Rindensäuren aus Föhre . .	farblos	76,6
1 kg/t Rindensäuren aus Korkeiche	farblos	75,5

Der *Porzellanfabrik Langenthal A. G.* möchten wir auch an dieser Stelle für das Interesse an den vorliegenden Versuchen bestens danken.

Universität Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

---

167. Vergleichende Flotationsversuche mit Fettsäuren und α-Oxyfettsäuren als Sammler

von **H. Erlenmeyer, Alfred A. Bossardt** und **W. Theilheimer.**

(5. IX. 44.)

Beobachtungen bei Flotationsversuchen unter Verwendung von Sammlern, die aus der Borke von Bäumen wie z. B. Korkeiche, Eiche, Föhre gewonnen worden waren[1]), führten zur Vermutung, dass α-Oxysäuren sich besonders als Sammler für gewisse oxydische Erze eignen. Da andererseits bekannt ist, dass viele Metallionen mit der –CHOH · COOH-Gruppe, die z. B. auch in der Weinsäure vorliegt, stabile Komplexe bilden, stellten wir eine Reihe von aliphatischen α-Oxycarbonsäuren her und prüften ihre Eigenschaften als Sammler, wobei insbesondere auch ein Vergleich mit der entsprechenden Carbonsäure angestrebt wurde.[2])

Über die Ergebnisse einer ersten Versuchsreihe von Flotationen mit Eisen(III)-oxyd unterrichtet Tabelle 1.

Die Laurinsäure und auch die α-Oxylaurinsäure zeigen auf Grund dieser Ergebnisse ausgesprochen sammelnde Eigenschaften. Bei höheren Sammlerkonzentrationen wird mit beiden Sammlern praktisch alles Material in den Schaum gebracht. Unterschiede zwischen

[1]) *W. Theilheimer* und *H. Erlenmeyer*, Helv. **27**, 1428 (1944).

[2]) Über Messungen von Dissoziationsgleichgewichten von Salzen solcher Säurepaare siehe *R. K. Cannan* und *A. Kibrick*, Am. Soc. **60**, 2314 (1938).

Laurin- und α-Oxylaurinsäure treten erst auf, wenn die Sammlermenge, bezogen auf die Aufgabe, herabgesetzt wird.

Tabelle 1.
Fe_2O_3.

Konditionierzeit: 3′ Spumat: 20 cm³ Sammler		Flotationszeit: 6′ Schäumer: 1 Tropfen Terpineol Aufgabe	Ausbringen	
mg		g	g	%
—	ohne Sammler . .	1,971	0,102	
20	Valeriansäure . .	1,976	0,053	
20	Oxyvaleriansäure	2,061	0,088	< 10
20	Capronsäure . . .	2,030	0,165	
20	Oxycapronsäure .	2,057	0,128	
0,5	Laurinsäure . . .	2,030	1,929	95,0
0,5	Oxylaurinsäure .	1,988	1,915	96,5

Tabelle 2.
Fe_2O_3.

Konditionierzeit: 3′ Spumat: 20 cm³ Sammler		Flotationszeit: 6′ Schäumer: 1 Tropfen Terpineol Aufgabe	Ausbringen	
mg		g	g	%
0,5	Laurinsäure . . .	2,030	1,929	95,0
0,5	Laurinsäure . . .	1,999	1,897	95,3
0,5	Oxylaurinsäure .	1,988	1,915	96,5
0,5	Oxylaurinsäure .	2,032	1,984	97,9
0,1	Laurinsäure . . .	1,969	1,444	73,5
0,1	Laurinsäure . . .	1,940	1,370	70,8
0,1	Oxylaurinsäure .	2,017	1,843	91,7
0,1	Oxylaurinsäure .	2,015	1,792	89,3
0,05	Laurinsäure . . .	2,005	0,905	45,0
0,05	Laurinsäure . . .	1,950	0,887	45,5
0,05	Oxylaurinsäure .	2,004	1,309	65,1
0,05	Oxylaurinsäure .	1,950	1,276	65,5

Bei Mengen unter 0,1 mg Sammler auf 2 g Eisen(III)-oxyd hat α-Oxylaurinsäure eine deutlich stärker sammelnde Wirkung.

Des weiteren interessierten wir uns für die Möglichkeit, mit Hilfe dieser Sammler natürlichen Bauxit, der neben Fe_2O_3 auch stets noch SiO_2 in irgend einer Form als unerwünschte Beimengung enthält, durch Flotation zu reinigen[1]). Wir bringen im folgenden ein

[1]) Über frühere Versuche zur Aufbereitung von Bauxit durch Flotation siehe *B. W. Gandrud* und *F. D. de Vaney*, U. S. Department of Commerce, Bureau of Mines, Bulletin 312, Washington 1929 und *A. Lottermoser* und *H. Rumpelt*, Koll. Beih. **35**, 372 (1932).

Beispiel aus einer grösseren Versuchsreihe mit α-Oxylaurinsäure als Sammler.

Tabelle 3a.

Bauxit ohne Sammler.

Konditionierzeit: 3′
Spumat pro Fraktion: 20 cm³
Aufgabe: 10,026 g
Flotationszeit pro Fraktion: 5′
Schäumer pro Fraktion: 1 Tropfen Terpineol

Fraktion	Ausbringen		
	g	%	
		pro Fraktion	Total
1	1,100	11,0	11,0
2	0,589	5,9	16,9
3	0,430	4,3	21,2
4	0,426	4,3	25,5
5	0,297	3,0	28,5
6	0,287	3,0	31,5
Rückstand	6,614	65,9	

Tabelle 3b.

Bauxit mit steigenden Sammlermengen.

Konditionierzeit pro Fraktion: 3′
Spumat pro Fraktion: 20 cm³
Sammler: α-Oxylaurinsäure
Aufgabe: 10,018 g
Flotationszeit pro Fraktion: 5′
Schäumer pro Fraktion: 1 Tropfen Terpineol

Fraktion	Sammlermenge mg		Ausbringen			mittlere Korngrösse μ
	pro Fraktion	Total	g	% pro Fraktion	% Total	
1	2	2	2,579	25,8	25,8	3
2	4	6	2,569	25,7	51,5	6
3	6	12	2,037	20,4	71,9	15
4	8	20	1,393	14,0	85,9	15
5	10	30	0,669	6,7	92,6	30
6	12	42	0,013	1,2	93,8	30
Rückstand			0,477	4,8		

Bei dem Bauxit handelt es sich um ein Material, das neben 53,8 % Al_2O_3 noch 22,2 % Fe_2O_3 und 9,7 % SiO_2 enthielt. Die Analyse des flotierten Bauxits ergab, dass sich die Zusammensetzung des Materials durch die Flotation nicht wesentlich geändert hatte, sodass auf diese Weise der SiO_2-Gehalt des Bauxits kaum verringert werden kann. Der Grund hierfür dürfte in der allzu feinen Verwachsung von SiO_2 und Al_2O_3 liegen. Infolgedessen kann das Material auch durch feines Mahlen nicht aufgeschlossen werden.

In der ersten Fraktion war der SiO_2-Gehalt mit 11,1% sogar etwas höher, als derjenige des Ausgangsmaterials, im Rückstand mit 9,4% etwas niedriger. Diese geringen Unterschiede werden durch die folgende Beobachtung gedeutet. Analytische Untersuchungen von Korngrössenfraktionen natürlicher Bauxite durch *B. W. Gandrud* und *F. D. de Vaney*[1]) und *A. Lottermoser* und *H. Rumpelt*[2]) haben nämlich ergeben, dass die feinen Korngrössen einen höheren SiO_2-Gehalt besitzen. Da unsere Versuche zeigen, dass die kleinen Teilchen zuerst flotieren (vgl. Tabelle 3b), hängt der erhöhte SiO_2-Gehalt der ersten Fraktion mit dieser Separation nach Teilchengrössen zusammen.

Bevor mit der Untersuchung anderer Bauxitsorten begonnen werden kann, war es nach diesen Resultaten wichtig, festzustellen, ob überhaupt mit diesen Sammlern Al_2O_3-SiO_2-Systeme zu trennen sind, eine Frage, die sich am besten durch die Flotation eines künstlichen Gemisches aus Aluminiumoxydhydrat und Quarz beantworten liess. Wie aus der Tabelle 4 hervorgeht, ist grundsätzlich bei hinreichender mechanischer Trennbarkeit des SiO_2 von Al_2O_3 die Anreicherung von SiO_2 im Rückstand möglich.

Tabelle 4.

Sammler: 0,5 mg α-Oxylaurinsäure.
Material: $Al(OH)_3 \cdot H_2O$ von der Firma *Siegfried A.G.*, Zofingen und Sinterquarz (Korngrösse 0,06 mm).

	g	% SiO_2
Aufgabe	10,020	10,6
Konzentrat	5,461	3,6
Abgänge	4,432	20,6

Universität Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

---

168. Über Derivate von Thiazolcarbonsäuren

von **H. Erlenmeyer, P. Buchmann** und **H. Schenkel.**

(5. IX. 44.)

In einer vorangegangenen Mitteilung[3]) berichteten wir über die Beobachtung, dass sich die Thiazol-4,5-dicarbonsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt leicht decarboxyliert, wobei unter Abspaltung der dem Schwefel benachbarten Carboxylgruppe die Thiazol-4-carbonsäure erhalten wird. Die Pyridin-2,3-dicarbonsäure liefert unter gleichen Bedingungen, unter Verlust der dem Stickstoff benachbarten

[1]) l. c.

[2]) Über Flotationsversuche mit künstlichen Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2-Gemischen siehe auch *Ch. E. Mosmann*, L'Action de divers Collecteurs et Electrolytes sur le Flottage des Minéraux oxydés métalliques et non métalliques, Genève 1942.

[3]) *H. Erlenmeyer* und *Ch. Morel*, Helv. **25**, 1073 (1942).

Carboxylgruppe, die Nicotinsäure[1]). Beim Thiazol ist demnach der Einfluss des Schwefels auf die Bindungsverhältnisse bestimmender als der des Stickstoffs.

Es war nun interessant, das Verhalten von Derivaten der Thiazol-4,5-dicarbonsäure im Verlauf der Decarboxylierung zu untersuchen. *Roubleff*[2]) beschrieb die bei der Decarboxylierung von 2-Methylthiazol-4,5-dicarbonsäure erhaltene Monocarbonsäure als 2-Methylthiazol-5-carbonsäure. Hingegen stellten *Schöberl* und *Stock*[3]) fest, dass die 2-Methylthiazol-5-carbonsäure, die sie durch Kondensation von Formylchloressigester mit Thioacetamid darstellten, mit der *Roubleff*'schen Säure nicht identisch ist. Um die Decarboxylierungsreaktion von in 2-Stellung substituierten Thiazoldicarbonsäuren abzuklären, untersuchten wir in vorliegender Arbeit die 2-Phenylthiazol-4,5-dicarbonsäure, die 2-Chlorthiazol-4,5-dicarbonsäure und die 2-Oxythiazol-4,5-dicarbonsäure in ihrem Verhalten bei der Decarboxylierung. Um die Ergebnisse auswerten zu können, wurden jeweils die noch unbekannten 4- bzw. 5-Monocarbonsäuren des 2-Phenyl-, 2-Chlor- und 2-Oxy-thiazols dargestellt[4]).

2-Phenylthiazol-4, 5-dicarbonsäure.

Durch Kondensation von 3,5 g Thiobenzamid mit 5 g Chloroxalessigester in 20 cm³ Äther wurde zunächst der 2-Phenylthiazol-4,5-dicarbonsäure-ester erhalten. Das nach Abdestillieren des Äthers ölige Rohprodukt, das man noch 10 Minuten auf 70° erwärmt, erstarrt nach dem Erkalten zu einer weissen Krystallmasse. Aus dem so entstandenen Hydrochlorid des Esters wird durch Behandeln mit Wasser der freie Ester gewonnen. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther erhält man gelbe Nadeln vom Smp. 93°.

6,053; 4,715 mg Subst. gaben 12,87; 10,03 mg CO_2 und 2,51; 1,95 mg H_2O

$C_{15}H_{13}O_4NS$ Ber. C 58,98 H 4,91%
Gef. „ 58,02; 58,03 „ 4,64; 4,62%

2 g des 2-Phenylthiazol-4,5-dicarbonsäure-esters werden mit 5 g Kaliumhydroxyd in 10 cm³ Alkohol verseift. Nach 12stündigem Stehen wurde das Kaliumsalz der Dicarbonsäure abgesaugt. Zur Reindarstellung der freien Säure wurde das Kaliumsalz in Wasser gelöst und mit konz. Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion versetzt. Die sofort ausfallende Säure wurde mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Die weissen Nadeln zeigten einen Smp. von 180°.

5,000; 4,258 mg Subst. gaben 9,58; 8,14 mg CO_2 und 1,22; 1,00 mg H_2O
6,189 mg Subst. gaben 0,288 cm³ N_2 (13°, 745 mm)

$C_{11}H_7O_4NS$ Ber. C 52,98 H 2,83 N 5,62%
Gef. „ 52,29; 52,17 „ 2,73; 2,63 „ 5,44%

Zur Decarboxylierung wurden 1 g 2-Phenylthiazol-4,5-dicarbonsäure im Schwefelsäurebad erhitzt. Bei 200° trat CO_2-Entwicklung ein. Das dunkel gefärbte Reaktionsprodukt wurde aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Die so erhaltene Monocarbonsäure zeigte einen Smp. von 175°.

6,206 mg Subst. gaben 0,360 cm³ N_2 (15°, 740 mm)

$C_{10}H_7O_2NS$ Ber. N 6,82 Gef. N 6,70%

[1]) *M. Skraup*, M. **1**, 800 (1880).
[2]) A. **259**, 264 (1890). [3]) B. **73**, 1240 (1940).
[4]) Nähere Angaben Diss. *P. Buchmann*, Basel 1944.

Zur Identifizierung der bei der Decarboxylierung erhaltenen 2-Phenylthiazol-monocarbonsäure wurden die 2-Phenylthiazol-4-carbonsäure und die 2-Phenylthiazol-5-carbonsäure dargestellt. Erstere Verbindung liess sich über den Äthylester durch Kondensation von Thiobenzamid mit Brombrenztraubensäure-ester erhalten. 4,1 g Thiobenzamid wurden in 30 cm³ Äther mit 5 g Brombrenztraubensäure-ester vermischt und nach dem Abdestillieren des Äthers ½ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak erstarrte der gebildete 2-Phenyl-thiazol-4-carbonsäure-ester zu einem Krystallbrei (Smp. 47°). Nach Verseifung mit alkoholischer Kalilauge wurde auf die übliche Weise die freie 2-Phenylthiazol-4-carbonsäure erhalten, die aus o-Xylol in weissen Nadeln vom Smp. 172° krystallisierte.

6,046 mg Subst. gaben 0,344 cm³ N_2 (12°, 740 mm)
$C_{10}H_7O_2NS$ Ber. N 6,82 Gef. N 6,65%

Die 2-Phenylthiazol-5-carbonsäure wurde durch Kondensation von 1,8 g Thiobenzamid mit 2 g Chlorformylessigester in einem Gemisch von 20 cm³ Äther nud 5 cm³ Alkohol erhalten. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad erstarrte der Kolbeninhalt nach einigem Stehen. Aus dem entstandenen Hydrochlorid des 2-Phenylthiazol-5-carbonsäure-esters wurde durch Behandeln mit Wasser der freie Ester gewonnen, der einen Smp. von 58—60° zeigte. Nach Verseifung mit alkoholischer Kalilauge wurde die 2-Phenylthiazol-5-carbonsäure erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol einen Smp. von 186° zeigte.

2,928 mg Subst. gaben 0,177 cm³ N_2 (21°, 740 mm)
$C_{10}H_7O_2NS$ Ber. N 6,82 Gef. N 6,83%

Die bei der Decarboxylierung der 2-Phenylthiazol-4,5-dicarbonsäure erhaltene Monocarbonsäure vom Smp. 174° gab mit einer Probe der 2-Phenylthiazol-4-carbonsäure keine Schmelzpunktserniedrigung. Es zeigte sich daher, dass die Dicarbonsäure bei der Decarboxylierung die dem Schwefel benachbarte Carboxylgruppe (5-Stellung) verliert und als Endprodukt die 2-Phenylthiazol-4-carbonsäure liefert.

In diesem Zusammenhang war es von Interesse zu erfahren, welche der beiden Carboxylgruppen bei der Verseifung des 2-Phenylthiazol-4,5-dicarbonsäure-esters zuerst in Freiheit gesetzt wird. Durch vorsichtige Verseifung mit alkoholischer Kalilauge konnte eine Mono-estersäure gefasst werden. Hierbei wurden 2 g des Di-esters mit 0,3 g Kaliumhydroxyd in 15 cm³ Alkohol behandelt. Nach 2—3 Stunden wurde das Kaliumsalz der Mono-estersäure abgesaugt und daraus mit konz. Salzsäure die freie Estersäure gewonnen, die in Äther aufgenommen wurde. 0,2 g einer ätherunlöslichen Substanz wurden als 2-Phenyl-4,5-dicarbonsäure identifiziert. Die Monoestersäure krystallisierte aus Äther in weissen Nadeln vom Smp. 126°

2,648 mg Subst. gaben 0,116 cm³ N_2 (22°, 742 mm)
$C_{13}H_{11}O_4NS$ Ber. N 5,05 Gef. N 4,95%

Die Decarboxylierung der Mono-estersäure durch Erhitzen im Schwefelsäurebad auf 140—60° ergab ein Reaktionsprodukt, das nach Verseifung mit alkoholischer Kalilauge die 2-Phenylthiazol-4-carbonsäure vom Smp. 175° lieferte. Dieser Versuch beweist, dass bei der Verseifung zuerst die 5-Carbäthoxylgruppe in Reaktion tritt.

2-Chlorthiazol-4,5-dicarbonsäure.

Die 2-Chlorthiazol-4,5-dicarbonsäure wurde über die 2-Aminothiazol-4,5-dicarbonsäure durch Diazotierung und nachfolgende *Sandmeyer*-Reaktion dargestellt. Zur Gewinnung des 2-Aminothiazol-4,5-dicarbonsäure-esters[1]) wurden 28 g Chloroxalessigester mit 9,4 g Thioharnstoff in 20 cm³ Alkohol kondensiert. Der Ester krystallisierte aus Benzol in gelben Krystallen vom Smp. 90°. 10 g 2-Aminothiazol-4,5-dicarbonsäure-ester wurden in 60 cm³ Phosphorsäure (D = 1,7) gelöst, auf −10° abgekühlt und mit 17 cm³ Salpetersäure (D = 1,4) versetzt. Dann wurde bei einer Temperatur von −5° bis 0° mit einer Lösung von

[1]) *Roubleff*, A. **259**, 273 (1890).

6 g Natriumnitrit in 10 cm³ Wasser diazotiert, wobei die Nitritlösung durch ein Kapillarrohr, das bis in die Mitte des Reaktionsgemisches eintauchte, langsam eingespritzt wurde. In 30 Minuten war die Reaktion beendet. Hierauf wurde die Diazoniumlösung langsam und unter guter Rührung in eine auf −5° abgekühlte Mischung von 6 g *Gattermann*-Kupfer (30 g Kupfersulfat in Wasser gelöst und mit 6 g Zinkstaub versetzt) und 170 cm³ konz. Salzsäure (D = 1,19) eingetragen. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch 15 Minuten gerührt und schliesslich mit Natriumcarbonat neutralisiert. Der entstandene Brei wurde mehrmals mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers konnte der 2-Chlorthiazol-4,5-carbonsäure-ester als wasserklares Öl vom Sdp.$_{0,01\ mm}$ 145° gewonnen werden.

4,354 mg Subst, gaben 0,206 cm³ N_2 (21°, 743 mm)
$C_9H_{10}O_4NClS$ Ber. N 5,33 Gef. N 5,38%

Die aus dem Ester durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge erhaltene 2-Chlorthiazol-4,5-dicarbonsäure krystallisierte aus Dioxan in langen, weissen Nadeln, die Krystall-Dioxan enthielten und einen Smp. von 60° zeigten. Die durch Erhitzen im Vakuum vom Krystall-Dioxan befreite Substanz zeigte einen Smp. von 110°.

4,179 mg Subst. gaben 4,41 mg CO_2 und 0,42 mg H_2O
3,580 mg Subst. gaben 0,213 cm³ N_2 (17°, 744 mm)
5,009 mg Subst. gaben 3,434 mg AgCl
$C_5H_2O_4NClS$ Ber. C 28,92 H 0,97 N 6,76 Cl 17,10%
Gef. „ 28,80 „ 1,12 „ 6,86 „ 16,96%

Um die bei der Decarboxylierung von 2-Chlorthiazol-4,5-dicarbonsäure erhaltene Monocarbonsäure identifizieren zu können, wurde die 2-Chlorthiazol-4-carbonsäure und die 2-Chlorthiazol-5-carbonsäure dargestellt. Erstere Verbindung wurde durch Diazotierung des bekannten 2-Aminothiazol-4-carbonsäure-esters[1]), darauffolgende *Sandmeyer*-Reaktion und Verseifung des hierbei gewonnenen 2-Chlorthiazol-4-carbonsäure-esters zur freien Säure dargestellt. Der 2-Chlorthiazol-4-carbonsäure-ester krystallisiert aus Petroläther in gelben Krystallen vom Smp. 79°.

4,461 mg Subst. gaben 0,286 cm³ N_2 (23°, 739 mm)
$C_6H_6O_2NClS$ Ber. N 7,31 Gef. N 7,19%

Die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge lieferte die 2-Chlorthiazol-4-carbonsäure, die aus Eisessig in gelblich-weissen Krystallen vom Smp. 220° krystallisierte.

3,246 mg Subst. gaben 0,250 cm³ N_2 (20°, 739 mm)
$C_4H_2O_2NClS$ Ber. N 8,56 Gef. N 8,72%

Zur Darstellung der 2-Chlorthiazol-5-carbonsäure wurde zunächst der 2-Aminothiazol-5-carbonsäure-ester dargestellt[2]). Zu diesem Zweck wurden 2,2 g Thioharnstoff und 4 g Formylchloressigester in 25 cm³ Alkohol ½ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Neutralisierung mit Ammoniak und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde zur Entfernung überschüssigen Harnstoffs mit heissem Wasser ausgezogen. Nach dem Umkrystallisieren aus einem Benzol-Alkohol-Gemisch (4:1) wurden glänzende Blättchen vom Smp. 163—64° erhalten.

3,532 mg Subst. gaben 0,483 cm³ N_2 (12°, 743 mm)
$C_6H_8O_2N_2S$ Ber. N 16,28 Gef. N 16,09%

Der 2-Aminothiazol-5-carbonsäure-ester wurde durch Diazotierung in Phosphorsäure und anschliessende *Sandmeyer*-Reaktion in den 2-Chlorthiazol-5-carbonsäure-ester übergeführt, der als gelbliches Öl vom Sdp.$_{0,01\ mm}$ 70° erhalten wurde und nach Verseifung mit alkoholischer Kalilauge die 2-Chlorthiazol-5-carbonsäure lieferte. Zur Reinigung wurde die Säure im Vakuum (13 mm) bei 145° sublimiert und zeigte dann einen Smp. von 165°.

6,305 mg Subst. gaben 0.460 cm³ N_2 (12°, 740 mm)
$C_4H_2O_2NClS$ Ber. N 8,56 Gef. N 8,51%

[1]) *Roubleff*, A. **259**, 272 (1890).

[2]) Zu gleicher Zeit und in analoger Weise hat *O. Dann*, B. **76**, 419 (1943) den 2-Aminothiazol-5-carbonsäure-ester dargestellt.

Die Decarboxylierung der 2-Chlorthiazol-4,5-dicarbonsäure führte wider Erwarten nicht zu einer 2-Chlorthiazol-monocarbonsäure. Das Endprodukt dieser Reaktion konnte als 2-Oxy-thiazol-4,5-dicarbonsäure identifiziert werden, die beim Erhitzen auf höhere Temperaturen in die 2-Oxythiazol-4-carbonsäure überging. Der Austausch von Halogen, das durch die p-ständige Carboxylgruppe aktiviert ist, gegen Hydroxyl ist in der Literatur durch einige Beispiele belegt. Nach *Wohmann*[1]) wird bei der Verseifung des Methyl-chlor-thiazolcarbonsäure-esters das Chlor durch Hydroxyl ersetzt. *Siedel*[2]) beobachtete, dass die 5-Brom-3-methyl-4-äthylpyrrol-2-carbonsäure bei der Decarboxylierung das Halogen gegen Hydroxyl austauscht. Da die Decarboxylierungsversuche mit in 2-Stellung halogenierten Thiazoldicarbonsäuren keine befriedigenden Resultate ergab, lag es nahe, als weitere Verbindungsgruppe die 2-Oxythiazolcarbonsäuren zu untersuchen.

2-Oxythiazol-4,5-dicarbonsäure.

3,3 g 2-Chlorthiazol-4,5-dicarbonsäure wurden mit 10 cm³ 20-proz. Schwefelsäure 5 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach längerem Stehen krystallisierte die 2-Oxythiazol-4,5-dicarbonsäure, die durch Umlösen aus Eisessig gereinigt werden konnte und dann einen Smp. von 234° zeigte.

6,453 mg Subst. gaben 0,400 cm³ N_2 (12°, 739 mm)

$C_5H_3O_5NS$ Ber. N 7,41 Gef. N 7,22%

Auf analoge Weise wurde aus 2-Chlorthiazol-4-carbonsäure die 2-Oxythiazol-4-carbonsäure dargestellt. Sie zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig einen Smp. von 287°.

6,118 mg Subst. gaben 0,495 cm³ N_2 (12°, 742 mm)

$C_4H_3O_3NS$ Ber. N 9,65 Gef. N 9,69%

2-Oxythiazol-5-carbonsäure wurde aus 2-Chlorthiazol-5-carbonsäure durch 3stündiges Erhitzen in 25-proz. Salzsäure im Paraffinbad dargestellt. Nach Abdestillieren der Salzsäure im Vakuum wurde mit Eisessig extrahiert. Aus dem Eisessigfiltrat schied sich die 2-Oxythiazol-5-carbonsäure amorph ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig konnten Krystalle vom Smp. 225° erhalten werden.

4,768 mg Subst. gaben 0,398 cm³ N_2 (11°, 736 mm)

$C_4H_2O_3NS$ Ber. N 9,65 Gef. N 9,72%

Die Decarboxylierung der 2-Oxythiazol-4,5-dicarbonsäure wurde durch Erhitzen der Verbindung auf 230—40° durchgeführt. Nach Beendigung der CO_2-Entwicklung verblieb ein dunkles Reaktionsprodukt. Daraus wurde eine Monocarbonsäure vom Smp. 287° isoliert, die durch den Mischschmelzpunkt als 2-Oxythiazol-4-carbonsäure identifiziert wurde.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die in 2-Stellung substituierten Thiazoldicarbonsäuren, ebenso wie die unsubstituierte Thiazol-4,5-dicarbonsäure, bei der Decarboxylierung die 5-ständige Carboxylgruppe abgeben.

Für die Ausführung von Mikroanalysen sind wir dem mikroanalytischen Laboratorium der *Gesellschaft für Chemische Industrie* (Hrn. Dr. *H. Gysel*) zu Dank verpflichtet.

Universität Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

[1]) A. **259**, 293 (1890).

[2]) A. **554**, 144 (1943).

169. Zur Kenntnis der 4-Methylthiazol-2-carbonsäure

von **H. Schenkel, E. Marbet** und **H. Erlenmeyer.**

(5. IX. 44.)

Im Zusammenhang mit Studien über die Symmetrieverhältnisse der Thiazolstruktur war es von besonderem Interesse, in 2- und in 4-Stellung substituierte Derivate des Thiazols zu vergleichen. Wenn sich auch bereits aus der Gegenüberstellung der Siedepunkte von bekannten Verbindungspaaren Anhaltspunkte ergeben, so ist ein strukturchemisch auszuwertender Einblick in die Symmetrie der Thiazolverbindungen erst durch den Vergleich von Dissoziationsgleichgewichten solcher 2- und 4-Thiazolderivate zu erwarten. Für derartige vergleichende Messungen kommen in erster Linie die 2- und die 4-Thiazolcarbonsäure bzw. ihre Derivate in Betracht.

Die Thiazol-4-carbonsäure ist nach den Untersuchungen von *H. Erlenmeyer* und *Ch. Morel*[1]) über die 2-Aminothiazol-4-carbonsäure zugänglich, während für die Synthese der Thiazol-2-carbonsäure und auch ihrer Derivate bisher keine einfache Reaktionsfolge bekannt geworden ist. *Heisaburo Kondo* und *Fujio Nagasawa*[2]) erhielten die 4-Methylthiazol-2-carbonsäure auf Umwegen, ausgehend vom 2,4-Dimethylthiazol über das mit Benzaldehyd zu erhaltende 2-Styryl-4-methylthiazol durch anschliessende Ozonisierung und Oxydation des resultierenden 4-Methylthiazol-2-aldehyds.

Im folgenden berichten wir über Versuche, in denen durch direkte Kondensation mit dem Thioamid des Oxalsäure-esters Thiazolverbindungen mit einer 2-ständigen Carboxylgruppe erhalten wurden.

Um einen Vergleich mit den Angaben von *Kondo* und *Nagasawa* zu ermöglichen, wurde eine erste Kondensation mit Chloraceton durchgeführt.

4-Methylthiazol-2-carbonsäure-äthylester.

In einem Kolben mit Steigrohr wurden 42 g Monothio-oxamidsäure-äthylester, dargestellt nach den Angaben von *A. Weddige*[3]), mit 30 g Chloraceton versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad kommt die Reaktion in Gang, die durch Kühlen mit Wasser reguliert werden muss. Nach 15 Minuten ist die Hauptreaktion beendet und man erwärmt zur Vervollständigung des Umsatzes noch 30 Minuten auf dem Wasserbad. Der entstandene Krystallbrei enthält das Hydrochlorid des 4-Methylthiazol-2-carbonsäure-äthylesters, das isoliert bei 133° schmilzt. Zur Aufarbeitung fügt man Natriumhydrogencarbonat hinzu und nimmt das abgeschiedene Öl in Äther auf. Nach dem Trocknen der Ätherlösung mit Calciumchlorid und Abdampfen des Äthers wird der braune ölige Rückstand im Vakuum destilliert. Sdp.$_{16\ mm}$ 130—132°.

Der reine Ester ist farblos, färbt sich aber mit der Zeit gelblich.

[1]) Helv. **25**, 1073 (1942). [2]) J. pharm. Soc. Japan **57**, 249 (1937).
[3]) J. pr. [2] **9**, 132 (1874); **10**, 193 (1874).

4-Methylthiazol-2-carbonsäure.

Zur Verseifung des Esters werden 5 cm³ Ester mit 10 cm³ Alkohol verdünnt. Dazu gibt man eine Lösung von 2 g KOH in 20 cm³ Alkohol. Die Reaktion erfolgt unter Erwärmung und Abscheidung von Krystallen. Das isolierte und getrocknete Kaliumsalz wird zur Gewinnung der Säure in wenig Wasser gelöst und vorsichtig mit gekühlter konz. Salzsäure umgesetzt. Die sich abscheidenden weissen Flocken sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, schwer löslich in Äther. Beim Erwärmen der Lösung erfolgt bereits CO_2-Abspaltung. Eine Reinigung des Produkts ist möglich durch wiederholtes Lösen in Natriumcarbonat-Lösung und Ausfällen mit Salzsäure. Die so gereinigte 4-Methylthiazol-2-carbonsäure schmilzt bei 95° unter Zersetzung.

60,4 mg Subst. verbrauchten 4,13 cm³ 0,1-n. NaOH
$C_5H_5O_2NS$ Ber. Äquiv.-Gew. 143,2 Gef. Äquiv.-Gew. 146,1

Zur Charakterisierung der Säure wurde das Benzyl-thiuroniumsalz hergestellt, das aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert, in Form von farblosen Krystallnadeln mit dem Smp. 168,5° erhalten wird.

4-Methylthiazol-2-carbonsäure-methylester.

4-Methylthiazol-2-carbonsäure wurde mit Äther, in dem sie ein wenig löslich ist, überschichtet und allmählich eine ätherische Lösung von Diazomethan hinzugefügt. Durch Schütteln lässt sich vollständige Umsetzung erreichen. Die nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibenden Krystalle von Methylthiazol-2-carbonsäure-methylester werden zweimal aus Petroläther umkrystallisiert. Man erhält farblose Nadeln vom Smp. 65—66° (unkorr.)[1]).

5,172 mg Subst. gaben 8,72 mg CO_2 und 2,10 mg H_2O
2,780 mg Subst. gaben 0,203 cm³ N_2 (27°, 738 mm)
$C_6H_7O_2NS$ Ber. C 45,85 H 4,48 N 8,91%
Gef. „ 46,01 „ 4,54 „ 8,31%

4-Methylthiazol-2-carbonsäure-amid.

Eine Probe des 4-Methylthiazol-2-carbonsäure-äthylesters wird mit konz. Ammoniak versetzt und noch so viel alkoholische Ammoniak-Lösung hinzugegeben, bis sich der Ester gerade gelöst hat. Schon nach wenigen Stunden scheidet sich das Säureamid aus. Es ist schwer löslich in Äther und Benzol, bei höherer Temperatur leicht löslich in Alkohol und Wasser. Durch Umkrystallisieren erhält man farblose Krystalle vom Smp. 152°.

5,726 mg Subst. gaben 8,84 mg CO_2 und 2,11 mg H_2O
3,511 mg Subst. gaben 0,602 cm³ N_2 (22,5°, 737 mm)
$C_5H_6ON_2S$ Ber. C 42,24 H 4,25 N 19,71%
Gef. „ 42,13 „ 4,12 „ 19,21%

Für die Ausführung der Mikroanalysen sind wir dem mikroanalytischen Laboratorium der *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel* (Hrn. Dr. *H. Gysel*) zu Dank verpflichtet.

Universität Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

[1]) *H. Kondo* und *F. Nagasawa*, loc. cit. geben Smp. 65° an.

170. Über eine Modifikation der mikro-kryoskopischen Molekulargewichts-Bestimmung nach *Rast*

von **H. Keller** und **H. v. Halban.**

(6. IX. 44.)

Seit *K. Rast* durch Verwendung eines Lösungsmittels mit besonders grosser kryoskopischer Konstante zu einer sehr praktischen und einfachen mikro-kryoskopischen Methode der Molekulargewichtsbestimmung gelangte[1]), wurde diese Methode verschiedentlich abgeändert und zu verbessern versucht[2]). Die Erfahrung hat auch uns gezeigt, dass insbesondere im Praktikum, wo nicht Zeit und Gelegenheit zu längerem Einüben gegeben sind, vor allem die genügend genaue Feststellung der Temperatur Schwierigkeit macht, bei der die letzten Kryställchen des Lösungsmittels verschwinden. Auch wird die Genauigkeit der Methode dadurch beeinträchtigt, dass einerseits die Temperatur sehr langsam steigen soll, andererseits die Durchmischung der Badflüssigkeit nur durch die Heizung bewirkt wird.

Diese Schwierigkeiten konnten durch Verwendung von polarisiertem Licht und Einbau eines Rührers überwunden werden.

Wir haben zunächst eine einfache Apparatur entwickelt, die sich grösstenteils aus Teilen aufbauen liess, die im Institut vorhanden waren. Mit dieser Apparatur wurden über zwei Jahre die Molekulargewichte, insbesondere auch der in der vorhergehenden Veröffentlichung[3]) besprochenen Verbindungen, bestimmt. Dabei hat sich diese einfache Apparatur durchaus bewährt und sie gestattete die Bestimmung des Molekulargewichts mit einer genügenden Genauigkeit.

Dieser Apparat besteht aus einem Becherglas (500 cm³), in das ein Rührer, ein Tauchsieder und eine Einrichtung zur Aufnahme des Thermometers[4]) und der Schmelzpunkts-Röhrchen eintaucht. Das Becherglas ist in ein Holzkästchen mit Deckel, mit Watte isoliert, eingebaut. Zur Beobachtung ist an zwei gegenüberliegenden Stellen in das Holzkästchen je ein Loch gebohrt. Die Einrichtung zur Beobachtung im polarisierten Licht wurde vor die beiden Öffnungen des Holzkästchens gebracht. Sie besteht aus zwei Filter-Polarisatoren nach *Bernauer (Zeiss)*. Beobachtet wird durch ein kleines Ablesefernrohr. Weiter wurde noch eine Kühlschlange aus Kupfer in das Becherglas eingebaut, da durch die gute Isolierung der Temperaturabfall nach Beendigung einer Bestimmung zu langsam erfolgte.

---

[1]) *K. Rast*, B. **55**, 1051, 3727 (1922).

[2]) Vgl. die zusammenfassenden Darstellungen von *K. Rast*, Ch. Z. **59**, 853 (1935); *W. A. Roth*, Z. angew. Ch. **53**, 449 (1940). Von der kürzlich erschienenen Veröffentlichung von *G. Jung*, Chem. Technik **16**, 180 (1943), wird weiter unten noch zu sprechen sein.

[3]) Helv. **27**, 1253 (1944).

[4]) Verwendet wurden in 0,1 bzw. 0,05° geteilte Thermometer. Für die Bestimmungen bei höherer Temperatur in der zweiten Apparatur stand uns vorläufig nur ein Thermometer zur Verfügung, das in 0,5° geteilt ist.

Dieser Apparat hatte noch den Nachteil, dass nur mit wässerigen Heizflüssigkeiten gearbeitet werden konnte, wodurch die Bestimmungen auf die unter 100° schmelzenden Lösungsmittel (Tetrabrommethan, Cyclopentadecanon) beschränkt waren. Sowohl Glycerin als auch andere organische Flüssigkeiten färben sich, wenn sie durch längere Zeit auf höhere Temperatur, z. B. auf die für Campher notwendige Temperatur von rund 170°, erwärmt werden, mit der Zeit braun. Konz. Schwefelsäure lässt sich in dem beschriebenen Apparat nicht verwenden[1]).

Wie schon erwähnt, wurden mit diesem Apparat die in der vorhergehenden Veröffentlichung angeführten Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt, es seien aber hier als Beleg noch zwei andere Bestimmungen angeführt.

Mit Cyclopentadecanon (Smp. 63°, K = 21,3) als Lösungsmittel (*Kahlbaum*-Präp.).

Fluoren	Mol.-Gew.	Gef.	165,0 ± 0,85%,	Ber.	166,08
Acenaphthen	„ „	„	153,4 ± 1%,	„	154,08
Azobenzol	„ „	„	183,7 ± 1%,	„	182,10

Mit Diäthyl-diphenylharnstoff (Mollit I) (Smp. 71,5°, K = 11,10) als Lösungsmittel *(I. G. Farbenindustrie)*.

Azobenzol	Mol.-Gew.	Gef.	179,5 ± 2%,	Ber.	182,10

Die angeführten Werte sind Mittelwerte aus mehreren Bestimmungen und die angegebenen Fehlergrenzen bedeuten die grössten Abweichungen vom Mittel, die vorkamen. Die angegebenen Werte der kryoskopischen Konstanten wurden in dem gleichen Apparat mit Stoffen von bekanntem Molekulargewicht ermittelt[2]).

---

[1]) Konz. H_2SO_4 lässt sich, falls sie sich braun gefärbt hat, leicht durch Zusatz von etwas Kaliumpersulfat entfärben.

[2]) Wir hatten mit dieser Apparatur schon längere Zeit gearbeitet, als die bereits erwähnte Veröffentlichung von *G. Jung* erschien. Auch *Jung* verwendet polarisiertes Licht. Wir hatten die Veröffentlichung der Beschreibung unserer Apparatur aufgeschoben, um auch die noch zu besprechende zweite Apparatur bringen zu können, die auch die Verwendung von höher schmelzenden Lösungsmitteln gestattet. Die Fertigstellung dieser zweiten Apparatur hat sich aber dann in unerwarteter Weise verzögert, teils durch Schwierigkeiten in der Beschaffung der Bestandteile, teils durch Inanspruchnahme der Werkstatt mit dringlicheren Arbeiten.

Zu der Veröffentlichung von *Jung* sei folgendes bemerkt. Auch die dort beschriebene Apparatur gestattet nur die Verwendung von Lösungsmitteln, die unter 100° schmelzen. Sie ist aber sehr viel teurer als unsere erste Apparatur. Allein die Verwendung des *Höppler*-Thermostaten, der ja wohl in den wenigsten Instituten schon vorhanden ist, bedingt einen sehr hohen Preis. Auch sind die von *Jung* verwendeten Nicols viel teurer als die Filter-Polarisatoren, die überdies den Vorteil eines relativ grossen Durchmessers haben, (unsere Filter haben einen Durchmesser von 33 mm und kosten 13 RM., es werden aber solche Filter mit Durchmessern bis 80 mm geliefert), der bei Nicols wohl wegen des zu hohen Preises nicht in Betracht käme. Die Kosten der Herstellung unserer ersten Apparatur im Institut betragen, wenn weder das Fernrohr noch der Motor schon vorhanden wären, bei den heutigen Preisen etwa 250 Franken, andernfalls nur etwa 80—100 Franken.

Die Genauigkeit der von *Jung* angeführten Bestimmungen erscheint uns unverständlich. Es sei als Beispiel angeführt, dass in der genannten Abhandlung für die kryoskopische Konstante des Phenols der Wert 41 angegeben wird und dann bei einer Bestimmung mit der Gefrierpunktserniedrigung 0,777° (*Jung* verwendet ein *Beckmann*-Thermometer) das Molekulargewicht des Phenacetins mit 179,1 identisch mit dem theoretischen Wert, gefunden wird. Hier wird also die Konstante nur auf zwei Stellen angegeben, die Erniedrigung auf drei Stellen, wovon die dritte Stelle zweifellos bereits unsicher ist und das Resultat auf vier Stellen. In den andern angeführten Beispielen *Jung*'s sind die Widersprüche nicht so krass, aber doch auch vorhanden.

Der neue Apparat besteht aus einem Duranglasgefäss (A), dessen Form und Grösse aus den Figuren zu entnehmen ist. Dieses enthält die Heizflüssigkeit (konz. H_2SO_4 bis 210° oder eine wässerige 25-proz. $CaCl_2$-Lösung bis ca. 100°).

Die Heizung der Badflüssigkeit geschieht in den beiden im Winkel von 120° am Hauptgefäss angeschmolzenen Rohren (h). Es ist je eine separate elektrische Widerstandsheizung (k) auf dem unteren Schenkel der V-förmigen Heizrohren angebracht. Zur Vermeidung von allzu grossen Wärmeverlusten wurden die oberen Schenkel der Heizrohren mit Asbestschnur umwickelt. Den elektrischen Widerstandsheizungen sind zwei Regulierwiderstände (b = grob, 100 Ω, c = fein. 25 Ω) vorgeschaltet, weiter sind die Heizwicklungen so geschaltet, dass je nach Bedarf beide Heizwiderstände parallel oder in Serie an das Netz angeschlossen werden können (a). Für ca. 1 kg H_2SO_4 als Heizflüssigkeit und die in Fig. 1 angeführten Daten des Gefässes genügt eine Heizleistung von 300 Watt, um einen Temperaturanstieg von 8—10°/min. (bei ausgeschalteten Vorschaltwiderständen) zu erreichen, d. h. der Apparat ist nach 15—20 Minuten selbst für Molekulargewichtsbestimmungen mit Campher oder Borneol betriebsbereit. Durch die beiden Vorschaltwiderstände (b und c), die sowohl bei Parallel- als auch bei Serieschaltung der Heizwicklungen diesen vorgeschaltet sind, lässt sich der Temperaturanstieg im Heizbad beliebig regulieren.

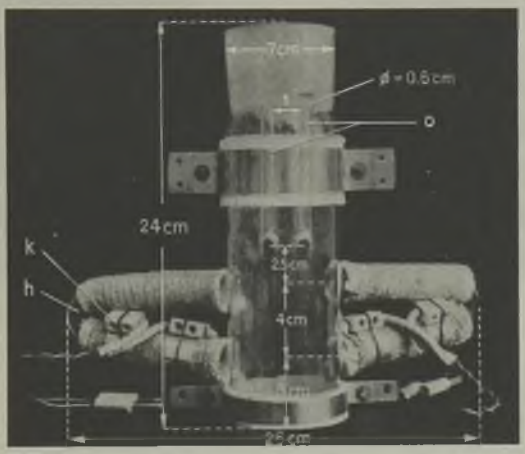


Fig. 1.

Die Konstruktion der Heizrohren gewährleistet ein selbständiges Vermischen der Heizflüssigkeit (Thermosiphon), es wurde aber trotzdem auch hier eine zusätzliche Rührung (Glasrührer mit Elektromotor [m]) angebracht, die sich als zweckmässig erwies, besonders beim langsamen Anheizen der Heizflüssigkeit während der Bestimmung.

Aus Fig. 1a ist die Konstruktion der Rühreinrichtung zu ersehen. Der Abschluss des Glasgefässes A wird durch einen Plexiglasschliff (i) ermöglicht. Das Stück aus Plexiglas hat einen überstehenden Rand, der auf dem Rand des Glasgefässes aufliegt und zwar so, dass zwischen den beiden Schliffen ein ganz kleiner Zwischenraum bleibt. Das ist notwendig, weil der Ausdehnungskoeffizient grösser ist als der von Glas[1]). Dieser Schliff ist auf einer Messingplatte befestigt, die das Lager (e) des Glasrührers sowie eine Führungshülse (g) zum Einsatz der Thermometer trägt. Weiter ist auf der Platte eine Führungsbuchse (f) angebracht; diese dient zur Befestigung eines Glasstabes (n), der unten

[1]) Man kann auch aus Ersparnisgründen auf den Schliff im Glasgefäss verzichten.

eine waagrecht umgebogene Schleife trägt (siehe Fig. 1a). Auf dieser Schleife ist ein durchlochtes Goldplättchen aus 0,3 mm starkem Goldblech befestigt, das Einbuchtungen aufweist, in die das Thermometer und die durch die seitlichen Ansätze (o) des Glasgefässes A eingeführten Schmelzpunktsröhrchen gestellt werden können. Sowohl das Glasgefäss A als auch die Messingplatte mit Motor und Rührer können zur Reinigung leicht demontiert werden.

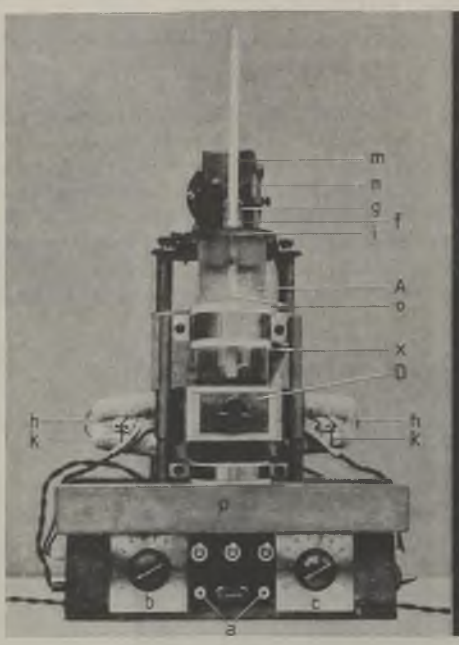


Fig. 1b.

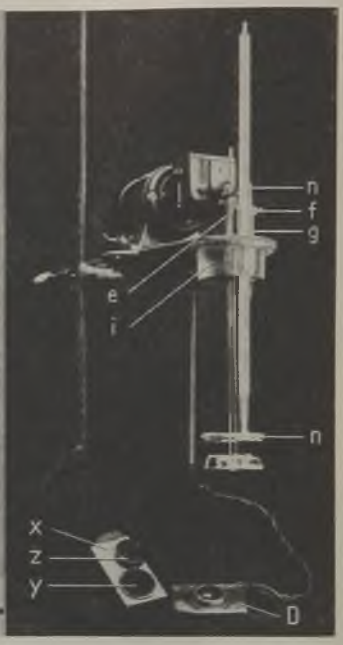


Fig. 1a.

Die Bleiwanne (p) wurde der Vorsicht halber angebracht, um beim Springen des Glasgefässes die eventuell ausfliessende H_2SO_4 aufzunehmen.

Die Beleuchtungseinrichtung besteht aus einer kleinen Glühbirne mit vorgeschalteter Sammellinse.

Zur Beobachtung im polarisierten Licht werden auch hier zwei Polarisations-Filter nach *Bernauer* verwendet. Der Polarisator (y) ist in einem verschiebbaren Einsatz (x) eingebaut, der je nach Bedarf zwischen die Lichtquelle und das Glasgefäss eingeschoben werden kann. Der Analysator (z) kann auf eine in einem Schlitten verschiebbare Schiene (D) aufgesteckt werden. Zur genauen Beobachtung der Schmelzpunktsröhrchen hat sich diese Verschiebbarkeit des Analysators als sehr zweckmässig erwiesen[1]).

Diese Apparatur wurde in der Werkstatt des Instituts von Herrn Mechanikermeister *Hans Gerber* konstruiert.

Als Beispiele mit diesem Apparat ausgeführter Bestimmungen seien die folgenden angeführt:

Mit Tetrabrommethan (Smp. 92,7°, K = 87,1) als Lösungsmittel (Darst. A **275**, 147 (1893)).

[1]) Die Filter bestehen aus dem Kunststoff Herapathit und dürfen nicht zu warm werden. Deshalb befindet sich zwischen dem Polarisator und dem Glasgefäss eine Schutzscheibe (Asbest und Al-Folie) mit kreisförmigem Ausschnitt.

Naphthalin	Mol.-Gew. Gef.	127,4 ± 0,6%,	Ber. 128,06
α-Oxybenzal-acetophenon	„ „ „	220 ± 2%,	„ 224,25

Mit Campher (Smp. 168° [1]), K = 44,2) als Lösungsmittel.

Azobenzol	Mol.-Gew. Gef.	182,2 ± 1%,	Ber. 182,10
Phenanthren	„ „ „	178,6 ± 0,5%,	„ 178,08

Mit Borneol (Smp. 198° [1]), K = 28,35) als Lösungsmittel.

Phenanthren	Mol.-Gew. Gef.	178,7 ± 1%	Ber. 178,08
Naphthalin	„ „ „	127,4 ± 1%	„ 128,06

Frl. *G. Fleckenstein* und Frl. *U. Lauchenauer* danken wir auch hier für experimentelle Mitarbeit.

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

---

171. Studien zur Chemie und zur Struktur anodisch erzeugter Niederschläge und Deckschichten.

3. Mitteilung [2]).

Über die Farbe anodisch erzeugter Zinkoxydschichten [3])

von **K. Huber.**

(7. IX. 44.)

Metalle, die nur Ionen einer Wertigkeit liefern, oder bei denen doch eine Wertigkeitsstufe stark bevorzugt ist, zeigen bei der anodischen Passivierung folgendes Verhalten: Entweder bleibt, wenn nach Eintritt der Passivierung die angelegte Spannung weiter gesteigert wird, die Stromdichte auf einen kleinen Reststrom beschränkt; das Metall stellt dann eine Sperrelektrode dar, wie das beim Aluminium oder beim Tantal wohlbekannt ist. Oder die Stromdichte steigt bei steigender Badspannung wieder an, indem sich an der Elektrode Sauerstoff entwickelt; so verhalten sich viele Metalle, insbesondere solche, die dunkelfarbige Oxyde liefern, wie Eisen, Nickel, Kupfer und manche andere. Ob ein Metall bei der anodischen Beanspruchung zur Sperrelektrode wird, oder die Entwicklung von Sauerstoff ermöglicht, hängt ausser von der Natur des Metalles wesentlich von der Zusammensetzung des verwendeten Elektrolyten ab, der den chemischen Aufbau und die Struktur der die Passivierung verursachenden Deckschicht mitbestimmt.

Beim Zink beispielsweise können unter nur geringen Veränderungen der Badzusammensetzung Deckschichten entstehen, die dem Metall entweder die Eigenschaften einer Sperrelektrode verleihen [4])

[1]) Techn. Produkt.

[2]) 1. Mitt. Helv. **26**, 1037 (1943); 2. Mitt. Helv. **26**, 1253 (1943).

[3]) Nach einem Vortrag, gehalten am 3. September 1944 an der Tagung der Schweiz. Chem. Ges. in Sils.

[4]) *A. Güntherschulze*, Ann. Phys. **26**, 372 (1908); Z. El. Ch. **14**, 333 (1908).

oder die Entladung von Anionen verbunden mit Sauerstoffentwicklung zulassen. Im ersten Falle sind die Deckschichten hellgrau, im zweiten dunkelfarbig, braun bis blauschwarz. Zur elektrochemischen Charakterisierung sind in Fig. 1 die Stromdichte-Potentialkurven dargestellt; die anodische Stromdichte, die sich mit steigender Badspannung einstellt, ist dabei wie üblich gegen das Anodenpotential aufgetragen.

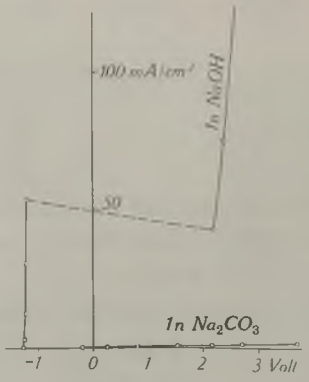


Fig. 1.
Stromdichte-Anodenpotentialkurve für eine sauerstoffentwickelnde und eine Sperr-Elektrode. Raumtemperatur.

Über die Struktur der dunklen Schichten wurde bereits vor einiger Zeit berichtet[1]). Die wichtigsten Ergebnisse seien in einigen Sätzen zusammengefasst.

1. Die dunklen Deckschichten bestehen aus dispersem Zinkoxyd. Dabei sind die Primärkryställchen sowohl in bezug auf die Metalloberfläche, wie auch in bezug auf die krystallographische Orientierung der Zinkkrystalle in der Elektrode völlig ungeordnet.

2. Aus der Formdoppelbrechung der Deckschicht folgt, dass die Schicht aus parallel gelagerten Zinkoxydstäbchen besteht, oder, anders ausgedrückt, von parallelen Poren durchzogen ist, wobei das Porenvolumen zu ½ bis zu 1% geschätzt werden konnte. Die ausgezeichnete Richtung in der Deckschicht ist der C-Achse der darunter liegenden Zinkkrystallite parallel. Vgl. Bild 4 l. c.

3. Die Parallelstruktur der Deckschicht äussert sich in der Anordnung der Trocknungsrisse in der Deckschicht: auf Basisflächen des Zinks sind die durch die Risse abgetrennten Schollen rundlich. Vgl. Bild 2 l. c. Auf schiefen Anschnitten der Zinkkrystallite dagegen zeigen die Trocknungsrisse oft bevorzugte Richtungen, wie das aus Fig. 2 (Tafel I) hervorgeht. Aus der Optik der Deckschichten geht hervor, dass die bevorzugte Richtung der Risse derart mit der Stäbchenrichtung bzw. mit den krystallographischen Richtungen im Zinkkrystallit zusammenhängt, wie das in Fig. 2a (Tafel I) am Modell dargestellt ist.

Ähnliche dunkelfarbige Deckschichten, wie sie in reiner Natronlauge entstehen, können auch in natronlaugehaltigen Salzlösungen erhalten werden. Dabei variiert das Aussehen der Deckschichten in Abhängigkeit von der Badzusammensetzung, ist aber durchaus reproduzierbar[2]).

---

[1]) *K. Huber*, Z. El. Ch. **48**, 26 (1942).
[2]) Vgl. 2. Mitt., l. c.

Ob dunkelgefärbte oder helle Deckschichten entstehen, scheint vor allem eine Frage des p_H sowie der Pufferung des Elektrolyten zu sein.

In Fig. 3 sind die p_H-Werte folgender Mischungen eingetragen, wobei das Gesamtvolumen stets 100 cm³ ausmachte: 1. 0,5-m. Na_2HPO_4 + 1-n. NaOH; 2a. 0,5-m. Na_2CO_3 + 1-n. NaOH; 2b. 0,5-m. Na_2CO_3 + 1-m. $NaHCO_3$; 3. 0,1-m. $Na_2B_4O_7$ + 0,2-n. NaOH. Helle Schichten mit Sperrwirkung bilden sich im Bereiche der ausgezogenen Kurven. Steigt das p_H über den Wert von ca. 12,5 hinaus an, so werden die Schichten dunkel und der Strom steigt im passiven Gebiet stark an. Ist das p_H zu niedrig, dann erscheint die helle Deckschicht von weissen, lockeren Abscheidungen durchbrochen, unter denen das Zink im aktiven Zustande verharrt[1]). Diese Grenze liegt bei den Carbonat- und Boratmischungen mehr nach der sauren Seite verschoben, als bei den Phosphatmischungen; dies hängt offenbar mit der Pufferungskapazität zusammen; im anodischen Flüssigkeitsfilm strebt ja das p_H infolge der Entladung von OH′-Ionen nach niedrigeren Werten. Eine Vorstellung von der Gleichartigkeit der Erscheinungen in den drei Puffersystemen gibt Fig. 4 (Tafel I). Sie zeigt von oben nach unten je eine Elektrode mit dunkler, eine mit heller und eine mit heller, durchbrochener Deckschicht. Badzusammensetzung sowie p_H der entsprechenden Elektrolyte sind der Fig. 3 zu entnehmen (ausgefüllte Kreise: dunkle Deckschicht; leere Kreise: helle Dechschicht; leere Kreise mit Kreuz: helle Deckschicht, durchbrochen).

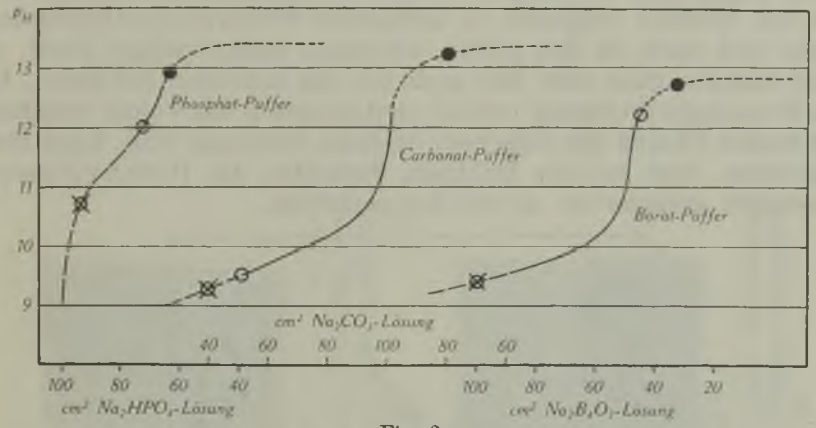


Fig. 3.

p_H-Kurven gepufferter Elektrolyte. Im Bereiche der ausgezogenen Kurven entstehen helle Deckschichten. Über die eingezeichneten Punkte vgl. Text und Fig. 4 (Tafel I).

Über die Sperrwirkung der Schichten aus Carbonatbädern vgl. Mitt. 2, l. c. Die Stromdichte bei der abgebildeten hellen Sperrschicht aus dem Boratelektrolyten betrug in der früher verwendeten Versuchsanordnung bei 8 Volt Badspannung noch 0,5 mA/cm² nach einer Formierungsdauer von 6 Stunden. Die Sperrwirkung der Deckschichten aus den Phosphatbädern ist dagegen weniger gut.

Über die Ursache der Färbung der Deckschichten konnten seinerzeit nur Vermutungen ausgesprochen werden. Über neuere Versuche, die in diese Frage etwas mehr Licht gebracht haben, soll hier berichtet werden. Zu diesem Zwecke seien aus der Fülle der Abstufungen in der Ausbildung der Deckschichten drei Typen herausgegriffen und miteinander verglichen:

[1]) Vgl. 2. Mitt., l. c.

1. die Deckschicht, die in 1-n. NaOH bei 2 Volt Badspannung entsteht. Sie wird im Folgenden nach ihrem Aussehen als „braune“ Deckschicht bezeichnet. Ihre Farbtiefe ist von der Orientierung der Zinkkrystallite unabhängig, ihre Dicke beträchtlich, 20—40 μ.

2. „Gelbe“ Deckschichten, entstanden in Natronlaugebädern, in denen ein geringerer Anteil der Natronlauge durch Natriumsulfat ersetzt ist, bei rund 1 Volt Badspannung. Hier geht die Färbung von leuchtend gelb bis schwarz, je nach der Orientierung der Zinkkrystallite in der Metallunterlage. Die Schichtdicke bleibt hinter der der braunen Schichten etwas zurück.

3. „Farblose“ Schichten mit Sperrwirkung, entstanden in Natriumhydrogencarbonat haltigen Natriumcarbonatbädern bei Badspannungen bis 6 Volt. Hydrogencarbonathaltige Bäder sind günstiger, als reine Carbonatbäder, denn sie liefern Schichten ähnlicher Dicke, wie die der braunen, während in reinen Carbonatbädern die Schichten äusserst dünn bleiben.

Nach der Untersuchung mit Röntgenstrahlen bestehen alle diese Schichten, trotz ihres verschiedenartigen Aussehens, nur aus Zinkoxyd. Die *Debye*-Diagramme unterscheiden sich lediglich dadurch, dass bei den gelben Schichten die Interferenzen stärker verbreitert sind als bei den anderen, so dass man für sie als Primärteilchen Plättchen von etwa 100 Å Durchmesser und 30 Å Dicke annehmen muss, gegen etwa 150 und 50 Å bei den braunen und farblosen. Die bei den braunen Schichten so auffallende Formdoppelbrechung findet sich auch bei den gelben, allerdings etwas weniger stark; sie fehlt dagegen ganz oder fast ganz bei den farblosen Schichten. Da die Formdoppelbrechung ceteris paribus durch das Volumverhältnis der beiden Phasen des dispersen Systems bestimmt wird, kann man annehmen, dass bei den farblosen Schichten das Porenvolumen wesentlich geringer ist als bei den gefärbten.

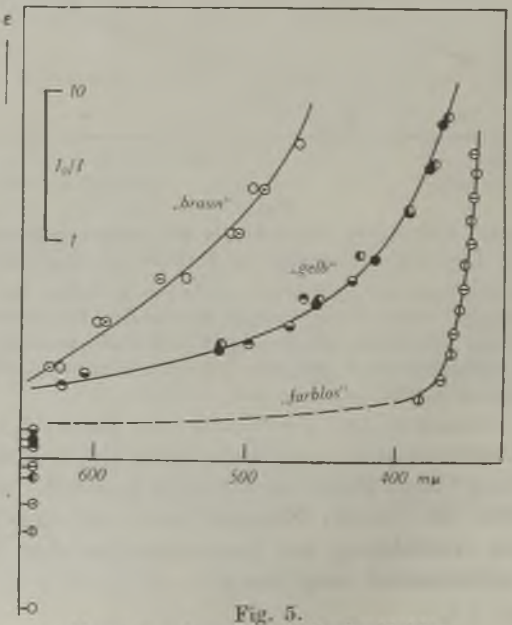


Fig. 5.
Absorptionskurven der Deckschichten.

Fig. 2. 75/1

1-n. NaOH, 2 V Badspannung, Raumtemperatur. Orientierte Trocknungsrisse in der oxydischen Deckschicht

Fig. 2a.

Orientierung der Trocknungsrisse in Abhängigkeit von der Stäbchen-Richtung, dargestellt am Modell.

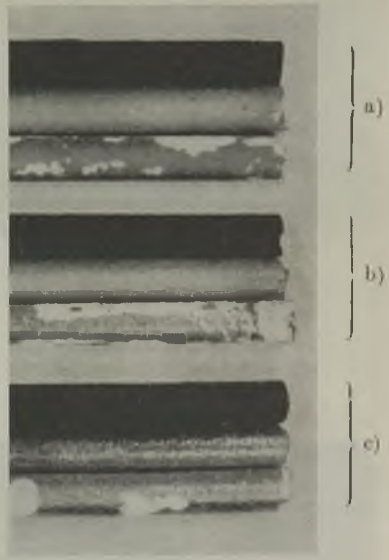


Fig. 4. 1/1,1

Deckschichten aus: a) Carbonatbädern, b) Boratbädern, c) Phosphatbädern. Vgl. Text und Fig. 3.

Fig. 6. 2,1/1
Zinkelektrode, bedeckt mit einer „gelben" Deckschicht. Steil seitliches Auflicht.

Fig. 6a. 2,1/1
Dieselbe Deckschicht, wie auf Fig. 6, nach der Isolierung. Durchfall. Licht.

Fig. 7. 7,5/1
Bruchstück der Deckschicht auf Fig. 6a, durch Glühen entfärbt.

Fig. 8. 7,5/1
Bruchstück der Deckschicht auf Fig. 6a, durch Glühen entfärbt und durch Behandeln mit Zinkdampf wiedergefärbt.

Fig. 5 bringt die Absorptionskurven[1]) der drei Deckschichten. Gegen die Wellenlänge ist die Extinktion ($\varepsilon = \log I_0/I$) aufgetragen. Die einzelnen Messpunktreihen für braune, gelbe und farblose Schichten lassen sich zwanglos in drei Kurven zusammenfassen. Ergänzend ist beizufügen:

1. Zur Isolierung nach dem Quecksilberverfahren wurde die Deckschicht mittels Nitrocellulosekitt auf eine Cellophanfolie aufgeklebt. Meist gelangten derart aufgeklebte Schichten zur Untersuchung, deren Absorption mit derjenigen einer mit Kitt bestrichenen Cellophanfolie verglichen wurde. Für den Verlauf der Absorptionskurve scheint dies nicht von Bedeutung zu sein: die beiden Messpunktreihen für die braune Schicht stammen von einer aufgeklebten (ε_a) und einer völlig isolierten (ε_i) Schicht und lassen sich durch Verschieben in Richtung der Ordinate zur Deckung bringen ($\varepsilon_i - \varepsilon_a = 0{,}7$).

2. Für den Verlauf der Absorptionskurve scheint es keine Rolle zu spielen, ob isolierte oder noch auf dem Metall haftende Deckschichten untersucht werden. Im zweiten Falle wird das Licht an der Metallunterlage reflektiert und durchdringt nochmals die Deckschicht. Als Vergleichshelligkeit diente dabei die Reflexion an einem geätzten Zinkblech.

3. Absorptionskurven von hellen (ε_h) und dunklen Stellen (ε_d) in den gelben Deckschichten sind lediglich durch Verschieben in der Richtung der Ordinate zur Deckung zu bringen ($\varepsilon_d - \varepsilon_h = 0{,}1$ bis $0{,}2$). Die verschiedenen Stellen in der Deckschicht unterscheiden sich somit nicht im Farbton, sondern nur in der Farbtiefe.

Einen ersten Einblick in die Natur der Färbung gibt das Verhalten der isolierten dunklen Deckschichten beim Erhitzen an der Luft. Oberhalb 200° beginnt stets die Färbung langsam aufzuhellen; sie verschwindet bei 350° völlig in einer Viertelstunde, bei 500° sozusagen momentan. Abgesehen davon macht sich beim Erhitzen keine Veränderung bemerkbar; insbesondere bleibt die Doppelbrechung in vollem Umfange erhalten, d. h. die auf optischem Wege nachgewiesene disperse Struktur der Deckschicht wird noch nicht durch Rekrystallisation zerstört. Das ist insofern zu erwarten, als die Entfestigungstemperatur des Zinkoxyds, gemäss der hohen Lage des Schmelzpunktes, höher als 500° liegen dürfte.

Farbe und Doppelbrechung gehen demnach auf verschiedene Ursachen zurück. *Halla* hat vor einiger Zeit[2]) die Vermutung ausgesprochen, die dunkle Färbung der Deckschichten von Metallen, die an sich farblose Oxyde liefern, also z. B. der Deckschichten von Aluminium, die denen von Zink in diesem Punkte durchaus vergleichbar sind, könnte durch überschüssiges Metall bedingt, also der bekannten additiven Verfärbung der Alkalihalogenide verwandt sein. Diese Auffassung galt es experimentell zu prüfen.

Zu diesem Zwecke wurde Zinkmetall im Hochvakuum sublimiert; die durch Glühen entfärbten Zinkoxydschichten wurden in die Kondensationszone gebracht. Dabei erhalten sie ihre braune Färbung zurück, und zwar um so intensiver, je näher die

[1]) Aufgenommen nach der *Henri*'schen Methode, wobei im Sichtbaren eine Punktlichtlampe, im angrenzenden UV der Eisenfunken als Lichtquelle diente. Der *Schwarzschild*-Effekt ist nicht berücksichtigt.

[2]) *Fr. Halla*, Z. El. Ch. **48**, 618 (1942).

Zinkdampfkonzentration der Sättigung liegt. Die stärkste Färbung finden wir nahe der scharfen Grenze, von welcher an sich Zink als Metallsublimat auf der Deckschicht niederschlägt. Einige Bilder, die eine gelbe Deckschicht betreffen, mögen das illustrieren. Fig. 6 (Tafel II; daselbst auch die Figg. 6a, 7 und 8) zeigt eine von einer „gelben" Deckschicht bedeckte Elektrode in steil seitlichem Auflicht, Fig. 6a dieselbe Deckschicht nach der Isolierung im durchfallenden Licht. Fig. 7 zeigt ein Bruchstück dieser Deckschicht nach dem Glühen; es ist nahezu vollständig entfärbt. Fig. 8 gibt ein Bruchstück wieder nach dem Glühen und Behandeln im Zinkdampf. Die Färbung ist zurückgekehrt, sogar die Helligkeitsunterschiede in den einzelnen Feldern sind dieselben wie vorher.

Ebenso wie die gelben Schichten lassen sich auch die braunen entfärben und wiederfärben. Auffallenderweise werden aber auch die ursprünglich farblosen Deckschichten, die Sperrwirkung besitzen, durch die Behandlung mit Zinkdampf braun gefärbt, gleichgültig, ob sie isoliert seien oder noch im Kontakt mit dem Metall stehen.

Diese Versuche beweisen wohl, dass eine Zinkeinlagerung die Färbung der Oxydschicht verursacht. Zu diskutieren bleibt aber noch die Art, in welcher das Zink eingelagert ist. Auf präparativem Wege hergestelltes Zinkoxyd fluoresziert hellgrün im filtrierten Lichte der Quarzlampe, wenn es einen Zinküberschuss enthält[1]). Die braunen, also durch einen Zinküberschuss ausgezeichneten Deckschichten zeigen diese hellgrüne Fluoreszenz nicht, weder im Kontakt mit dem Metall, noch nach der Isolierung, im ursprünglichen Zustande oder nach dem Glühen und Wiederfärben mit Zinkdampf. Diese Tatsache könnte man dahingehend interpretieren, dass zwei Sorten von absorbierenden Zentren möglich sind: diejenigen im gewöhnlichen Zinkoxyd absorbieren im UV und fluoreszieren, diejenigen in der oxydischen Deckschicht dagegen absorbieren im Sichtbaren und fluoreszieren nicht. Letztere scheinen an Störstellen bestimmter Art, wie sie in den Deckschichten vorhanden sein können, gebunden. Die Absorptionskurven deuten darauf hin, dass sie kolloider Natur sind.

Zum Vergleich betrachten wir die Absorptionskurven von Zinkorganosolen, hergestellt mit Hilfe des Hochfrequenzbogens in Anlehnung an die von *Svedberg*[2]) angegebene Methode (Fig. 9). Das Äthylalkosol ist ungeschützt, das Hexansol durch eine geringe Menge von Kautschuk stabilisiert[3]). Denkt man sich den Zinkgehalt einer 1 cm dicken Schicht des Äthylalkosols von solcher Konzentration, dass die Farbtiefe der einer braunen Deckschicht entspricht, in kompakter Schicht ausgebreitet, so erhält man eine Schichtdicke von ca. 0,3 μ. Die kolloidalen Zinkteilchen dürften hier aber, nach Farbe des Sols und nach der Sedimentation beurteilt, wesentlich grösser sein als die in der Deckschicht. Für das Hexansol, das wahrscheinlich immer noch etwas gröber dispers ist, beträgt der entsprechende Wert 0,08 μ.

---

[1]) Die Fluoreszenz kann durch vorsichtiges Anreduzieren mit Wasserstoff, oder durch Behandeln mit Zinkdampf, oder endlich schon durch Glühen bei hohen Temperaturen hervorgerufen werden. (Vgl. auch Mitt. 2, Abschn. III). Eine merkliche Verfärbung nach dem Erkalten tritt dabei nicht auf, was aber möglicherweise auf die Feinteiligkeit der Produkte zurückzuführen ist.

[2]) *The Svedberg*, B. **38**, 3616 (1905); **39**, 1705 (1906).

[3]) *F. Haurowitz*, Koll. Z. **40**, 139 (1926).

Diese Verhältnisse erinnern in der Tat an die gefärbten Alkalihalogenide. Auch dort existieren ja verschiedenartige Sorten von Farbzentren[1])[2]). Ein Unterschied liegt darin, dass dort Absorptionsbanden auftreten, während sich bei den gefärbten Zinkoxydschichten die Absorption, vom Langwelligen gegen das Kurzwellige ansteigend, über das ganze sichtbare Gebiet des Spektrums erstreckt.

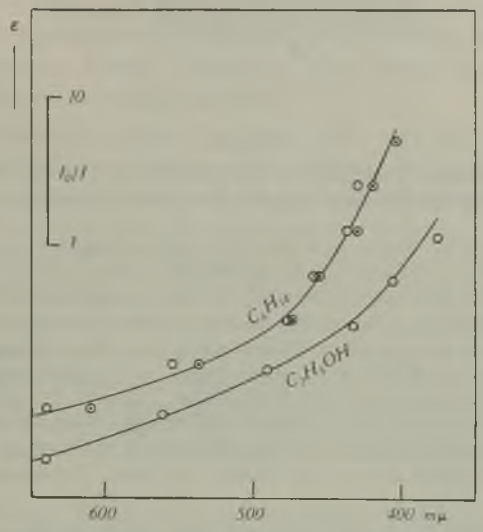


Fig. 9.
Absorptionskurven von Zinkorganosolen.

Wenn also, was nach dem Gesagten keinem Zweifel unterliegen kann, ein Metallüberschuss im Zinkoxyd die Färbung der Deckschicht verursacht, so bleibt doch die spezielle disperse Struktur der Deckschicht für das unmittelbare Aussehen der passivierten, dunklen Zinkelektroden nicht ohne Belang.

Erstens erscheint die Färbung, sofern sie überhaupt von der Krystallitorientierung im Zink abhängt, um so dunkler, je geringer der Winkel zwischen der Metalloberfläche und der Basisebene im Zinkkrystalliten. Hier wäre zwar auch denkbar, dass die Leichtigkeit, mit der Metall in die Deckschicht übertritt, von der krystallographischen Orientierung der Metalloberfläche mitbestimmt wird. Vgl. weiter unten.

Zweitens ist die scheinbare Farbtiefe von der Richtung der Beleuchtung der Deckschicht und von der Richtung der Beobachtung abhängig. Dies zeigt bereits ein Vergleich der Bilder Fig. 6 und Fig. 6a (Tafel II). Besonders deutlich wird die Erscheinung an Deckschichten auf schiefen Anschnitten auf Zinkeinkrystallen. Sie ist in Fig. 10 schematisch dargestellt. Löst man die Deckschicht vom Metall ab, was mit Hilfe ammoniakalischer, durch Schütteln mit Zinkpulver von Sauerstoff befreiter Ammoniumchloridlösung ohne gleichzeitige Ätzung des Zinks erfolgen kann, so verschwinden diese

[1]) *R. W. Pohl*, Koll. Z. **71**, 257 (1935).
[2]) *R. Hilsch*, Z. angew. Ch. **49**, 69 (1936).

Helligkeitsunterschiede; sie können also nicht auf dem Ätzrelief der unter der Deckschicht liegenden Metalloberfläche beruhen.

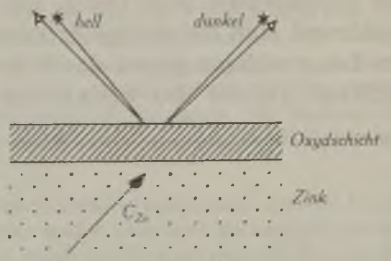


Fig. 10.

Die scheinbare Farbtiefe der Deckschicht ist von der Richtung der Beleuchtung und der Beobachtung abhängig.

Eine Erklärung für dieses Verhalten gibt wahrscheinlich folgendes Modell: ein Bündel von Glasstäben erscheint auf der Endfläche dunkel, quer zur Stabrichtung aber hell. Da die Dispersität der Deckschicht unter der mikroskopischen Auflösung liegt, könnte ferner folgende Erscheinung eine Rolle spielen[1]): Nähert man der totalreflektierenden Fläche eines Körpers einen zweiten Körper mit hohem Brechungsindex, dann beginnt Licht durchzutreten, sobald der Abstand die Grösse der Lichtwellenlänge unterschreitet. Ausser von den Brechungsindices, der Wellenlänge und dem Abstand ist der Anteil des durchtretenden Lichtes noch vom Einfallswinkel abhängig. Darnach muss die Deckschicht für grosse Einfallswinkel zwischen der Einfallsrichtung des Lichtes und der Stäbchenrichtung lichtdurchlässiger sein als für kleine, bei denen Totalreflexion den Lichtweg verlängert.

Der genannte Effekt kann übrigens auch in den Deckschichten insofern eine selektive Absorption bewirken, als das Kurzwellige stärker geschwächt wird, als das Langwellige. Wie weit er neben der Eigenfarbe des Zinkoxydes für die Farbe der Schicht von Bedeutung ist, ist schwer zu entscheiden. Sicher ist sein Einfluss nicht sehr gross, denn 1. unterscheidet sich die Färbung verschiedener Felder bei den gelben Deckschichten wie erwähnt nur in der Farbtiefe, nicht im Farbton und 2. verschiebt Imbibieren der gelben Deckschichten mit einer hoch lichtbrechenden Flüssigkeit den Farbton höchstens sehr wenig nach grau.

Die Eigenschaften der Deckschicht, insbesondere auch ihre Farbe, beanspruchen ein Interesse im Hinblick auf das elektrochemische Verhalten des Zinks. Eingangs wurde ja erwähnt, dass dunkle Deckschichten zur Sauerstoffentwicklung führen, helle aber das Metall zur Sperrelektrode machen.

Im allgemeinen wird sich der Strom, der durch eine passivierte Elektrode fliesst, einerseits auf die elektrolytische Leitung in den Poren und anderseits auf die Stromleitung in der festen Substanz der Deckschicht verteilen. Da bei den dunklen Deckschichten das Porenvolumen grösser ist, würde man zunächst vermuten können, der Unterschied in der Stromdurchlässigkeit zwischen hellen und dunklen Schichten beruhe auf dem Anteil der Porenleitung.

[1]) Herrn Dr. *W. Lotmar*, in Fa. *Kern*, Aarau, bin ich für manche Anregung und Beratung in optischen Fragen zu grossem Dank verpflichtet.

Es bleibt aber zu bedenken, dass auch die Leitfähigkeit von Zinkoxyd je nach seiner Zusammensetzung variiert. Nach *C. Wagner*[1]) ist das Zinkoxyd Elektronenüberschuss-Leiter; seine Leitfähigkeit nimmt mit zunehmendem Metallgehalt über die stöchiometrische Zusammensetzung hinaus zu. Demnach wäre zu erwarten, dass das dunkle Zinkoxyd eine grössere Leitfähigkeit besitzt als das helle. Dabei handelt es sich, wie nochmals betont sei, nicht um die Leitfähigkeit der elektrolytdurchtränkten Deckschicht, sondern um die der sie aufbauenden festen Substanz. Um diese zu messen, wurde folgende Versuchsanordnung benutzt:

Das oxydbedeckte Zink, welches die eine Elektrode bildete, tauchte in Quecksilber, welches die andere darstellte. Diese Zelle konnte in einen Gleichstromkreis eingeschaltet werden, der ausserdem noch ein hochohmiges Messinstrument enthielt. Aus dem Rückgang des Ausschlages am Instrument und aus dessen bekanntem inneren Widerstand ergab sich der Widerstand der Deckschicht. Auf die Resultate dieser Messungen im einzelnen einzugehen, ist noch verfrüht, da die Reproduzierbarkeit vorläufig noch zu wünschen übrig lässt[2]). Sicher scheint aber jetzt schon zu sein, dass sich die Werte für die hellen und dunklen Schichten in dem erwarteten Sinne unterscheiden, wobei der Unterschied mehrere Grössenordnungen ausmachen kann[3]).

Neben anderen Mechanismen kommen für die anodische Deckschichtbildung sicher Vorgänge in Frage, wie sie namentlich von *W. J. Müller* wiederholt hervorgehoben wurden. Danach vermögen Überführung und Diffusion nur einen Teil der von der Elektrode in die Lösung entsendeten Ionen aus dem Anodenraum abzutransportieren, so dass dort die Konzentration ansteigt, bis das Löslichkeitsprodukt einer Verbindung dieser Metallionen erreicht ist; diese Verbindung scheidet sich nach Massgabe der Ionennachlieferung als Deckschicht auf dem Metall ab.

Ist diese Deckschicht praktisch ein Isolator, so wird die elektrolytische Leitung in den Poren weiterhin stark beansprucht und in

[1]) *H. H. v. Baumbach* und *C. Wagner*, Z. physikal. Ch. [B] **22**, 199 (1933).

[2]) Von Einfluss ist die Art der Trocknung der Schichten (vgl. ähnliche Erfahrungen bei der Messung der Kapazität von Al_2O_3-Schichten durch *W. D. Treadwell* und *A. Obrist*, Helv. **24**, 998 (1941)); ferner die schon mikroskopisch nachweisbaren Trocknungsrisse, die zwar meist nicht bis auf das Metall hinunterreichen. Findet ein metallischer Kontakt von Zink und Quecksilber statt, so merkt man das sofort an einem raschen Ansteigen der Leitfähigkeit sowie daran, dass nachher die Zinkelektroden an dieser Stelle von Quecksilber benetzt sind. Es ist beabsichtigt, diese Versuche fortzusetzen.

[3]) Beiläufig sei erwähnt, dass die gemessene Grösse des Widerstandes davon abhängt, wie gross die verwendete Spannung ist (1,5 bis 30 Volt). Bei einer Schichtdicke von 10 μ entsprechen die verwendeten Spannungen schon Spannungsgefällen, bei denen das *Ohm*'sche Gesetz die Grenzen seiner Gültigkeit erreicht. Vgl. etwa *W. Schottky*, Schweiz. Archiv **7**, 20 (1941).

dem Masse verengen oder schliessen sich die Poren. Wird die Deckschicht dagegen leitend, dann übernimmt sie mit zunehmender Bedeckung der Oberfläche einen immer grössern Anteil an der Gesamtstromleitung, indem sich auf der Lösungsseite Sauerstoff an ihr entwickelt. Die Poren werden entlastet und bleiben daher weiterhin in bestimmtem Umfange erhalten. Neben der Sauerstoffentwicklung geht dann immer noch Metall in Lösung, wie das bei den dunklen Schichten nachgewiesen werden konnte[1]).

Über die Stromleitung in der festen Substanz der Deckschicht, dem Zinkoxyd, sei das Schema Fig. 11 zur Diskussion gestellt, welches zugleich auch zu erklären vermag, auf welchem Wege die Zinkeinlagerung in die Deckschicht zustande kommt.

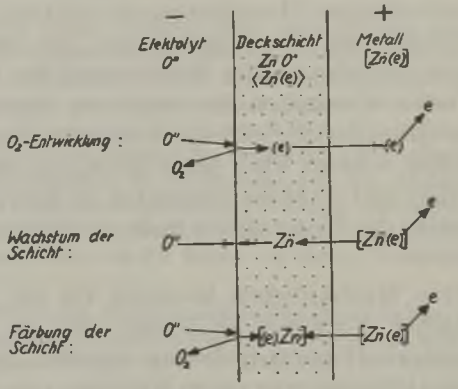


Fig. 11.

Schematische Darstellung der Vorgänge im Zinkoxyd der Deckschicht.

Wir betrachten das Zinkoxyd als stromleitenden Körper zwischen dem Elektrolyten, der als Kathode fungiert, und der Metallanode. O'' steht der Einfachheit halber an Stelle der verschiedenen Anionen, die im Elektrolyten auftreten. Im Ionengitter des Zinkoxyds besorgen überschüssige Zinkionen und eine äquivalente Menge von Elektronen den Stromtransport, wobei der Anteil der Elektronen infolge ihrer grösseren Beweglichkeit viel höher ist. Die Schreibweise für das Metall soll seinen Aufbau aus Atomrümpfen und quasi-freien Elektronen andeuten.

Bei der Sauerstoffentwicklung entladen sich die Anionen an der Grenzfläche Zink/Zinkoxyd. Die negative Ladung wandert durch die Deckschicht und wird vom Metall abgeleitet.

Zinkionen wandern in der Deckschicht in umgekehrter Richtung. Sie reagieren auf der Elektrolytseite mit den Anionen unter Zinkoxydbildung. Eine Anzahl von Elektronen, die den vom Metall in die Deckschicht übergehenden Zinkionen äquivalent ist, wird vom Metall abgeleitet.

[1]) Vgl. Mitt. 1, S. 1041, Anm. 3.

Greifen die beiden ersten Vorgänge ineinander, so führen sie, wie das unten auf Fig. 11 dargestellt ist, zur Zinkabscheidung in der Deckschicht. Die eckige Klammer soll wiederum andeuten, dass es sich um eine wirkliche Abscheidung von Metall – in kolloider Zerteilung –, nicht nur um die Einlagerung von Zinkionen und einer entsprechenden Anzahl von Elektronen in das Zinkoxydgitter handelt.

Zinkoxyd nimmt nach *C. Wagner* (l. c.) infolge der Abstossungskräfte der Zinkionen auf den regulären Gitterplätzen nur sehr wenig Zinkionen auf Zwischengitterplätzen auf ($< 0{,}02$ Atom-% bei $p_{O_2} = 10^{-26}$ bis 10^{-27} Atm.). Die Deckschicht enthält aber — sofern man dem Vergleich mit den Organosolen Glauben schenken will — wesentlich mehr Metall. Offenbar ist das Zinkoxydgitter mit überschüssigen Zinkionen (und einer entsprechenden Menge von Elektronen) gesättigt, und der die Sättigung übersteigende Anteil an Metall muss als solches ausgeschieden werden.

Wachstum und Färbung der Schicht stehen nach dem Schema Fig. 11 Reaktionen nahe, wie sie für die Anlaufvorgänge von Metallen massgebend sind. Diese Parallele führt vielleicht zu einer Erklärung, warum bei den gelben Schichten die Farbtiefe von der Krystallitorientierung im Zinkmetall abhängig ist.

Es sei an folgendes erinnert: Nach *Thiessen* und *Schütza*[1]) ist die Anlaufgeschwindigkeit an Luft bei erhöhter Temperatur auf Anschliff-Flächen parallel 111 am Kupfereinkrystall kleiner als auf Anschliffen parallel 100 oder 110. Als geschwindigkeitsbestimmender Vorgang kommt hier die Phasengrenzreaktion an der Trennungsfläche Metall/Cu_2O in Frage. 111 ist die dichtest besetzte Fläche im Gitter des Cu-Krystalles.

Bei Metallen mit hexagonaler, dichtester Kugelpackung scheint ebenfalls die dichtest besetzte Fläche, die Basis, besonders inaktiv für chemische Angriffe zu sein[2]). Doch ist auch schon das Gegenteil beobachtet worden[3]).

Zur Abklärung der Frage, weshalb überhaupt im einen Falle gefärbte, im anderen farblose Deckschichten entstehen, sind möglicherweise Vorstellungen, wie sie von *Güntherschulze* und *Betz*[4]) entwickelt wurden, von Belang. Doch kann vorläufig darauf nicht eingegangen werden.

Bern, Chemisches Institut der Universität,
Anorganische Abteilung.

---

[1]) *P. A. Thiessen* und *H. Schütza*, Z. anorg. Ch. **233**, 35 (1937).
[2]) Vgl. z. B. *I. N. Stranski*, Naturwiss. **30**, 425 (1942).
[3]) *E. Schiebold* und *G. Seibel*, Z. Phys. **69**, 495 (1931).
[4]) *A. Güntherschulze* und *H. Betz*, Z. Phys. **107**, 633 (1937).

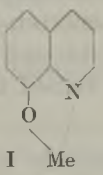
172. Zur Bildung schwerlöslicher Metallsalze bei Oxyverbindungen von Stickstoff-Heterocyclen

von H. und M. Schenkel-Rudin.

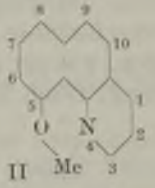
(7. IX. 44.)

Das 8-Oxychinolin zeichnet sich von den isomeren Oxychinolinen durch die grosse Zahl schwerlöslicher Metallverbindungen aus. Während die übrigen isomeren Oxychinoline und auch das Chinolin selbst nur mit starken Komplexbildern wie $Hg^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdots}$ usw.[1]) Verbindungen eingehen, gibt das 8-Oxychinolin auch mit den Erdalkaliionen und vielen andern Kationen schwerlösliche Salze. Nach *R. Berg*[2]) sollen diese Verbindungen typische innere Komplexsalze sein. Es erfolgt Nebenvalenzabsättigung des Metallions durch das koordinativ ungesättigte Stickstoffatom oder durch die Carbonylgruppe unter Bildung eines stabilen Fünfer-Ringes I. Diese Auffassung würde dadurch an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn es gelingen sollte, mit einer entsprechenden Verbindung, die jedoch zu einem Nebenvalenz-6-Ring führte, ebensolche schwerlösliche Metallverbindungen zu erhalten.

Zu diesem Zwecke stellten wir das 5-Oxy-4-azaphenanthren dar, von dem wir innere Komplexsalze von der Formel II erwarten sollten.



I



II

Diese Verbindung zeigte jedoch ein ganz anderes Verhalten als das 8-Oxychinolin. In keinem Falle konnten schwerlösliche Verbindungen mit Metallionen erhalten werden. Sie zeigt mit Eisen(III)-chlorid keine Färbung. Sie ist eine äusserst schwache Säure und Salzbildung wird erst mit einer sehr starken Base wie Natriumalkoholat erreicht.

Dass das Unvermögen dieser Verbindung, schwerlösliche Metallsalze zu liefern, eine sterische Ursache habe, dass nämlich wegen des etwas kleineren Abstandes N–O im 5-Oxy-4-azaphenanthren, 2,4 Å, verglichen mit dem 8-Oxychinolin, 2,8 Å, den Metallionen nicht der nötige Raum zur Verfügung stehe, scheint uns nicht wahrscheinlich

[1]) *R. Berg*, J. pr. [2] **115**, 178 (1927).
[2]) *R. Berg*, Oxinbuch.

zu sein. Es lässt sich dieser Unterschied vielmehr durch die verschiedenen Strukturen der beiden Verbindungen erklären, wie wir im folgenden zeigen wollen.

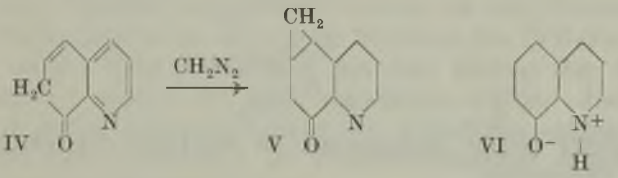
III OH

Die Struktur des 8-Oxychinolins wird gewöhnlich durch die Formel III wiedergegeben. Die Elektronenverteilung ist bis auf die Elektromerie des Chinolinkerns vollkommen eindeutig. Diese Formel jedoch gibt die reaktiven Fähigkeiten des 8-Oxychinolins schlecht wieder, wofür folgende Reaktionen angeführt seien:

1. Die farblosen Lösungen in organischen Lösungsmitteln werden bei Wasserzusatz intensiv gelb. (Die Formulierung von *R. Berg*[1]) ist wegen des 5-bindig auftretenden Stickstoffatoms unhaltbar.)

2. Das 8-Oxychinolin ist in wässriger Lösung in 5,7-Stellung äusserst leicht di-bromierbar.

3. Das Verhalten gegen Diazomethan. Neben sehr wenig O-Methyläther entsteht zur Hauptsache ein roter Körper, der nach *G. Caronna* und *B. Sansoni*[2]) aus einer tautomeren Ketoform des 8-Oxychinolins IV entstanden und das Benz-tetrahydro-5,6-methylen-8-oxochinolin V sein soll:

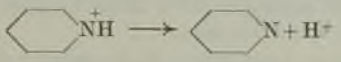


Eine viel bessere Formel zur Deutung dieser Reaktionen ist VI. Die Form VI ist aus III durch Wanderung eines Protons vom Sauerstoff zum Stickstoff entstanden und würde wegen ihres Dipolcharakters in Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante wahrscheinlich sein. Energetisch lässt sich diese Annahme, für wässrige Lösung, durch folgende Rechnung stützen:

Die freie Energie der Dissoziation von

$$ArOH \longrightarrow ArO^- + H^+$$

beträgt etwa $-13\,300$ cal, diejenige von



etwa $-6\,700$ cal.

Im allgemeinen hält also das Proton besser am Phenolation als am aromatisch gebundenen Stickstoffatom. Im Falle der Verbin-

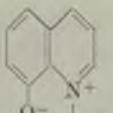
[1]) *R. Berg*, Oxinbuch. [2]) G. **69**, 24 (1939).

dung VI müssen wir jedoch bei der Dissoziation zusätzliche Arbeit zur Überwindung der *Coulomb*'schen Anziehung des Protons durch den O^- aufwenden. Diese Arbeit beträgt, abgeleitet aus einer von *G. Schwarzenbach*[1]) empirisch gefundenen Gesetzmässigkeit, für das 8-Oxychinolin mit einem Stickstoff-Sauerstoffabstand von etwa 2,8 Å 11100 cal. Wir müssen also zur Ablösung des Protons von der Form VI 6700 + 11100 = 17800 cal aufwenden, also mehr als zur Ablösung des Protons vom O^-. In Wasser ist demnach die Ammoniumphenolatform VI die beständigere. In einer Lösung des 8-Oxychinolins stehen diese beiden Formen in einem Gleichgewicht, wobei je nach Grösse der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels dieses Gleichgewicht zugunsten der einen oder der anderen Form verschoben ist. Mit dieser Annahme werden die oben angeführten Reaktionen verständlich:

1. Bei Zusatz von Wasser zu einer farblosen Lösung des 8-Oxychinolins wird das Gleichgewicht von der farblosen Form III zugunsten der gelben Form VI verschoben.

2. Die leichte Bromierbarkeit in wässriger Lösung erklärt sich durch die starke Negativierung der Stellen 5 und 7 durch den eine negative Ladung tragenden Sauerstoff in Stellung 8.

3. Die Reaktion mit Diazomethan: Unserer Ansicht nach entsteht hier nicht der von *G. Caronna* und *B. Sansoni* vermutete Körper V, sondern die N-Methylverbindung VII. Das 8-Oxychinolin



VII

reagiert unter diesen Bedingungen in der Form VI. Dafür sprechen folgende Tatsachen:

1. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 115°. Dieser Schmelzpunkt ist relativ hoch, verglichen mit demjenigen des O-Methyläthers, 46°.

2. Die Leichtlöslichkeit in Wasser.

3. Die Beobachtung, dass sich die Farbe solcher Lösungen bei Zusatz von Lauge nicht ändert, während bei Säurezusatz die Farbe in ein helles Gelb umschlägt. In saurem Medium wird am O^- ein Proton angelagert, während basische Reagentien auf die Molekel keinen Einfluss haben können.

4. Die Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie Äther, Benzol.

5. Unterwirft man diese Verbindung der trockenen Destillation, so geht in geringer Menge ein Öl über, das mit Pikrinsäure ein Pikrat liefert vom Zersetzungspunkt 142 bis 148°, dessen Aussehen und Verhalten übereinstimmt mit dem zum Vergleich hergestellten Pikrat des 8-Oxychinolin-methyläthers[2]). Diese Umsetzung entspricht dem Abbau quartärer Ammoniumbasen nach *Hofmann*.

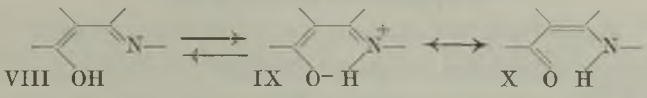
Zur Ergänzung sei bemerkt, dass das 8-Oxychinolin mit Dimethylsulfat den O-Methyläther liefert, denn hier tritt die Methylierung am Phenolation ein.

[1]) Z. physikal. Ch. **176**, 133 (1936).

[2]) Vgl. *Kaufmann* und *Rothlin*, B. **49**, 581 (1916).

Die Struktur von Verbindungen mit der für das 5-Oxy-4-azaphenanthren typischen Atomanordnung ist von *R. Kuhn*[1]) in einer Arbeit über „Polare Ringe im Gefüge organischer Farbstoffe" und in weiteren Arbeiten von *R. Kuhn*[2])[3]) und *K. von Auwers*[4]) diskutiert worden. Ergänzt werden diese Betrachtungen durch die neuere Arbeit von *F. Arndt* und *B. Eistert* über die Carbonamidgruppe[5]).

Wir erhalten danach folgendes Strukturbild für das 5-Oxy-4-azaphenanthren: Es sind auch hier zwei prototrope Formen zu betrachten: eine OH-Form und NH-Form. Die OH-Form lässt sich durch die eine Formel VIII darstellen, während wir zur Beschreibung der NH-Form die beiden elektromeren Formeln IX und X benötigen.



(Es ist nur die wichtige Atomgruppierung aufgezeichnet.)

Zur Beurteilung des Gleichgewichtes VIII $\rightleftarrows$ (IX $\leftrightarrow$ X) vergleichen wir zunächst wie beim 8-Oxychinolin die freie Dissoziationsarbeit für die Form VIII und für die fiktive Form IX. Die zusätzliche Arbeit infolge *Coulomb*'scher Anziehung beträgt wegen des etwas kleineren Abstandes N–O, 2,4 Å, hier noch mehr als beim 8-Oxychinolin, nämlich 13300 cal, sodass hier die NH-Form noch mehr begünstigt ist. Zur Dissoziation der andern Grenzform X müsste ebenfalls mehr Energie aufgewandt werden, als zur Dissoziation der Oxyform VIII. Zudem ist die wahre Struktur der NH-Form gegenüber den beiden Grenzstrukturen um den Betrag der Resonanzenergie stabiler, sodass wir wohl annehmen dürfen, dass Verbindungen mit dieser Atomanordnung der NH-Form entsprechend in Erscheinung treten werden. In Übereinstimmung damit ist das reaktive Verhalten dieser Körper:

1. Es sind äusserst schwache Säuren.

2. Sie sind schwer methylierbar. Beim 5-Oxy-4-azaphenanthren ist uns die Methylierung nicht geglückt. *R. Kuhn* findet bei den Phtalonen[6]) ausschliesslich Methylierung am Stickstoff.

3. Das 5-Oxy-4-azaphenanthren ist ebenso leicht dibromierbar wie das 8-Oxychinolin. Es gilt hier die gleiche Erklärung wie dort. Es entsteht vermutlich das 6,8-Dibrom-5-oxy-4-azaphenanthren.

Aus diesen Resultaten über die Struktur der beiden Verbindungen lässt sich in bezug auf die Metallsalzbildung folgendes ableiten:

---

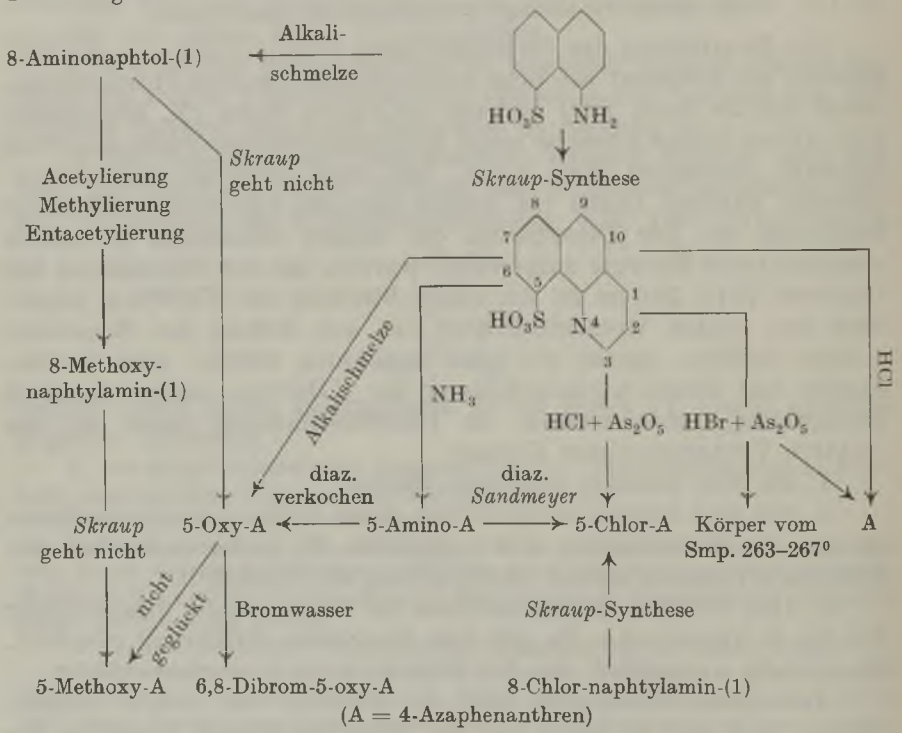
[1]) Naturwiss. **20**, 618 (1932).
[2]) *R. Kuhn* und *F. Bär*, A. **516**, 155 (1935).
[3]) *R. Kuhn* und *F. Bär*, A. **516**, 147 (1935).
[4]) *K. v. Auwers*, A. **505**, 283 (1933).
[5]) B. **71**, 2040 (1938).
[6]) *R. Kuhn* und *F. Bär*, A. **516**, 155 (1935).

Die Bindung des Protons durch das 5-Oxy-4-azaphenthrenion ist um vieles stärker als diejenige durch das 8-Oxychinolination. Die Metallsalzbildung ist deshalb bei jenem benachteiligt gegenüber der Säurebildung, auch wenn das Metallion mit der gleichen Energie gebunden würde wie beim 8-Oxychinolin. Dies ist, wie wir annehmen der Grund, weshalb mit 5-Oxy-4-azaphenanthren keine Metallverbindungen erhalten werden. Es lassen sich deshalb aus dem Verhalten des 5-Oxy-4-azaphenanthrens keine Schlüsse auf die Struktur der 8-Oxychinolinate ziehen, wie wir es zu Beginn dieser Arbeit hofften.

Experimenteller Teil.

Darstellung 5-substituierter 4-Azaphenanthrene.

Im folgenden Schema sind die von uns durchgeführten Synthesen und Reaktionen zusammengestellt.



(A = 4-Azaphenanthren)

Zur Konstitutionsermittlung der dargestellten Verbindungen.

Die Konstitution der 4-Azaphenanthren-sulfosäure-(5) wurde sichergestellt durch die Überführung in das 5-Chlor-4-azaphenanthren. Diese Verbindung wurde schon von *C. C. Steele* und *R. Adams*[1]) nach *Skraup* aus 8-Chlor-naphtylamin-(1) dargestellt, jedoch als intensiv gelber Körper beschrieben, während unser Produkt vom gleichen Schmelz-

[1]) Am. Soc. **52**, 4528 (1930).

vollkommen farblos war. Wir haben deshalb die Synthese der amerikanischen Autoren wiederholt und zunächst ebenfalls den gelben Körper erhalten. Dieser wird aber bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schliesslich auch farblos. Die Identität wurde durch Schmelzpunkt, Krystallform, Fluoreszenz im U.V. und durch Mischschmelzpunkt erwiesen. Die ursprünglich gelbe Färbung gehört einer schwer zu beseitigenden Verunreinigung an[1]). Dass bei der Überführung dieser Sulfosäure in die entsprechende Oxy- resp. Aminverbindung durch Alkalischmelze bzw. Behandeln mit Ammoniak keine Umlagerungen erfolgen, lässt sich dadurch beweisen, dass das Aminoderviat durch Diazotieren und darauffolgende Behandlung mit Naturkupfer in konz. HCl nach *Sandmeyer* in das eben erwähnte 5-Chlor-4-azaphenanthren übergeht, während durch Verkochung der Diazoniumsalzlösung ein mit dem aus der Alkalischmelze der Sulfosäure erhaltenen Oxykörper identisches Produkt resultiert.

4-Azaphenanthren-sulfonsäure-(5).

34 g Naphtylamin-sulfonsaures Natrium, 60 g Glycerin, 15,5 g Nitrobenzol, 26 g konz. Schwefelsäure und 65 g Phosphorsäure (84%) [der Zusatz von Phosphorsäure erwies sich als äusserst günstig zur Erzielung eines sauberen Produktes] werden 24 Stunden unter Rühren am Rückfluss auf 140—150° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird heiss in 2 l Wasser gegossen, auf ein Stoffilter abgenutscht und einmal mit heissem Wasser gewaschen. Die rohe Sulfosäure wird zur Entfernung von noch nicht umgesetzter Naphtylamin-sulfonsäure mit einer Dichromatlösung (3 g Natriumdichromat in 1 l Wasser) gekocht, dann filtriert und in möglichst wenig konz. Ammoniak heiss gelöst. Durch Einleiten von Kohlendioxyd in diese Lösung wird die 4-Azaphenanthren-sulfonsäure-(5) gefällt und am besten durch mehrmaliges Dekantieren von schwarzen, äusserst fein verteilten Nebenprodukten befreit. Es werden so 22 g nur noch schwach bräunliche Sulfosäure erhalten. Sie krystallisiert aus viel Wasser unter Zusatz von Tierkohle in vollkommen farblosen Nadeln.

Diese zeigen unter gekreuzten Nicols Auslöschung bei 44° zur Längsachse der Nadeln.

Im U.V. wird intensive hellblaue Fluoreszenz beobachtet.

5,270; 4,194 mg Subst. gaben 11,67; 9,27 mg CO_2 und 1,68; 1,35 mg H_2O
4,976; 5,691 mg Subst. gaben 4,22; 4,85 mg $BaSO_4$

$C_{13}H_9O_3NS$ Ber. C 60,20 H 3,50 S 13,6%
Gef. „ 60,45; 60,33 „ 3,57; 3,60 „ 11,65; 11,70%

5-Oxy-4-azaphenanthren.

Im Kupfereinsatz eines Autoklaven werden festes Kalium- und Natriumhydroxyd, je 30 g, geschmolzen und bei 220° die schwach feuchte 4-Azaphenanthren-sulfonsäure-(5), 10 g, unter gutem Rühren eingetragen. Nach Einsetzen in den Autoklaven und Verdrängen der Luft durch Stickstoff wird 2 Stunden auf 260—270° erwärmt. Der Autoklav wird, wenn auf 220° abgekühlt, geöffnet, das Reaktionsprodukt in eine Reibschale gegossen, zerkleinert und in 250 cm³ wässrige Salzsäure 1:1 eingetragen. Die salzsaure Lösung wird mit 1 g Tierkohle gekocht und heiss filtriert. Beim Erkalten krystallisieren 5,5 g 5-Oxy-4-azaphenanthren-hydrochlorid aus, in feinen gelben Nadeln. Weitere 1,5 g Oxykörper werden beim Neutralisieren der Mutterlauge erhalten.

Unter gekreuzten Nicols zeigt das Hydrochlorid Auslöschung bei 19° zur Nadelrichtung.

Die Fluoreszenz im U.V. ist hell gelbgrün.

Durch Lösen des Hydrochlorids in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Natronlauge wird der Oxykörper erhalten. Weitere Reinigung erreicht man durch Sublimation im Hochvakuum und Krystallisieren aus Toluol. Das 5-Oxy-4-azaphenanthren krystallisiert aus Toluol in feinen gelben Nadeln von Smp. 104—105°.

[1]) Siehe S. 1463.

Im U.V. zeigen diese hell-gelborange Fluoreszenz.

5,894; 5,562 mg Subst. gaben 17,32; 16,35 mg CO_2 und 2,43; 2,23 mg H_2O
3,970; 4,230 mg Subst. gaben 0,239; 0,255 cm³ N_2 (15°, 744 mm; 12°, 742 mm)

$C_{13}H_9ON$ Ber. C 79,97 H 4,67 N 7,18%
Gef. „ 80,11; 80,21 „ 4,61; 4,49 „ 7,00; 6,98%

Mit einer konz. Lösung von Natriumalkoholat in Alkohol tritt Salzbildung ein, erkenntlich am Auftreten einer starken gelbgrünen Fluoreszenz im U.V. Diese verschwindet wieder beim Verdünnen mit Alkohol.

Beim Behandeln der schwefelsauren Lösung mit Bromwasser entsteht quantitativ ein Dibromderivat, in dem wir, in Anlehnung an die Reaktion beim 8-Oxychinolin, das 6,8-Dibrom-5-oxy-4-azaphenanthren vermuten. Es krystallisiert aus Alkohol in orangen verfilzten Nadeln vom Smp. 243°. Im U.V. fluoresziert es wie der Oxykörper hellgelborange.

10,182; 10,916 mg Subst. gaben 0,380; 0,396 cm³ N_2 (24°, 739 mm; 24°, 744 mm)

$C_{13}H_7ONBr_2$ Ber. N 3,98 Gef. N 4,17; 4,08%

Versuche zur Darstellung des 5-Methoxy-4-azaphenanthrens.

Die Methylierung des 5-Oxy-4-azaphenanthrens ist uns auf keine Weise geglückt. Versucht wurde die Methylierung mit Methyljodid, mit Dimethylsulfat auf gewöhnliche Art und nach der Methode von *R. Kuhn* und *F. Bär*[1]) durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz in siedendem Toluol. Ferner zeitigte der Versuch, das Chlor im 5-Chlor-4-azaphenanthren mit Kobaltoxyd und Braunstein in Methanol[2]) durch Methoxyl zu ersetzen, keinen Erfolg. Auch auf dem Wege: 8-Oxynaphtylamin-(1) → 8-Methoxy-naphtylamin-(1) → 5-Methoxy-4-azaphenanthren ist uns infolge Versagens der Chinolinsynthese nach *Skraup* die Darstellung nicht geglückt.

In Ergänzung zu einer Arbeit von *F. Fichter* und *R. Gageur*[3]) haben wir gefunden, dass bei der Destillation des 8-Acetaminonaphtol-(1) im Vakuum Wasserabspaltung unter Bildung des μ-Methylnaphto-perioxazols eintritt. Dieses nimmt jedoch beim Umkrystallisieren aus Alkohol und beim Liegen an der Luft sofort wieder Wasser auf und bildet das 8-Acetaminonaphtol-(1) zurück.

μ-Methylnaphto-perioxazol: Smp. 78°.

5-Amino-4-azaphenanthren.

10,4 g 4-Azaphenanthren-sulfonsäure-(5), 4,8 g nitrobenzolsulfonsaures Natrium, 50 cm³ konz. Ammoniak und 0,2 g Kupferbronze werden in einer Stahlbombe gut vermischt und 3 Stunden auf 300° erwärmt. Nach dem Abkühlen und Öffnen wird der Bombeninhalt mit Wasser herausgespült und filtriert. Das Rohprodukt, 6,2 g, wird im Hochvakuum sublimiert. Man erhält daraus 3 g gelbes Sublimat. Zur weitern Reinigung wird nacheinander aus Petroläther und Methanol umkrystallisiert, in Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt und aus Chlorbenzol oder Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Das so erhaltene Produkt krystallisiert in Blättchen und ist grünlich gelb. Im Mikroskop erscheinen vor allem Parallelogramme mit einem Winkel von 85°, die parallel einer Kante Auslöschung zeigen.

Fluoreszenz im U.V. schwach orange.

Smp. 85—86°[4]).

Das 5-Amino-4-azaphenanthren lässt sich nach der Methode von *H. Erlenmeyer* und *H. Ueberwasser*[5]) diazotieren.

---

[1]) *R. Kuhn* und *F. Bär*, A. **516**, 155 (1935).

[2]) *O. H. Johnson* und *C. S. Hamilton*, Am. Soc. **63**, 2867 (1941).

[3]) B. **39**, 3331 (1906).

[4]) Da infolge Abberufung in den Militärdienst diese Untersuchungen haben unterbrochen werden müssen, können Analysenresultate erst in einer ergänzenden Publikation bekanntgegeben werden.

[5]) Helv. **23**, 328 (1940).

Beim Verkochen der Diazoniumsalzlösung erhält man das oben erwähnte 5-Oxy-4-azaphenanthren.

Durch Behandeln mit Naturkupfer in bei -10^0 gesättigter Salzsäure erhält man das 5-Chlor-4-azaphenanthren.

5-Chlor-4-azaphenanthren.

Einfacher als wie soeben beschrieben wird das 5-Chlor-4-azaphenanthren folgendermassen erhalten: 5,2 g 4-Azaphenanthren-sulfonsäure-(5), 5 g Arsen(V)-oxyd, etwas Naturkupfer und 50 cm³ konz. Salzsäure werden im Bombenrohr eingeschmolzen und 6 Stunden auf 250—260° erwärmt. Die Reaktionslösung wird filtriert und aus dem Filtrat mit Natriumacetat 3,6 g 5-Chlor-4-azaphenanthren gefällt. Es wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Aus Alkohol farblose Blättchen, beinahe rechteckig, unter gekreuzten Nicols Auslöschung parallel einer Kante. Smp. 84—85°.

Fluoreszenz im U.V. schwach purpur.

Über den Vergleich mit dem Produkt von *C. C. Steele* und *R. Adams*[1]) siehe S. 1460ff. Die gelbe Farbe des *Steele*schen Produktes rührt wahrscheinlich von einem Dichlorderivat her, da bei der Chlorierung von α-Nitronaphtalin auch Dichlor-nitronaphtalin entsteht, das schwer vom Monochlorderivat zu trennen ist.

4,792 g Subst. gaben 0,262 cm³ N_2 (14°, 747 mm)

$C_{13}H_8NCl$ Ber. N 6,56 Gef. N 6,39%

Körper vom Smp. 263—267°.

Wird 4-Azaphenanthren-sulfonsäure-(5) mit konz. Bromwasserstoffsäure und Arsensäure im Bombenrohr erhitzt, so resultiert vor allem 4-Azaphenanthren. Davon lässt sich infolge ihrer geringen Löslichkeit in Säuren eine halogenhaltige Verbindung abtrennen. Sie krystallisiert aus Alkohol in länglichen Blättchen, die im Polarisationsmikroskop bei einem Winkel von 48° zur Längsrichtung Auslöschung zeigen.

Fluoreszenz im U.V. schwach blau.

Bei 224° wandeln sich die Blättchen durch Sublimation in grössere isometrische Krystalle um, die bei 263—267° schmelzen. Unsere Vermutung, es handle sich hier um das 5-Brom-4-azaphenanthren, konnte infolge der erhaltenen Analysenresultate nicht bestätigt werden. Wir beabsichtigen in einer ergänzenden Arbeit auf diese Verbindung zurückzukommen.

4-Azaphenanthren.

Wird 4-Azaphenanthren-sulfonsäure-(5) mit konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 250° erwärmt, so erhält man 4-Azaphenanthren. Smp. 51—52° aus Alkohol krystallisiert[2]).

5,898 mg Subst. gaben 0,397 cm³ N_2 (25°, 746 mm)

$C_{13}H_9N$ Ber. N 7,81 Gef. N 7,58%

Herrn Prof. Dr. *H. Erlenmeyer* danken wir für das rege Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat.

Ebenso sind wir Herrn Dr. *W. Theilheimer* für seine zeitweilige Mithilfe zu Dank verpflichtet.

Universität Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

---

[1]) Am. Soc. **52**, 4528 (1930).

[2]) Vgl. *Skraup* und *Cobenzl*, M. 4, 460 (1883); *Skraup*, M. 2, 163 (1881).

173. Eine neue Synthese des 2,6-Dimethyl-1,5-anthrazolins (Benzo-dipicolins) und hydrierter Derivate

(54. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyclen[1])

von **Paul Ruggli** und **Emil Girod.**

(8. IX. 44.)

Nachdem in unserm Laboratorium das Anthrazolin-1,8 (I) dargestellt worden war[2]), wurde in neueren Arbeiten auch das isomere Ringsystem des 1,5-Anthrazolins (II) aufgebaut. Die ersten Versuche von *P. Ruggli* und *E. Preiswerk*[3]) hatten bereits Oxo-Derivate der hydrierten Substanz sowie ein Tetrachlor-Derivat ergeben. Vor kurzem gelang es nun *P. Ruggli* und *F. Brandt*[4]), ausgehend von 2,5-Dibrom-terephtalaldehyd über den Di-toluolsulfamido-terephtalaldehyd durch Kondensation mit Acetessigester und Decarboxylierung das vollaromatische Ringsystem des 2,6-Dimethyl-1,5-anthrazolins (XV) aufzubauen. Etwa gleichzeitig wurde von uns eine zweite Synthese dieses Ringsystems in Angriff genommen, um die Struktur noch weiter zu erhärten und verschiedene Reaktionswege auf ihre Zweckmässigkeit hin zu vergleichen. Über diese Versuche wird in der vorliegenden Arbeit berichtet.

Wir gingen dabei aus von dem Kondensationsprodukt des Terephtalaldehyds mit 2 Mol Aceton[5]), dem Terephtalal-di-aceton (III), das schon von *W. Löw*[6]) kurz beschrieben wurde. Dieser Körper war bisher nur schwer in reiner krystallisierter Form zugänglich, da nicht nur der Di-aldehyd, sondern auch das Aceton doppelseitig reagieren kann, so dass jeweils ein Teil des Materials in Form amorpher Nebenprodukte verloren geht. Durch eingehende Versuche konnte diese Störung weitgehend eingeschränkt und die Ausbeute an krystallisiertem Terephtalal-di-aceton auf 70% gesteigert werden.

Die höher molekularen Nebenprodukte waren amorphe gelbe Körper von höherem, unscharfem Schmelzpunkt und geringerer Löslichkeit. Wenn sie durch gewöhnliche Polykondensation unter Wasserabspaltung und abwechselnde Angliederung der beiden Komponenten entstanden wären, müsste der Kohlenstoffgehalt steigen. Er wurde aber bei verschiedenen Fraktionen niederer oder gleich hoch wie im Terephtalal-di-aceton gefunden. In letzterem Falle scheint also eine Polymerisation des Terephtalal-di-acetons vorzuliegen. *W. Herzog* und *J. Kreidl*[7]) haben bereits die Polymerisationsfähigkeit des Terephtalal-

[1]) Letzte Mitteilung, Helv. **27**, 1108 (1944).

[2]) *P. Ruggli* und Mitarbeiter, Helv. **19**, 439 (1936); **20**, 272, 905, 918 (1937); **21**, 1066 (1938).

[3]) Helv. **22**, 478 (1939); dort ist auch die Nomenklatur dieser tricyclischen Heterocringe besprochen. [4]) Helv. **27**, 274 (1944).

[5]) Einige der beschriebenen Körper wurden im hiesigen Institut schon früher mit *Ernst Burckhardt* dargestellt.

[6]) A. **231**, 379 (1885). [7]) Z. angew. Ch. **35**, 465, 641 (1922).

di-acetons wie auch anderer Körper mit der „resinophoren" Gruppe —CH=CH—C=O untersucht, allerdings unter andern Bedingungen.

Durch Hydrierung der Doppelbindungen in (III) wurde leicht das p-Xylylen-di-aceton (IV) erhalten. In den ersten, z. T. noch mit *E. Burckhardt* begonnenen und von uns ergänzten Versuchen wurde die Reduktion des Diketons (IV) zum Di-carbinol (V) vorgenommen; sie lässt sich mit Aluminium-isopropylat, bequemer aber durch alkalische Hydrierung oder durch direkte Hochdruckhydrierung des Terephtalal-di-acetons (III) durchführen. Schliesslich wurden die Hydroxyle durch Brom ersetzt (VI), weil wir mit dieser halogenierten Seitenkette die später einzuführende Aminogruppe intramolekular unter Ringschluss zu alkylieren gedachten. Die letzten Produkte (Carbinol und Bromid) waren aber schwer zu reinigen und dürften Gemische von Stereoisomeren (Racemat und Mesoform) sein. Zur Nitrierung waren sie wenig geeignet; wohl aber liess sich das Di-acetat von V gut nitrieren und lieferte das flüssige 2-Nitro-1,4-di-(γ-acetoxy-butyl)-benzol (VII), das sich durch Reduktion, Verseifung der Acetylgruppen und Behandlung mit Salzsäuregas in das Hydrochlorid des 2,5-Di-(γ-chlor-butyl)-anilins (VIII) überführen liess. Letzteres enthielt allerdings 10% des entsprechenden Dicarbinol-aminsalzes (analog VIII mit OH statt der beiden Cl-Atome). Von hier aus hätte die Synthese sich weiterführen lassen, doch wurde inzwischen ein kürzerer Weg über besser definierte Zwischenstufen gefunden.

Wir kehrten also wieder zum p-Xylylen-diaceton (IV) zurück und nitrierten es mit der berechneten Menge Nitriersäure in ausgezeichneter Ausbeute zum Mono-nitrokörper (IX). Die katalytische Hydrierung dieses Nitrokörpers zum entsprechenden Amin sollte eigentlich 6 Wasserstoffatome verbrauchen. Es wurden aber praktisch nur 4 benötigt, da die Seitenkette 2 weitere Wasserstoffatome beisteuert und direkt zum aromatischen Ringsystem des Chinaldins (X) führt. Über den Verlauf dieser Wasserstoffübertragung kann man sich verschiedene Vorstellungen machen: entweder wirkt ein primär entstandenes Dihydro-chinaldin als Wasserstoffdonator für einen weiteren Teil des Nitrokörpers, oder die Reduktion erfolgt nur bis zur Hydroxylamingruppe, worauf sich diese an das Carbonyl anlagert und unter zweimaliger Wasserabspaltung den aromatischen Pyridinkern bildet.

Für die zweite Nitrierung in 6-Stellung war dieses rein aromatische Chinaldin (X) nicht brauchbar, da die Chinoline in der Regel in 5- und 8-Stellung nitriert werden. Die Substanz musste daher zunächst weiter zum 7-(γ-Oxo-butyl)-tetrahydro-chinaldin (XIa) hydriert werden, was in Gegenwart einer genügenden Menge *Raney*-Nikkels auch bei Zimmertemperatur und geringem Überdruck leicht gelingt. Auch das freie Tetrahydro-chinaldinderivat (XIa) würde noch nicht in der gewünschten 6-Stellung (p-Stellung zur NH-Gruppe)

nitriert werden[1]), da in ähnlichen Fällen m-Nitrierung beobachtet wird[2]). Wenn man aber die Benzoylverbindung (XIb) verwendet, so kann man mit 50—60 % Ausbeute den gewünschten 6-Nitrokörper (XIIb) darstellen.

Hydriert man nun das 1-Benzoyl-6-nitro-7-(γ-oxo-butyl)-tetrahydro-chinaldin (XIIb) wieder auf katalytischem Wege, so tritt automatisch auch der zweite Ringschluss ein und es entsteht in glatter Reaktion das 1-Benzoyl-2,6-dimethyl-oktahydro-anthrazolin (XIIIb), womit das gewünschte tricyclische System aufgebaut ist. Diesmal beträgt der Verbrauch 8 Wasserstoffatome; es ist also hier nicht möglich, wie beim ersten Ringschluss durch vorzeitige Unterbrechung der Hydrierung direkt einen aromatischen Ring zu erhalten. Wohl aber wurde später die erfreuliche Beobachtung gemacht, dass die chemische Reduktion mit Zinn(II)-chlorid direkt und mit 80 % Ausbeute zum aromatischen Ringsystem (XIVb) führt, was auch mit dem geringen Verbrauch an Reduktionsmittel übereinstimmt.

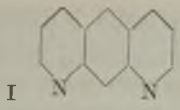
Die Aromatisierung der Seitenringe wurde stufenweise vorgenommen. Geht man vom Okta-hydroderivat (XIIIb) aus, so lässt sich der eine (nicht benzoylierte) Ring leicht mit Schwefel dehydrieren, besser aber durch Kochen mit Palladiumkohle und Maleinsäure[3]) in wässriger Lösung, wobei die Maleinsäure als Wasserstoffakzeptor wirkt und durch Salzbildung mit der basischen Substanz zugleich ein Arbeiten in wässriger Lösung erlaubt. So erhält man das 1-Benzoyl-2,6-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-anthrazolin (XIVb), das noch glatter und ohne Zwischenstufen direkt aus dem Nitrokörper (XIIb) mit der vorhin erwähnten Zinn(II)-chlorid-Methode erhalten wird.

Nachdem die Benzoylgruppe durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr abgespalten ist, bleibt als letzte Operation noch die vollständige Aromatisierung des 2,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-anthrazolins-1,5 (XIVa) übrig. Diese erfolgt äusserst schwer, ein Zeichen, dass die totale Aromatisierung von drei linear anellierten Sechsringen auf grosse Hindernisse stösst. Die bei der ersten Dehydrierung verwendbaren Mittel versagen hier weitgehend; Erhitzen mit Schwefel gibt nur Zersetzungsprodukte, während eine katalytische Dehydrierung mit Palladiumkohle in Gegenwart von Maleinsäure erst bei 140°, mit Safrol erst bei 180° 5—10 % Ausbeute ergibt. Nach einer Reihe weiterer Proben erwies sich als gut brauchbares Dehydrierungsmittel Palladiumkohle mit Nitromethan in Wasser unter dreistündigem

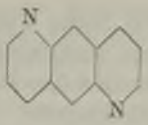
[1]) Zur direkten Einführung des 6-Stickstoffs wäre hingegen die Kupplung mit Diazoverbindungen geeignet. Wir haben eine solche mit Diazo-anthranilsäure ausgeführt. Die reduktive Spaltung des kryst. violettroten Azofarbstoffs ergab ein Gemisch, aus dem durch chromatographische Trennung das Dimethyl-tetrahydro-anthrazolin (XIVa) zu höchstens 20% isoliert werden konnte.

[2]) Vgl. z. B. *J. v. Braun, Grabowski* und *Rawicz*, B. **46**, 3169, 3173 (1913).

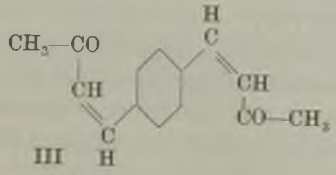
[3]) Die Eignung der Maleinsäure als Wasserstoffakzeptor geht bereits aus einer Arbeit von *S. Akabori* und *T. Suzuki* hervor; Proc. Imp. Acad. Japan **5**, 255 (1929).



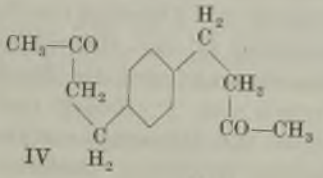
I



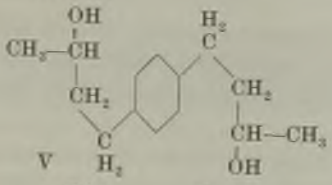
II



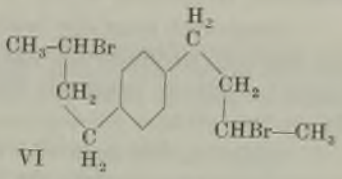
III



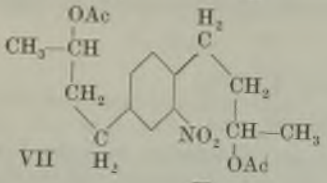
IV



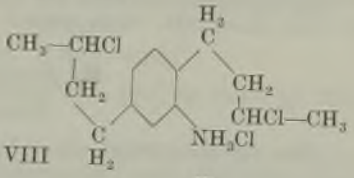
V



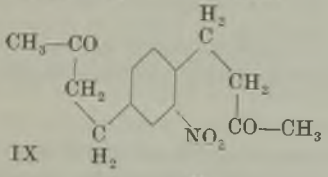
VI



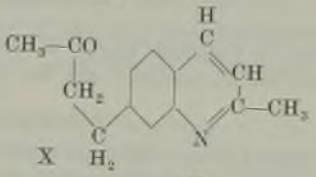
VII



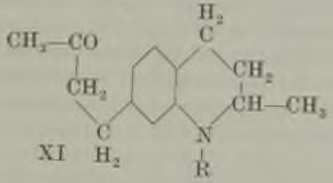
VIII



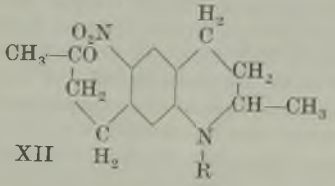
IX



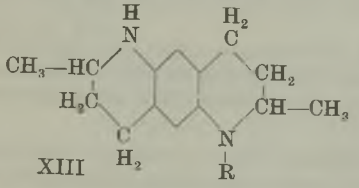
X



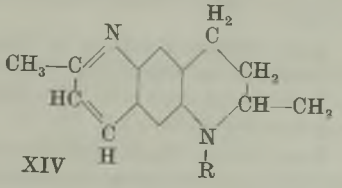
XI



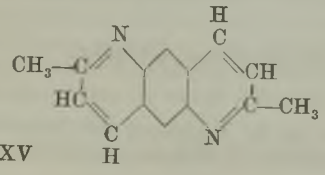
XII



XIII



XIV



XV

a) R = H

b) R = CO—C_6H_5.

Erhitzen im Rohr auf 150°, wobei der aliphatische Nitrokörper als Pseudosäure wenigstens einen Teil der Base in Lösung bringt. Noch sauberer verlief die Reaktion bei Verwendung von Arsensäure als Wasserstoffakzeptor. So wurde mit etwa 30% Ausbeute das voll aromatische 2,6-Dimethyl-anthrazolin-1,5 (XV) erhalten. Zur völligen Reinigung ist die chromatographische Methode empfehlenswert. Der Schmelzpunkt und die Mischprobe ergaben völlige Identität mit dem kürzlich von *P. Ruggli* und *F. Brandt*[1]) auf anderem Wege dargestellten 2,6-Dimethyl-anthrazolin-1,5 (XV); auch die übrigen Eigenschaften stimmten überein.

Vergleicht man die beiden Darstellungsmethoden, so erweist sich die frühere Methode als die präparativ ergiebigere, während die vorliegende Arbeit besseren Einblick in die Aromatisierbarkeit linearer Tricyclen gibt.

Weitere Ausführungen über theoretische Fragen, verwandte Literaturstellen und weitere Reaktionen, die nicht oder weniger gut zum Ziele führten, sind in der Dissertation *E. Girod*, Basel 1944, wiedergegeben.

Experimenteller Teil[2]).

Terephtal-aldehyd.

Die Tetrabromierung des p-Xylols erfolgte im wesentlichen nach der Vorschrift von *R. Deluchat*[3]). Zum Umkrystallisieren kann man statt Chloroform vorteilhaft Acetylen-tetrachlorid (1 cm³ pro 1 g) verwenden. Zur Verseifung des Tetrabrom-xylols benützten wir die Vorschrift von *A. Weissberger* und *H. Bach*[4]), wie sie in den Org. Synth.[5]) beschrieben ist, reinigten aber den Aldehyd durch Destillation mit Wasserdampf.

Terephtalal-diaceton (III).

Eine Lösung von 10 g reinem Terephtal-aldehyd in 200 cm³ käuflichem Aceton wird in dünnem Strahl zu einem mechanisch gerührten Gemisch von 2½ Liter Wasser, 1½ kg Eis und 20 cm³ 10-proz. Natronlauge gegossen. Der Aldehyd scheidet sich zuerst in feinen Nädelchen aus, löst sich aber in etwa 10 Minuten farblos wieder auf. Man lässt hierauf bei Zimmertemperatur 3 Tage stehen, wobei sich ein gelber Niederschlag ausscheidet; er besteht aus voluminösen Flocken, die von glitzernden Kryställchen durchsetzt sind. Das Rohprodukt wird auf einer grossen Nutsche (Stoffilter) abgesaugt und mit Wasser gewaschen, bis das abfliessende Filtrat nicht mehr alkalisch reagiert (etwas mehr als 500 cm³). Hierauf saugt man unter sorgfältigem Verstreichen aller entstehenden Risse scharf ab.

Nach völligem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure erhält man eine quantitative Ausbeute an Rohprodukt, das bei etwa 145° erweicht und bei 150—156° schmilzt. Eine Betrachtung unter dem Mikroskop zeigt, dass krystallisierte Teile neben amorphen Klümpchen vorhanden sind.

Reinigung. Das Rohprodukt, das nach möglichst scharfem Absaugen nicht weiter getrocknet zu werden braucht, wird in einen Liter vorher zum Sieden erhitzten 28-proz.

---

[1]) Helv. **27**, 280, 290 (1944).

[2]) Die Schmelzpunkte sind, soweit nicht anders angegeben, korrigiert.

[3]) Ann. chim. [11] **1**, 207 (1934).

[4]) B. **65**, 28 (1932).

[5]) Org. Synth. **20**, 92 (1940). Wesentlich ist bei der Verseifung eine langsame Steigerung der Temperatur; 75 g Tetrabromid erforderten 2½ Stunden, 100 g 4 Stunden.

Alkohol eingetragen und 20 Minuten auf dem Wasserbad unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die ungelöst bleibenden gelben Flocken werden durch Filtration (Heisswassertrichter) abgetrennt und mit 100 cm³ siedendem 28-proz. Alkohol ausgewaschen. Das nur schwach gelbe Filtrat scheidet beim Erkalten das gereinigte Terephtalal-diaceton in fast farblosen mikrokrystallinen Flocken ab. Nach Kühlung auf 0° saugt man scharf ab. Das voluminöse Produkt enthält noch viel Mutterlauge; zu deren Entfernung vereinigt man am besten mehrere Ansätze und presst in einem starken Tuch unter der Spindelpresse möglichst gut aus. Der Presskuchen enthält dann noch etwa 37% Lösungsmittel (auf Feuchtgewicht bezogen), die nach Zerkleinern durch Trocknung im Vakuum über Schwefelsäure entfernt werden.

Das so gereinigte Produkt schmilzt bei 160° nach Sintern von etwa 155—158° an; es ist mikrokrystallin (Schüppchen) und nur noch schwach gelb. — Die Ausbeute beträgt 71—75% der Theorie.

Durch dreimaliges Umkrystallisieren (zuerst aus 43-proz., dann zweimal aus 96-proz. Alkohol) erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 162—163° (unkorr. 159—160° [1]) und blieb dann bei weiterm Umkrystallisieren aus Alkohol konstant. Dieses Produkt besteht aus fast farblosen Schüppchen mit schwachem Stich nach grünlich-gelb. — Die aus den Mutterlaugen erhaltenen Fraktionen schmolzen unscharf, jedoch nicht wesentlich tiefer.

3,762; 4,330 mg Subst. gaben 10,83; 12,46 mg CO_2 und 2,285; 2,55 mg H_2O

$C_{14}H_{14}O_2$	Ber. C 78,46		H 6,59%
	Gef. „ 78,51; 78,48	„	6,80; 6,59%

Die erste Analyse ist mit einem Produkt vom Smp. 158—160°, die zweite mit einem solchen vom Smp. 162—163° ausgeführt.

Terephtalal-diaceton ist gut löslich in kaltem Aceton und in siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol.

Die Kondensation kann auch unter dem Einfluss von Piperidin (ebenfalls bei Gegenwart von viel Wasser) erfolgen; doch ist das Resultat nicht besser. — Die ursprüngliche Vorschrift nach *Löw* gibt ein schlechteres Produkt.

Nebenprodukte. Unter allen von uns untersuchten Bedingungen wird als Nebenprodukt ein amorphes gelbes Pulver (Schmelzpunkt wenig charakteristisch gegen 200°) erhalten, das durch seine Unlöslichkeit in siedendem 28-proz. Alkohol leicht abgetrennt werden kann. Durch anhaltende Extraktion im *Soxhlet* mit verschiedenen Lösungsmitteln kann das Gemisch in Fraktionen zerlegt werden, die jedoch wieder nicht einheitlich sind. Die analysierten Fraktionen gaben Werte zwischen C 73,27 und 78,52; H 5,58 und 6,77%.

Neben polymerem Terephtalal-diaceton scheinen aldolartige Substanzen vorzuliegen. Näheres siehe Diss. *E. Girod*, Basel 1944, S. 53ff.

Di-oxim. Gelbstichige Nädelchen oder hellgelbes Krystallpulver. Schmelzpunkt nicht charakteristisch; Zersetzung je nach Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen etwa 220 und 270°.

2,964; 3,158 mg Subst. gaben 7,50; 7,93 mg CO_2 und 1,675; 1,84 mg H_2O
4,102 mg Subst. gaben 0,415 cm³ N_2 (17,5°, 723 mm)

$C_{14}H_{16}O_2N_2$	Ber. C 68,81		H 6,61	N 11,48%
	Gef. „ 69,01; 68,48	„	6,32; 6,52	„ 11,31%

Bei Nitrierungsversuchen in konz. Schwefelsäure mit berechneter Menge Nitriersäure blieb ein Teil unverändert; der Rest wurde zu braunen amorphen und schmierigen Substanzen zersetzt. — Bei Nitrierung in Salpetersäure oder in Essigsäure-anhydrid mit Salpetersäure entstanden, offenbar unter gleichzeitiger Nitrierung der Seitenketten, Substanzgemische, die zuviel Stickstoff enthielten.

---

[1]) *W. Löw*, A. **231**, 379 (1885) gibt den Smp. 156° an.

p-Xylylen-diaceton (IV)[1]).

Gereinigtes, fein gepulvertes Terephtalal-diaceton wird in Alkohol oder Methan suspendiert und bei Gegenwart von *Raney*-Nickel bei Zimmertemperatur hydriert, die Aufnahme von 2 Mol H_2 erreicht ist.

Die vom Katalysator abgesaugte Lösung wird auf ein kleines Volumen eingeen und scheidet dann beim Stehen, rascher nach Impfen, das p-Xylylen-diaceton in weiss Kryställchen ab. Man erhält davon, gegebenenfalls erst nach erneutem Einengen d Mutterlauge, etwa 75% der Theorie in reiner Form (Smp. 55—56°).

p-Xylylen-diaceton krystallisiert am schönsten aus Petroläther (ca. 36 cm³ pro 1 und liefert dann farblose Blättchen, Smp. 55—56°.

4,092; 3,883 mg Subst. gaben 11,57; 10,95 mg CO_2 und 3,08; 2,93 mg H_2O

$C_{14}H_{18}O_2$ Ber. C 77,02 H 8,32%
Gef. „ 77,11; 76,91 „ 8,42; 8,44%

Die Mutterlauge liefert unscharfer schmelzende, gelegentlich auch ölige Teile, d am besten (aus mehreren Versuchen zusammen) durch Destillation im Vakuum zu reinig sind, Sdp. etwa 130° bei 0,05 mm; 199—204° (korr.) bei 13—15 mm. Aus dem Destill erhält man durch Umkrystallisieren noch 5—10% eines zur Weiterverarbeitung genüge den Produkts.

1,4-Di-(γ-oxy-butyl)-benzol (V).

I. Aus p-Xylylen-diaceton durch Reduktion mit Aluminium-isopropylat 1,8 g Aluminiumgriess (0,067 Mol) wurden in 60 cm³ abs. Isopropylalkohol unter Zusa von 0,02 g Quecksilber(II)-chlorid und einer Spur Jod durch 6-stündiges Kochen a Rückfluss in Lösung gebracht. Hierauf wurden 10,9 g p-Xylylen-diaceton (0,05 Mol) z gegeben[3]) und durch Kochen auf einer kleinen Flamme reduziert. Der Rückflusskühl wurde mit warmem Wasser gespeist (65—70°, gegen Ende 80°), so dass ständig etw Isopropylalkohol mit dem gebildeten Aceton abdestillierte. 3½ Stunden nach Begi der Reaktion war im Destillat mit Dinitrophenylhydrazinlösung kein Aceton mehr nac weisbar. Der überschüssige Isopropylalkohol wurde auf dem Wasserbad abdestillie gegen Ende unter Evakuieren. Der Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure z legt und ausgeäthert; nach Neutralwaschen, Trocknen und Abdestillieren gab die Äth lösung ein Öl, dessen Hauptmenge bei 206—207° (korr.) und 13 mm als farblose, se viskose Flüssigkeit destillierte. 8,4 g (77% der Theorie).

Nach mehrtägigem Stehen bei —10° ging das Öl in eine weiche Krystallmasse vo Smp. 35—36° über.

Bei einem zweiten Versuch betrug die Ausbeute 61% der Theorie, Smp. 39—4

3,241 mg Subst. gaben 8,925 mg CO_2 und 2,81 mg H_2O

$C_{14}H_{22}O_2$ Ber. C 75,62 H 9,98%
Gef. „ 75,10 „ 9,70%

p-Xylylen-diaceton kann auch katalytisch bei Gegenwart von Alkali hydrie werden[4]). Die Wasserstoffaufnahme verläuft ziemlich langsam; der Schmelzpunkt wechselnd.

---

[1]) Diese Verbindung wurde schon von *A. Ssolonina* durch Einwirkung von Natriu acetessigester auf ω,ω'-Dibrom-p-xylol und anschliessende Ketonspaltung erhalten, Ж. 1225 (1904); C. **1905**, I, 342. Für die praktische Darstellung dürfte unser Weg ergiebi sein. — Im Rahmen einer früheren Arbeit hatten bereits *P. Ruggli* und *E. Burckha* durch katalytische Hydrierung von rohem nach *W. Löw* dargestelltem Terephtalal-aceton p-Xylylen-diaceton und daraus mittels Aluminium-isopropylat p-Di-(γ-oxy-buty benzol dargestellt.

[2]) Vgl. *H. Lund*, B. **70**, 1520 (1937).

[3]) Der Überschuss an Aluminium-isopropylat beträgt hierbei 100%.

[4]) *M. Delépine* und *A. Horeau*, C. r. **201**, 1301 (1935).

II. Aus Terephtalal-diaceton durch Hochdruckhydrierung (beste Methode). 10 g Terephtalal-diaceton werden in 100 cm³ Alkohol suspendiert und mit ca. 10 g *Raney*-Nickel im Schüttelautoklaven hydriert (1 Stunde bei 20° und 110 Atm., dann noch 2 Stunden bei 90° und 145 Atm.).

Aus der filtrierten Lösung erhielt man nach Abdestillieren des Alkohols und längerem Evakuieren 10,36 g (ber. 10,38 g) viskoses Öl, das nach Animpfen mit krystallisiertem Carbinol und mehrtägigem Stehen bei 0° zum grössten Teil krystallisierte. Schmelzpunkt einer auf Ton abgepressten Probe 38—45°. Das Produkt wurde in rohem Zustand weiterverarbeitet.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass Substanz V mit meist unscharfen, schwankenden Schmelzpunkten erhalten wurde (30—36° bis zu 42—48°). Wahrscheinlich bestehen die Produkte aus einem Gemisch von Racemat und Mesoform.

Das Diphenylurethan aus 0,5 g Carbinol und 0,7 g Phenyl-isocyanat wurde durch Lösen in wenig warmem Chloroform vom unlöslichen Diphenyl-harnstoff befreit und durch Eindunsten in Gegenwart von Petroläther in weissen Nädelchen vom Smp. 165° erhalten *(E. Burckhardt)*.

5,256 mg Subst. gaben 14,045 mg CO_2 und 3,425 mg H_2O
4,370 mg Subst. gaben 0,241 cm³ N_2 (19°, 745 mm)
$C_{28}H_{32}O_4N_2$ Ber. C 72,99 H 7,01 N 6,09%
Gef. „ 72,88 „ 7,29 „ 6,32%

1,4-Di-(γ-brom-butyl)-benzol (VI).

Am ehesten gelang der Ersatz von Hydroxyl durch Brom folgendermassen: 5,3 g Di-carbinol wurden mit 5 cm³ Phosphortribromid in 40 cm³ Benzol 3 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluss erhitzt. Das erkaltete Gemisch wurde auf Eis gegossen und nach gründlichem Verrühren im Scheidetrichter getrennt; die Benzollösung gab nach Waschen mit Hydrogencarbonatlösung, Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren, zuletzt im Vakuum, ein ziemlich dünnflüssiges Öl (4,34 g = 52% der Theorie). Beim Kühlen auf — 10° schieden sich daraus warzenförmige Krystalle ab, die nach Absaugen und Waschen mit Petroläther 0,52 g wogen und bei 45—47° schmolzen. Bei der Destillation im Vakuum tritt teilweise Zersetzung ein.

p-Di-(γ-acetoxy-butyl)-benzol (Di-acetat von V).

Gereinigtes Terephtalal-diaceton wurde durch Hochdruckhydrierung in das Dicarbinol V übergeführt, das durch zweistündiges Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Rückfluss acetyliert wurde. Farbloses Öl vom Sdp.$_{0,1\ mm}$ 138° korr., Ausbeute 90% der Theorie (Hauptfraktion 78%).

3,523 mg Subst. gaben 9,095 mg CO_2 und 2,76 mg H_2O
$C_{18}H_{26}O_4$ Ber. C 70,54 H 8,56%
Gef. „ 70,41 „ 8,77%

2-Nitro-1,4-di-(γ-acetoxy-butyl)-benzol (VII).

20,42 g destilliertes Diacetat wurden innert 5 Minuten zu 200 cm³ mit Eis-Kochsalz auf −10° gekühlter reiner Schwefelsäure (d = 1,84) unter mechanischem Rühren zugegeben. Hierauf wurden 14,0 cm³ (ber. 13,3 cm³) Nitriersäure[1]) innert 25 Minuten zugetropft. Die Temperatur stieg zuerst von −12° auf −9° und fiel gegen Ende wieder auf −10°. Anschliessend wurde unter Kühlung ½ Stunde weiter gerührt. Das Gemisch wurde auf etwa 500 g Eis gegossen, wobei sich ein ziemlich viskoses, hellgelbes Öl ausschied, das in 5mal 100 cm³ Äther aufgenommen wurde. Nach Waschen mit 10-proz.

[1]) Für alle Nitrierungen dieser Arbeit wurde eine Nitriersäure verwendet, die aus 50 cm³ konz. Schwefelsäure und 34,5 cm³ konz. Salpetersäure (d = 1,40) dargestellt und mit konz. Schwefelsäure bei 20° auf 100 cm³ gestellt war. Sie enthielt 5 Mol HNO_3 im Liter.

Sodalösung, Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren verblieben 19,92 g (ber. 23,4 g) hell rötlichbraunes Öl.

Bei der Destillation unter 0,1 mm stieg der Siedepunkt rasch auf 194° (korr.) und blieb fast konstant. Gesamtdestillat 18,41 g (79% der Theorie). Vorsichtshalber wurde ein kleiner Vor- und Nachlauf abgetrennt. Die Hauptfraktion, 15,16 g (65% der Theorie), diente zur Analyse. Hellgelbes schweres Öl, etwas viskoser als das Diacetat; es krystallisierte beim Kühlen nicht.

3,005 mg Subst. gaben 6,79 mg CO_2 und 2,00 mg H_2O
6,849 mg Subst. gaben 0,251 cm³ N_2 (24°, 742 mm)

$C_{18}H_{25}O_6N$	Ber. C 61,50	H 7,17	N 3,99%
	Gef. „ 61,63	„ 7,45	„ 4,11%

Reduktion und Verseifung. 12,18 g „Nitro-di-acetat" VII wurden bei Gegenwart von 50 cm³ Alkohol, 25 cm³ Wasser und 50 cm³ konz. Salzsäure mit 13 g Eisenpulver unter gelindem Erwärmen reduziert und anschliessend 2 Stunden gekocht.

Nach Abdestillieren fiel das Hydrochlorid zunächst ölig aus und krystallisierte über Nacht. Es war farblos, färbte sich jedoch an der Luft rasch rötlich.

Zum Ersatz der Hydroxylgruppen durch Chlor wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit Chlorwasserstoff bei Zimmertemperatur gesättigt. Nach Verdunsten im schwach evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd blieb ein Krystallbrei zurück, der auf Ton gepresst wurde.

Rosa gefärbte mikroskopische Nädelchen, die bei 156° feucht werden und bei 161 bis 165° schmelzen. Diazotierung und Kupplung mit R-Salz gibt einen roten Farbstoff.

Das Produkt ist das Hydrochlorid des 2,5-Di-(γ-chlorbutyl)-anilins (VIII), das jedoch noch etwa 10% des entsprechenden Dicarbinol-aminsalzes enthält.

$C_{14}H_{22}NCl_3$	Ber. C 54,10	H 7,14	N 4,51	Cl 34,25%
Gemisch:	Ber. „ 54,82	„ 7,31	„ 4,57	„ 32,12%
	Gef. „ 54,62	„ 7,47	„ 4,59	„ 31,14%

2-Nitro-1,4-di-(γ-oxo-butyl)-benzol oder Nitro-p-xylylen-diaceton (IX).

350 cm³ konz. Schwefelsäure werden in einer guten Kältemischung auf etwa −15° abgekühlt; hierauf trägt man unter mechanischem Rühren 43,6 g (0,2 Mol) p-Xylylen-diaceton (IV) in kleinen Portionen ein, so dass die Temperatur nicht wesentlich steigt. Ohne völlige Lösung abzuwarten, tropft man 42 cm³ (ber. 40 cm³) der vorher erwähnten Nitriersäure in etwa 1½ Stunden so hinzu, dass die Temperatur immer unter −12° bleibt. Man rührt noch ½ Stunde unter Kühlung weiter und giesst die klare bräunlich-rote Lösung auf 2 kg Eis. Der zunächst ölig ausfallende Nitrokörper krystallisiert beim Umrühren sofort. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und verreibt mit 10-proz. Sodalösung; nach erneutem Absaugen wäscht man mit viel Wasser, bis das Filtrat neutral reagiert. Nach Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure erhält man 94—97% der Theorie als hellbräunliches Pulver vom Smp. 52—54°.

Dieses Rohprodukt enthält neben dem sehr hellen Nitrokörper noch braune amorphe Verunreinigungen. Man kann diese aus der Ätherlösung des Rohprodukts durch vorsichtigen Zusatz von Petroläther als viskose Masse ausfällen oder aus Methanol durch fraktionierte Fällung mit Wasser entfernen.

Einfacher gelangt man zum Ziel, wenn das gesamte Rohprodukt im Vakuum destilliert wird, wobei harzige Teile zurückbleiben; man erhält das Nitro-xylylen-diaceton (IX) als hellgelbes Öl vom ungefähren Sdp. $_{0,1\ mm}$ 200°, das zu einer beigefarbigen harten Krystallmasse vom Smp. 53—55° erstarrt. Ausbeute 80—85%; dieses Produkt genügt zur Weiterverarbeitung.

Völlig rein erhält man das Nitro-xylylen-diaceton (IX) durch Umkrystallisieren des destillierten Produkts aus einem Gemisch von Äther und Petroläther. Fast farblose Nädelchen vom Smp. 57—58°, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln ausser Petroläther.

4,444 mg Subst. gaben 10,41 mg CO_2 und 2,625 mg H_2O
5,318 mg Subst. gaben 0,251 cm³ N_2 (24,5°, 741 mm)

$C_{14}H_{17}O_4N$ Ber. C 63,85 H 6,51 N 5,32%
Gef. „ 63,89 „ 6,61 „ 5,28%

Di-oxim. Hellbraunes mikrokrystallines Pulver (Prismen) vom Smp. 123—125° (aus Benzol-Ligroin).

3,542 mg Subst. gaben 7,435 mg CO_2 und 2,045 mg H_2O

$C_{14}H_{19}O_4N_3$ Ber. C 57,30 H 6,53%
Gef. „ 57,25 „ 6,46%

7-(γ-Oxo-butyl)-chinaldin (X).

5,26 g (0,02 Mol) Nitro-xylylen-diaceton (IX) wurden in 50 cm³ Alkohol gelöst und nach Versetzen mit einer Spatelspitze *Raney*-Nickel hydriert. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme sank anfänglich nur langsam, später aber rapid; in diesem Moment wurde die Hydrierung abgebrochen. Innert 4½ Stunden waren 940 cm³ H_2 (19°, 821 mm) aufgenommen, entsprechend 2,1 Mol pro Mol Nitrokörper.

Die vom Katalysator abgesaugte, intensiv gelbe Lösung hinterliess nach Abdestillieren des Alkohols 4,48 g eines viskosen, dunkelrotbraunen Öls (ber. für Chinaldinderivat 4,26 g); bei der Destillation unter 0,04 bis 0,1 mm Druck war die Siedetemperatur ziemlich schwankend; ein beträchtlicher Teil destillierte bei 140—143° (0,1 mm; Ölbad 210°). Aufgefangen wurde ein durch übergespritzte Teile bräunlich gefärbter Vorlauf von 0,85 g und dann eine Hauptfraktion von 2,42 g als gelbes Öl, Gesamtdestillat 77% der Theorie. Entsprechend seiner Natur als Tertiärbase war das Öl nicht acetylierbar.

Da das Öl schwer zu reinigen war, wurde 1 g der destillierten[1]) Base in 30 cm³ Alkohol mit einer heissen Lösung von 1,5 g Pikrinsäure in 25 cm³ Alkohol gefällt. Nach Erkalten wurde das als gelber Nadelfilz krystallisierte Pikrat abgesaugt: 1,8 g (87% der Theorie[2])). Es schmilzt bei 168—169° zu einer rotbraunen Flüssigkeit, nachdem kleine Teile sich schon von etwa 140° an verflüssigten.

Aus Alkohol und Essigester umkrystallisiert, bildet das Pikrat lange, weiche, gelbe Nädelchen, die bei 168—169° zu einer braun-orangen Flüssigkeit schmelzen.

4,631 mg Subst. gaben 9,22 mg CO_2 und 1,815 mg H_2O
2,909 mg Subst. gaben 0,323 cm³ N_2 (23°, 740 mm)

$C_{20}H_{18}O_8N_4$ Ber. C 54,28 H 4,10 N 12,67%
Gef. „ 54,30 „ 4,38 „ 12,47%

Semicarbazon. Bräunliches Pulver vom Smp. 199—200° (unter Aufschäumen; bei raschem Erhitzen höher). Das Präparat war nicht ganz rein.

3,254 mg Subst. gaben 7,825 mg CO_2 und 1,96 mg H_2O
2,585; 1,218 mg Subst. gaben 0,454; 0,215 cm³ N_2 (15,5°, 748 mm; 16°, 744 mm)

$C_{15}H_{18}ON_4$ Ber. C 66,62 H 6,71 N 20,74%
Gef. „ 65,58 „ 6,74 „ 20,45; 20,41%

7-(γ-Oxo-butyl)-1, 2, 3, 4-tetrahydro-chinaldin (XIa).

Eine Lösung von 13,16 g Nitro-xylylen-diaceton (IX) (0,05 Mol) in 150 cm³ Methanol wurde mit einem Löffel alkoholfeuchtem *Raney*-Nickel versetzt (entspr. ca. 10 g trockenem Nickel) und unter genauer Berücksichtigung von Druck und Temperatur mit 4 Mol H_2 pro Mol Substanz hydriert. Die ersten 2 Mol Wasserstoff wurden mit fast konstanter Geschwindigkeit aufgenommen; dann nahm die Hydriergeschwindigkeit sehr stark ab; Dauer 5 Stunden.

[1]) Fällt man das Hydrierungsprodukt, ohne es zuvor zu destillieren, so ist das Pikrat zunächst unrein. Es lässt sich aber durch Umlösen aus der 100-fachen Menge siedenden Wassers reinigen, wobei ungelöste braune Begleitstoffe abgetrennt werden.

[2]) Fällt man das ganze Destillat mit Pikrinsäure, so erhält man 67% der Theorie an Pikrat, bezogen auf Nitro-xylylen-diaceton.

Das gelbe Filtrat wurde auf dem Wasserbad abdestilliert, zum Schluss im Vakuum, wobei 10,77 g (ber. 10,86 g) eines dunkeln, schmutzig-grünen Öls zurückblieben.

Durch Lösen in 40 cm³ Äther und fraktionierte Fällung mit Petroläther wurden dunkelgrüne, später heller braune Schmieren erhalten, die sich beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbad absetzten. Nach Zusatz von insgesamt 60 cm³ Petroläther wurde die schwach grünstichig gelbe Lösung dekantiert; beim Kühlen auf −15° und Kratzen krystallisierten 3,63 g (33% der Theorie) vom Smp. 48—50° (Sintern von 46° an). Umkrystallisiert aus Äther-Petroläther: Smp. 53—54°.

3,177 mg Subst. gaben 9,02 mg CO_2 und 2,42 mg H_2O
3,597 mg Subst. gaben 0,216 cm³ N_2 (22°, 736 mm)
$C_{14}H_{19}ON$ Ber. C 77,37 H 8,82 N 6,45%
Gef. „ 77,43 „ 8,52 „ 6,73%

Der nicht mehr ganz einheitliche Rest wurde teils als Benzoyl-, teils als p-Nitrobenzoyl-Derivat isoliert; Ausbeute insgesamt etwas über 50% der Theorie. — Bei späteren Versuchen wurde von der Isolierung der freien Base abgesehen, indem sofort das unten beschriebene Benzoylderivat (mit 73% Rohausbeute) hergestellt wurde.

p-Nitrobenzoyl-Derivat, nach *Schotten-Baumann* dargestellt. Hellgelbe Nädelchen (aus Äther-Petroläther) oder Blättchen (aus Ligroin); Smp. 121—122°.

3,205; 4,080 mg Subst. gaben 8,045; 10,345 mg CO_2 und 1,625; 2,155 mg H_2O
$C_{21}H_{22}O_4N_2$ Ber. C 68,82 H 6,05%
Gef. „ 68,46; 69,15 „ 5,67; 5,91%

Semicarbazon. Bräunliches, mikrokrystallines Pulver; Smp. 126—129°.

3,472 mg Subst. gaben 8,395 mg CO_2 und 2,35 mg H_2O
1,663 mg Subst. gaben 0,295 cm³ N_2 (17,5°, 752 mm)
$C_{15}H_{22}ON_4$ Ber. C 65,64 H 8,09 N 20,43%
Gef. „ 65,94 „ 7,57 „ 20,63%

Benzoylderivat (XIb). 26,3 g (0,1 Mol) Nitro-xylylen-diaceton, gelöst in 300 cm³ Methanol, wurden mit 3 Spateln alkoholfeuchtem *Raney*-Nickel versetzt (entspr. 22 g trockenem Nickel) und bis zur Aufnahme von 8950 cm³ Wasserstoff hydriert (22°, 815 mm; entspr. 4 H_2 pro Mol), was 4½ Stunden erforderte.

Der abgesaugte Katalysator wurde mit 2mal 50 cm³ siedendem Methanol gewaschen und das hellgelbe Filtrat auf dem Wasserbad abdestilliert. Das braune, viskose Öl wurde bei etwa 0,2 mm destilliert, bis bei 205° Ölbadtemperatur nichts mehr überging. Insgesamt wurden 19,0 g eines hellgelben viskosen Öls erhalten, dessen Hauptmenge bei etwa 178—182° (unkorr.) destilliert war. — Der Rückstand war eine braune Schmiere.

Das Destillat wurde aufgelöst in 50 cm³ Äther, mit 70 cm³ 30-proz. Natronlauge, 200 g Eis und 15 cm³ (ber. 10,2 cm³) Benzoylchlorid versetzt und über Nacht geschüttelt. Nach Verdünnen mit mehr Äther wurde die Natronlaugeschicht abgetrennt, die Ätherlösung mit Wasser, dann mit total 50 cm³ n. Salzsäure gewaschen, schliesslich zur Neutralisation mit verdünnter Natronlauge und nochmals mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde die Ätherlösung auf 50 cm³ eingeengt und bei −15° krystallisieren gelassen. Am Boden setzte sich eine harte Krystallkruste ab, die nach dem Zerdrücken abgesaugt und mit einem Gemisch von je 25 cm³ Äther und Petroläther (0°) gewaschen wurde. Ausbeute 21,5 g; Smp. 73—74° (Tröpfchen ab 71°).

Aus Mutterlauge und Waschflüssigkeit wurden noch 1,95 g vom Smp. 69—72° erhalten. Rohausbeute total 23,45 g = 73% der Theorie.

Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther 73—75° (kleine farblose Prismen).

3,618 mg Subst. gaben 10,425 mg CO_2 und 2,395 mg H_2O
8,061 mg Subst. gaben 0,305 cm³ N_2 (12,5°, 731 mm)
$C_{21}H_{23}O_2N$ Ber. C 78,46 H 7,22 N 4,36%
Gef. „ 78,58 „ 7,41 „ 4,35%

Nebenprodukte. Aus der zum Waschen der Ätherlösung verwendeten Salzsäure erhält man 1,9 g eines basischen Öls und daraus durch Fällen mit alkoholischer Pikrinsäure 3 g eines Pikrats, das zur Hauptsache eine bei 140—141° schmelzende Verbindung enthält (gelbe Blättchen).

$C_{20}H_{20}O_8N_4$ (A)	Ber. C 54,03	H 4,54	N 12,61%
$C_{20}H_{22}O_8N_4$ (B)	Ber. „ 53,79	„ 4,97	„ 12,56%
	Gef. „ 54,61	„ 4,70	„ 12,45%

Es dürfte das Pikrat des 7-(γ-Oxy-butyl)-chinaldins (A) oder des 7-(γ-Oxo-butyl)-Bz-tetrahydro-chinaldins (B) vorliegen.

Benzol-carbonsäure-(1)-(2-azo-6)-7-(γ-oxo-butyl)-tetrahydro-chinaldin.

15,97 g Nitro-xylylen-diaceton wurden, wie S. 1474 beschrieben, mit 4 Mol Wasserstoff zu 7-(γ-Oxo-butyl)-tetrahydro-chinaldin (XIa) hydriert und dieses durch Destillation im Vakuum einigermassen gereinigt.

Das Gesamtdestillat wurde in 30 cm³ Alkohol gelöst und innert einer Stunde zu einer Diazolösung aus 7,7 g Anthranilsäure, 70 cm³ 2-n. Salzsäure und 56 cm³ n. Natriumnitritlösung getropft. Es wurde eine intensiv violettstichig-rote Lösung erhalten. Nach zweistündigem Stehen bei 0° war die Lösung undurchsichtig dunkelrot, jedoch völlig klar. Deshalb wurden in zwei Portionen insgesamt 84 cm³ n. Natriumacetatlösung zugefügt.

Nach Stehen über Nacht bei 0° hatte der Farbstoff begonnen, sich in violettglänzenden Kryställchen auszuscheiden; nach weiterem 6-stündigem Stehen wurde er abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet.

Ausbeute 13,92 g (63% der Theorie bezogen auf angewendetes Nitro-xylylen-diaceton); dunkel blau-violettes Krystallpulver. Smp. 156—158°.

3,057 mg Subst. gaben 7,71 mg CO_2 und 1,785 mg H_2O

$C_{21}H_{23}O_3N_3$	Ber. C 69,00	H 6,35%
	Gef. „ 68,78	„ 6,53%

Auch hier erhält man als Nebenprodukt eine Substanz, die mit Pikrinsäure das früher beschriebene Pikrat vom Smp. 140° ergibt.

1-Benzoyl-6-nitro-7-(γ-oxo-butyl)-1,2,3,4-tetrahydro-chinaldin (XIIb).

3,21 g 1-Benzoyl-7-(γ-oxo-butyl)-tetrahydro-chinaldin (XIb) (10 mMol) wurden unter Rühren portionsweise in 15 cm³ gekühlte, konz. reine Schwefelsäure eingetragen; die Temperatur stieg von 14° auf höchstens 17°. Nach 40 Minuten weitern Rührens war das Ausgangsmaterial mit orange-brauner Farbe gelöst.

Nach Abkühlen der Lösung auf −15° wurden innert 12 Minuten 2,3 cm³ (statt 2,0 cm³) Nitriersäure der oben beschriebenen Zusammensetzung eingetropft, wobei die Temperatur nie über −12° stieg und gegen Schluss wieder etwas sank. Anschliessend wurde noch ½ Stunde bei −10 bis −15° weitergerührt und auf Eis gegossen. Es fiel ein heller Niederschlag aus, der bald fest wurde; er wurde auf Stoffilter abgesaugt und mit Wasser gewaschen, bis Kongopapier nur noch ganz schwach gebläut wurde; hierbei muss man starkes Saugen vermeiden, da sonst das etwas schmierige Produkt das Filter verstopft. Zur völligen Entsäuerung wurde der Filterrückstand in einer Reibschale mit 10-proz. Sodalösung verrieben, erneut abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet; 3,31 g (90% der Theorie), Schmelzpunkt unscharf zwischen 110 und 127°.

Umkrystallisieren aus 25 cm³ heissem Alkohol (Tierkohlezusatz, Kühlung des Filtrats auf −15°) lieferte 2,04 g (56% der Theorie) hellbraune Krystalle vom Smp. 135 bis 137° nach schwachem Sintern von etwa 123° an und nach Einengen der Lösung 0,27 g etwas weniger reines Produkt (Smp. 126—132°; gibt keine Schmelzpunktserniedrigung mit der Hauptfraktion). Die totale Rohausbeute beträgt demnach 63% der Theorie.

Durch weiteres Umkrystallisieren aus Alkohol erhöht sich der Schmelzpunkt auf 137,5—138,5°; schmale, fast farblose Blättchen.

3,768 mg Subst. gaben 9,495 mg CO_2 und 2,095 mg H_2O
3,669 mg Subst. gaben 0,248 cm³ N_2 (18°, 741 mm)
$C_{21}H_{22}O_4N_2$ Ber. C 68,82 H 6,05 N 7,65%
Gef. „ 68,72 „ 6,22 „ 7,73%

Nebenprodukte. Die Mutterlauge enthält stets braune Schmieren, für deren Entstehung eine teilweise Verseifung des Ausgangsmaterials mitverantwortlich ist. Daneben sind vermutlich Isomere vorhanden. Es glückte nur in einem Fall, ein krystallisiertes Isomeres vom Smp. 127—129° zu isolieren.

3,857 mg Subst. gaben 9,73 mg CO_2 und 2,235 mg H_2O
4,220 mg Subst. gaben 0,283 cm³ N_2 (16,5°, 734 mm)
$C_{21}H_{22}O_4N_2$ Ber. C 68,82 H 6,05 N 7,65%
Gef. „ 68,80 „ 6,48 „ 7,64%

6-Nitro-7-(γ-oxo-butyl)-tetrahydro-chinaldin (XIIa) liess sich durch Verseifung des Benzoylderivats (XIIb) mit konz. Salzsäure (2 Stunden im Rohr bei 98°) in kleiner Menge erhalten. Ein Teil der Substanz wird zersetzt. Kleine gelbe Nädelchen vom Smp. 94—96° (aus verdünntem Alkohol).

3,339 mg Subst. gaben 7,855 mg CO_2 und 1,98 mg H_2O
3,230 mg Subst. gaben 0.303 cm³ N_2 (15,5°, 734 mm)
$C_{14}H_{18}O_3N_2$ Ber. C 64,09 H 6,92 N 10,69%
Gef. „ 64,16 „ 6,63 „ 10,72%

1-Benzoyl-2,6-dimethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydro-1,5-anthrazolin (XIIIb).

3,66 g 1-Benzoyl-6-nitro-7-(γ-oxo-butyl)-tetrahydro-chinaldin (XIIb) (10 mMol) wurden in 100 cm³ Alkohol suspendiert, mit einem Löffel *Raney*-Nickel versetzt (entspr. 10 g trockenem Nickel) und bei 14,5° und 817 mm vollständig hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug 790 cm³ in 6 Stunden (90% der berechneten 878 cm³).

Aus dem Filtrat vom Katalysator wurde der Alkohol abdestilliert; das zurückbleibende Öl haben wir in 140 cm³ 43-proz, Alkohol gelöst und bei Zimmertemperatur krystallisieren lassen. Ausbeute 2,80 g (87% der Theorie) leuchtend gelbe Blättchen vom Smp. 142—143°.

Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man die Substanz völlig rein als hellgelbe flache Nadeln vom Smp. 144—145°.

4,185 mg Subst. gaben 12,08 mg CO_2 und 2,91 mg H_2O
3,428; 4,202 mg Subst. gaben 0,260; 0,324 cm³ N_2 (17,5°, 740 mm; 23°, 736 mm)
$C_{21}H_{24}ON_2$ Ber. C 78,70 H 7,55 N 8,75%
Gef. „ 78,72 „ 7,78 „ 8,68; 8,61%

1,5-Dibenzoyl-2,6-dimethyl-oktahydro-anthrazolin. Aus dem obigen Monobenzoylderivat nach *Schotten-Baumann*. Weisses mikrokrystallines, stark reibungselektrisches Pulver. Smp. 269—270°.

3,858 mg Subst. gaben 11,135 mg CO_2 und 2,42 mg H_2O
$C_{28}H_{28}O_2N_2$ Ber. C 79,21 H 6,65%
Gef. „ 78,72 „ 7,02%

1-Benzoyl-5-nitroso-2,6-dimethyl-oktahydro-anthrazolin wurde durch Nitrosierung von XIIIb dargestellt. Aus verdünntem Alkohol blassrötliche Prismen oder Blättchen vom Smp. 164—167° (Zers.).

3,796 mg Subst. gaben 10,04 mg CO_2 und 2,24 mg H_2O
5,053 mg Subst. gaben 0,519 cm³ N_2 (17°, 740 mm)
$C_{21}H_{23}O_2N_3$ Ber. C 72,16 H 6,64 N 12,04%
Gef. „ 72,13 „ 6,60 „ 11,77%

Hydrochlorid des 1-Benzoyl-2,6-dimethyl-oktahydro-anthrazolins (XIIIb). In Wasser schwerlösliche farblose Blättchen vom Smp. 244—249° (nach vorhergehender Verfärbung und Sintern) (aus Alkohol und verdünnter Salzsäure).

3,226 mg Subst. gaben 8,315 mg CO_2 und 2,015 mg H_2O
4,863 mg Subst. gaben 0,339 cm³ N_2 (17,5°, 737 mm)
$C_{21}H_{25}ON_2Cl$ Ber. C 70,65 H 7,06 N 7,85%
Gef. „ 70,30 „ 6,99 „ 7,94%

1-Benzoyl-2,6-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-anthrazolin (XIVb).

a) Durch Dehydrierung des 1-Benzoyl-2,6-dimethyl-oktahydro-anthrazolins (XIIIb) mit Schwefel. 107 mg der Monobenzoyl-oktahydro-verbindung und 21,5 mg (ber. 21,3 mg) Schwefelblumen wurden in 1 g β-Methylnaphtalin 1½ Stunde auf 180—210° erhitzt. Die bei 170° einsetzende Schwefelwasserstoff-Entwicklung hatte dann aufgehört. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch 5 Minuten zum Sieden des Methylnaphtalins erhitzt (240°), wobei anfänglich noch ein geringer Geruch nach Schwefelwasserstoff auftrat, der aber bald ganz verschwand. Die Aufarbeitung war langwierig, da wiederholt Schmieren abgetrennt werden mussten. Erhalten wurden 0,04 g (38% der Theorie) gelbliche, zu Rosetten vereinigte, an beiden Enden zugespitzte kleine Blättchen vom Smp. 152–154°.

3,724 mg Subst. gaben 10,865 mg CO_2 und 2,18 mg H_2O
3,291 mg Subst. gaben 0,259 cm³ N_2 (20,5°, 744 mm)
$C_{21}H_{20}ON_2$ Ber. C 79,71 H 6,37 N 8,86%
Gef. „ 79,57 „ 6,55 „ 8,96%

b) Durch katalytische Dehydrierung des 1-Benzoyl-2,6-dimethyl-oktahydro-anthrazolins (XIIIb). 0,32 g Monobenzoyl-oktahydro-anthrazolin (XIIIb) wurden mit 0,32 g Maleinsäure (38% Überschuss) und 0,32 g Palladium-Tierkohle in 30 cm³ Wasser 6 Stunden unter Rückfluss gekocht.

Das Reaktionsgemisch wurde vom Katalysator abgesaugt, der mit 30 cm³ siedendem Alkohol nachgewaschen wurde. Das Filtrat wurde mit Wasser auf 200 cm³ verdünnt, schwach ammoniakalisch gemacht und auf dem Wasserbad erwärmt, bis die milchige Trübung in weisse Flocken übergegangen war. Nach Stehen bei Zimmertemperatur über Nacht wurde abgesaugt. 0,20 g weisses, mikrokrystallines Pulver vom Smp. 142—150°. Aus der Mutterlauge wurden noch 0,05 g eines weissen Pulvers vom Smp. 120—130° erhalten, offenbar ein Gemisch mit Ausgangsmaterial.

Zur völligen Reinigung wurden die beiden Fraktionen vereinigt in Äther gelöst und nach *Schotten-Baumann* benzoyliert.

Die durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure aus dem Äther isolierte Base wurde mit Ammoniak ausgefällt: 0,18 g (57% der Theorie), gelbstichiges Pulver vom scharfen Smp. 154°.

c) Präparative Darstellung durch Reduktion des 1-Benzoyl-6-nitro-7-(γ-oxo-butyl)-tetrahydro-chinaldins (XIIb) mit Zinn(II)-chlorid. 12 cm³ (ber. 10 cm³) einer molaren Lösung von Zinn(II)-chlorid in konz. Salzsäure wurde mit 5 cm³ Alkohol vermischt und auf 50° erwärmt. Hierauf wurden unter mechanischem Rühren 1,83 g des Nitrokörpers XIIb innert 5 Minuten eingetragen, wobei die Temperatur auf 56° stieg; weitere 20 Minuten wurde auf 90—95° erhitzt.

Aus der hellbraunen Lösung, die nach Benzoesäure-äthylester roch, wurde das Produkt nach Alkalischmachen schmierig gefällt und in Äther aufgenommen. Die zur Entfernung des Alkohols zweimal mit viel Wasser ausgeschüttelte Ätherlösung wurde mit 50 cm³ 20-proz. Natronlauge und 3 cm³ Benzoylchlorid geschüttelt. Die Base wurde aus der Ätherlösung durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure isoliert und mit Ammoniak im Überschuss gefällt, nach Zerreiben abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 1,31 g (83% der Theorie) weisses Pulver vom Smp. 148—152°.

Durch einmaliges Umkrystallisieren aus 43-proz. Alkohol wurden (ohne Verarbeitung der Mutterlauge) 68% der Theorie (bezogen auf Nitroverbindung XIIb) in farblosen Kryställchen vom Smp. 154—156° erhalten.

Bei katalytischer Hydrierung der Nitroverbindung in Essigesterlösung, die nach Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff abgebrochen wurde, wurden 19% des Ausgangsmaterials zurückerhalten. Daneben entstand, neben lackartigen Substanzen, eine kleine Menge Dibenzoyl-oktahydro-anthrazolin.

2,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-anthrazolin (XIVa). 1,9 g Benzoyl-derivat (XIVb) wurden mit 20 cm³ konz. Salzsäure 3 Stunden im Rohr auf 125° erhitzt. Die beim Erkalten ausgeschiedene Benzoesäure wurde nach Verdünnen mit 20 cm³ Wasser abgesaugt. Mit konz. Ammoniak wurde hierauf die Base gefällt: 1,25 g (98% der Theorie); mattgelbes Pulver vom Smp. 167—169°.

Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man hellgelbe, schmale Blättchen vom Smp. 170—171°.

3,196 mg Subst. gaben 9,32 mg CO_2 und 2,185 mg H_2O
3,429 mg Subst. gaben 0,404 cm³ N_2 (20°, 741 mm)

$C_{14}H_{16}N_2$ Ber. C 79,19 H 7,60 N 13,21%
Gef. „ 79,53 „ 7,65 „ 13,38%

Nitroso-derivat. Mattgelbe Nädelchen vom Smp. 121—122° (aus verdünntem Alkohol).

3,679 mg Subst. gaben 9,425 mg CO_2 und 2,02 mg H_2O
1,937; 2,648 mg Subst. gaben 0,295; 0,405 cm³ N_2 (17,5°, 737 mm; 17,5°, 733 mm)

$C_{14}H_{15}ON_3$ Ber. C 69,67 H 6,27 N 17,43%
Gef. „ 69,87 „ 6,14 „ 17,35; 17,33%

2,6-Dimethyl-1,5-anthrazolin (XV).

0,05 g Dimethyl-tetrahydro-anthrazolin (XIVa), 0,07 g Arsensäure und 0,07 g Palladium-Kohle wurden zusammen mit 1 cm³ Wasser 3 Stunden im Rohr auf 140° ± 10° erhitzt. Die orange-gelbe Lösung wurde vom Katalysator abgesaugt, der mit Wasser mehrfach gewaschen wurde. Die Hauptmenge der Substanz wurde erst erhalten, als der Katalysator solange mit je einigen Tropfen n. Salzsäure gewaschen wurde, bis die Lösung farblos abtropfte. Mit Ammoniak wurden 0,03 g orange-brauner Nädelchen vom Smp. 225 bis 235° (Sintern und Dunkelfärbung ab ca. 220°) gefällt. Die Mutterlaugen ergaben beim Ausschütteln mit Benzol noch eine sehr geringe Menge eines krystallinen Rückstands.

Zur Reinigung wurden die Produkte vereinigt, in 2 cm³ Benzol heiss aufgenommen und an 1,2 g Aluminiumoxyd chromatographiert (Rohrweite 5—7 mm).

Beim Eluieren mit Benzol-Petroläther (2:1 Vol.) wurde zuerst Ausgangsmaterial erhalten (11%), hierauf das gewünschte Dehydrierungsprodukt. Dieses gab beim Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther 9,4 mg (19%) reines und weitere 8% etwas unreineres 2,6-Dimethyl-1,5-anthrazolin.

Das reine Produkt bildet feine weisse Nädelchen; es schmolz ebenso wie dasjenige von *P. Ruggli* und *F. Brandt*[1]) und eine Mischprobe der beiden Präparate bei 245—246° (237—238° unkorr.[2])). Die Substanz fluoresziert bei ultravioletter Beleuchtung blau, in alkoholischer Lösung violett-blau.

2,633 mg Subst. gaben 7,82 mg CO_2 und 1,405 mg H_2O
2,784 mg Subst. gaben 0,324 cm³ N_2 (14°, 740 mm)

$C_{14}H_{12}N_2$ Ber. C 80,73 H 5,81 N 13,46%
Gef. „ 81,00 „ 5,97 „ 13,48%

Bei Anwendung von Nitromethan als Wasserstoff-akzeptor (0,4 cm³ wässriger 3,3-mol. Lösung, 0,6 cm³ Wasser, 42 mg Tetrahydroverbindung XIVa) und 3-stg. Erhitzen im Rohr auf 150° wurden 24% d. Th. eines annähernd reinen Dimethyl-anthrazolins erhalten (Smp. 240—241°).

Ein Dehydrierungsversuch mit Schwefel (bei 200°) gab nur amorphe dunkle Produkte; ebenso ein Ansatz mit Chinon in siedender Toluollösung bei Gegenwart von Palladiumkohle. Auch bei Verwendung von Maleinsäure als Wasserstoff-akzeptor in sied. wässriger Lösung wurde kein Dimethyl-anthrazolin erhalten; nur 5 resp. 10% Ausbeute gaben katalytische Dehydrierungsversuche mit Maleinsäure bei 140° und mit überschüssigem Safrol, das gleichzeitig als Lösungsmittel diente, bei 180°.

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.

[1]) Helv. 27, 290 (1944).

[2]) *P. Ruggli* und *F. Brandt* geben 238—239° (unkorr.) an; die Differenz von 1° rührt daher, dass bei ihrem Schmelzpunktsapparat das Thermometer etwas weiter eingetaucht war.

174. Une nouvelle réaction pour l'identification du cérium

par **Paul Wenger, Yvonne Ruseoni et Roger Duckert.**

(9 IX 41)

Au cours d'une étude des réactifs du fer, l'un de nous (Mlle *Y. Rusconi*) a remarqué qu'un réactif proposé pour l'identification du fer, la p-phénétidine, se prêtait beaucoup mieux à la recherche du cation cérium tétravalent.

Il s'agit en réalité d'une réaction d'oxydo-réduction où la p-phénétidine fonctionne comme indicateur coloré; il ne faut donc pas s'étonner que certains oxydants, que nous citons plus loin, donnent une réaction identique.

Cependant, les caractéristiques de spécificité et de sensibilité nous paraissent assez intéressantes pour que la p-phénétidine puisse être recommandée comme réactif qualitatif du cérium.

Réactif.

Nous employons une solution aqueuse saturée de p-phénétidine.

Caractéristiques de la réaction.

Le cation $Ce^{\cdots\cdot}$ donne, avec la p-phénétidine, une coloration violette.

La sensibilité de la réaction est de 1 γ dans 0,03 ml d'eau, ce qui correspond donc à une limite de dilution de $10^{-4,48}$ $(1:3\times10^4)$.

Mode opératoire.

On dépose, dans un godet d'une plaque à godets, une goutte de la solution à analyser légèrement acide dans laquelle le cérium doit se trouver à l'état tétravalent et l'on ajoute une goutte de la solution du réactif.

En présence de cérium, il apparaît une coloration violette.

Spécificité.

Les cations $Sb^{\cdots\cdot\cdot}$, $Au^{\cdots}$, $Ir^{\cdots\cdot}$, et $V^{\cdots\cdot\cdot}$, de même que l'anion chromique donnent la même réaction que le cérium, et par conséquent, gênent.

Le cation $Fe^{\cdots}$ réagit aussi de la même façon, mais il peut être facilement masqué par formation de complexes avec l'acide phosphorique.

L'anion fluorhydrique, qui complexe le cation cérium(IV), le masque totalement et empêche sa recherche.

Il est possible de déceler un gamma de cérium en présence des ions des élements suivants, en proportion 100:1 : Ag, Pb, Hg, Cu, Cd, Bi, As, Sb ($Sb^{\cdots}$), Sn, Rh, Pd, Ir, Pt, Se, Te, Mo, W, Nb, Ta, Al, Cr, U, terres rares, Y, Zr, Th, Ti, Be, Tl, Zn, Mn, Co, Ni, alcalino-terreux et alcalins.

Genève, Laboratoire de Chimie analytique
et de Microchimie de l'Université.

175. Über die Hydroxychloride des Magnesiums[1])

von **W. Feitknecht** und **F. Held.**

(11. IX. 44.)

1. Einleitung.

Vor längerer Zeit hat der eine von uns über Versuche berichtet, die zum Ziele hatten, die Vorgänge beim Erhärten von Magnesia- oder Sorelzement aufzuklären[2]). Später wurde durch röntgenographische Aufnahmen gezeigt, dass Hydroxychloride mit bestimmtem Gitter auftreten[3]). Bei der Bedeutung, die dem Magnesiazement zukommt, sind seither einige weitere Arbeiten erschienen, die sich mit dem gleichen Problem befassen, so von *Bury* und *Davies*[4]), *Lukens*[5]) und *Chassevent*[6]), ohne dass sich durch sie eine befriedigende und widerspruchslose Deutung der Chemie der Hydroxychloride des Magnesiums ergeben würde[7]).

Es schien uns deshalb von Interesse, die bei der Bearbeitung der Hydroxysalze anderer zweiwertiger Metalle gewonnenen Erfahrungen und Erkenntnisse[8]) auch auf die Hydroxychloride des Magnesiums zu übertragen. Wir haben deshalb deren Untersuchung von neuem aufgenommen, vor allem auch mit dem Ziel, ihre Konstitution aufzuklären und Beziehungen zu den übrigen Hydroxysalzen aufzufinden.

2. Die Bildung der Magnesiumhydroxychloride in wässeriger Lösung.

Zur Herstellung der Hydroxychloride wurde Magnesiumoxyd in Lösungen von Magnesiumchlorid folgender Konzentration umgesetzt: 4-m., 2,5-m., 2-m. und 1,5-m. Das Magnesiumoxyd wurde durch Glühen von „Magnesia carbonica pulvis" erhalten, wobei die Glühtemperatur teils 600°, teils 1000° betrug. Es wurden Mengen von 0,5 g in 50 cm³ Lösung umgesetzt.

Das Isolieren der Hydroxychloride des Magnesiums bereitet grössere Schwierigkeiten, da sie durch Wasser zersetzt werden. Auch vollkommen wasserfreier Alkohol löst das Magnesiumchlorid langsam aus den Hydroxychloriden. Durch besondere Vorversuche wurde aber festgestellt, dass die Umsetzung so langsam erfolgt, dass ohne Bedenken mit Alkohol ausgewaschen werden kann.

---

[1]) 25. Mitteilung über Hydroxysalze 2-wertiger Metalle.

[2]) *Feitknecht*, Helv. **9**, 1018 (1926), **10**, 140 (1927).

[3]) *Feitknecht*, Helv. **13**, 1380 (1930).

[4]) Soc. **1932**, 2008.

[5]) Am. Soc. **54**, 2572 (1932).

[6]) Chim. et Ind. **30**, 152 I [1024] (1933).

[7]) Vgl. auch *Gmelin*, 8. Aufl., Nr. 27 B, S. 144.

[8]) Vgl. die Arbeiten über Hydroxysalze von *Feitknecht* und Mitarbeitern in dieser Zeitschrift.

Für die Isolierung und Reinigung der Bodenkörper erwies sich die Filtriereinrichtung von *Kapsenberg*[1]) als sehr geeignet, da sie ein gleichmässiges und leicht kontrollierbares Auswaschen gewährleistet. Bei der ganzen Operation wurde Kohlendioxyd vollkommen ferngehalten.

Die Niederschläge wurden in einem Vakuumexsikkator über festem Ätznatron bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der Magnesiumgehalt wurde durch Abrauchen mit Schwefelsäure, Erhitzen auf 500° und Wägen des Magnesiumsulfates, der Chlorgehalt nach *Volhard* ermittelt. Der Wassergehalt wurde aus der Differenz berechnet.

Die Röntgenaufnahmen wurden mit einem Metalix-Apparat hergestellt mit reiner Kupfer Kα-Strahlung. Die Aufnahmen waren wesentlich besser als die früher mitgeteilten.

Die äusseren Erscheinungen bei der Umsetzung entsprechen ungefähr den früher geschilderten mit einigen, dem etwas anderen Mischungsverhältnis entsprechenden zeitlichen Verschiebungen. Bei Verwendung von aktivem, nur bei 600° geglühtem Oxyd hatte das erste Umsetzungsprodukt die äussere Form des Ausgangsmaterials und liess mikroskopisch keine krystallinen Anteile erkennen. Dies trifft auch für 4-m. Lösung zu, obschon sich hierin das Oxyd bis auf eine geringe Menge inaktiver Anteile auflöste. Diese ungelösten Reste, die noch das Gerüst der ursprünglichen Oxydkörner bilden, wirken offenbar als Keime für die Ausscheidung des Hydroxychlorids.

Nach einiger Zeit, bei 4-m. Lösung nach ungefähr 2 Tagen, in den verdünnteren Lösungen entsprechend später, begann sich der Bodenkörper in kleine Nädelchen umzuwandeln, die z. T. zu dichten Büscheln aggregiert waren. Bei längerem Lagern unter der Chloridlösung wandelten sich die Büschel kleiner Nädelchen langsam in einzelne oder nur lose aggregierte bis zu 0,25 mm lange Nadeln um. Diese Umkrystallisation wurde in 2,5-m. Lösung etwas näher verfolgt, sie dauerte unter diesen Bedingungen etwa 5 Monate. In 1,5-m. Lösung entstand, wie bei den früheren Versuchen bei Verwendung von aktivem Oxyd, Hydroxyd und nicht Hydroxysalz.

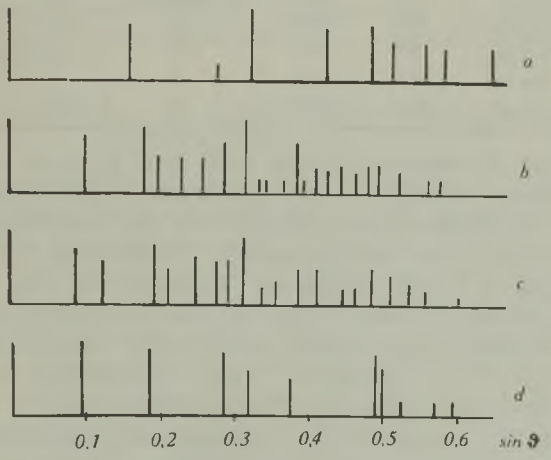


Fig. 1.

Röntgendiagramme von:
a) $Mg(OH)_2$; b) 5 $Mg(OH)_2$, 1 $MgCl_2$, 7 H_2O (Hydroxychlorid III) c) 3 $Mg(OH)_2$, 1 $MgCl_2$, 7 H_2O (Hydroxychlorid II) d) 4 $Mg(OH)_2$, 1 AlOOH.

Die röntgenographische Untersuchung ergab, dass zwei verschiedene wohldefinierte Krystallarten auftreten. Da die

[1]) Chem. Weekb. 34, 403 (1937), Hersteller *Schott & Gen.*, Jena.

ersten Niederschläge erst nach einem Tag isoliert wurden, wurden die in der früheren Arbeit beobachteten hydroxydreichen und sehr instabilen Verbindungen nicht festgestellt[1]); es wurde ihnen auch keine weitere Beachtung geschenkt. Die beiden Diagramme sind neben demjenigen von Magnesiumhydroxyd in Fig. 1 wiedergegeben.

Eine Auswahl der wesentlichen Ergebnisse ist in der Tabelle 1 zusammengestellt, in ihr sind auch die Ergebnisse der Analysen, soweit sie vorliegen, angeführt.

Tabelle 1.

Krystallart und Zusammensetzung einiger Hydroxychloride.

Vers. Nr.	Konz. der Lsg. in Mol/l	Dauer der Alterung in Tagen	Glühtemp. des Oxyds	Krystallart	Zusammensetzung auf 1 $MgCl_2$	
					$Mg(OH)_2$	H_2O
1a	4-m.	1	600°	III	4,94	7,60
2b	4-m.	2	600°	III u. II	4,03	7,54
1b	4-m.	3	600°	II sehr w. III	3,22	7,33
1c	4-m.	8	600°	II	3,08	7,18
5a	2,5-m.	150	600°	II	3,01	7,15
3b	2-m.	3	600°	III	5,05	7,49
3c	2-m.	10	600°	II	3,01	7,16
4a	2-m.	10	1000°	III	5,39	7,11
4b	2-m.	16	1000°	III u. II	4,09	7,75
4c	2-m.	20	1000°	II wenig III	3,28	7,88
6b	1,5-m.	20	1000°	III	5,10	7,21
6d	1,5-m.	30	1000°	III	—	—
6e	1,5-m.	60	1000°	II	—	—
6c	1,5-m.	180	1000°	II	3,07	6,77

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass sich bei allen Konzentrationen zwischen 4- und 1,5-m. als erstes Produkt bei der Umsetzung von Magnesiumoxyd, aktivem wie inaktivem, in Magnesiumchloridlösung eine wohldefinierte Verbindung bildet, bei der 5 $Mg(OH)_2$ auf 1 $MgCl_2$ kommen. (Versuche 1a, 3b, 6b). Wo der Oxydgehalt grösser ist, wie bei 4a, ist dies wohl auf eine kleine Beimengung von röntgenographisch nicht mehr nachweisbarem Oxyd zurückzuführen. Wir bezeichnen diese Verbindung als Hydroxychlorid III; sie entspricht in ihrer Zusammensetzung der von *Lukens*[2]) aus übersättigter Lösung als erstes Ausscheidungsprodukt erhaltenen.

Der Wassergehalt ist stets etwas höher als 7 Formelgewichte auf 1 $MgCl_2$, 5 $Mg(OH)_2$. Auf die Schwierigkeit der Ermittlung des Wassergehaltes hat *Lukens* hingewiesen. Aus später mitgeteilten Gründen schreiben wir als Idealformel für diese Verbindung

1 $MgCl_2$, 5 $Mg(OH)_2$, 7 H_2O.

[1]) *Feitknecht*, Helv. **13**, 1380 (1930).

[2]) l. c.

Bei rascher Bildung unter der keimfördernden Wirkung von Oxyd ist diese Verbindung so fein krystallin, dass mikroskopisch keine Krystalle erkannt werden können. Bei langsamerer Ausscheidung bildet sie sehr dünne lange Nädelchen.

Beim Lagern unter der Mutterlauge wandelt sich Hydroxychlorid III in eine neue Verbindung um, die wir als Hydroxychlorid II bezeichnen wollen. Bei diesem kommen in Übereinstimmung mit allen früheren Untersuchungen 3 $Mg(OH)_2$ auf 1 $MgCl_2$. Diese Verbindung ist nach *Bury* und *Davies*[1]) bis zu einer Konzentration von 1,25-m. stabil.

Für den Wassergehalt werden von den verschiedenen Forschern nicht gleiche Werte angegeben, nämlich, nach Abzug des Hydroxylwassers, 7 von *Maeda* und *Yamone*[2]), 8 von *Bury* und *Davies* und 9 von *Robinson* und *Waggaman*[3]). Aus unseren Versuchen geht einwandfrei hervor, dass die Verbindung der Formel **1 $MgCl_2$, 3 $Mg(OH_2)$, 7 H_2O** das in Fig. 1 mitgeteilte Röntgendiagramm gibt.

Die Umwandlung von III in II ist mikroskopisch daran zu erkennen, dass eine Umkrystallisation zu grösseren Krystallnadeln eintritt. Präparate mit einer zwischen 5 und 3 $Mg(OH)_2$ liegenden Zusammensetzung geben Röntgendiagramme mit den intensivsten Linien beider Krystallarten, sind also zweifellos physikalische Mischungen beider.

Es ist interessant, dass die Bildung von II erst einsetzt, wenn sich III vollständig ausgeschieden hat. Sie beginnt deshalb in gleichkonzentrierter Lösung bei Verwendung von inaktivem Oxyd erst zu einer Zeit, wo sie bei aktivem Oxyd schon beendet ist und geht nachher auch viel langsamer vor sich (vgl. Vers. 3b, 3c, 4a—c). Bei *Lukens* setzte nach Ausscheidung aus oxydübersättigter 2,47-m. Lösung die Umsetzung schon nach 10 Stunden ein.

Die Bildung relativ grosser Nadeln bei sehr langer Lagerung unter der Mutterlauge ist, wie Vers. 5a zeigt, auf ein Krystallwachstum von II infolge der recht beträchtlichen Löslichkeit zurückzuführen.

3. Die verschiedenen Hydratstufen der Magnesiumhydroxychloride.

Wie schon erwähnt, ist bis dahin die Frage des Krystallwassergehaltes der Magnesiumhydroxychloride noch unabgeklärt. Um zu prüfen, ob noch wasserreichere Hydrate existieren, als die von uns beim Trocknen über festem Ätznatron erhaltenen, wurde je eine Probe der beiden Verbindungen bis zur Gewichtskonstanz über einer 20-proz. Natronlauge stehen gelassen. Der Dampfdruck einer solchen Lösung beträgt bei Zimmertemperatur rund 10 mm. Beide Verbindungen nahmen etwas Wasser auf, nach Erreichen des stationären Zustandes kamen bei Hydroxychlorid II 8,2 Mole Wasser auf 1 $MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$ und bei III 7,8 auf 1 $MgCl_2$, 5 $Mg(OH)_2$. Das Röntgendiagramm war in beiden Fällen unverändert. Sehr wahrscheinlich ist das zusätzlich aufgenommene Wasser nur oberflächlich adsorbiert, da die Hydroxychlorid-Kryställchen infolge der leichten Zersetzlichkeit ein besonders grosses Adsorptionsvermögen

[1]) l. c.
[2]) Bl. Phys. chem. Res. Tokyo **7**, 340 (1928).
[3]) J. Phys. Chem. **13**, 673 (1909).

für Wasser besitzen dürften. Der normale Krystallwassergehalt dürfte demnach für beide Hydroxychloride 7 Mole betragen.

Die Frage, ob weitere wasserärmere Hydratstufen existieren, wurde durch isobaren Abbau bei steigender Temperatur geprüft.

Je ein Präparat von II und III wurde in einer Trockenpistole über Phosphorpentoxyd bei konstanter Temperatur so lange getrocknet, bis im Laufe von 12 Stunden keine weitere Gewichtsabnahme mehr festzustellen war. Die Temperatur wurde von 10° zu 10° gesteigert. Neben den Proben in den Wägegläschen zur Feststellung der Gewichtsabnahme wurde Hydroxychlorid in Markröhrchen eingefüllt, in der Trockenpistole entwässert und die Veränderungen röntgenographisch verfolgt. Ausgangsmaterial war bei beiden Hydroxychloriden ein Präparat mit möglichst genauer stöchiometrischer Zusammensetzung. In den Figuren 2 und 4 ist die Gewichtsabnahme berechnet auf Mole Wasser auf 1 Formelgewicht Hydroxychlorid graphisch wiedergegeben.

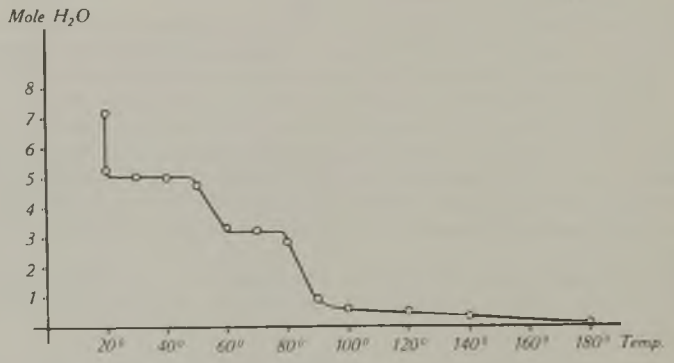


Fig. 2.
Isobare Entwässerung von 3 $Mg(OH)_2$, 1 $MgCl_2$, 7 H_2O.

Hydroxychlorid II zeigt folgendes Verhalten beim Entwässern (Fig. 2). Schon bei 20° werden über Phosphorpentoxyd rund 2 der 7 Mole Krystallwasser ziemlich rasch abgegeben. Die Hydratstufe mit 5 Molen Wasser ist beständig bis 50°, bei 60° werden 2 weitere Mole abgegeben. Die Hydratstufe mit 3 Molen Wasser ist bis 80° beständig. Bei noch höherer Temperatur findet eine weitere Wasserabgabe statt, allerdings das letzte halbe Mol, wie das häufig der Fall ist, erst bei beträchtlich erhöhter Temperatur.

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung sind mit dem Verlauf der Wasserabgabe vollkommen in Übereinstimmung. Jede Hydratstufe gibt ein charakteristisches Röntgendiagramm. Sie sind in der Fig. 3 zusammengestellt. Der Übergang einer höheren in die nächst niedrigere Hydratstufe erfolgt diskontinuierlich und zweiphasig. Dies gilt auch für die Abgabe der letzten 3 Mole Hydratwasser. Ein bei 90° entwässertes Präparat zeigte deutlich die Linien des 3-Hydrats und diejenigen des hydratwasserfreien Hydroxychlorids. Die nicht streng stufenweise Abgabe dieser drei letzten Wassermolekeln ist demnach auf eine gehemmte Einstellung des Gleichgewichtes zurückzuführen.

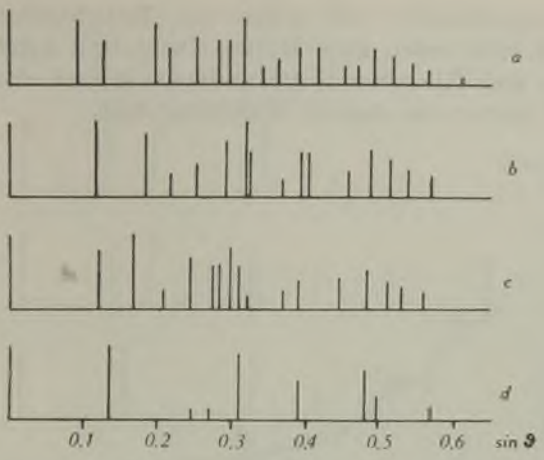


Fig. 3.

Röntgendiagramme von:
a) 3 $Mg(OH)_2$, 1 $MgCl_2$, 7 H_2O; b) dasselbe mit 5 H_2O; c) dasselbe mit 3 H_2O; d) dasselbe wasserfrei.

Zur Überprüfung dieser Ergebnisse, vor allem auch zur Feststellung, ob eventuell Chlorwasserstoff abgegeben wird, wurden Präparate der verschiedenen Hydratstufen durch Entwässern bei entsprechender Temperatur hergestellt und analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Die verschiedenen Hydratstufen von Hydroxychlorid II.

Entwässerungs-Temperatur	Zusammensetzung Auf 1 $MgCl_2$ kommen	
	$Mg(OH)_2$	H_2O
30°	2,98	5,15
65°	3,16	3,4
180°	3,04	0,15

Aus diesen Versuchen geht eindeutig hervor, dass folgende vier Hydratstufen existieren:

$MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$, 7 H_2O; $MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$, 5 H_2O;
$MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$, 3 H_2O; $MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$.

Schliesslich wurde auch die Frage der Wiederaufnahme von Wasser geprüft.

Ein vollständig entwässertes Präparat wurde über 20-proz. Natronlauge stehen gelassen, wobei rasch Wasser aufgenommen wurde und zwar rund 17 Mole auf 1 $MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$, davon wurden allerdings beim Trocknen über festem Ätznatron wieder 10 abgegeben. Diese Präparate zeigten das Röntgendiagramm von Hydroxychlorid III, erst nach 4-monatiger Lagerung war es wieder in II übergegangen. Wie bei der Umsetzung in wässeriger Lösung bildet sich also zuerst die hydroxydreichere Verbindung neben nicht gebundenem Chlorid. Dies und der hohe Dispersitätsgrad ist verantwortlich dafür, dass eine beträchtliche Menge Wasser adsorbiert wird.

Hydroxychlorid III ergab die Entwässerungskurve von Fig. 4. Auch hier treten zwei Hydratstufen und hydratwasserfreies Hydroxysalz auf. Die verschiedenen Hydrate sind aber weniger beständig und haben ein engeres Existenzgebiet.

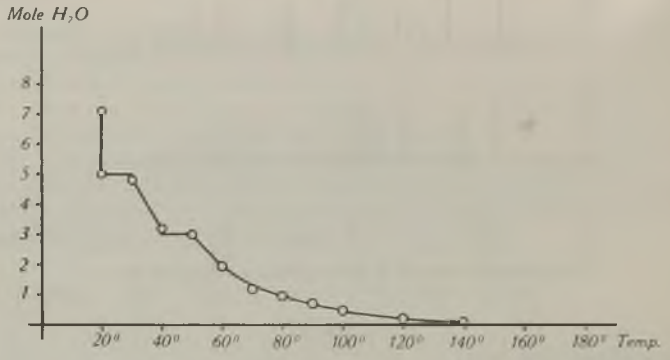


Fig. 4.

Isobare Entwässerung von 5 $Mg(OH)_2$, 1 $MgCl_2$, 7 H_2O.

Die einzelnen Hydratstufen wurden ebenfalls durch geeignete Entwässerung dargestellt und analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Die verschiedenen Hydratstufen von Hydroxychlorid III.

Entwässerungs-Temperatur	Zusammensetzung Auf 1 $MgCl_2$ kommen	
	$Mg(OH)_2$	H_2O
30°	5,03	5,07
50°	5,14	2,95
180°	5,09	0,22

Die Röntgenaufnahmen zeigen, dass jeder Hydratstufe ein charakteristisches Gitter zukommt. Der Übergang der einen in die andere erfolgt diskontinuierlich und zweiphasig. Es ist auffallend, dass bei Präparaten, die aus einer Mischung von 3-Hydrat und hydratwasserfreiem Hydroxychlorid bestanden, die Linien des letzteren sehr stark verbreitert waren. Die Diagramme sind in Fig. 5 zusammengestellt. Ein Vergleich mit Fig. 3 ergibt, dass das 3-Hydrat und das wasserfreie III das gleiche Gitter haben wie die entsprechenden Stufen von II. Die Röntgendiagramme unterscheiden sich nur durch eine geringe Linienverschiebung, und zwar sind bei II die Gitterabstände grösser.

Durch diese Versuche sind die folgenden Verbindungen einwandfrei nachgewiesen:

$1\ MgCl_2,\ 5\ Mg(OH)_2,\ 7\ H_2O$; $1\ MgCl_2,\ 5\ Mg(OH)_2,\ 5\ H_2O$;
$1\ MgCl_2,\ 5\ Mg(OH)_2,\ 3\ H_2O$; $1\ MgCl_2,\ 5\ Mg(OH)_2$

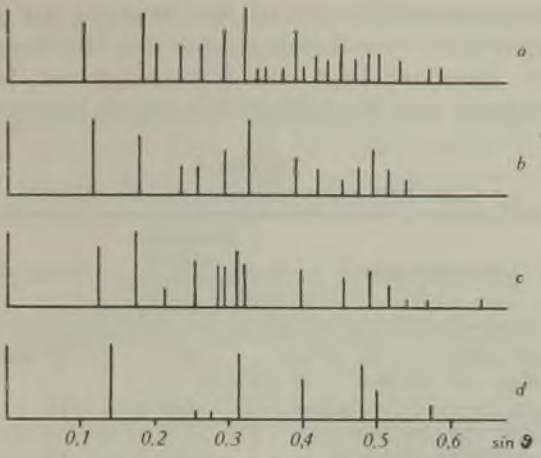


Fig. 5.

Röntgendiagramme von:
a) 5 $Mg(OH)_2$, 1 $MgCl_2$, 7 H_2O; b) dasselbe mit 5 H_2O; c) dasselbe mit 3 H_2O; d) dasselbe wasserfrei.

Das entwässerte Hydroxychlorid III nimmt wiederum sehr leicht Wasser auf und geht dabei in das 7-Hydrat über. Über 20-proz. Natronlauge wird aber ebenfalls wesentlich mehr Wasser festgehalten, nämlich rund 15 Mole auf 1 Formelgewicht, davon werden 8 Mole über festem Ätznatron wieder abgegeben, sind also nur an dem hochdispersen Material adsorbiert.

4. Herstellung von Hydroxychloriden bei erhöhter Temperatur.

a) Aus dem Vorhergehenden geht hervor, dass nach der Entwässerung Hydroxychlorid II und III die gleiche Krystallart, aber etwas andere Gitterdimensionen besitzen. Es liegt also eine Verbindung mit wechselnder Zusammensetzung vor, die wir als Hydroxychlorid IV bezeichnen möchten. Es war weiter zu untersuchen, ob die Zusammensetzung innerhalb der schon festgestellten Werte beliebig variieren kann, und welches die äussersten Grenzen sind.

Wir haben zu diesem Zwecke Magnesiumoxyd mit Lösungen von Chlorid in wechselnden Mengen angerührt, wie bei der Herstellung von Sorelzement. Bei den gewählten Verhältnissen trat Erhärtung ein, wobei sich, wie später noch ausführlicher gezeigt werden soll, Hydroxychlorid III bildet, eventuell überschüssiges Chlorid bleibt ungebunden.

Diese Proben wurden bei erhöhter Temperatur entwässert. Aus einer Reihe von Vorversuchen ergab sich, dass das folgende Vorgehen am zweckmässigsten war. Die erhärteten Proben wurden in kleine Reagensgläser gegeben und während 20 Minuten in einem elektrischen Ofen auf 300° erhitzt. Längeres Erhitzen war nicht nötig, da nach dieser Zeit die Umsetzung vollzogen war. Die Proben wurden analysiert und röntgenographisch untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4, S. 1488 zusammengestellt.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass bei einem Mischungsverhältnis Chlorid zu Hydroxyd 1:6 ungebundenes Hydroxyd neben IV vorliegt und beim Mischungsverhältnis 1:2,25 neben IV ein weiteres Hydroxychlorid, das wir als I bezeichnen wollen.

Beim Mischungsverhältnis 1:4 ist der Abstand der Linien auf den Röntgendiagrammen zwischen denen mit den Mischungsverhältnissen 1:5 und 1:3. Demnach liegt eine Krystallart vor, bei der sich die Zusammensetzung und die Gitterdimensionen kontinuierlich ändern können.

Tabelle 4.

Bei 300° hergestellte Hydroxychloride.

Herstellungsart	Zusammensetzung $Mg(OH)_2$ auf 1 $MgCl_2$	Röntgendiagramm
$MgCl_2 : MgO = 1 : 6$; 2,5-m. 6 Mon. 18°; 20′ 300°	6	IV und $Mg(OH)_2$
$MgCl_2 : MgO = 1 : 5$; 2,5-m. 1 Mon. 18°; 20′ 300°	4,99	IV
$MgCl_2 : MgO = 1 : 4$; 3-m. 2 Tage 18°; 20′ 300°	4,01	IV
$MgCl_2 : MgO = 1 : 2$; 4-m. 2 Tage 18°; 20′ 300°	2,25	IV und I
$MgCl_2 : MgO = 1 : 1{,}2$; 4-m. 2 Tage 18°; 20′ 300°	1,39	I und sehr schwach IV
$MgCl_2 : MgO = 1 : 1$; 4-m. 2 Tage 18°; 20′ 300°	1,21	I
$MgCl_2 : MgO = 1{,}2 : 1$; 4-m. 8 Jahre 18°; 20′ 300°	1,03	I
$MgCl_2 : MgO = 2 : 1$; 4-m. 2 Tage 18°; 20′ 300°	0,87	I
$MgCl_2 : MgO = 3 : 1$; 4-m. 2 Tage 18°; 20′ 300°	0,60	I neben weiteren Linien

Bei einer mittleren Zusammensetzung $MgCl_2$, 1 $Mg(OH)_2$ tritt eine neue Krystallart mit charakteristischem Gitter auf. Das Diagramm ist in Fig. 6 wiedergegeben.

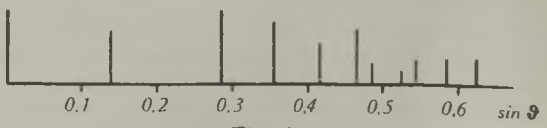


Fig. 6.

Röntgendiagramme von MgOHCl.

Diese Verbindung hat *Moldenhauer*[1]) vor längerer Zeit bei der Entwässerung von wasserhaltigem Magnesiumchlorid erhalten. Er hat aus Gleichgewichtsuntersuchungen geschlossen, dass die Verbindung eine konstante Zusammensetzung hat. Nach unseren Ergebnissen kann die Zusammensetzung innerhalb der Grenzen von 1 : 0.87—1.2 schwanken. In Übereinstimmung mit der Analyse sind auch die Gitterdimensionen nicht konstant (vgl. Abschnitt 5). Möglicherweise sind Präparate mit einem Über- und einem Unterschuss von Chlorid nur instabil und im Gleichgewicht nur die stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindung beständig.

[1]) Z. anorg. Ch. **51**, 381 (1906).

5. Struktur und Konstitution der Magnesiumhydroxychloride.

a) Mg(OH)Cl.

Das Röntgendiagramm von Hydroxychlorid I, Mg(OH)Cl, lässt sich hexagonal indizieren (vgl. Fig. 5). Die beobachteten Indices gehorchen der Rhomboëderbedingung. Ein Vergleich mit dem Diagramm von Ni(OH)Cl ergibt, dass die beiden Verbindungen isomorph sind[1]).

Nach Abschnitt 4 ist die Zusammensetzung nicht ganz konstant. Für die verschiedenen Präparate wurden die in folgender Tabelle zusammengestellten Gitterdimensionen erhalten.

Tabelle 5.

Gitterdimensionen von Mg(OH)Cl.

Vers. Nr.	Zusammensetzung	Gitterdimensionen			
		a	c	c/3	V
	$MgCl_2$	3,595	17,85	5,95	65,6
12b	I neben Chlorid .	3,36	17,3	5,78	56,5
12e	I neben IV . . .	3,36	17,3	5,78	56,5
12c	$Mg(OH)_{0,93}Cl_{1,07}$.	3,41	18,0	6,0	60,5
12d	$Mg(OH)_{1,02}Cl_{0,98}$.	3,33	17,1	5,70	54,7
11f	$Mg(OH)_{1,10}Cl_{0,90}$.	3,36	17,2	5,74	56,1

Aus der Zusammenstellung folgt, dass bei den beiden Präparaten die neben Mg(OH)Cl noch IV bzw. Chlorid physikalisch beigemischt enthielten, die Gitterdimensionen gleich sind. Bei den Präparaten 12e und 12d mit einem Über- bzw. Unterschuss an Chlorionen sind die Gitterdimensionen grösser bzw. kleiner, während Präparat 11f mit einem noch grösseren Überschuss an OH-Ionen die Dimensionen wiederum ungefähr gleich sind wie bei den beiden ersten Präparaten.

Im Anschluss an die Versuche von *Moldenhauer* möchten wir dieses Ergebnis so deuten, dass nur die einfach stöchiometrisch zusammengesetzten Krystalle stabil sind. Es ist naheliegend, ihnen die Gitterdimensionen a = 3,36 Å, c = 17,3 Å zuzuschreiben. Unter geeigneten Bildungsbedingungen können instabile Krystalle mit einem Über- oder Unterschuss von Chlorionen entstehen, mit entsprechend anderen Gitterdimensionen (Präp. 12 c und d). Bei Präparat 11 f haben die Krystalle sehr wahrscheinlich nicht die durch die Formel angegebene, sondern eine annähernd stöchiometrische Zusammensetzung, die Beimischung von Hydroxychlorid IV ist aber zu klein, um röntgenographisch festgestellt werden zu können.

Das Volumen der hexagonalen Elementarzelle für die Präparate 12b und c beträgt 68,4 Å³, das der rhomboëdrischen 56,12 Å³ für Präparat 12d 163,2 bzw. 54,41 Å³. Von diesem Präparat wurde die Dichte in Xylol bestimmt und ein Wert von 2,362 gefunden.

[1]) *Feitknecht*, Helv. **19**, 831 (1936).

Daraus berechnet sich das Volumen eines Formelgewichtes zu 53,6 Å³. Die rhomboëdrische Elementarzelle enthält also ein Formelgewicht Mg(OH)Cl.

Wie bei der Diskussion der Struktur von Ni(OH)Cl erwähnt wurde[1]), sind vor allem zwei Möglichkeiten für die Anordnung der Ionen im Gitter zu berücksichtigen. Bei beiden haben in der rhomboëdrischen Zelle die Mg-Ionen die Lage ooo, bilden also eine hexagonale Schicht. Im einen Fall können die OH-Ionen die Lage + (u,u,u), die Cl-Ionen − (v,v,v) haben, d. h. die Schichten der Mg-Ionen sind auf der einen Seite von OH-, auf der andern von Cl-Ionen bedeckt. Im andern Fall sind die OH- und die Cl-Ionen statistisch über die Plätze ± (u,u,u) bzw. ± (v,v,v) verteilt.

Da die Reflexe höherer Ordnung stark abgeschwächt sind, lässt sich die Entscheidung nicht durch eine Intensitätsbetrachtung treffen. Dagegen ergibt sich aus geometrischen Gründen, dass der 2. Fall viel wahrscheinlicher ist.

Das Magnesiumchlorid hat eine analoge Struktur[2]). Die Gitterdimensionen der hexagonalen Elementarzelle sind: a = 3,595, c = 17,85 (vgl. Tab. 5). Wie man sieht, ist der Schichtenabstand c/3 beim Hydroxychlorid fast gleich gross, der Abstand a der Ionen in den Schichten aber beträchtlich kleiner. Aus dem Radius des Chlorions, wie aus den Dimensionen der Elementarzelle des Cd(OH)Cl, dessen Struktur von *Hoard* und *Grenko*[3]) aufgeklärt wurde und bei dem die Hydroxyl- und Chlorionen wie bei Fall 1 angeordnet sind, ergibt sich, dass bei dieser Anordnung eine geringere Abnahme von a und eine grössere von c zu erwarten wäre.

Mg(OH)Cl und Ni(OH)Cl krystallisieren demnach im C 19-Typ mit statistischer Verteilung der Hydroxyl- und Chlorionen über die Anionenplätze.

b) Hydroxychlorid IV.

Wie schon erwähnt, geben $MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$, 7 H_2O und $MgCl_2$, 5 $Mg(OH)_2$, 7 H_2O beim vollständigen Entwässern die gleiche Krystallart. Ihr Röntgendiagramm zeigt grosse Ähnlichkeit mit demjenigen von Magnesiumhydroxyd und unterscheidet sich von diesem nur durch den geringeren Linienabstand und die geringere Intensität der Reflexe höherer Ordnung.

Die Indizierung unter Annahme der Zugehörigkeit zum hexagonalen System gelingt; es liegt eine Struktur mit C 6-Typ vor. Allerdings tritt häufig eine sehr schwache Linie auf, die nicht zugeordnet werden kann.

Es liegt demnach eine Struktur vor wie beim Nickelhydroxychlorid II, die so beschrieben werden kann, dass ein Teil der Hydroxylionen des Hydroxyds durch Chlorionen ersetzt ist. Dies macht ver-

[1]) *Feitknecht*, Helv. **19**, 831 (1936).

[2]) *L. Pauling*, Proc. Nat. Ac. **15**, 709 (1929), Strukturber. 743 (1931).

[3]) Z. Kr. **87**, 110 (1934).

ständlich, dass die Zusammensetzung innerhalb beträchtlicher Grenzen schwanken kann, und entsprechend auch die Gitterdimensionen.

Die oben erwähnte häufig auftretende, schwache nicht indizierbare Linie lässt auf eine schwache Überstruktur schliessen.

In der folgenden Tabelle 6 ist eine Zusammenstellung der beobachteten Gitterdimensionen und die dazugehörenden Zusammensetzungen gegeben.

Tabelle 6.

Gitterdimensionen von Hydroxychlorid IV.

Vers. Nr.	Zusammensetzung	Gitterdimensionen		
		a	c	V
11e	IV und I.	3,26	5,75	52,8
7i	$Mg(OH)_{1,50}Cl_{0,50}$.	3,25	5,75	52,5
11d	$Mg(OH)_{1,60}Cl_{0,40}$.	3,24	5,70	51,8
11c u. 8m	$Mg(OH)_{1,67}Cl_{0,33}$.	3,21	5,62	50,2
11b	IV und $Mg(OH)_2$.	3,18	5,62	49,2
	$Mg(OH)_2$	3,142	4,75	40,6

Aus der Zusammenstellung folgt, dass das aus Hydroxychlorid II entstandene $Mg(OH)_{1,50}Cl_{0,50}$ deutlich grössere Gitterabstände besitzt, als das aus III entstandene $Mg(OH)_{1,67}Cl_{0,33}$. Präparat 11d mit einer dazwischen liegenden Zusammensetzung zeigt Gitterdimensionen die zwischen beiden stehen, immerhin deutlich näher dem ersteren. Die Dimensionen von IV des Präparates 11e, das nebstdem noch I enthielt, zeigte praktisch die gleichen Dimensionen wie $Mg(OH)_{1,50}Cl_{0,50}$, so dass dies die obere Grenze des Homogenitätsbereiches von IV zu sein scheint. Im Präparat 11b, in dem noch Hydroxyd enthalten war, wurden dagegen kleinere Abstände für IV gefunden als bei den Präparaten der Zusammensetzung $Mg(OH)_{1,67}$ $Cl_{0,33}$, so dass offenbar die untere Grenze des Homogenitätsbereiches noch etwas tiefer liegt. Da das Mischungsverhältnis Hydroxyd zu Chlorid bei diesem Präparat 6:1 war, und die Hydroxydreflexe deutlich auftraten, so kann diese Grenze nicht sehr weit unter der oben angegebenen Zusammensetzung liegen.

Ein Vergleich der Dimensionen der Elementarzelle des Hydroxychlorids mit derjenigen des Hydroxyds zeigt, dass der Abstand der Ionen in den Schichten nur wenig grösser ist, der Abstand der Schichten aber rund 1 Å. Dies führt zur Annahme, dass die Chlorionen nicht in der gleichen Ebene liegen wie die Hydroxylionen, sondern weiter von den Magnesiumionen entfernt sind.

In den Tabellen 5 und 6 sind die Volumina von 1 Formelgewicht $Mg(OH)_xCl_y$, d. h. die Volumina der Elementarzelle als V mit angeführt und in Fig. 7 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung aufgetragen. Für die Präparate mit der Zusammensetzung Mg(OH)Cl,

$Mg(OH)_{1:5}(OH)_{0,5}$ und $Mg(OH)_{1,67}Cl_{0,33}$ liegen die Werte ähnlich wie bei den Hydroxychloriden des Nickels fast auf einer Geraden, die über der Verbindungslinie für $MgCl_2$ und $Mg(OH)_2$ liegt. Beim Mg(OH)Cl ergeben die Präparate mit abweichender Zusammensetzung Werte, die beträchtlich über bzw. unterhalb dieser Geraden liegen, was ebenfalls für ihre Instabilität spricht.

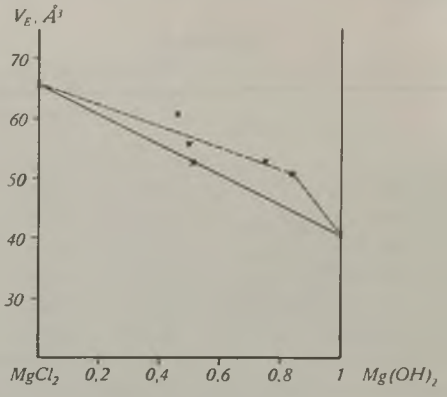


Fig. 7.
Volumina der Elementarzelle in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

c) Konstitution der wasserhaltigen Hydroxychloride.

Die Struktur der wasserhaltigen Hydroxychloride liess sich nicht aufklären. Die Röntgendiagramme, vor allem der 7-Hydrate, zeigen grosse Ähnlichkeit zu denjenigen von Hydroxysalzen und Doppelhydroxyden mit Doppelschichtengitter. Zum Vergleich ist in Fig. 1d das Diagramm von Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd wiedergegeben. Hydroxychlorid III ist übrigens isomorph mit Nickelhydroxychlorid IV.

Aus der extrem nadeligen Form ist aber zu schliessen, dass nicht eine Netz-, sondern eine Kettenstruktur vorliegt.

Die Diagramme der verschiedenen Hydratstufen weisen eine gewisse Ähnlichkeit auf. Es ist charakteristisch, dass die beiden ersten intensiven Reflexe mit abnehmendem Wassergehalt zusammenrücken und bei der wasserfreien Form nur noch eine Linie vorhanden ist. Ferner fällt auf, dass einige der intensivsten Linien bei allen Stufen mit nur geringer Änderung des Abstandes vorhanden sind. Es sind dies vor allen die Linien, denen beim wasserfreien Salz die Indices 101 und 110 zukommen. Sie entsprechen zwei dicht besetzten Ebenen bei hexagonal dichtester Kugelpackung.

Diese Tatsachen und das Verhalten beim Entwässern können durch die Annahme gedeutet werden, dass bei den Hydraten mit 7 und 5 Molen Wasser die Krystalle aufgebaut sind aus Bändern

von Hydroxysalz von ähnlichem Bau wie die Hydroxydschichten, und zwischen diese sind Ketten oder Bänder von Wasser eingelagert.

Es ist früher auf die Analogie zwischen Hydroxysalzen mit Doppelschichtengitter und den blätterigen Hydroxysilicaten hingewiesen worden[1]). Die Hydroxysalze mit Kettenstruktur dürfen wohl mit den faserigen Hydroxysilicaten, wie dem Chrysotil, verglichen werden.

Es ist erstaunlich, dass die Verbindungen 1 $MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$, 3 H_2O und 1 $MgCl_2$, 5 $Mg(OH)_2$, 3 H_2O genau dasselbe Gitter besitzen und sich nur wenig in ihren Dimensionen unterscheiden. Es ist dies wohl nur möglich bei einem Gitter mit Leerstellen und teilweiser Substitution der Chlor- und Hydroxylionen und eventuell der Wassermolekeln.

7. Über den Mechanismus der Erhärtung der Magnesiazemente.

Die oben mitgeteilten Resultate gestatten eine Präzisierung der seinerzeit entwickelten Anschauungen über den Mechanismus der Erhärtung der Magnesiazemente[2]). Zu deren Prüfung wurden einige weitere Versuche mit erhärteten Magnesiazementproben ausgeführt. Es soll an anderer Stelle ausführlicher darüber berichtet werden, hier seien nur die wesentlichsten Ergebnisse kurz zusammengefasst.

Zuerst wurden in einer Reihe weiterer Versuche die Vorgänge beim Erhärten röntgenographisch verfolgt.

Dabei wurde die Konzentration der Lösung und das Mengenverhältnis Oxyd zu Chlorid variiert, letzteres in den Grenzen 1—6 : 1. Unter allen Bedingungen entsteht als erstes Umsetzungsprodukt Hydroxychlorid III, $MgCl_2$, 5 $Mg(OH)_2$, 7 H_2O. Magnesiumhydroxyd tritt, wie schon früher festgestellt, nie auf. Die chloridreicheren Proben müssen neben Hydroxychlorid III noch ungebundenes Chlorid enthalten, das als konzentrierte Lösung die Poren auffüllt, solche Präparate fühlen sich deshalb z. T. feucht an und sind hygroskopisch.

In den Proben bis zu einem Verhältnis 3 MgO : 1 $MgCl_2$ findet eine langsame Umwandlung von Hydroxychlorid III zu II, $MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$, 7 H_2O statt, ein evtl. weiterer Überschuss an Chlorid bleibt ungebunden. Bei Proben mit dem Verhältnis 1 Oxyd : 1 Chlorid setzte diese Umwandlung nach 10 Tagen ein, bei solchen mit 3 Oxyd auf 1 Chlorid erst später als nach 20 Tagen und war nach 90 Tagen beendet. In den festen Proben ist diese Umwandlung wesentlich langsamer als unter überschüssiger Lösung.

In den Proben mit Mischungen von 5 MgO zu 1 $MgCl_2$ bleibt Hydroxychlorid III auch bei sehr langem Lagern unverändert.

Die genauere Untersuchung der Erhärtung bei Proben mit mehr als 5 MgO auf 1 $MgCl_2$ führte zu etwas anderen Ergebnissen als früher. Es zeigte sich, dass in diesem Falle, z. B. bei 6 MgO auf 1 $MgCl_2$, die erhärteten Proben bis zu 20 Tagen wenig unverändertes Oxyd neben Hydroxychlorid III enthalten. Bei noch längerem Lagern geht dieses dann in Hydroxyd über. Die geringe Geschwindigkeit der Hydratation des Oxyds ist wahrscheinlich auf die Einschliessung durch das Hydroxychlorid zurückzuführen. Dieses langsame Hydratisieren von überschüssigem Oxyd hat das gefürchtete Treiben der Magnesiazemente zur Folge.

[1]) *Feitknecht* und *Berger*, Helv. **25**, 1543 (1942).

[2]) *Feitknecht*, Helv. **10**, 140 (1927); **13**, 1380 (1930).

Unsere umfangreichen röntgenographischen Beobachtungen stimmen nicht ganz mit denjenigen von *Davies* und *Bury*[1]) überein. Die von diesen Autoren angegebenen wenigen Reflexe, besonders die ersten stimmen besser mit den intensivsten von Hydroxychlorid III als II überein, die spärlichen Angaben gestatten keinen kritischen Vergleich mit unseren Erfahrungen.

Wir haben auch einige Versuche über das Auslaugen verschiedener Magnesiazementproben bekannter Zusammensetzung gemacht.

Gewählt wurden zwei Proben mit dem Mischungsverhältnis 3 MgO, 1 $MgCl_2$; die erste, 20 Tage gealtert, bestand aus Hydroxychlorid III und enthielt noch Magnesiumchlorid. Die zweite, 90 Tage gealtert, bestand aus Hydroxychlorid II. Bei der dritten Probe wurde ein Mischungsverhältnis 5 MgO, 1 $MgCl_2$ gewählt; sie war 30 Tage gealtert und bestand aus Hydroxychlorid III. Alle drei Proben in Form runder, ca. 5 mm dicker Stäbe, wurden mit langsam strömendem destilliertem Wasser behandelt. Nach 10 Tagen war Probe 1 vollständig ausgelaugt und in eine weiche Masse von Hydroxyd umgewandelt. Auch die 2. Probe war weitgehend ausgelaugt, enthielt aber im Innern noch etwas Hydroxychlorid II. Die 3. Probe war wesentlich resistenter, die äussere Hülle bestand aus Hydroxyd und Hydroxychlorid III, der Kern war chemisch noch unverändert. Danach wird ein Zement, der neben Hydroxychlorid III noch ungebundenes Chlorid enthält, leichter durch Wasser zersetzt, als ein solcher gleicher Zusammensetzung der aus Hydroxychlorid II besteht. Weitaus am beständigsten ist aber ein Zement, der aus reinem Hydroxychlorid III besteht. Diese Tatsachen sind nach dem früher Gesagten ohne weiteres verständlich.

Aus unseren Untersuchungen folgt also, dass es am günstigsten ist, das Mischungsverhältnis zwischen Oxyd und Chlorid so zu wählen, dass sich die instabile Verbindung $MgCl_2$, 5 $Mg(OH)_2$, 7 H_2O bilden kann, und nicht das stabile $MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$, 7 H_2O. Es ist dies eine Tatsache, die sich in der Praxis rein empirisch ergeben hat.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass das sehr gute Bindungsvermögen von Magnesiazement zweifellos mit der extrem nadeligen Ausbildungsform der Magnesiumhydroxychloride zusammenhängt. Ferner spielt auch der hohe Wassergehalt für die abbindenden Eigenschaften eine wesentliche Rolle.

8. Zusammenfassung.

1. Beim Umsetzen von Magnesiumoxyd in Magnesiumchloridlösung konzentrierter als 1,25-m. bilden sich zwei wohldefinierte Hydroxychloride mit charakteristischem Röntgendiagramm. Zuerst bildet sich bei allen Konzentrationen die instabile Verbindung 1 $MgCl_2$, 5 $Mg(OH)_2$, 7 H_2O; diese wandelt sich nachträglich in die bei allen Konzentrationen stabile Verbindung 1 $MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$, 7 H_2O um.

2. Aus der isobaren Entwässerung und der röntgenographischen Untersuchung folgt, dass jede der beiden Verbindungen weitere Hydratstufen mit 5 und 3 Molekeln Wasser und ein wasserfreies Hydroxychlorid gibt.

[1]) l. c.

3. Durch Entwässern einer entsprechend zusammengesetzten Mischung von MgO und $MgCl_2$ und Wasser bei erhöhter Temperatur kann das Hydroxychlorid Mg(OH)Cl hergestellt werden.

4. Mg(OH)Cl ist isotyp mit $MgCl_2$ und krytallisiert im C 19-Typ. Aus geometrischen Überlegungen folgt, dass die OH- und Cl-Ionen statistisch über die Anionenplätze verteilt sind.

5. Die wasserfreien Hydroxychloride 1 $MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$ bzw. $Mg(OH)_{1,50}Cl_{0,50}$ und 1 $MgCl_2$, 5 $Mg(OH)_2$ bzw. $Mg(OH)_{1,67}Cl_{0,33}$ haben die gleiche Strukturund krystallisieren im C 6- oder $Mg(OH)_2$-Typ. Sie entsprechen ungefähr den Endgliedern einer Verbindung wechselnder Zusammensetzung, bei der sich die Cl- und OH-Ionen, die statistisch über die Anionenplätze verteilt sind, innerhalb der angegebenen Mischungsverhältnisse statistisch vertreten können.

6. Die Hydroxychloride mit 7 und 5 Wasser besitzen eine Kettenstruktur, bei der wahrscheinlich Bänder von Hydroxychlorid von ähnlichem Bau wie die Schichten der entwässerten Verbindung unterteilt sind von Ketten oder Bändern von Wasser. 3 $Mg(OH)_2$, 1 $MgCl_2$, 3 H_2O und 5 $Mg(OH)_2$, 1 $MgCl_2$, 3 H_2O besitzen die gleiche Struktur.

7. Auf Grund der gewonnenen Erfahrungen und weiterer Versuche wird die Erhärtung der Magnesiazemente gedeutet.

Bern, Chemisches Institut der Universität,
Anorganische Abteilung.

---

176. Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd und -Hydroxydoppelchlorid[1])

von **W. Feitknecht** und **F. Held.**

(11. IX. 44.)

1. Einleitung.

Kürzlich wurde gezeigt[2]), dass aus Lösungen, die Magnesium- und Aluminiumsalz enthalten, beim Versetzen mit einem geringen Laugenüberschuss ein Doppelhydroxyd von Magnesium und Aluminium entsteht. Es ist isotyp mit dem grünen Kobalthydroxychlorid und besitzt ein Doppelschichtengitter. Es zeigt keine konstante Zusammensetzung, indem einerseits Magnesium und Aluminium gegenseitig ersetzbar sind und sich auch die Hydroxylionen gegen Chlorionen austauschen lassen, also auch ein Hydroxydoppelchlorid gleicher Struktur gebildet werden kann.

[1]) 5. Mitteilung über Doppelhydroxyde und basische Doppelsalze, 4. Mitteilung vgl. Helv. **25**, 555 (1942).

[2]) *W. Feitknecht* und *M. Gerber*, Helv. **25**, 131 (1942).

Die Grenzen der Ersetzbarkeit von Magnesium und Aluminium, sowie deren Ursache wurde seinerzeit noch nicht näher abgeklärt. Ebenso war die Bildung des Hydroxydoppelchlorids nur qualitativ nachgewiesen worden. Wir haben im Anschluss an die oben mitgeteilten Untersuchungen über die Hydroxychloride des Magnesiums auch die Frage der Bildung der Hydroxydoppelchloride mit Aluminium weiterverfolgt.

2. Der Homogenitätsbereich des Magnesium-Aluminiumhydroxyds.

Um diesen Homogenitätsbereich etwas genauer als früher festzulegen, wurden Lösungen, die Magnesium- und Aluminiumchlorid in wechselnden Mengen enthielten, mit einem Überschuss von 5% Lauge gefällt. Das Verhältnis von Magnesium- zu Aluminiumhydroxyd im Niederschlag entspricht bei dieser Arbeitsweise demjenigen in der Lösung. Es wurden vor allem die Mischungen in der Nähe der Grenzen untersucht.

Die Niederschläge wurden nach dem Altern isoliert und röntgenographisch identifiziert. Es zeigte sich, dass bei 20 Molprozenten Magnesiumhydroxyd die Röntgendiagramme neben den Linien des Doppelhydroxyds die intensivsten Linien eines Aluminiumhydroxyds mit bayeritähnlicher Struktur zeigten. Aber schon bei 33 Molprozenten Magnesiumhydroxyd enthielt das Diagramm nur die Linien des Doppelhydroxyds und das gleiche Diagramm wurde bei allen Mischungen bis zu 87 Molprozenten erhalten. Bei 90 Molprozenten traten nebstdem deutlich die Linien des Magnesiumhydroxyds auf. Somit ist der Homogenitätsbereich dieser Verbindung sehr gross und liegt ungefähr zwischen 30 und 87 Molprozent Magnesiumhydroxyd. Viel genauer lässt sich der Wert bei der geringen Empfindlichkeit der röntgenographischen Methode nicht angeben.

Ein Unterschied in den Gitterdimensionen liess sich bei den verschieden zusammengesetzten Präparaten nicht nachweisen. Da die Linien etwas verbreitert sind und die Reflexe höherer Ordnung fehlen, sind die Bestimmungen nicht sehr genau, doch lässt sich sagen, dass der Schichtenabstand weniger als einige Zehntel, der Abstand a weniger als einige Hundertstel Å variiert. Das Röntgendiagramm ist in den früheren Arbeiten angegeben worden[1]). Die Gitterdimensionen sind a = 3,09 Å, c = 23,7 Å.

Wie früher mitgeteilt wurde, ist die Idealformel für diese Verbindung 4 $Mg(OH)_2$, 1 AlOOH. Bei dieser Zusammensetzung besteht das Gitter aus geordneten Hauptschichten von $Mg(OH)_2$ und ungeordneten Schichten von AlOOH. Es ist anzunehmen, dass bei den Präparaten mit mehr Aluminiumhydroxyd ein Teil der Magnesium-

[1]) Vgl. vorangehende Arbeit, Fig. 1d.

ionen durch Aluminiumionen, ein Teil der Hydroxyl- durch Sauerstoffionen ersetzt ist. Bei der Ähnlichkeit der Ionenradien ist ein solcher Ersatz durchaus möglich, und bei Silicaten öfters beobachtet. Diese Auffassung findet durch die Untersuchung der Hydroxydoppelchloride eine Bestätigung.

Für diese Präparate ergibt sich dann die Formel [x $Mg(OH)_2$, y AlOOH], 1 AlOOH, wobei $x + y = 4$ ist. Für den aluminiumhydroxydreichsten Vertreter dieser Verbindung erhält man nach dieser Formulierung: [1,67 $Mg(OH)_2$, 2.33 AlOOH], 1 AlOOH; es enthalten also auch die Hauptschichten mehr Aluminium- als Magnesiumhydroxyd.

Ein die Idealzusammensetzung übersteigender Betrag an Magnesiumhydroxyd ist sehr wahrscheinlich ungeordnet in die Zwischenschicht eingelagert. Für diese Präparate kommt man zu der Formulierung 4 $Mg(OH)_2$[m AlOOH, n $Mg(OH)_2$], wobei $m + n = 1$ ist. Für die Grenzzusammensetzung ergibt sich dann die Formel 4 $Mg(OH)_2$, [0,63 AlOOH, 0,37 $Mg(OH)_2$].

3. Herstellung des Doppelchlorids durch Fällung.

In einer ersten Gruppe von Versuchsreihen wurde das Doppelchlorid durch Fällen einer Lösung, die Magnesium- und Aluminiumchlorid enthielt, mit ungenügenden Mengen Natronlauge und Alternlassen der Niederschläge hergestellt. Die Bodenkörper waren auch nach der Alterung sehr voluminös und schleimig und konnten nicht im *Kapsenberg*-Apparat filtriert werden. Sie mussten durch Abzentrifugieren gereinigt und isoliert werden. Dabei erwies sich als notwendig, dem Waschwasser Alkohol und Aceton beizufügen, um das Peptisieren zu unterdrücken. Die Präparate wurden über festem Ätznatron im Vakuumexsikkator getrocknet.

Das Aluminiumion wurde in essigsaurer Lösung mit Oxychinolin vom Magnesiumion getrennt und gravimetrisch bestimmt; das Magnesiumion in der ammoniakalischen Lösung ebenfalls mit Oxychinolin ermittelt. Die Methode ist nicht sehr genau, genügte aber für unsere Zwecke.

Es wurden nur Mischlösungen verwendet, die Magnesium- und Aluminiumchlorid im Verhältnis der Idealzusammensetzung des Doppelhydroxyds enthielten. Sie wurden durch Mischen von 4 Teilen 0,1-m. $MgCl_2$ und 1 Teil 0,1-m. $AlCl_3$ hergestellt.

Versetzt man eine solche Lösung mit einer dem Aluminiumchlorid äquivalenten Menge Lauge, so fällt $Al(OH)_3$ aus, das nach 3tägiger Alterung ein bayeritähnliches Röntgendiagramm gibt. Fügt man aber so viel Lauge hinzu, dass auch noch ¼ des Magnesiumchlorids als Hydroxyd gefällt werden kann, so zeigt der Niederschlag nach dem Altern schon das reine Diagramm des Doppelhydroxyds. Bei noch grösseren Laugenmengen bis zum Äquivalenzpunkt werden stets Niederschläge erhalten, die ein identisches Diagramm ergeben.

Die ungefähre Wasserstoffionenkonzentration über den gealterten Bodenkörpern wurde mit Lyphanpapier vor dem Isolieren festgestellt, das p_H liegt, bis in die Nähe des Äquivalenzpunktes, etwas über 6 (vgl. Tabelle 1). Demgegenüber ergibt die elektrometrische Titration solcher Lösungen, dass das Magnesiumhydroxyd erst bei einem p_H von ungefähr 9 auszufallen beginnt.

Misst man allerdings das p_H der vom Niederschlag abzentrifugierten klaren Lösung elektrometrisch, so findet man ebenfalls den oben angegebenen ganz schwach sauren Wert. Es ist von einigem Interesse, dass die Wasserstoffelektrode auf die Mischung mit Niederschlag und die klare Lösung nicht gleich anspricht.

In der Tabelle 1 sind die Analysendaten der in oben angegebener Weise isolierten Niederschläge wiedergegeben.

Tabelle 1.

Nr.	% NaOH	p_H	Zusammensetzung			auf 1 Al kommen		Umrechnung auf Strukturf.			
			% Al	% Mg	% Cl	Mg	Cl	aAl	bMg	cCl	H_2O
18b	47,6	5,7	16.99	22,32	9,80	1,46	0,44	1,04	2,96	0,90	0,6
18c	66,7	5,9	11,55	27,25	10,92	2,62	0,72	0,39	3,61	1,00	0,6
18d	85,8	6,2	8,87	30,48	11,22	3,81	0,96	0,04	3,96	1,00	0,15
18e	105	11,8	9,96	31,80	0,93	4,01	0,08	0	4	0	0,25

Wie schon bemerkt, bietet die beim Isolieren angewendete Methode nicht vollkommene Gewähr, dass die Niederschläge genügend gereinigt werden. Wir haben deshalb in einer zweiten Versuchsreihe die Zusammensetzung der Bodenkörper wie bei früheren ähnlichen Produkten aus der Zusammensetzung der Ausgangs- und Endlösungen und aus dem Mischungsverhältnis ermittelt[1]). Die Resultate sind zwar auch nicht sehr genau, da sie aus der Summation einer Reihe von Bestimmungen ermittelt werden müssen. Durch Abfiltrieren und Wägen des Niederschlags liess sich auch der Prozentgehalt der einzelnen Bestandteile berechnen. In der Tabelle 2 sind die so erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 2.

Nr.	% NaOH	Zusammensetzung			auf 1 Al kommen		Umrechnung auf Strukturf.			
		% Al	% Mg	% Cl	Mg	Cl	aAl	bMg	cCl	H_2O
19b	63	12,42	27,79	11,28	2,48	0,69	0,45	3,55	0,99	0
19c	83	8,86	28,99	11,30	3,64	0,97	0,08	3,92	1,03	0,85
19d	90	8,35	30,20	10,90	3,98	0,98	0	4	1	0,55
19e	95	8,85	31,81	2,68	3,99	0,23	0	4	0,23	0,50
19f	100	8,92	31,91	0,12	3,89	0,01	0	4	0	0,60

Aus den Zahlen der beiden Tabellen geht hervor, dass der Magnesium- und Chlorgehalt mit zunehmender Laugenmenge zunächst zunimmt. Bei Zusatz von ca. 90 % der äquivalenten Lauge kommen im Niederschlag auf 4 Mg 1 Al, wie in der Lösung, und zudem ein Maximum von 1 Cl. Der Bodenkörper hat also die Zusammensetzung 4 $Mg(OH)_2$, 1 AlOCl, was als Idealformel des Hydroxydoppelchlorids bezeichnet werden kann.

Bei weiterem Laugenzusatz wird das Chlorion kontinuierlich durch Hydroxylion ersetzt, wobei das Gitter unverändert bleibt. Die Änderungen der Gitterdimensionen sind dabei zu klein, um nachgewiesen werden zu können. Hydroxydoppelsalz und Doppelhydroxyd sind demnach miteinander isomorph und kontinuierlich ineinander überführbar.

Zur Deutung des wechselnden Gehaltes an Magnesium und Chlor in den mit kleineren Laugenmengen hergestellten Präparaten

[1]) *Feitknecht* und *Weidmann*, Helv. **26**, 1911 (1943).

ist wie beim Doppelhydroxyd anzunehmen, dass ein Teil des Magnesiumhydroxyds der Hauptschichten durch Aluminiumhydroxyd ersetzt ist. Diese Präparate müssten dann der Formel

$$[x\,AlOOH,\ y\,Mg(OH)_2],\ 1\,AlOCl$$

gehorchen, wobei $x + y = 4$ ist. Aus dem Verhältnis des Magnesiums zum Aluminium im Niederschlag lässt sich a und b in einfacher Weise berechnen, ebenso die Anzahl Formelgewichte Cl, die auf das eine als Oxychlorid in der Zwischenschicht befindliche Al kommen; die Anzahl Formelgewichte Cl müssen nach obiger Formel eins sein.

Aus der zweitletzten Kolonne der Tabellen 1 und 2 folgt, dass dies tatsächlich der Fall ist, einzig der Wert für das aluminiumhydroxydreichste Produkt ist etwas zu klein, was möglicherweise auf eine geringe Beimischung von amorphem Aluminiumhydroxyd zurückzuführen ist. Damit ist mit ziemlicher Sicherheit erwiesen, dass auch beim Hydroxydoppelchlorid in den Hauptschichten ein Teil des Magnesium durch Aluminiumhydroxyd ersetzbar ist. Zugleich wird sehr wahrscheinlich gemacht, dass sämtliche Magnesium- durch Aluminiumionen, und die Hälfte der OH- durch O-Ionen, ersetzt werden und nicht ein Ersatz durch $Al(OH)_3$ unter Bildung von Leerstellen in den Metallionenschichten stattfindet. Berechnet man nämlich unter dieser Annahme die Formel, so erhält man besonders in den aluminiumhydroxydreicheren Präparaten ein merkliches Chlorionendefizit.

Berechnet man den Prozentgehalt der verschiedenen Bestandteile, so ergibt die Summe etwas weniger als 100. Nimmt man an, dass die fehlenden Prozente einem Wassergehalt der Präparate zuzuschreiben sind und berechnet daraus die Anzahl Mole pro Formelgewicht, so erhält man die in der letzten Kolonne angegebenen Zahlen. Wie man sieht, schwankt der Wert zwischen 0 und 0,85, woraus zu schliessen ist, dass das Wasser in den hochdispersen Präparaten nur adsorbiert ist. Auch dies ist ein Beweis, dass das Aluminium als AlOOH und AlOCl und nicht als $Al(OH)_3$ und $Al(OH)_2Cl$ in der Verbindung enthalten ist. Auch die für das Doppelhydroxyd gegebene Formel findet dadurch eine Bestätigung.

4. Herstellung von Hydroxydoppelchlorid aus Magnesiumoxyd und Aluminiumchloridlösung.

Wie schon in der Arbeit mit *M. Gerber* mitgeteilt wurde, erhält man das Hydroxydoppelchlorid auch durch Umsetzen von Magnesiumoxyd mit Aluminiumchloridlösung.

Es wurde im allgemeinen so vorgegangen, dass eine abgewogene Menge Magnesiumoxyd mit einer abgemessenen Menge Aluminiumchloridlösung bestimmter Konzentration versetzt, gut durchgemischt und verschlossen einige Zeit aufbewahrt wurde. In den verdünnten Aluminiumchloridlösungen entstanden weisse Suspensionen, aus denen sich voluminöse Bodenkörper abschieden. In den konzentrierten Lösungen entstanden breiartige

Massen, Erhärtung trat aber auch mit kleinen Mengen von Aluminiumchlorid nicht ein. Die Bodenkörper zeigten keine mikroskopisch auflösbaren Teilchen, bestanden vielmehr aus Gelflocken ohne bestimmte Form.

Die Bodenkörper aus verdünnter Lösung wurden im *Kapsenberg*-Apparat isoliert und gewaschen, die breiartigen mit einer kleinen Zentrifuge. Zum Auswaschen wurden die gleichen Lösungen gebraucht wie bei den durch Fällung erhaltenen Niederschlägen.

In einer Reihe von qualitativen Versuchen wurde röntgenographisch festgestellt, dass in verdünnter Lösung nur innerhalb enger Grenzen des Mischungsverhältnisses Magnesiumoxyd zu Aluminiumchlorid die reine Doppelverbindung entsteht, nämlich nur bei 3 : 1 und 4 : 1. Bei kleineren Magnesiumoxydmengen enthalten die Bodenkörper nach dem Altern noch Aluminiumhydroxyd mit bayeritähnlichem Gitter, bei mehr Magnesiumoxyd entsteht neben der Doppelverbindung noch Magnesiumhydroxyd.

Die einige Tage alten Präparate der Doppelverbindung geben schwach verbreiterte Reflexe und Reflexe höherer Ordnung fehlen, zeigen also geringe Teilchengrösse und stark fehlgeordneten Bau. Auch durch monatelanges Altern bei Zimmertemperatur oder durch tagelanges Erhitzen auf 80°—100° wird nur eine geringe Vergrösserung der Teilchen und fast keine Verringerung der Fehlordnung erreicht.

Bei der Herstellung der für die quantitative Analyse bestimmten Präparate haben wir die beiden oben angegebenen Mischungsverhältnisse gewählt und die Konzentration der Aluminiumchloridlösung zwischen 0,1-m. bis 2-m. variiert. Die Präparate wurden im allgemeinen 7 Tage unter der Mutterlauge belassen. Die überstehenden Lösungen enthielten Magnesiumchlorid und geringe Mengen Aluminiumchlorid wahrscheinlich als Hydroxysalz; das p_H der überstehenden Lösung betrug rund 6,2.

In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Sie wurden alle röntgenographisch geprüft und gaben alle nur das Diagramm der Doppelverbindung. Sie zeigten auch alle Übereinstimmung in den Gitterdimensionen.

Tabelle 3.

Nr.	Konz. $AlCl_3$	MgO auf 1 $AlCl_3$	Zusammensetzung			auf 1 Al kommen		Umrechnung auf Strukturf.			
			% Al	% Mg	% Cl	Mg	Cl	aAl	bMg	cCl	H_2O
16a	0,1-m.	3	15,11	23,99	9,34	1,76	0,47	0,82	3,18	0,86	0,65
16c	0,1-m.	4	13,93	25,18	9,74	2,01	0,53	0,67	3,33	0,90	0,52
16d	0,5-m.	4	10,79	25,88	10,50	2,66	0,74	0,38	3,62	1,01	—
16b	2-m.	3	10,38	27,81	11,31	2,98	0,83	0,25	3,75	1,04	0,80
16e	1-m.	4	9,79	28,29	11,00	3,21	0,86	0,19	3,81	1,02	0,85
16f	2-m.	4	8,70	29,28	11,19	3,74	0,98	0,05	3,95	1,03	0,78

Aus der Zusammenstellung folgt, dass bei gleicher Konzentration der Aluminiumchloridlösung durch Erhöhung der Magnesiumoxydmenge der Magnesiumhydroxyd- und zugleich der Chloridgehalt der Doppelverbindung erhöht wird. Bei gleicher Magnesiumoxydmenge hat eine Vergrösserung der Aluminiumchloridkonzentration ebenfalls eine Vermehrung des Magnesiumhydroxyd- und Chloridgehaltes der Doppelverbindung zur Folge.

Berechnet man wie bei den durch Fällung erhaltenen Präparaten die nach der Strukturformel in den Hauptschichten enthaltenen Mengen Aluminium- und Magnesiumhydroxyd ($x + y = 4$) die auf ein Aluminiumoxychlorid der Zwischenschicht kommende Chloridmenge und aus der Differenz den Wassergehalt, so erhält man

die in den vier letzten Kolonnen angegebenen Daten. Man sieht daraus, dass wiederum auf das eine Al der Zwischenschicht rund 1 Cl kommt. Einzig bei den beiden aluminiumhydroxydreichsten Präparaten ist der Chloridgehalt auch hier etwas niedriger. Durch dieses Ergebnis an einem recht umfangreichen Material werden die oben gezogenen Schlüsse gut bestätigt. Der Wassergehalt ist ebenfalls stets kleiner als eins. (Präparat 16d bildet eine Ausnahme; es war offenbar zu wenig getrocknet).

Fasst man das Ergebnis aller analysierter Präparate zusammen, so ergibt sich, dass beim Hydroxysalz maximal rund 1/4 des Magnesiumhydroxyds der Hauptschichten durch Aluminiumhydroxyd ersetzt werden kann, was etwas weniger ist als beim Doppelhydroxyd. Es existiert eine kontinuierliche Mischungsreihe von diesem aluminiumhydroxydreichsten bis zum aluminiumhydroxydfreien Hydroxydoppelchlorid.

Die Tatsache, dass Mischungen von Magnesiumoxyd und Aluminiumchloridlösung nicht erhärten ist darauf zurückzuführen, dass das Hydroxydoppelchlorid wasserfrei krystallisiert.

Bern, Chemisches Institut der Universität, Anorg. Abteilung.

---

177. Recherches sur l'amidon XXVIII. Le glycogène de levure natif

par **R. Jeanloz.**

(11 IX 44)

Comparativement aux glycogènes de provenance animale, ceux du foie et du muscle du lapin ou celui de moule, le glycogène extrait de la levure a été relativement peu étudié.

Harden et *Young*[1]) en 1902, puis en 1912, mettent au point une méthode d'extraction aqueuse après broyage mécanique de la levure et d'élimination des mannanes par le sulfate d'ammonium; ils comparent la coloration à l'iode, l'opalescence et le pouvoir rotatoire du glycogène qu'ils obtiennent avec le glycogène de provenance animale.

En 1925, *Ling*, *Nanji* et *Patton*[2]) modifient la méthode d'extraction en traitant la levure par la soude caustique à 2% à chaud; ils introduisent l'élimination des mannanes par la liqueur de *Fehling*. L'étude du glycogène qu'ils obtiennent est reprise par *Daoud* et *Ling*[3]) qui se basent, comme *Harden* et *Young*, sur la coloration à l'iode, l'opalescence et le pouvoir rotatoire; ils mentionnent, sans autre précision, que des recherches enzymatiques ont été effectuées, confirmant la similitude des glycogènes de levure et animal.

[1]) *A. Harden* et *W. J. Young*, Soc. **81**, 1224 (1902) et **101**, 1928 (1912).

[2]) *A. R. Ling*, *D. R. Nanji* et *F. J. Patton*, J. Inst. Brew. **33**, 316 (1925) et Wschr. Brauerei **42**, 205 (1925), dans *G. Klein*, Handbuch der Pflanzenanalyse II, 876 (1932).

[3]) *K. M. Daoud* et *A. R. Ling*, J. Soc. Chem. Ind. Trans. **50**, 379 (1931).

La pureté de leur glycogène, extrait à la soude, est mise en doute par *Mc Anally* et *Smedley*[1]).

Stockhausen et *Silbereisen*[2]) étudient les différentes extractions du glycogène de levure en vue de son dosage et introduisent l'élimination des protéines par le chloroforme selon *Sevag*; *Brandt*[3]) indique une méthode de dosage sur la cellule par mesure photoélectrique de la coloration obtenue avec l'iode.

Le glycogène de levure est considéré pourtant comme « identique » au glycogène animal.

Il n'a été publié aucune donnée concernant son poids moléculaire, sa viscosité, sa dégradation ou ses dérivés. Dans l'état actuel des recherches dans le domaine des polysaccharides, il est évident que la coloration à l'iode, l'opalescence ou le pouvoir rotatoire ne peuvent servir de critère pour établir l'identité ou la similitude de deux polysaccharides.

La coloration à l'iode varie pour les glycogènes animaux selon leur provenance et l'on sait que des amidons, tel l'amidon de riz collant, peuvent présenter une coloration avec l'iode semblable à celle du glycogène, bien que leurs structures soient complètement différentes[4]). Le pouvoir rotatoire est également très variable pour les différents glycogènes animaux; il varie de $+188^0$ à $+207^0$[5]) et ne peut servir de critère, de même que l'opalescence qui dépend, d'une part de la pureté du produit, d'autre part de son poids moléculaire et de sa solubilité, ainsi que nous l'avons mis en évidence pour le glycogène de moule[6]).

Ce manque de preuve concernant la similitude des glycogènes de levure et de provenance animale, ainsi que l'importance du rôle du glycogène de levure dans la fermentation alcoolique nous ont amenés à l'étudier suivant le même schéma que nous avions suivi dans le cas du glycogène de moule[6]).

Extraction et purification.

La principale difficulté de l'étude du glycogène de levure se trouve dans son extraction. Il est accompagné de divers polysaccharides, tels que le polyose isolé par *Zechmeister* et *Toth*[7]), étudié en collaboration avec *Freudenberg* et *Plankenhorn*[8]), puis par *Hassid*, *Joslyn* et *Mc Ready*[9]), solubilisé par la soude caustique, et les man-

[1]) *R. A. Mc Anally* et *I. Smedley-Maclean*, Biochem. J. **31**, 72 (1937).

[2]) *F. Stockhausen* et *K. Silbereisen*, Bioch. Z. **287**, 276 (1936).

[3]) *K. M. Brandt*, Protoplasma **36**, 77 (1941).

[4]) *K. H. Meyer* et *M. Fuld*, Helv. **24**, 1404 (1941).

[5]) *W. S. Reich*, C. r. **195**, 1029 (1932); *W. N. Haworth*, *E. L. Hirst* et *F. A. Isherwood*, Soc. **1937**, 577; *H. Staudinger* et *E. Husemann*, A. **530**, 1 (1937).

[6]) *K. H. Meyer* et *R. Jeanloz*, Helv. **26**, 1784 (1943).

[7]) *L. Zechmeister* et *G. Toth*, Bioch. Z. **270**, 309 (1934).

[8]) *K. Freudenberg* et *E. Plankenhorn*, A. **536**, 257 (1938).

[9]) *W. Z. Hassid*, *M. A. Joslyn* et *R. M. Mc Ready*, Am. Soc. **63**, 295 (1941).

nanes, étudiés par *Haworth*, *Hirst* et *Isherwood*[1]), solubilisés par l'eau bouillante.

L'extraction par l'alcali fournit un glycogène mêlé d'acides nucléiques et de tout produit de décomposition chimique d'un glucoprotéide (« desmoglycogène » hypothétique de *Willstätter* et *Rohdewald*), mais exempt de protéines, alors que l'extraction par l'eau bouillante évite la mise en solution des acides nucléiques, mais n'élimine pas les protéines.

Les divers constituants de la paroi cellulaire étant très résistants aux agents chimiques d'une part, et comme nous voulions éviter, d'autre part, toute dégradation du glycogène, afin de l'obtenir à l'état natif, nous avons écarté les méthodes d'extraction à l'alcali et avons choisi l'extraction aqueuse après broyage mécanique de la levure en présence de sable fin, selon la méthode de *Harden* et *Young*. Nous n'avons pas pu constater par la méthode de *Pflüger* si tout le glycogène est solubilisé ou entraîné par l'eau, comme dans le cas du glycogène de moule, car il n'est pas possible d'effectuer le broyage total de toutes les cellules.

Les mannanes ont été précipités au moyen de leur combinaison avec la liqueur de *Fehling* selon *Ling*, *Nanji* et *Patton*, alors que les protéines étaient éliminées par l'acide picrique comme dans le cas du glycogène de moule.

Le glycogène obtenu a été purifié par électrodialyse; à partir de 500 gr. de levure comprimée, nous avons obtenu 1,250 gr. de glycogène. Ce dernier a été fractionné par électrodialyse en deux parties: une soluble et limpide (Fraction I) et une trouble, formant la couche inférieure (Fraction II).

Fraction I: 265 mgr. hydrosoluble.

Fraction II: 985 mgr., mélange de 70 mgr. soluble et 915 mgr. insoluble.

Le glycogène de levure étudié contient donc environ 27 % de glycogène soluble et 73 % d'insoluble.

Nature du glycogène de levure.

Ses différentes propriétés, ainsi que celles de son dérivé acétylé, mettent en évidence sa similitude avec le glycogène de provenance animale, ainsi que le montre le tableau suivant p. 1504.

Les solubilités, le comportement à l'électrodialyse ainsi que les colorations à l'iode sont identiques. Les opalescences présentent le même phénomène dans le cas des deux glycogènes: la fraction soluble est limpide et faiblement opalescente, alors que la fraction « insoluble » donne une suspension trouble.

La teneur en azote indique qu'également dans le cas du glycogène de levure il n'y a pas de liaison chimique avec les protéines.

[1]) *W. N. Haworth, E. L. Hirst* et *F. A. Isherwood*, Soc. **1937**, 784.

La solubilité ou l'insolubilité n'est donc pas causée par une liaison entre le glycogène ou les protéines comme l'admettent *Willstätter* et *Rhodewald*[1]).

	Glycogène de moule	Glycogène de levure
Fraction soluble de nos spécimens. .	30%	27%
Fraction insoluble de nos spécimens .	70%	73%
Coloration avec l'iode	brun-acajou	brun-acajou
Cendres	0,10%	0,19%
Azote.	0,07% à 0,43%	0,13%
Phosphore	0,001%	0,084% (0,19% en P_2O_5)
Pouvoir rotatoire (dans l'eau). . . .	$+192^0$	$+187^0$
Dégradation par la β-amylase. . . .	32 à 43%	46 à 48%
Viscosité limite des acétates $\left(\frac{\eta_{spéc.}}{c=0}\right)$	0,087 à 0,164	0,1155
Pouvoir rotatoire des acétates:		
dans l'alcool benzylique	$+116^0$ à $+120^0$	$+114^0$
dans le chloroforme	$+143^0$	$+141^0$

Les teneurs en phosphore présentent par contre une nette divergence. Toutes les cendres étant constituées par des phosphates, nous retrouvons dans ce cas la même différence qui existe entre l'amylopectine de maïs et celle de pomme de terre, cette dernière étant semblable à la première, mais phosphorylée en position 6[2]).

Le glycogène de levure possède également quelques restes de glucose phosphorylés alors que le glycogène de moule est exempt de phosphore; il reste à établir la nature et la position de cette estérification.

La dégradation par la β-amylase, légèrement supérieure à celle du glycogène de moule natif, reste dans la limite des dégradations des glycogènes de provenance animale par ce ferment (glycogène commercial: 46 à 46,5 %). Ainsi que nous l'avions supposé précédemment, cette dégradation supérieure s'explique par une disposition plus lâche, moins compacte, des ramifications dans la molécule du glycogène de levure que dans celle de moule, permettant une meilleure pénétration de l'enzyme.

La viscosité du triacétate indique également une forme compacte de la molécule, ainsi qu'un poids moléculaire de même ordre que celui du glycogène de moule, soit supérieur à 6×10^6 (fig. 1, p. 1506).

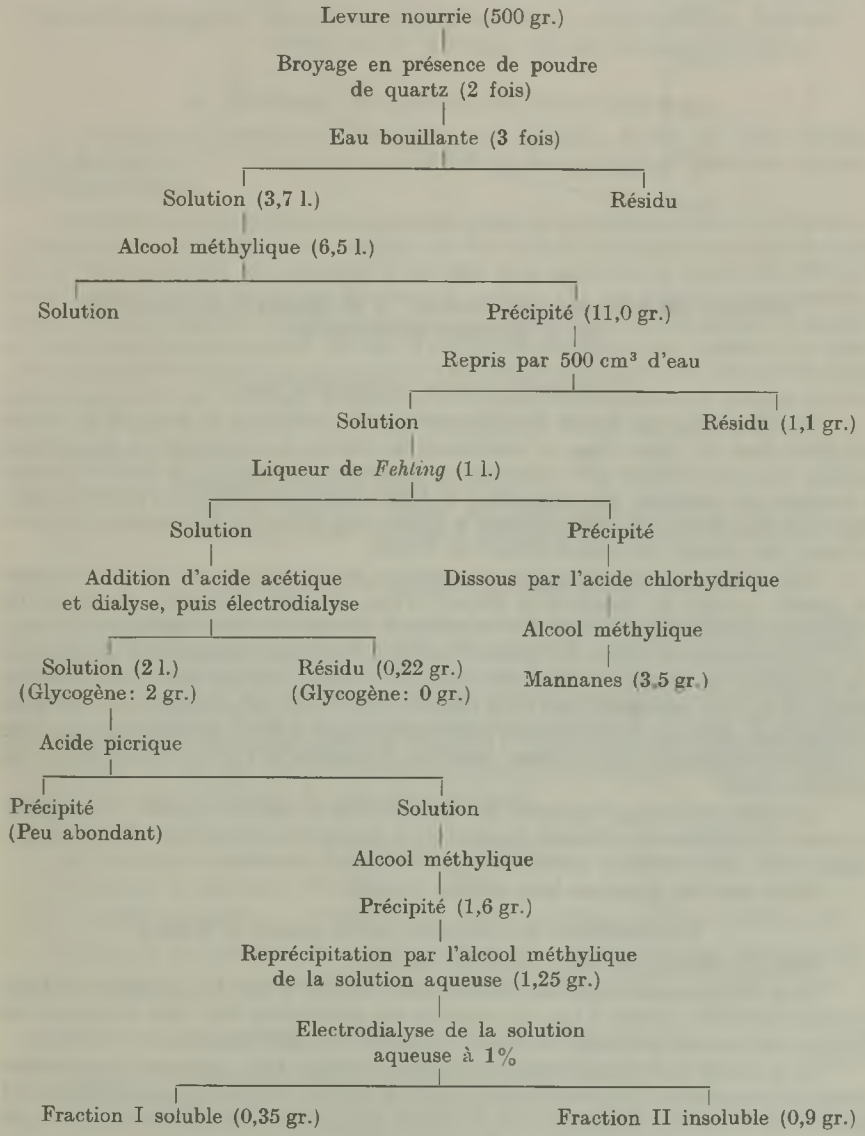
Ce travail a été effectué grâce à une bourse accordée par la *Fondation pour bourses en biologie et en médecine*, que je tiens à remercier ici vivement.

[1]) *R. Willstätter* et *M. Rohdewald*, Z. physiol. Ch. **225**, 103 (1934).

[2]) *K. H. Meyer*, *M. Wertheim* et *P. Bernfeld*, Helv. **24**, 378 (1941); *Th. Posternak*, Helv. **18**, 1351 (1935).

Partie expérimentale.

1. Schéma d'extraction, de purification et de fractionnement.



La teneur en eau varie entre 8 et 10% pour toutes les fractions. Les résultats des analyses sont donnés par rapport à la substance sèche. Les analyses sont effectuées selon les méthodes décrites précédemment[1]).

[1]) Helv. **26**, 1784 (1943).

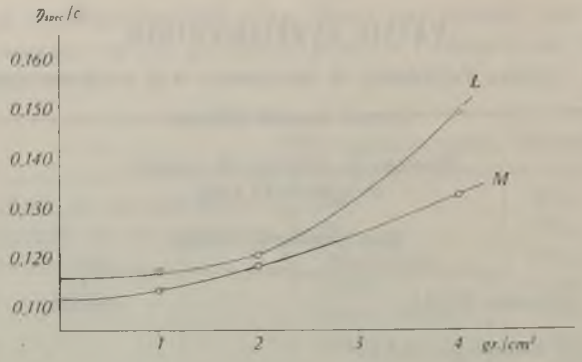


Fig. 1.

Viscosités des triacétates des fractions II du glycogène de moule (M) et du glycogène de levure (L).

2. Extraction aqueuse de glycogène brut.

Un kilogramme de levure de boulangerie de la «*Fabrique de levure S.A., Olten*» est dilué dans 3½ litres d'eau et additionné de 500 gr. de saccharose et de quelques gouttes d'alcool décylique pour empêcher la formation de mousses. On laisse 16 heures à température ordinaire, puis interrompt la fermentation en portant à l'ébullition pendant une demi-heure. On laisse refroidir la levure ainsi nourrie et la centrifuge. On lave à l'eau, puis presse; on obtient 500 gr. de levure.

Cette levure est introduite dans un moulin à barres d'acier avec 500 gr. de quartz en poudre, 100 gr. de kieselgur et 200 cm³ d'eau. Le poids des barres d'acier est de cinq kilogrammes au minimum, leur longueur de 30 cm. On broye pendant 3 heures.

La pâte est alors diluée à 3 litres et portée à l'ébullition pendant une demi-heure. On centrifuge et filtre après refroidissement; on obtient ainsi 1,3 litres d'une solution jaune, de p_H 5,7, présentant une forte réaction avec l'iode. Le glycogène brut est alors précipité par addition de 2,5 litres d'alcool méthylique à 98%. On lave plusieurs fois à l'alcool méthylique, puis à l'éther, sèche au dessicateur à vide et obtient 6,5 gr. de glycogène brut.

Le résidu du broyage est traité une nouvelle fois au moulin à barres. L'extraction aqueuse à l'ébullition est effectuée pendant deux heures. On obtient alors 3,8 gr. de glycogène brut. Une troisième extraction dans les mêmes conditions fournit 0,7 gr.

Poids total du glycogène brut obtenu: 11,0 gr.

3. Elimination des mannanes par la liqueur de Fehling.

Méthode décrite par *Ling, Nanji* et *Patton*[1]).

11 gr. de glycogène brut sont dissous dans 500 cm³ d'eau. On centrifuge et filtre le résidu insoluble, pesant 1,1 gr. La solution est additionnée d'un litre de liqueur de *Fehling*, fraîchement préparée, et laissée 48 heures à la glacière, puis on centrifuge.

Le précipité est lavé par 100 cm³ de soude caustique à 2%, puis par l'eau distillée et dissous dans 120 cm³ d'acide chlorhydrique 1-N à froid; on reprécipite immédiatement par 300 cm³ d'alcool méthylique, lave à l'alcool méthylique, puis à l'éther et sèche au dessicateur à vide. On obtient ainsi 3,5 gr. de mannanes.

La liqueur de centrifugation est additionnée de 120 cm³ d'acide acétique glacial et de quelques gouttes de toluène et mise à dialyser contre l'eau distillée à 0°. Au bout d'une semaine, après avoir renouvelé plusieurs fois l'eau distillée, on électrodialyse dans

[1]) *A. R. Ling, D. R. Nanji* et *F. J. Patton*, l. c.

l'appareil décrit précédemment[1]), en agitant, sous 220 V. Les dernières traces de cuivre disparaissent après 3 jours de ce traitement.

La solution d'un volume de 2 litres est centrifugée et laisse un résidu brunâtre, pesant 0,22 gr., ne donnant pas de coloration avec l'iode. Elle contient 1,8 gr. de glycogène.

Teneur en glycogène: 10 cm³ de solution emploient, après hydrolyse, 3,20 cm³ $KMnO_4$ 0,1-N: 10,0 mgr. glucose; 9,0 mgr. glycogène.

4. Elimination des protéines par l'acide picrique.

La solution est additionnée à froid, sous forte agitation, de 800 cm³ d'une solution d'acide picrique à 1,5%. On laisse une nuit à la glacière, centrifuge, puis filtre un précipité peu abondant.

La solution est additionnée sous agitation violente de 5,2 litres d'alcool méthylique. Le précipité est centrifugé, lavé 3 fois par 100 cm³ d'alcool méthylique et redissous dans 100 cm³ d'eau distillée. On précipite à nouveau sous agitation au moyen de 200 cm³ d'alcool méthylique et de un cm³ d'acétate de sodium 1-N. On obtient, après centrifugation et lavages répétés à l'alcool méthylique et à l'éther 1,6 gr. de glycogène. Ce dernier est purifié par dissolution dans 100 cm³ d'eau et électrodialyse sous agitation de cette solution sous 200 V jusqu'à un ampérage de 3 MA. On le reprécipite avec 400 cm³ d'alcool méthylique et 0,1 cm³ d'acétate de sodium 1-N. Après centrifugation et lavages comme décrit précédemment, on obtient 1,25 gr. d'un produit blanc neigeux.

Analyses: Cendres 0,19%
Phosphore: 0,084% (P_2O_5 0,19%)
Teneur en protéines (dosage de l'azote selon *Kjeldahl*) env. 1%
38,30 mgr. subst. emploient 0,350 cm³ HCl 0,01-N; 0,13% N.

5. Fractionnement du glycogène brut par électrodialyse.

705 mgr. de glycogène brut sont dissous dans 75 cm³ d'eau distillée. On les introduits dans l'électrodialyseur de *Pauli* décrit précédemment, possédant un compartiment central de 1 cm. de longueur. L'électrodialyse dure 5 jours sous une tension de 120 V jusqu'à un ampérage de 3,0 MA. On sépare alors par siphonage deux couches. La couche supérieure (Fraction I) possède une faible opalescence et contient 150 mgr. de glycogène soluble dans 59 cm³. La couche inférieure (Fraction II), très opalescente, contient 555 mgr. de glycogène dans 16 cm³, ce qui correspond environ à un mélange de 40 mgr. de glycogène soluble avec 515 mgr. de glycogène insoluble.

6. Pouvoirs rotatoires.

Fraction I du glycogène de levure.

$\alpha_D^{19} = +0{,}88^0$ ($\pm$ 0,05⁰); c = 0,235% dans l'eau; l = 2 dm.; $[\alpha]_D^{19} = +187^0$ ($\pm$ 6⁰)

Fraction I du glycogène de moule (préparé selon nos indications précédentes[1])).

$\alpha_D^{19} = +4{,}06^0$ ($\pm$ 0,1⁰); c = 2,12% dans l'eau; l = 1 dm. $[\alpha]_D^{19} = +192^0$ ($\pm$ 6⁰)

7. Dégradation des fractions I et II par la β-amylase.

L'enzyme est préparée selon nos indications précédentes[2]).

Activité: 1 mgr. d'enzyme libère en 10 minutes à 35⁰ 15,3 mgr. de maltose hydraté d'une solution d'amidon de *Zulkowsky* à 1%.

La solubilisation du glycogène, la teneur en enzyme et les rajeunissements sont effectués de la manière décrite dans notre travail précédent[1]).

[1]) Helv. **26**, 1784 (1943).
[2]) Helv. **23**, 1465 (1940).

Teneur en glycogène, calculée en glucose en gr./100 cm³	Temps en heures	Prise en cm³	cm³ KMnO 0,1-N	Maltose hydraté en gr./100 cm³	% hydrolyse
Fraction I 0,208	30	10	1,60	0,096	45
			« Rajeunissement »		
	54	10	0,85	0,102	49
	74	10	0,82	0,098	47
	96	20	1,70	0,101	48,5
Fraction II 0,450	20	10	3,25	0,196	43,5
	40	10	3,25	0,196	43,5
			« Rajeunissement »		
	60	10	1,85	0,214	47,5
	90	20	3,55	0,207	46

8. Acétate de la fraction II.

L'acétylation est effectuée comme pour la fraction II du glycogène de moule. A partir de 330 mgr. de glycogène, on obtient 450 mgr. d'acétate, de couleur gris-clair. On purifie par dissolution dans l'alcool benzylique et précipitation par l'alcool éthylique.

Si on laisse une solution dans l'alcool benzylique, colorée en brun par les impuretés dues à l'acétylation, à la lumière du jour pendant quelques semaines, il se produit une décoloration totale de la solution, ce qui permet de mesurer les pouvoirs rotatoires, de précipiter un acétate blanc ou d'obtenir un produit transparent par évaporation.

Teneur en groupes acétyles:

2,955 mgr. emploient 3,06 cm³ NaOH 0,01-N: 44,55% —$COCH_3$.

Calculé pour dérivé triacétylé: 44,80% —$COCH_3$.

Viscosités.

Les mesures sont effectuées en solution de tétrachloro-éthane dans le viscosimètre d'*Ostwald*, à 25,0°.

c en gr./100 cm³	η_{rel}	$\eta_{spéc.}$	$\eta_{spéc.}/c$
4	1,586	0,586	0,1485
2	1,240	0,240	0,120
1	1,117	0,117	0,117
0 extrapolé (par voie graphique)			0,1155

Pouvoirs rotatoires des acétates.

Solution dans l'alcool benzylique.

Glycogène de levure:

$\alpha_D^{20} = +2{,}97^0$ ($\pm$ 0,05°); c = 2,60%; l = 1 dm.; $[\alpha]_D^{20} = +114^0$ ($\pm$ 5°)

Glycogène de moule (Fraction I):

$\alpha_D^{20} = +12{,}1^0$ ($\pm$ 0,5°); c = 10,10%; l = 1 dm.; $[\alpha]_D^{20} = +120^0$ ($\pm$ 5°)

Glycogène de moule (Fraction II):

$\alpha_D^{20} = +13{,}1^0$ ($\pm$ 0,5°); c = 11,25%; l = 1 dm.; $[\alpha]_D^{20} = +116^0$ ($\pm$ 5°)

Solution dans le chloroforme.

Glycogène de levure:

$\alpha_D^{23} = +3{,}50^0$ ($\pm$ 0,2°); c = 2,48%; l = 1 dm.; $[\alpha]_D^{23} = +141^0$ ($\pm$ 5°)

Glycogène de moule (Fraction I).

$\alpha_D^{23} = +4{,}75^0$ ($\pm$ 0,1°); c = 3,32%; l = 1 dm.; $[\alpha]_D^{23} = +143^0$ ($\pm$ 3°)

Glycogène de moule (Fraction II):

$\alpha_D^{23} = +6{,}10^0$ ($\pm$ 0,1°); c = 4,28%; l = 1 dm.; $[\alpha]_D^{23} = +143^0$ ($\pm$ 3°)

Ce travail a été entrepris sur les conseils de M. le Professeur *K. H. Meyer*; je le remercie vivement pour l'intérêt qu'il lui a porté.

Laboratoires de Chimie inorganique et organique de l'Université de Genève.

---

178. Recherches sur l'amidon XXIX. Dosages des sucres méthylés avec groupe alcoolique primaire libre

par **R. Jeanloz.**

(11 IX 44)

Les polysaccharides peuvent être groupés en polysaccharides non ramifiés, tels que la cellulose et l'amylose, et ramifiés, tels que l'amylopectine et le glycogène. La méthode dite « des groupes terminaux » élaborée par *Haworth* et ses collaborateurs permet de calculer le nombre des ramifications, en dosant le 2,3,4,6-tétraméthyl-glucose obtenu par scission du polysaccharide complètement méthylé. La détermination des points de ramification nécessite la scission complète du polysaccharide méthylé et l'analyse quantitative des sucres méthylés ainsi obtenus.

Si toutes les ramifications prennent naissance en position 6, on doit obtenir une quantité de 2,3-diméthyl-glucose correspondant au 2,3,4,6-tétraméthyl-glucose obtenu dans le dosage des groupes terminaux. Afin de vérifier cette hypothèse, émise pour la structure de l'amylopectine et du glycogène, nous avons mis au point le dosage du 2,3-diméthyl-glucose.

Différentes méthodes ont déjà été essayées et publiées sur ce dosage, sans résultats ou avec une approximation quantitative insuffisante.

Ainsi, *Bell*[1]) calcule la teneur en diméthyl-glucose d'un mélange de méthylglucoses obtenu par scission du glycogène méthylé, au moyen de l'indice de réfraction et de la teneur en méthoxy du résidu de distillation de la méthode des groupes terminaux.

Hassid et *Dore*[2]) ne font que mesurer la teneur en méthoxy pour déterminer la quantité de diméthyl-glucose des produits d'hydrolyse de l'amidon méthylé.

[1]) *D. J. Bell*, Biochem. J. **31**, 1683 (1937).

[2]) *W. Z. Hassid* et *W. H. Dore*, Am. Soc. **59**, 1503 (1937).

Haworth, Hirst et *Isherwood*[1]) déterminent qualitativement la présence de 2,3-diméthyl-glucose par oxydation en *d*-diméthoxy-succinate de méthyle; l'oxydation se fait avec de mauvais rendements et ne permet pas une application quantitative.

Freudenberg et *Boppel*[2]) déterminent pour l'amidon une quantité de 2,3-diméthyl-glucose « à peu près équivalente » à celle du 2,3,4,6-tétraméthyl-glucose, en tenant compte du fait que leur mélange de diméthyl-glucoses contient 40% de sucre provenant de réactions d'hydrolyse secondaires et n'étant pas du 2,3-diméthyl-glucose. La présence de ce dernier est déterminée par son dérivé azobenzoylé. Comme on le voit, le dosage pondéral reste très approximatif.

D'autres auteurs ont essayé une séparation quantitative des sucres méthylés. *Myrbäck* et *Tamm*[3]) se sont basés sans résultats sur l'adsorption chromatographique de leurs dérivés azobenzoylés (esters de l'acide azobenzène-p-carbonique).

Nous nous sommes servis pour la détermination de la teneur en 2,3-diméthyl-glucose du dosage de l'aldéhyde formique obtenu par l'oxydation avec le periodate de potassium. Comme nous voulions doser ce sucre en présence d'autres sucres méthylés, tels que le 2,3,6-triméthyl-glucose et le 2,3,4,6-tétraméthyl-glucose, nous avons été amenés à étendre notre méthode à d'autres corps, comme les glucosides et les disaccharides. Alors que ce travail était en cours, il est venu à notre connaissance un article d'*Ahlborg*[4]) sur l'oxydation des disaccharides par l'acide periodique; quelques travaux et leurs résultats coïncident avec les nôtres, bien qu'effectués selon des méthodes différentes.

Ce n'est que très récemment, en raison des circonstances actuelles, que nous est parvenu un travail de *Mertzweiller, Carney* et *Farley*[5]) sur la séparation des 2,3-diméthyl-glucose, 2,3,6-triméthyl-glucose et 2,3,4,6-tétraméthyl-glucose, au moyen de leurs esters azobenzoylés. La limite d'erreur de leur dosage est relativement petite; pour le tétraméthyl-glucose, elle est d'environ 10%, soit de l'ordre de grandeur de la méthode *d'Haworth*; pour le diméthyl-glucose, elle est de 10 à 15%, soit nettement plus forte que celle de notre méthode. L'avantage de la méthode de séparation par les dérivés azobenzoylés réside dans le dosage simultané du tétra- et du diméthyl-glucose, ainsi que dans sa possibilité d'extension à d'autres dérivés méthylés du glucose.

Méthode d'oxydation.

L'action de l'acide periodique sur le glucose avec dégagement d'une molécule d'aldéhyde formique a été décrite par *Fleury* et *Lange*[6]). *Karrer* et *Pfaehler*[7]) ont travaillé selon la même méthode, en

[1]) *W. N. Haworth, E. L. Hirst* et *F. A. Isherwood*, Soc. **1937**, 577.
[2]) *K. Freudenberg* et *H. Boppel*, B. **73**, 609 (1940).
[3]) *K. Myrbäck* et *C. O. Tamm*, Svensk Kem. Tidskr. **53**, 441 (1941).
[4]) *K. Ahlborg*, Svensk Kem. Tidskr. **54**, 205 (1942).
[5]) *J. K. Mertzweiller, D. M. Corney* et *F. F. Farley*, Am. Soc. **65**, 2367 (1943).
[6]) *P. Fleury* et *J. Lange*, J. Pharm. Chim. [8] **17**, 414 (1933).
[7]) *P. Karrer* et *K. Pfaehler*, Helv. **17**, 766 (1934).

milieu acide dans l'appareil décrit par *Criegee*[1]), permettant de distiller l'aldéhyde formique et de le doser par le dimédon; leurs résultats ne donnent pas la formation quantitative d'une molécule d'aldéhyde formique pour une molécule de glucose oxydée; les résultats sont même nettement inférieurs avec la mannite. Il en est de même pour les résultats d'*Ariyama* et *Kitasato*[2]) et d'*Ahlborg*. C'est *Reeves*[3]) qui établit le premier une méthode quantitative, aussi bien pour le glucose que pour les sucres méthylés, en particulier pour le 2,3-diméthyl-glucose.

Nous avons repris cette méthode, en précisant les conditions de p_H et la manipulation. L'oxydation a lieu en milieu faiblement alcalin, au moyen du periodate de potassium; ce p_H est nécessaire, ainsi que le montre le tableau 1, pour avoir une oxydation complète et rapide (moins d'une demi-heure) pour le glucose. Pour les autres sucres, à l'exception du 2,3,4-triméthyl-glucose, une durée de contact de deux heures du réactif avec le sucre est suffisante.

L'appareil de distillation compliqué de *Criegee* est remplacé par un simple tube de centrifugation de 50 cm^3 dans lequel ont lieu toutes les manipulations, ce qui supprime une cause d'erreur.

Oxydation des dérivés méthylés du glucose.

Ainsi que le montrent les résultats du tableau 2, tous les dérivés du glucose possédant le groupe alcoolique primaire et le groupe hydroxyle voisin libres, donnent une molécule d'aldéhyde formique, alors que les éthers en 6 et les glucosides dont le carbone 5 est bloqué par le pont oxydique n'en donnent pas. Nous trouvons parmi les premiers le 2,3-diméthyl-glucose, déjà cité par *Reeves*, l'acide gluconique et les dérivés acétaliques à forme —al: le glucose diéthyl-mercaptal et la glucosazone, dont les produits de dégradation par l'acide periodique ont été étudiés par *Karrer* et *Pfaehler*. La réaction de l'acide gluconique permet de travailler en milieu alcalin sur les produits d'hydrolyse des polysaccharides, sans craindre d'erreur due à l'oxydation.

Parmi les seconds, nous trouvons le 2,3,6-triméthyl-glucose, le 2,3,4,6-tétraméthyl-glucose, cité par *Reeves*, l'α-méthyl-glucoside, cité par *Karrer*, *Reeves* et *Ahlborg* et l'ester de *Cori*, étudié par *Wolfrom* et *Pletcher*[4]).

L'oxydation du 2,3,4-triméthyl-glucose avec formation d'aldéhyde formique est très lente, bien que nette. Cette lenteur semble due au fait que la forme furanique qui permet, comme la forme —al, la production d'aldéhyde formique ne peut exister à cause du groupe

[1]) *R. Criegee*, A. **495**, 211 (1932).

[2]) *N. Ariyama* et *T. Kitasato*, J. Biochem. (Japan), **25**, 357 (1937), d'après C. **1939**, I, 3893.

[3]) *R. E. Reeves*, Am. Soc. **63**, 1476 (1941).

[4]) *M. L. Wolfrom* et *D. E. Pletcher*, Am. Soc. **63**, 1050 (1941).

méthyle en position 4. Ce fait limite notre méthode et ne permet donc pas un dosage du 2,3,4-triméthyl-glucose en présence d'autres sucres méthylés.

Oxydation d'autres hexoses ou alcools (tableau 3).

La mannite, étudiée par *Reeves*, donne quantitativement deux molécules d'aldéhyde formique pour une molécule de sucre.

Pour le fructose, il n'est pas possible d'obtenir plus de 1,78 molécule d'aldéhyde formique pour une de sucre. Ce fait, déjà observé par *Reeves* et *Ahlborg*, ne peut s'expliquer que par la forme énolique du C_2 du fructose, qui permet une oxydation du groupe alcoolique primaire voisin. Cette oxydation est cependant incomplète, ainsi que le montre l'essai effectué sur la dioxy-acétone; ni les variations du p_H, ni celles de la durée de contact n'ont pu toutefois la modifier et faire varier la quantité d'aldéhyde formique produite.

Dans le cas du rhamnose, nous nous trouvons probablement en présence d'un produit de condensation (l'éthylidène-bisdiméthyl-dihydrorésorcine) du dimédon avec l'aldéhyde acétique que dégagent les méthylpentoses en présence d'acide periodique, comme l'ont montré *Nicolet* et *Shinn*[1]); il est ainsi impossible de doser le groupe alcoolique primaire des hexoses en présence de méthyl-pentoses par la méthode au periodate, sans effectuer au préalable une séparation de l'aldéhyde acétique formé.

Oxydation des disaccharides (tableau 4).

L'oxydation du maltose, du cellobiose, du tréhalose et du mélibiose a déjà été effectuée par *Ahlborg*. Nous ne pouvons confirmer que partiellement ses résultats: Les disaccharides non réducteurs, tels que le tréhalose et le saccharose, étudiés également par *Fleury* et *Courtois*[2]), ou à liaison 1—6, tels que le mélibiose ou le mélécitose, comme trisaccharide, ne donnent pas d'aldéhyde formique par action du periodate. Les sucres à liaison 1—4 en fournissent par contre. Contrairement à *Ahlborg*, nous avons trouvé qu'ils ne donnaient rapidement qu'une molécule d'aldéhyde formique par molécule de disaccharide; la deuxième molécule ne se forme que beaucoup plus lentement, avec une vitesse variant avec les proportions respectives de sucre et d'oxydant. Cette lenteur d'oxydation est normale, puisque le sucre doit réagir sous sa forme —al pour libérer de l'aldéhyde formique et que cette forme ne peut être obtenue pour la deuxième molécule de glucose du maltose ou du cellobiose que lorsque la première a été totalement oxydée.

Les résultats d'*Ahlborg* sont nettement supérieurs aux nôtres. Ne connaissant pas les conditions exactes de température dans lesquelles

[1]) *B. H. Nicolet* et *L. A. Shinn*, Am. Soc. **63**, 1456 (1941).

[2]) *P. Fleury* et *J. Courtois*, C. r. **214**, 366 (1942).

ces expériences ont été effectuées, il ne nous est pas possible d'expliquer cette différence de comportement qui pourrait être due à une hydrolyse couplée à l'oxydation dans la méthode en milieu acide.

La méthode au periodate, remarquablement douce, permet de préciser le mode de liaison entre les deux groupes carbonyles d'un disaccharide « non réducteur » dans les cas où l'action de la liqueur de *Fehling* à chaud se trouve être trop brutale. Nous l'avons appliquée à l'isosaccharose qui a fait récemment l'objet d'une controverse entre *Schlubach* et *Middelhoff*[1]) d'une part et *Georg*[2]) d'autre part. L'isosaccharose, obligeamment mis à notre disposition par Mr. *A. Georg*, n'a pas donné d'aldéhyde formique par oxydation. Nous nous trouvons donc bien en présence d'un isosaccharose, le *β-d*-glucopyranosido-*α-d*-fructofuranoside, formule proposée par *Georg*, et non en présence d'un isoturanose, formule proposée par *Schlubach*.

Dosage du 2,3-diméthyl-glucose en présence de 2,3,6-triméthyl-glucose et de 2,3,4,6-tétraméthyl-glucose (tableau 5).

Les différents mélanges de sucres ont montré qu'un dosage était possible avec une erreur d'environ 1 à 2%; la quantité la plus favorable de diméthyl-glucose est comprise entre 10 et 20 mgr.

Ce travail a pu être effectué grâce à une bourse accordée par la *Fondation pour bourses en biologie et en médecine*, que je tiens à remercier ici chaleureusement.

Partie expérimentale.

Réactifs.

I. Solution de periodate de potassium.

2,30 gr. de periodate de potassium finement pulvérisé sont dissous dans 30 cm³ d'acide sulfurique N à chaud et additionnés d'eau jusqu'à 100 cm³, puis maintenus à 40° pour éviter la cristallisation.

II. Solution d'hydrogénocarbonate de sodium 2 N.

III. Solution d'acide chlorhydrique 2 N.

IV. Solution d'arsénite de sodium 1,2 N.

11,9 gr. d'anhydride arsénieux et 9,6 gr. de soude caustique sont additionnés d'eau jusqu'à 100 cm³ et maintenus après dissolution 10 minutes à ébullition.

V. Solution d'acétate de sodium 2 N.

VI. Solution de dimédon.

Elle contient 80 mgr. de dimédon (Diméthyl-dihydrorésorcine *Schering* ou *Hoffmann-La Roche*) par cm³ d'alcool 95%.

Méthode.

On introduit dans un tube à centrifuger de 50 cm³, 10 cm³ de II et 6 cm³ de I, puis 2 cm³ d'une solution du sucre à étudier; la teneur maximum pour les sucres donnant de l'aldéhyde formique par oxydation doit correspondre à 25 mgr. de glucose. Le p_H est de 7,5.

[1]) *H. H. Schlubach* et *B. Middelhoff*, A. **550**, 134 (1941).
[2]) *A. Georg*, A. **551**, 272 (1942).

Tableau 1.

p_H	mgr. de glucose	Précipité d'aldéhyde formique-dimédon en mgr. Théorique	Obtenu	Rendement*) en %	Point de fusion du précipité
7,5	17,75	28,90	28,70	99,5	189,5—190,5°
6,3	17,75	28,90	11,20	39,0	—
1,5	17,75	28,90	14,0	48,5	—
7,5	17,75	28,90	28,75	99,5	189—190°
7,5	8,875	14,45	14,60	101,0	189,5—190,5°
7,5	4,4375	7,225	7,10	98,5	188—189°

*) Rendement en %: Une molécule d'aldéhyde formique par groupe alcoolique primaire = 100%.

Tableau 2.

Oxydation des dérivés du glucose.

Sucre	Conditions spéciales	mgr. de sucre	mgr. de précipité Théor.	Obtenu	Rendement*) en %	Point de fusion
α-méthyl-glucoside	Oxydation de 4 h.	20,1	—	0,0	—	—
	Oxydation de 4 h.	40,2	—	0,0	—	—
	Oxydation de 1 h.	20,1	—	0,0	—	—
2,3-diméthyl-glucose	Oxydation de 1 h.	14,20	20,0	18,8	94	189—190°
	Oxydation de 2 h.	7,25	10,20	10,20	100	189—190°
	Oxydation de 2 h.	15,50	21,85	21,55	99	189—190°
	Oxydation de 2 h.	21,55	30,30	29,0	96	189—190°
2,3,4-triméthyl-glucose[1])	Oxydation de 2 h.	11,75	15,5	0,3	2,0	188—189°
	Oxydation de 2 h.	11,75	15,5	0,45	3,0	188—189°
	Oxydation de 18 h.	23,5	31,0	5,2	17,0	188—189°
2,3,6-triméthyl-glucose	—	23,5	—	0,0	—	—
	—	47,0	—	0,0	—	—
	—	94,1	—	0,0	—	—
2,3,4,6-tétraméthyl-glucose[2])	—	27,0	—	0.0	—	—
	—	54,0	—	0,0	—	—
Acide gluconique[3])	—	14,9	20,4	20,0	98	190-190,5°
	—	14,9	20,4	19,9	97,5	190-190,5°
Glucose-diéthyl-mercaptal	Additionné en poudre. Oxyd. de 2 h.	22,0	22,5	22,0	98	189—190°
		32,5	33,3	33,3	100	189—190°

*) Rendement en %: Une molécule d'aldéhyde formique par groupe alcoolique primaire = 100%.

[1]) Préparé par hydrolyse du lévoglucosane méthylé selon *G. Zemplén* et *G. Braun*, B. **58**, 2566 (1925).

[2]) Préparé selon *K. Myrbäck* et *E. Gyllensvärd*, Svensk. Kem. Tidskr. **53**, 461 (1941).

[3]) La solution est préparée à partir du gluconate de calcium puriss. par action de l'acide oxalique.

On laisse deux heures à température ambiante (une demi-heure pour le glucose et une heure pour les hexoses non éthérifiés sont suffisantes).

En agitant bien, on ajoute 8 cm³ de III et 2 cm³ de IV. Après disparition du précipité et de la coloration jaune, on ajoute 8 cm³ de V et un cm³ de VI. Il est nécessaire de bien agiter au cours de ces opérations. Le p_H est de 4,5.

On place 10 minutes au bain-marie, puis laisse reposer deux heures à température ambiante. On centrifuge une demi-heure et filtre sur tube filtrant Iéna fG4 par décantation. On lave le précipité adhérent aux parois du tube de centrifugation avec 50 cm³ d'eau distillée, centrifuge un quart d'heure, filtre et lave par 30 à 50 cm³ d'eau. Il est très difficile d'enlever les dernières traces de précipité adhérent aux parois.

On sèche une demi-heure à 85—95°, dans un courant d'air sec, dans une micro-étuve et laisse dix minutes en éprouvette fermée avant de peser.

On vérifie par le point de fusion du précipité qui doit être de 188—190°.

Oxydation du glucose.

Les variations de p_H sont obtenues par des quantités variables d'hydrogénocarbonate de sodium.

2,3-diméthyl-glucose.

Préparé selon *P. A. Levene* et *G. M. Meyer*[1]).

La méthylation du 4,6-benzylidène-α-méthylglucoside a été effectuée au moyen du sulfate de méthyle de la manière suivante:

On introduit dans un ballon à trois cols muni d'un agitateur avec cloche de mercure, de deux entonnoirs à robinets et d'un réfrigérant 10 gr. de benzylidène-glucoside dissous dans 50 cm³ d'acétone à chaud. On introduit goutte à goutte, dans l'espace de deux heures, 30 cm³ de sulfate de méthyle et 125 cm³ de soude caustique à 30% en ayant soin d'avoir toujours un excès de soude. L'agitation doit être violente et la température maintenue à 55°. On chauffe ensuite une heure au bain-marie, puis évapore l'acétone. Le sucre précipite en une masse de cristaux incolores. On filtre lorsque la solution est tiède et lave avec de l'eau. Le sucre est séché, puis extrait pendant 4 heures au *Soxhlet* avec 200 cm³ d'éther de pétrole en calorifugeant le récipient d'extraction. La solution est portée à la glacière pendant 5 heures, filtrée et le produit est séché au vide. Par concentration des eaux-mères, on obtient une nouvelle cristallisation.

Le produit obtenu est pur et incolore. Le rendement est de 80% et le point de fusion de 122—123°.

2,3,6-triméthyl-glucose.

50 gr. de méthylcellulose (*I.G. Farbenindustrie*, teneur en $-OCH_3$: env. 15 à 20%) sont dissous à $-10°$ dans 370 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, ce qui demande environ trois quarts d'heure. On ramène à la température ambiante et laisse reposer environ 25 minutes, pendant lesquelles la viscosité tombe de moitié, La dégradation est interrompue par neutralisation avec la soude. On porte à ébullition, filtre à chaud et lave par de l'eau bouillante.

On méthyle avec 400 cm³ de soude caustique à 50% et 400 cm³ de sulfate de méthyle pendant deux heures trois quarts à 40—45°, puis encore quatre fois en solution acétonique avec chaque fois 75 cm³ de sulfate de méthyle. On obtient alors 40 gr. de méthylcellulose avec une teneur en $-OCH_3$ de 40—42%. On les introduit dans 200 cm³ d'acide acétique glacial et 420 cm³ d'acide chlorhydrique 5%. On chauffe au bain-marie pendant 62 heures. La solution est neutralisée par 165 gr. de carbonate de baryum. L'eau est évaporée au vide et le résidu sec est extrait plusieurs fois par le chloroforme à l'ébullition. Après évaporation du chloroforme, le sucre est distillé sous 0,3 mm.; il passe entre 170 et 175°.

[1]) J. Biol. Chem. **65**, 535 (1925).

On recristallise dans l'éther, puis dans l'éther de pétrole. On obtient après deux recristallisations, à partir de 40 gr. de méthylcellulose, 9,2 gr. de 2,3,6-triméthyl-glucose pur.

Point de fusion: 110—112° (éther de pétrole), 116—118° (éther).

Analyse: 3,96 mgr. ont donné 12,39 mgr. AgJ

$C_6H_9O_3(OCH_3)_3$ calculé $-OCH_3$ 41,8 trouvé $-OCH_3$ 41,4%

Tableau 3.

Oxydation d'autres hexoses ou alcools.

Sucre	Conditions spéciales	mgr. sucre	mgr. de précipité Théorique	mgr. de précipité Obtenu	Rendement*) en %	Point de fusion
Fructose	Oxydation de 1 heure	11,6	37,6	32,9	87	190-190,5°
	Oxydation de 2 heures	11,6	37,6	32,9	87	190-190,5°
	Oxydation de 4 heures	11,6	37,6	33,0	87,5	190-190,5°
	p_H 8,8	11,6	37,6	33,5	89	190-190,5°
	p_H 10,0	11,6	37,6	23,0	61	190-190,5°
Dioxy-acétone	—	15,8	51,5	7,05	13,5	187–189°
	—	39,9	130,0	20,0	15,3	187–189°
Sorbite	—	10,2	32,8	32,0	97	189–190°
	—	10,2	32,8	32,95	100,5	189–190°
Rhamnose**)	—	13,7	25,5	18,9	74	137–139°

*) Rendement en %: Voir remarque Tableau 1.

**) Le précipité théorique et le rendement calculés pour une molécule d'acétaldéhyde dégagée par groupe —CHOH—CH_3.

Tableau 4.

Oxydation des disaccharides.

Sucre	Conditions spéciales	mgr. sucre	mgr. de précipité Théorique	mgr. de précipité Obtenu	Rendement*) en %	Point de fusion
Maltose	—	18,0	15,4	16,5	112	—
	—	36,0	30,8	28,15	92	186–188°
	—	32,5	27,8	34,65	125	181–183°
	—	32,5	27,8	33,35	120	183–185°
	Oxydation de 24 heures	31,65	27,15	37,10	137	186–187°
	Oxydation de 10 heures	31,65	27,15	36,20	133	183–184°
	Oxydation de 4 heures	31,5	27,0	29,95	112	183–184°
	Oxydation de 1 heure	31,5	27,0	22,55	84	183–184°
Cellobiose	—	19,9	17,05	18,75	110	185–187°
	—	29,85	25,55	21,60	85	185–187°

*) Le précipité théorique et le rendement sont calculés pour le cas ou un seul groupe alcoolique primaire réagit.

Tableau 4 (suite).

Sucre	Conditions spéciales	mgr. sucre	mgr. de précipité		Rendement*) en %	Point de fusion
			Théorique	Obtenue		
Tréhalose	—	17,10	—	0,0	—	—
	—	28,10	—	0,0	—	—
Saccharose	—	17,30	—	0,0	—	—
	—	47,70	—	0,0	—	—
β,β'-Isosaccharose[1])	—	18,05	—	0,0	—	—
	—	21,60	—	0,0	—	—
Mélibiose	—	14,40	—	0,0	—	—
	—	33,15	—	0,0	—	—
Mélécitose	Oxydation de 1 heure	35,0	—	0,0	—	—
	Oxydation de 2 heures	34,6	—	0,0	—	—

*) Le précipité théorique et le rendement sont calculés pour le cas ou un seul groupe alcoolique primaire réagit.

Tableau 5.

Oxydation de mélanges de méthyl-glucoses.

Sucres	Poids en mgr.	Poids en %	Précipité théorique en mgr.	Précipité obtenu		Diméthyl-glucose trouvé en %
				en mgr.	en %	
2,3-diméthyl-glucose	15,55	14,15	21,85	22,25	101,5	14,3
2,3,6-triméthyl-glucose	94,1					
2,3-diméthyl-glucose	15,55	9,8	21,85	22,20	101,5	9,9
2,3,6-triméthyl-glucose	141,1					
2,3-diméthyl-glucose	14,65	5,5	20,70	21,30	103	5,65
2,3,6-triméthyl-glucose	196,45					
2,3,4,6-tétraméthyl-glucose . .	54,0					
2,3-diméthyl-glucose	4,8	1,5	6,75	7,35	109	1,65
2,3,6-triméthyl-glucose	242,2					
2,3,4,6-tétraméthyl-glucose . .	54,0					

La durée d'oxydation est de deux heures.

Je tiens à remercier vivement M. le Professeur *K. H. Meyer* pour tout l'intérêt qu'il a montré pour ce travail et MM. *R. Boissonnas* et *P. Zuppinger* pour leur collaboration dans la préparation des produits de référence.

Laboratoires de Chimie inorganique et organique
de l'Université de Genève.

[1]) Produit obligeamment fourni par M. *A. Georg*. Voir Helv. **17**, 1566 (1934).

179. Titrationen mit Chrom(II)-Salzlösungen. II. Die chromometrische Bestimmung von Wolfram und Uran

von **R. Flatt** und **F. Sommer.**

(11. IX. 44.)

In einer ersten Mitteilung[1]) über Titrationen mit Chrom(II)-Salzlösungen wurde eine Apparatur zur chromometrischen Titration beschrieben. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Bestimmung von Wolfram und Uran mit Hilfe des angegebenen Titrationsgerätes.

I. Die Bestimmung des Wolframs.

In der Literatur sind verschiedene Verfahren zur massanalytischen Ermittlung des Wolframs vorgeschlagen worden. Eine Gruppe von Analysenmethoden beruht auf dem Säurecharakter des 6-wertigen Wolframs. Eine Zusammenstellung der acidimetrischen Wolframbestimmungsmethoden findet sich in *Gmelin*'s Handbuch[2]), ferner gaben *Moore*[3]) und *Weihrich*[4]) eine Übersicht über die empfohlenen Titrationsverfahren. Eine weitere Gruppe von Methoden zur Wolfram-Bestimmung nützt die Tatsache aus, dass Wolfram in verschiedenen Oxydationsstufen auftreten kann. Die Titration erfolgt durch Oxydation oder durch Reduktion.

Nach *Knecht* und *Hibbert*[5]) wird die Wolframatlösung in stark salzsaurem Milieu mit Zink reduziert, dann wird mit Eisen(III)-Salz zu Wolfram(VI) titriert. Der Äquivalenzpunkt kann am Verschwinden der tiefblauen Farbe des W(V) erkannt werden. Man kann KCNS als Indikator zusetzen; dann erfolgt im Titrationsendpunkt ein Farbwechsel von Blau nach Rot. Verzichtet man auf Zugabe von KCNS, so kann nach dem Umschlag das Eisen(II) mit $KMnO_4$ titriert werden. Die Methode gestattet somit, Eisen und Wolfram neben einander zu bestimmen.

O. Freih. van den Pfordten[6]) reduziert ebenfalls mit Zink in salzsaurer Lösung zu Wolfram(IV)-chlorid und titriert hierauf mit

---

[1]) *R. Flatt* und *F. Sommer*, Helv. **25**, 684 (1942); siehe auch *F. Sommer*, Titrationen mit Chrom(II)-Salzlösungen, Diss., Bern 1942.

[2]) *Gmelin*'s Handbuch der anorganischen Chemie, System Nr. 54, S. 97 (1933).

[3]) *R. B. Moore*, Die chem. Analyse seltener technischer Metalle.

[4]) *R. Weihrich*, Die chem. Analyse in der Stahlindustrie, S. 59 (Die chemische Analyse, Bd. XXXI).

[5]) *E. Knecht* und *E. Hibbert*, Analyst **36**, 96 (1911).

[6]) *O. Freih. van den Pfordten*, B. **16**, 508 (1883).

$KMnO_4$. *Kuklin*[1]) empfiehlt zur Verhinderung der Ausfällung von Wolframsäure einen Zusatz von Phosphorsäure.

Die Reduktion von Wolframat mit Wismut-Amalgam führt nach *Someya*[2]) quantitativ zur Wolfram(V)-Stufe. Die Titration erfolgt mit $KMnO_4$ oder mit $CuSO_4$ bis zum Verschwinden der Blaufärbung des W(V).

Aus neuester Zeit liegt eine Arbeit von *Treadwell* und *Nieriker*[3]) über die massanalytische Bestimmung des Wolframs vor. Nach ihrem Verfahren reduziert man elektrolytisch zu W(V) und titriert mit $KMnO_4$.

Nach Angaben von *Monnier*[4]) kann Wolfram(VI) mit $TiCl_3$ reduziert werden. Da die Chrom(II)-Salze stärkere Reduktionsmittel sind als die Titan(III)-Salze, muss die Reduktion von Wolfram(VI) auch mit Chrom(II)-Salzen gelingen.

Unsere Versuche, die Wolfram-Bestimmung durch direkte Titration der Wolframsäure mit Chrom(II)-Salzen durchzuführen, haben zu positiven Ergebnissen geführt.

Es ist bekannt, dass Wolframatlösungen beim Versetzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure Wolframsäurehydrat abscheiden. Darin liegt eine bedeutende Schwierigkeit für die massanalytische Bestimmung des Wolframs. Eine verhältnismässig konzentrierte Lösung von Wolframsäure in konzentrierter Salzsäure erhielt *Olsson*[5]) nach folgendem Verfahren.

Eine heisse konzentrierte Lösung von 15 g K_2CO_3 wird allmählich mit 25 g Wolframsäure versetzt; es erfolgt Auflösung unter Bildung von Kaliumwolframat. Man verdünnt auf 50 cm³ und gibt innerhalb weniger Minuten ca. 7 cm³ dieser Wolframatlösung in 100 cm³ kochende konz. Salzsäure. Auf diese Weise gewinnt man eine klare, stark salzsaure Wolfram(VI)-Lösung, die erst bei längerem Kochen das gelbe, in Salzsäure unlösliche Wolframsäuremonohydrat $WO_3 \cdot H_2O$ ausscheidet. Nach *Collenberg* und *Guthe*[6]) entsteht beim Ansäuern einer Wolframatlösung zuerst das weisse Dihydrat $WO_3 \cdot 2\,H_2O$, das sich in das schwer lösliche gelbe Monohydrat umwandelt. Es gelingt, durch rasche Zugabe von starker Salzsäure das weisse Hydrat zu lösen, ohne dass das Monohydrat gebildet wird.

Nach eigenen Versuchen kann man in einfacher Weise eine stark salzsaure Lösung erhalten, wenn man eine Ammoniumwolframatlösung mit einem grossen Überschuss konzentrierter Salzsäure in einem Guss zusammenbringt. Die anfänglich weisse Trübung von Dihydrat verschwindet sofort und restlos, wenn für genügend rasche Vermischung gesorgt wird. Die so hergestellten Lösungen zeigen auch

[1]) *E. Kuklin*, Stahl und Eisen **24**, 27 (1904).
[2]) *K. Someya*, Z. anorg. Ch. **145**, 173 (1925).
[3]) *W. D. Treadwell* und *R. Nieriker*, Helv. **24**, 1098 (1941).
[4]) *A. Monnier*, Ann. chim. anal. **20**, 2 (1915).
[5]) *O. Olsson*, B. **46**, 568 (1913); Z. anorg. Ch. **88**, 50 (1914).
[6]) *O. Collenberg* und *A. Guthe*, Z. anorg. Ch. **136**, 252 (1924).

nach tagelangem Stehen keinen Bodensatz und lassen sich ohne besondere Vorsichtsmassnahmen längere Zeit auf 90–100° halten.

Anders liegen die Verhältnisse beim Versetzen einer Wolframatlösung mit Schwefelsäure. Nach unsern Feststellungen entsteht in der klaren Wolframatlösung bei Schwefelsäurezugabe während mehrerer Stunden in der Kälte keine Fällung, was für bestimmte Trennungen von grösster Bedeutung ist. Diese Lösung darf aber nicht erwärmt werden, denn sonst beginnt sofort die Ausfällung von gelben Wolframsäuremonohydrat.

Gibt man zur schwefelsauren Lösung noch etwas Phosphorsäure, so ist die Lösung hitzebeständig. Diese Tatsache wird bei Bestimmungen von Wolfram neben andern Metallen ausgenützt.

Für die Bestimmung des Wolframs durch Titration mit $CrCl_2$-Lösung hat sich folgende Arbeitsvorschrift bewährt.

Die Lösung, die in 10 cm³ 50—200 mg Wolfram als Ammoniumwolframat enthalten soll, wird bei Zimmertemperatur in einem Guss mit 40—50 cm³ konz. Salzsäure versetzt. Das anfänglich ausfallende Dihydrat geht sehr rasch wieder in Lösung.

Diese Lösung wird in die in der ersten Mitteilung beschriebene Titrationsapparatur gebracht; man leitet während ca. 10 Minuten sauerstoff-freies Kohlendioxyd ein und erwärmt auf 70—90°. Man titriert nun mit 0,1-m. $CrCl_2$-Lösung. Die Reaktion verläuft mit hinreichender Geschwindigkeit.

Die Potentialkurve fällt zu Beginn ziemlich steil ab und verflacht sich dann. Im Äquivalenzpunkt der Reaktion

$$W(VI) + Cr(II) \rightarrow W(V) + Cr(III)$$

tritt ein kleiner, aber scharfer Potentialsprung auf. Nach Überschreitung dieses Punktes ist es nicht mehr möglich, eine genaue Potentialmessung durchzuführen. Die Nadel des Messinstruments beginnt mit dem ersten Tropfen $CrCl_2$-Überschuss dauernd zu schwanken. Diese Erscheinung ist so charakteristisch, dass ihr Auftreten zur Feststellung des Titrationsendpunktes dienen kann. Sie hat ihren Grund in einer schwachen Blasenentwicklung an der blanken Indikatorelektrode. Gibt man weiter $CrCl_2$-Lösung zu, so wird diese Blasenbildung deutlich sichtbar. Es ist möglich, dass es sich hier um eine Reduktion zu Wolfram(III) handelt, das nach Angaben von *Collenberg* und *Sandved*[1]) an blankem Platin Wasserstoff entwickeln soll.

Auf alle Fälle ist festgestellt, dass dieses Pendeln des Zeigers dem Wolfram zuzuschreiben ist, denn bei allen andern Titrationen wurde nie beobachtet, dass nach dem Überschreiten des Äquivalenzpunktes ein ähnlicher Effekt auftritt.

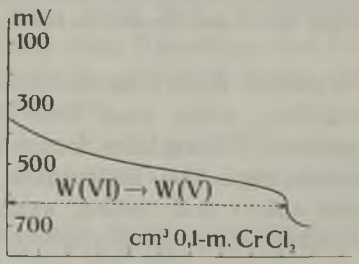


Fig. 1.

Fig. 1 gibt den Kurvenverlauf für die Titration einer salzsauren Ammoniumwolframatlösung mit 0,1-m. $CrCl_2$.

[1]) *O. Collenberg* und *K. Sandved*, Z. anorg. Ch. **130**, 1 (1923).

Ansatz: 10 cm³ Ammoniumwolframat enthaltend 0,1604 g W
50 cm³ konz. HCl
Temperatur: 90°
Vergleichselektrode: $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$
Beleganalysen:
angewandt: 0,0802; 0,0802; 0,1604; 0,1604; 0,1604 g W
gefunden: 0,0804; 0,0802; 0,1606; 0,1608; 0,1610 g W

Die Reduktion des Wolfram(VI) kann nur bis zur W(V)-Stufe analytisch ausgewertet werden. Beim Weitertitrieren treten keine Potentialsprünge auch nur andeutungsweise auf.

Versuche zur Titration des Wolframs in schwefelsaurer Lösung hatten keinen Erfolg, da es nicht möglich war, eine in der Hitze beständige schwefelsaure Lösung von Wolframsäure zu erhalten. Versucht man, die Titration trotz eingetretener Fällung durchzuführen, so wird die gefällte Wolframsäure blau; eine vollständige Lösung kann nicht erzielt werden.

Es ist bekannt, dass Phosphorsäure die Fällung des Wolframsäurehydrats verhindert. Versuche, die störende Ausscheidung der Wolframsäure durch Zugabe von Phosphorsäure zu vermeiden, waren erfolglos, da schon sehr kleine Mengen Phosphorsäure die quantitative Bestimmung des Wolframs verunmöglichen. Die Titration mit Chrom(II)-Salzen führt zu tiefblauen Lösungen, und es tritt kein Potentialsprung auf.

II. Die Bestimmung des Urans.

Über die quantitative Bestimmung des Urans durch direkte Titration mit Chrom(II)-Salzlösungen liegen bisher keine Veröffentlichungen vor. Dagegen sind Untersuchungen mit Titan(III)-Salzen durchgeführt worden. Nach *Chlopin* und *Kaufmann*[1]) werden Uran(VI)-Salze in siedender, schwach saurer Lösung mit Titan(III)-sulfat zu Uran(IV) titriert. Als Indikator wird Neublau verwendet. *Tomiček*[2]) titriert Uran(VI)-Lösungen mit Titan(III)-sulfat bei 55–65° in 2-proz. Salzsäure bei Gegenwart von Kaliumnatriumtartrat und erhält gute Resultate.

Nach eigenen Versuchen führt die Titration von Uran(VI)-Verbindungen mit Chrom(II)-Salzen sowohl in salzsaurer als in schwefelsaurer Lösung nur zur Uran(IV)-Stufe.

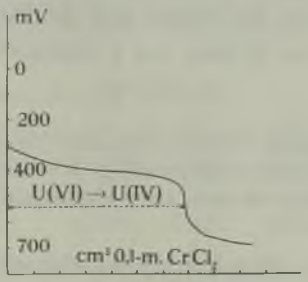


Fig. 2.

[1]) *G. W. Chlopin* und *L. Kaufmann*, C. **1929**, II, 771.
[2]) *O. Tomiček*, R. **43**, 804 (1924).

Die Titration wird am besten in heisser Lösung vorgenommen. Die Acidität kann in weiten Grenzen variiert werden (1-n.—6-n. H_2SO_4 oder 2-n.—6-n. HCl). Es ist zweckmässig, eine Spur Eisen(II)-Salz zuzusetzen; dadurch erreicht man eine raschere Potentialeinstellung.

In Fig. 2 ist ein Titrationsdiagramm wiedergegeben.

Ansatz: 10 cm³ Uranylacetatlösung enthaltend 0,0930 g U
40 cm³ Salzsäure 20-proz.
20 cm³ Wasser

Temperatur: 90°
Vergleichselektrode: $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$

Beleganalysen:

angewandt: 0,0930; 0,1153; 0,2306; 0,4612 g U
gefunden: 0,0934; 0,1160; 0,2317; 0,4619 g U

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, dass man durch Vermischen von Wolframatlösungen mit starker Salzsäure hinreichend stabile Wolframsäurelösungen erhalten kann.

2. Die direkte Titration von Wolfram(VI)-Verbindungen ist mit Chrom(II)-chlorid in stark salzsaurem Milieu durchführbar und gibt genaue Resultate.

3. Uran(VI)-Verbindungen sind in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung mit Chrom(II)-chlorid oder Chrom(II)-sulfat titrierbar.

Chemisches Institut der Universität Bern,
Laboratorium für analytische und angewandte Chemie.

---

180. Titrationen mit Chrom(II)-Salzlösungen[1]). III. Die chromometrische Bestimmung von Eisen, Kupfer, Titan, Vanadium, Chrom, Molybdän und Wolfram in Gemischen

von **R. Flatt** und **F. Sommer.**

(11. IX. 44.)

Das Normalpotential Chrom(II)/Chrom(III) liegt bei −0,4 Volt. Chrom(II)-Salze sind daher sehr kräftige Reduktionsmittel und eignen sich in hervorragender Weise zur massanalytischen Bestimmung reduzierbarer Stoffe.

In einer früheren Mitteilung[2]) ist darauf hingewiesen worden, dass reine Chrom(II)-Salzlösungen titerstabil sind, vorausgesetzt,

[1]) 2. Mitteilung, Helv. **27**, 1518 (1944).
[2]) *R. Flatt* und *F. Sommer*, Helv. **25**, 684 (1942).

dass sie unter völligem Luftabschluss aufbewahrt werden. Ferner wurde gezeigt, in welcher Art chromometrische Titrationen auszuführen sind, um Störungen durch Luftsauerstoff auszuschalten.

Zahlreiche Metalle, die in mehreren Oxydationsstufen auftreten können, sind durch Titration mit Chrom(II)-Salzen leicht und sicher bestimmbar. Eine Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Verfahren wurde von *Brennecke* gegeben[1]).

Da die Redoxpotentiale der einzelnen Ionenumladungen sehr verschieden hoch liegen, kann man in vielen Fällen mehrere reduzierbare Bestandteile einer Lösung nebeneinander durch fraktionierte Reduktion in einer Operation bestimmen.

Über eine Anzahl derartiger analytischer Trennungen wird im folgenden kurz berichtet. Eine eingehendere Besprechung findet sich in der Diss. von *F. Sommer*[2]).

Bestimmung von Eisen und Titan.

Brintzinger und Mitarbeiter[3]) führten die Analyse von Ferrotitan in der Weise durch, dass sie die schwefelsaure oder salzsaure Lösung von Fe(III) und Ti(IV) bei Gegenwart von grösseren Mengen $(NH_4)_2SO_4$ mit Chrom(II)-Salzlösungen bei 85° titrierten.

Da die Redoxpotentiale Fe(II)/Fe(III) (+0,77 Volt) und Ti(III)/Ti(IV) (−0,04 Volt) sehr weit von einander liegen, erhält man bei der potentiometrischen Titration zwei Kurvenstücke, die durch einen grossen Potentialsprung getrennt sind. Der folgende, zweite Potentialsprung, der im Äquivalenzpunkt der Reaktion Ti(IV)→ Ti(III) auftritt, ist kleiner, lässt sich aber recht scharf auswerten.

Nach unseren Versuchen ist der Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ nicht erforderlich. Wir empfehlen, die Titration in ca. 10-proz. Schwefelsäure oder in 8-proz. Salzsäure bei 90° mit $CrSO_4$ oder $CrCl_2$ durchzuführen.

Anschliessend an die Reduktion kann wieder mit $KMnO_4$ oxydiert werden. Diese Titrationsmöglichkeit gibt eine oft sehr erwünschte Kontrolle der Reduktionsanalyse. Sie ist auch in vielen andern Fällen anwendbar. In unserer ersten Mitteilung ist in Fig. 7[4]) das Kurvenbild einer derartigen Titration wiedergegeben.

Beleganalysen.

Titration in schwefelsaurer Lösung mit $CrSO_4$

	I	II	III	IV
g Fe angewandt	0,1202	0,0601	0,0601	0,1202
g Fe gefunden	0,1204	0,0601	0,0603	0,1204
g Ti angewandt	0,1100	0,1100	0,0550	0,0550
g Ti gefunden	0,1101	0,1100	0,0550	0,0552

[1]) *E. Brennecke* in „Neuere massanalytische Methoden", S. 108—129 (Die chemische Analyse, Bd. XXXIII).

[2]) *F. Sommer*, Titrationen mit Chrom(II)-Salzlösungen, Diss., Bern 1942.

[3]) *H. Brintzinger* und *W. Schieferdecker*, Z. anal. Ch. **76**, 277 (1929); *H. Brintzinger* und *B. Rost*, Z. anal. Ch. **117**, 1 (1939). [4]) Helv. **25**, 693 (1942).

Titration in salzsaurer Lösung mit $CrCl_2$

	I	II	III	IV
g Fe angewandt	0,0283	0,0141	0,0566	0,0566
g Fe gefunden	0,0282	0,0142	0,0564	0,0567
g Ti angewandt	0,0563	0,0281	0,1125	0,0563
g Ti gefunden	0,0563	0,0283	0,1126	0,0563

Bestimmung von Eisen und Vanadium.

Die gleichzeitige Bestimmung von Vanadium und Eisen wurde erstmals von *Zintl* und *Zaimis*[1]) ausgeführt. Auf Grund der Einzelbestimmungen ist zu erwarten, dass in schwefelsaurer Lösung die Titration in folgenden Stufen erfolgt:

Vanadium (V) ⟶ Vanadium (IV)
Eisen (III) ⟶ Eisen (II)
Vanadium (IV) ⟶ Vanadium (III)

Um die erste Stufe scharf erfassen zu können, muss die Konzentration der Schwefelsäure 10–30 % betragen. Diese Acidität ist aber für die Trennung der beiden folgenden Stufen zu hoch. Die genannten Autoren empfehlen, bis zum ersten Potentialsprung in 10–20-proz. Schwefelsäure zu titrieren und hierauf für die Weitertitration zu verdünnen.

Wir ziehen vor, in 10–15-proz. Schwefelsäure zu titrieren und auf die genaue Ermittlung des zweiten Potentialsprungs zu verzichten.

Der erste Potentialsprung, der nach der Reaktion V(V) → V(IV) erfolgt, ist deutlich erkennbar. Man titriert nun weiter bis zum gut erfassbaren dritten Potentialsprung, der der Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) und von V(IV) zu V(III) entspricht.

Die Vanadiummenge ergibt sich aus dem Reagensverbrauch bis zum ersten Sprung (a cm^3). Um die dem Eisengehalt entsprechende Reagensmenge zu erhalten, hat man vom Gesamtverbrauch der Chrom(II)-Salzlösung (b cm^3) den doppelten Betrag der bis zum ersten Sprung verbrauchten Reagensmenge abzuziehen (also b – 2a).

Beleganalysen.

	I	II	III
g V angewandt	0,0200	0,0400	0,0200
g V gefunden	0,0198	0,0399	0,0199
g Fe angewandt	0,0310	0,0310	0,0620
g Fe gefunden	0,0309	0,0310	0,0618

Titriert man in salzsaurem Milieu, so sind alle drei Potentialsprünge mit hinreichender Schärfe fassbar. Es besteht jedoch die Gefahr, dass bereits vor der Titration während des Austreibens der Luft durch den Kohlendioxydstrom ein Teil des Vanadium(V) unter Chlorentwicklung in Vanadium(IV) übergeht. Unsere Versuche zeigten, dass keine merkliche Chlorentwicklung auftritt, wenn die Salzsäurekonzentration 10% nicht überschreitet.

Beispiel (Fig. 1).

Ansatz: 10 cm^3 Ammoniumvanadatlösung enthaltend 0,0100 g V
10 cm^3 Eisen(III)-chloridlösung enthaltend 0,0272 g Fe
60 cm^3 10-proz. Salzsäure

Temperatur: 90°

Vergleichselektrode: $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$

[1]) *E. Zintl* und *Ph. Zaimis*, Z. angew. Ch. **40**, 1286 (1927).

gefunden aus Reaktion V(V) $\longrightarrow$ V(IV): 0,0100 g V } Mittel 0,0101
" " " V(IV) $\longrightarrow$ V(III): 0,0102 g V }
" " " Fe(III) $\longrightarrow$ Fe(II): 0,0270 g Fe

Beleganalysen.

	I	II	III	IV
g V angewandt	0,0200	0,0200	0,0400	0,0400
g V gefunden	0,0201	0,0200	0,0401	0,0400
g Fe angewandt	0,0272	0,0543	0,0543	0,0272
g Fe gefunden	0,0271	0,0543	0,0542	0,0271

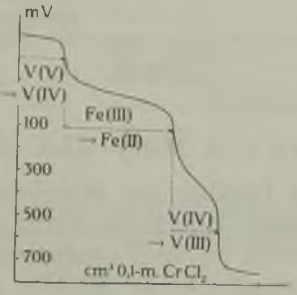


Fig. 1.

Bestimmung von Eisen und Molybdän.

Die gleichzeitige Bestimmung von Eisen und Molybdän lässt sich nach der von *Brintzinger* und *Schieferdecker*[1]) angegebenen Methode durch Titration mit $CrCl_2$ in stark salzsaurer Lösung in Gegenwart von grossen Mengen $CaCl_2$ durchführen.

Ein erster scharfer Potentialsprung tritt auf nach Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) und von Mo(VI) zu Mo(V) (a cm³). Der zweite Potentialsprung (b cm³) erscheint nach Ablauf der Reaktion Mo(V) $\rightarrow$ Mo(III). Aus der Differenz b − a ist der Molybdängehalt zu errechnen. Dem Eisengehalt entspricht der Reagensverbrauch a − ½ (b − a).

Brintzinger und *Rost*[2]) fanden, dass die Titration in schwefelsaurer Lösung mit $CrSO_4$ gestattet, die Reaktionen Fe(III) $\rightarrow$ Fe(II) und Mo(VI) $\rightarrow$ Mo(V) auseinander zu halten. Man titriert die Eisen und Molybdän enthaltende Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Bis zum ersten Potentialsprung wird das Eisen(III) reduziert, dann folgt in der zweiten Phase die Reduktion des Molybdän(VI) zu Molybdän(V).

Wir ziehen vor, die Titration in 5–30-proz. Schwefelsäure bei 90° auszuführen. Fig. 2 gibt das durch zwei scharfe Potentialsprünge gekennzeichnete Diagramm.

[1]) *H. Brintzinger* und *W. Schieferdecker*, Z. anal. Ch. **78**, 110 (1929).
[2]) *H. Brintzinger* und *B. Rost*, Z. anal. Ch. **115**, 241 (1938).

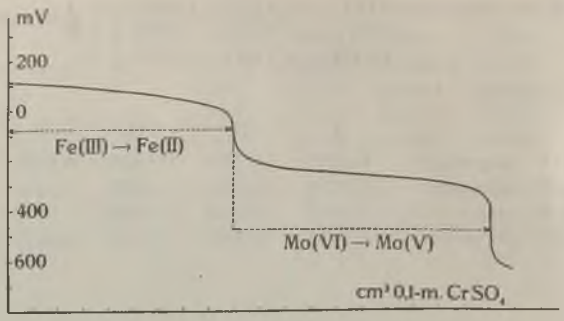


Fig. 2.

Bestimmung von Molybdän und Kupfer.

Titriert man eine Lösung, die Molybdän(VI) und Kupfer(II) enthält, in schwefelsaurem Milieu mit $CrSO_4$, so wird in der ersten Phase lediglich das Mo(VI) zu Mo(V) reduziert. Beim Weitertitrieren läuft die Reduktion von Mo(V) zu Mo(III) parallel mit derjenigen des Kupfer(II) zu Kupfer-Metall. Es tritt kein deutlicher Potentialsprung mehr auf.

Man kann somit auf diesem Weg wohl Molybdän neben Kupfer, nicht aber Kupfer neben Molybdän bestimmen.

Günstiger liegen die Verhältnisse bei der Titration in salzsaurem Milieu. Bis zum ersten Potentialsprung verlaufen die beiden Reaktionen $Cu(II) \rightarrow Cu(I)$ und $Mo(VI) \rightarrow Mo(V)$. Dann folgt, scharf getrennt von der ersten Stufe, die Reaktion $Mo(V) \rightarrow Mo(III)$. Aus der Lage der beiden Äquivalenzpunkte lässt sich der Gehalt an Kupfer und Molybdän errechnen.

Für die Titration ist eine Salzsäurekonzentration von 15—20% empfehlenswert; Temperatur ca. 90°.

Beleganalysen.

	I	II	III	IV
g Mo angewandt	0,0408	0,0204	0,0408	0,0204
g Mo gefunden	0,0407	0,0204	0,0408	0,0205
g Cu angewandt	0,0314	0,0314	0,0157	0,0628
g Cu gefunden	0,0315	0,0314	0,0157	0,0629

Bestimmung von Molybdän und Titan.

Versuche, Molybdän und Titan in schwefelsaurem Milieu zu titrieren, führten nicht zu brauchbaren Resultaten. Dagegen kann man mit guter Präzision diese beiden Elemente in salzsaurer Lösung mit $CrCl_2$ titrieren.

Die erste Titrationsphase entspricht der Reaktion Mo(VI) → Mo(V); nach einem gut und scharf ausgebildeten Potentialsprung werden Mo(V) und Ti(IV) gemeinsam reduziert zu Mo(III) bzw. Ti(III).

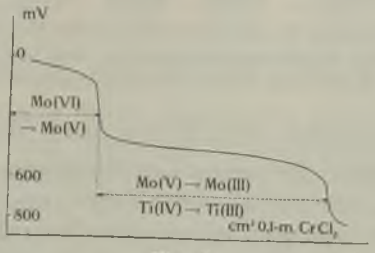


Fig. 3.

Beispiel (Fig. 3).

Ansatz: 10 cm³ Ammoniummolybdatlösung enthaltend 0,0408 g Mo
10 cm³ Titan(IV)-chloridlösung enthaltend 0,0128 g Ti
60 cm³ HCl 20-proz.

Temperatur: 90°
Resultat: 0,0407 g Mo; 0,0128 g Ti

Beleganalysen.

	I	II	III	IV
g Mo angewandt	0,0408	0,0408	0,0816	0,0204
g Mo gefunden	0,0409	0,0408	0,0816	0,0205
g Ti angewandt	0,0256	0,0511	0,0511	0,0511
g Ti gefunden	0,0255	0,0509	0,0510	0,0511

Bestimmung von Molybdän und Vanadium.

Da die Reduktion von Vanadium(V) zu Vanadium(IV) bei relativ hohem Potential erfolgt, kann man Vanadium auch bei Gegenwart von Molybdän(VI) mit $CrSO_4$ einzeln titrieren. Beim weitern Zugeben von $CrSO_4$ wird gleichzeitig mit der Reaktion V(IV) → V(III) auch Mo(VI) zu Mo(V) reduziert.

Man verwendet am vorteilhaftesten eine Lösung, die 15% H_2SO_4 enthält, und titriert bei 90°. Beide Potentialsprünge sind gut ausgeprägt (Fig. 4).

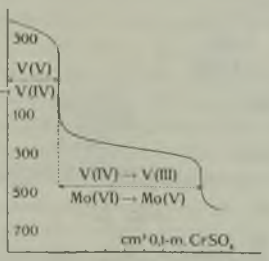


Fig. 4.

Beleganalysen.

	I	II	III	IV
g Mo angewandt	0,0339	0,0339	0,1357	0,0678
g Mo gefunden	0,0339	0,0338	0,1356	0,0677
g V angewandt	0,0200	0,0400	0,0200	0,0400
g V gefunden	0,0199	0,0399	0,0198	0,0398

Versuche, durch Titration in salzsaurer Lösung das Molybdän einzeln zu erfassen, gaben keine befriedigenden Ergebnisse insbesondere, weil in diesem Milieu der gemeinsame Sprung Mo(VI) → Mo(V) und V(IV) → V(III) unscharf wird.

Bestimmung von Eisen und Wolfram.

Die gravimetrische Trennung des Wolframs vom Eisen ist eine langwierige Arbeit, die mehrfaches Fällen und Auflösen verlangt, da die Wolframsäure nur sehr schwer eisenfrei erhalten werden kann. Der massanalytischen Bestimmung von Wolfram neben Eisen kommt daher erhebliche Bedeutung zur Analyse von Wolframstählen und Ferrowolfram zu.

Treadwell und *Nieriker*[1]) haben gezeigt, dass Wolfram und Eisen in einer Operation bestimmt werden können. Sie reduzieren die phosphorsaure Lösung der beiden Metalle im Cadmiumreduktor unter Luftabschluss und titrieren mit $KMnO_4$.

Da zwischen den Redoxpotentialen von Fe(II)/Fe(III) (+0,77 Volt) und W(V)/W(VI) (ca. 0,0 Volt) ein Unterschied von ca. 0,8 Volt besteht, war zu erwarten, dass die direkte Titration mit Chrom(II)-Salzlösungen gelingen sollte.

Folgende Arbeitsweise führte zu sehr guten Ergebnissen.

Die zu analysierende Lösung wird mit so viel konz. HCl versetzt, dass das zuerst ausgefällte Wolframsäuredihydrat sofort wieder in Lösung geht. Die Mischung wird unter Durchleiten von CO_2 auf 70—80° erwärmt und mit $CrCl_2$ titriert.

Nach der quantitativen Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) tritt ein scharfer Potentialsprung auf. Beim Weitertitrieren erscheint ein zweiter, kleinerer Potentialsprung, der das Ende der Reaktion W(VI) → W(V) anzeigt. Nach Überschreitung dieses Äquivalenzpunktes beobachtet man die in der 2. Mitteilung[2]) erwähnten charakteristischen Schwankungen des Zeigers des Messinstruments.

In Fig. 5 ist ein Titrationsdiagramm wiedergegeben.

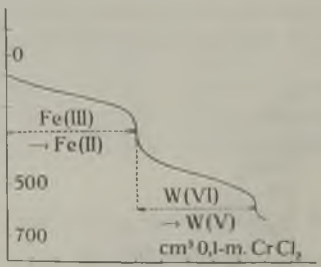


Fig. 5.

[1]) *W. D. Treadwell* und *R. Nieriker*, Helv. **24**, 1098 (1941).
[2]) Helv. **27**, 1520 (1944).

Beleganalysen.

	I	II	III	IV
g Fe angewandt	0,0266	0,0532	0,0266	0,1065
g Fe gefunden	0,0266	0,0531	0,0266	0,1062
g W angewandt	0,0650	0,0650	0,1300	0,1300
g W gefunden	0,0650	0,0654	0,1295	0,1295

Bestimmung von Kupfer und Wolfram.

In stark salzsaurem Milieu liefert die potentiometrische Titration von Kupfer(II) und Wolfram(VI) enthaltenden Lösungen zwei deutliche Potentialsprünge, von denen der erste die quantitative Reduktion von Cu(II) zu Cu(I) (Fällung von CuCl), der zweite diejenige von W(VI) zu W(V) anzeigt. Temperatur 90°.

Bestimmung von Chrom und Wolfram.

Zur Analyse einer Lösung, die Chromat und Wolframat enthält, sind zwei Titrationen erforderlich.

In einer ersten Probe wird nach Ansäuern mit H_2SO_4 das Chromat mit $CrSO_4$ titriert. Um die Ausfällung von Wolframsäure zu verhindern, kann man Phosphorsäure zusetzen; in diesem Fall ist die Titration auch in der Wärme möglich.

Eine zweite Probe wird mit starker Salzsäure versetzt. Die Titration erfolgt bei 80—90° mit $CrCl_2$. Sie gibt zwei Potentialsprünge. Die zwischen den beiden Sprüngen verbrauchte Reagensmenge entspricht der Reaktion W(VI) → W(V).

Bestimmung von Molybdän und Wolfram.

Die Bestimmung von Molybdän und Wolfram nebeneinander war das Ziel zahlreicher Arbeiten. In der Literatur findet man verschiedene Vorschläge zur gravimetrischen Trennung. Sie sind alle zeitraubend und zum Teil ungenau. Massanalytische, auf fraktionierter Reduktion beruhende Verfahren zur Trennung dieser beiden Metalle sind bisher nicht angegeben worden.

Lösungen, die Molybdat und Wolframat enthalten, lassen sich potentiometrisch mit Chrom(II)-Salzlösungen titrieren.

Folgende Arbeitsweise hat sich bewährt.

Die zu analysierende Lösung wird mit konz. Salzsäure versetzt bis zum Wiederauflösen des anfänglich ausgeschiedenen weissen Wolframsäuredihydrats $WO_3 \cdot 2\,H_2O$. Man erwärmt auf 70° und titriert mit $CrCl_2$.

In der ersten Phase wird Molybdän(VI) zu Molybdän(V) reduziert. Sie ist durch einen guten Potentialsprung gekennzeichnet. Im weitern Verlauf werden Molybdän(V) und Wolfram(VI) gemeinsam reduziert zu Molybdän(III), bzw. Wolfram(V). Der zweite Potentialsprung ist kleiner als der erste, lässt sich aber analytisch einwandfrei auswerten. Er ist wiederum von den charakteristischen Schwankungen des Messinstruments gefolgt.

Die bis zum ersten Potentialsprung verbrauchte Reagensmenge entspricht dem Molybdängehalt. Von den zwischen den beiden Potentialsprüngen verbrauchten cm^3 Reduktionslösung ist das doppelte Volumen der bis zum ersten Sprung benötigten Reagensmenge abzuziehen, um den Reagensverbrauch für die Reaktion W(VI → W(V) zu erhalten.

Da der erste Potentialsprung mit grosser Genauigkeit bestimmt werden kann, bestehen keine Bedenken für die Anwendung dieses Differenzverfahrens.

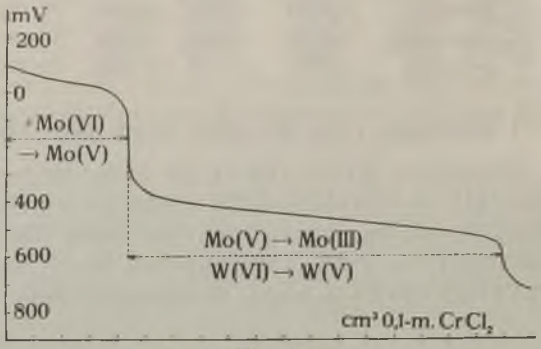


Fig. 6.

Beispiel (Fig. 6).

Ansatz: 10 cm³ Ammoniummolybdatlösung enthaltend 0,0408 g Mo
5 cm³ Ammoniumwolframatlösung enthaltend 0,0802 g W
100 cm³ HCl konz.
40 cm³ H_2O

Temperatur: 90°
Resultat: 0,0410 g Mo; 0,0803 g W

Beleganalysen.

	I	II	III	IV
g Mo angewandt	0,0408	0,0408	0,0204	0,0816
g Mo gefunden	0,0410	0,0409	0,0206	0,0818
g W angewandt	0,0802	0,1604	0,0802	0,0802
g W gefunden	0,0804	0,1606	0,0804	0,0801

Bestimmung von Eisen, Molybdän und Wolfram.

Aus den bis jetzt beschriebenen Trennungen ergibt sich eine Bestimmungsmethode von Eisen, Molybdän und Wolfram nebeneinander.

Es ist gezeigt worden, dass in schwefelsaurer Lösung die Titration von Eisen und Molybdän mit $CrSO_4$ die Reduktionsstufen Fe(III) → Fe(II) und Mo(VI)→Mo(V) einzeln anzeigt (S. 1525).

Die Versuche haben erwiesen, dass die Bestimmung von Eisen und Molybdän bei gewöhnlicher Temperatur durch die Anwesenheit von Wolframat nicht gestört wird.

Titriert man eine Lösung, die Fe(III), Mo(VI) und W(VI) enthält, in stark salzsaurem Milieu, so werden Eisen(III) und Molybdän (VI) bei verhältnismässig hohem Potential zu Fe(II) und Mo(V) reduziert, wobei aber keine Möglichkeit besteht, diese beiden Reaktionen einzeln zu erkennen. Erst bei wesentlich tieferem Redox-

potential folgt die Reduktion des Wolfram(VI) zu Wolfram(V). Auf gleichem Potentialniveau wird dann aber auch Molybdän(V) zu Molybdän(III) reduziert.

Zur Bestimmung von Eisen, Molybdän und Wolfram nebeneinander hat man zwei Titrationen auszuführen, eine erste in schwach schwefelsaurem Milieu mit $CrSO_4$ zur Ermittlung von Eisen und Molybdän, die zweite in stark salzsaurer Lösung zur gemeinsamen Erfassung von Molybdän und Wolfram. Unter Zuhilfenahme der Resultate der ersten Titration lässt sich aus der zweiten Titration der Wolframgehalt leicht errechnen.

Berechnungsbeispiel.

Titration einer aliquoten Probe in schwefelsaurer Lösung:

1. Potentialsprung: a cm³ 0,1-m. $CrSO_4$
2. ,, b cm³ 0,1-m. $CrSO_4$

Titration einer aliquoten Probe in salzsaurer Lösung:

1. Potentialsprung: c cm³ 0,1-m. $CrCl_2$
2. ,, d cm³ 0,1-m. $CrCl_2$

Reagensverbrauch für Fe(III) $\longrightarrow$ Fe(II): a cm³ 0,1-m. $CrSO_4$

,, ,, Mo(VI) $\longrightarrow$ Mo(V): b—a cm³ 0,1-m. $CrSO_4$

,, ,, W(VI) $\longrightarrow$ W(V): (d—c) — 2(b—a) cm³ 0,1-m. $CrCl_2$

Kontrolle: Der Reagensverbrauch bis zum 2. Potentialsprung in der ersten Titration muss gleich sein dem Reagensverbrauch bis zum ersten Potentialsprung in der 2. Titration, also b = c.

Das Diagramm der Titration in schwefelsaurem Milieu entspricht demjenigen der Trennung von Eisen und Molybdän (Fig. 2). Fig. 7 gibt das Kurvenbild der Titration mit $CrCl_2$ in salzsaurer Lösung.

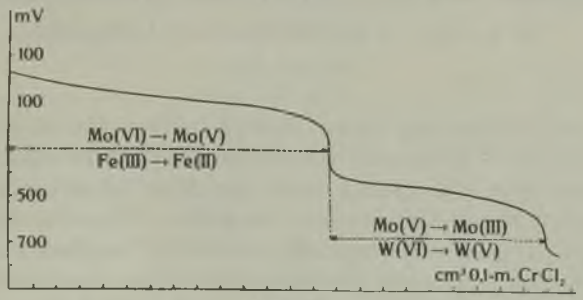


Fig. 7.

Beleganalysen.

	g Fe		g Mo		g W	
	angewandt	gefunden	angewandt	gefunden	angewandt	gefunden
I	0,0591	0,0591	0,0520	0,0524	0,1271	0,1270
II	0,0295	0,0295	0,0520	0,0522	0,1271	0,1274
III	0,0591	0,0590	0,0260	0,0260	0,1271	0,1267
IV	0,0591	0,0589	0,0520	0,0527	0,0635	0,0637
V	0,1182	0,1180	0,0260	0,0262	0,1271	0,1266
VI	0,0591	0,0589	0,0260	0,0259	0,0635	0,0639
VII	0,0295	0,0294	0,0520	0,0522	0,0635	0,0635

Zusammenfassung.

1. Es wird auf die Verwendbarkeit von Chrom(II)-Salzlösungen zur Analyse von Gemischen reduzierbarer Stoffe hingewiesen.

2. Verfahren zur chromometrischen Analyse folgender Gemische werden mitgeteilt: Eisen + Titan; Eisen + Vanadium; Molybdän + Eisen; Molybdän + Kupfer; Molybdän + Titan; Molybdän + Vanadium; Wolfram + Eisen; Wolfram + Kupfer; Wolfram + Chrom; Wolfram + Molybdän; Eisen + Molybdän + Wolfram.

Chemisches Institut der Universität Bern,
Laboratorium für analytische und angewandte Chemie.

---

181. Zur Kenntnis der Triterpene.

(90. Mitteilung[1]).

Über ein Oxydationsprodukt $C_{32}H_{46}O_5$ aus Acetyl-β-amyrin und zwei isomere Oxydationsprodukte $C_{33}H_{46}O_7$ aus Acetyl-oleanolsäure-methylester und Acetyl-glycyrrhetinsäure-methylester

von **O. Jeger, J. Norymberski** und **L. Ruzicka.**

(11. IX. 44.)

In der 62. Mitteilung dieser Reihe[2]) haben wir über die Oxydation des $\Delta^{12,13;18,19}$-2-Acetoxy-oleadiens (Ia) (dort als Dehydro-β-amyrin-acetat bezeichnet) mit einer ungefähr 7,5 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Chromsäure berichtet. Über die dabei isolierte Verbindung $C_{32}H_{46}O_5$ vom Smp. 257,5–258°[3]) (Va), ihre Umsetzungen, ihre Bereitung aus anderen Ausgangsprodukten, sowie über analoge Verbindungen aus der Oleanolsäure- und der Glycyrrhetinsäure-Reihe haben wir seitdem umfangreiches Tatsachenmaterial gesammelt. Es wurde von dessen Veröffentlichung wegen einiger noch unabgeklärter Einzelheiten vorläufig abgesehen. Eine auf diesem Arbeitsgebiet unlängst erschienene Abhandlung von *Mower*, *Green* und *Spring*[4]) veranlasst uns, über einen Teil der in diesem Zusammenhang ausgeführten Untersuchungen zu berichten.

---

[1]) 89. Mitt., Helv. **27**, 1185 (1944).
[2]) Helv. **24**, 1248 (1941).
[3]) Vgl. den exp. Teil. Früher fanden wir 256—256,5°.
[4]) Soc. **1944**, 256.

Die oben angegebene Bruttoformel des Oxydationsproduktes Va, das *Spring* und Mitarbeiter als „O_5-Acetat“ bezeichnen, konnten wir durch weitere Analysen stützen.

Es seien hier noch zwei nebensächliche experimentelle Einzelheiten (a, b) erwähnt.

a) Bei der Oxydation des Acetoxy-diens Ia mit Chromsäure in Eisessig haben wir in ungefähr 10-proz. Ausbeute saure Nebenprodukte erhalten (ihre Reinigung und Charakterisierung ist im Gange).

b) Oxydiert man das Dien (Ia) mit geringeren (als 7,5 Atom O) Mengen Chromsäure in Eisessig, so werden nach mehrmaligem Umlösen des neutralen Reaktionsproduktes aus Chloroform-Methanol bei 233—234° schmelzende Krystalle erhalten. *Mower, Green* und *Spring*[1]) haben diese Krystalle auch gewonnen und sie chromatographisch in das „O_5-Acetat“ (Va) und das Dienon (IIa) getrennt. Die von uns bei der Analyse von zwei verschiedenen Präparaten vom Smp. 233—234° erhaltenen Verbrennungswerte weisen auf Mischkrystalle vom konstanten Verhältnis 2 : 1 des „O_5-Acetats“ (Va) zum Dienon (IIa) hin; in Übereinstimmung mit diesem Befund ist die gefundene spez. Drehung von +121,5°[2]), ferner das U.V.-Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei 285 mμ, log ε = 3,5.

Das „O_5-Acetat“ (Va) erhielten wir ferner bei der Oxydation des $\Delta^{13,18}$-2-Acetoxy-oleanens (IIIa)[3]) mit Chromsäure in Eisessiglösung bei Siedehitze und bei der Oxydation des $\Delta^{12,13;18,19}$-2-Acetoxy-11-keto-oleadiens (IIa)[4]) mit Selendioxyd in Dioxanlösung bei 200°. *Mower, Green* und *Spring*[1]) konnten das „O_5-Acetat“ auch bei der Oxydation des $\Delta^{12,13}$-2-Acetoxy-11-keto-oleanens (IVa) mit Selendioxyd in wasserfreier Eisessiglösung isolieren.

Bei der sauren Verseifung mit methanolischer Salzsäure wird Va in das entsprechende Carbinol $C_{30}H_{44}O_4$ (VIa) übergeführt, das zum Ausgangsprodukt reacetyliert wurde.

Ergänzend zu dem früheren Befund[5]) über die alkalische Verseifung mit 0,1-n. alkoholischer Kalilauge, wobei 1 Mol Alkali verbraucht wurde, haben wir nun die Verseifungszahl mit 1-n. alkohol. Kalilauge bestimmt; dabei wurden 2,6 Mol Alkali verbraucht. Diese Tatsache veranlasste uns, die Umsetzung des „O_5-Acetats“ mit Alkali präparativ zu verfolgen. Bei verschiedenen Bedingungen wurde ein amorphes Umsetzungsprodukt erhalten, das mit Acetanhydrid-Pyridin ein bei 265—266° (Hochvakuum) schmelzendes Monoacetat der Zusammensetzung $C_{30}H_{46}O_4$ (VIIa) lieferte. Diese Bruttoformel wurde durch eine Reihe Analysen verschiedener Präparate und durch die Verseifungszahl mit 0,1-n. Kalilauge gestützt[6]).

---

[1]) l. c.

[2]) Für Mischkrystalle der Zusammensetzung von 1 Mol des IIa mit 2 Mol des Va berechnet sich eine spez. Drehung von +131,5°.

[3]) Helv. **24**, 1236 (1941).

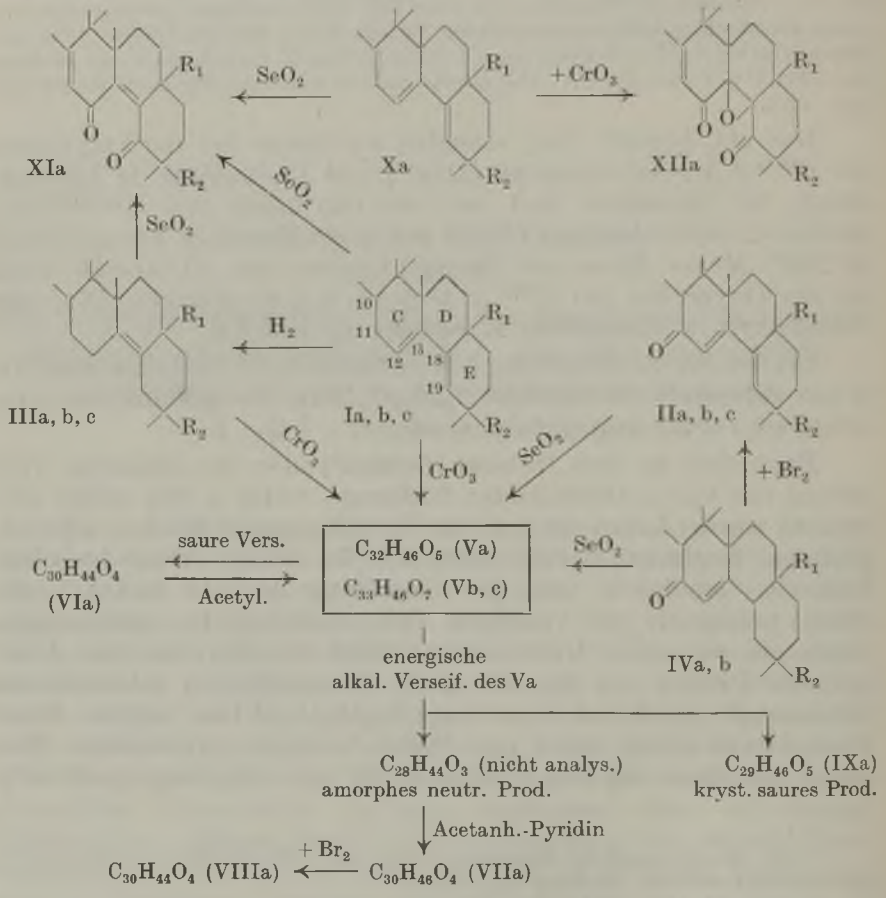
[4]) Soc. **1941**, 35.

[5]) Helv. **24**, 1248 (1941).

[6]) Die angegebenen Bruttoformeln für die Produkte der alkalischen Behandlung des „O_5-Acetats“ dürfen wegen der Unübersichtlichkeit des Reaktionsverlaufs nicht als endgültig betrachtet werden.

Gegenüber dem Ausgangsprodukt Va weist die Verbindung VIIa mit einem Maximum bei 290 mμ, log ε = 1,9 (Fig. A, Kurve 1), das auf die Anwesenheit mindestens einer Carbonylgruppe hinweist, ein weitgehend verändertes Absorptionsspektrum im U.V. auf[1]). VIIa ist gegenüber Tetranitromethan gesättigt, liess sich nicht mit Platin (aus Platinoxyd) in Eisessig hydrieren und, wie aus seiner Entstehung aus dem „O_5-Acetat" bei dem Versuch einer Reduktion nach *Wolff-Kishner* hervorgeht[2]), enthält es keine nach dieser Methode

Bemerkungen zu den Formeln: In den Formeln I—IX stellt **a** die β-Amyrin-(R_1=R_2=CH_3), **b** die Glycyrrhetinsäure-(R_1=CH_3, R_2=COOH) und **c** die Oleanolsäure-Derivate (R_1=COOH, R_2=CH_3) vor.



[1]) Die in dieser Arbeit mitgeteilten Absorptionsspektra wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

[2]) Vgl. den exp. Teil. Der Versuch einer Reduktion der Verbindung Va nach *Wolff-Kishner* lieferte das gleiche Ergebnis wie die oben beschriebene energische alkalische Behandlung.

reduzierbaren Carbonylgruppen. Bei der Einwirkung von Brom in Eisessig bei Siedehitze auf VIIa findet eine partielle Dehydrierung zu einer intensiv gelben Verbindung $C_{30}H_{44}O_4$ (VIIIa) statt. Diese besitzt im U.V. eine bis 550 mμ reichende Absorptionsbande mit zwei Maxima bei 350 mμ, $\log \varepsilon = 3{,}6$ und bei 250 mμ, $\log \varepsilon = 4{,}0$ (Fig. A, Kurve 2)[1]). Mit Tetranitromethan und mit Eisen(III)-chlorid – auch nach Sublimation im Hochvakuum bei 175°[2]) – gibt VIIIa keine Farbreaktionen.

Als saures Nebenprodukt der Einwirkung von Alkali auf das „O_5-Acetat" entsteht in kleiner Ausbeute eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{29}H_{46}O_5$ (IXa), die durch Titration als einbasisch befunden wurde[3]). Die Verbindung IXa gibt mit Tetranitromethan und mit Eisen(III)-chlorid keine Farbreaktionen; sie weist ein U.V.-Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei 227 mμ, $\log \varepsilon = 4{,}26$ (Fig. A, Kurve 3) auf.

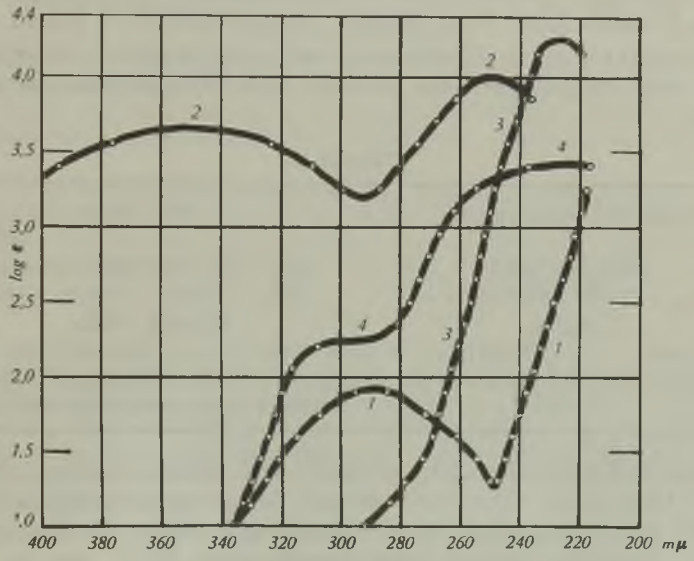


Fig. A.

Kurve 1: Verbindung VIIa $C_{30}H_{46}O_4$
Kurve 2: Verbindung VIIIa $C_{30}H_{44}O_4$
Kurve 3: Verbindung IXa $C_{29}H_{46}O_5$
Kurve 4: Verbindung Vb, bzw. Vc $C_{33}H_{46}O_7$

[1]) Wir werden später über eine genaue spektroskopische Untersuchung dieser Verbindung berichten.

[2]) Wir haben öfters in unserem Laboratorium beobachtet, dass die reine 1,2-Diketo-Form beim Erhitzen sich teilweise in die Enol-Form umlagern kann.

[3]) Die Säure IXa konnte mit den bei der Oxydation des Diens Ia entstehenden sauren Produkten in Zusammenhang gebracht werden, worüber wir in einer späteren Mitteilung berichten werden.

Schliesslich berichten wir über die Bereitung von dem „O_5-Acetat“ analogen Verbindungen der Oleanol- bzw. Glycyrrhetinsäure-Reihe (Vb, Vc) nach den gleichen, oben schon beschriebenen Darstellungsmethoden. Die als Ausgangsprodukte benötigten $\Delta^{13,18}$-Derivate (IIIb, IIIc) wurden durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Diene[1]) (Ib, Ic) gewonnen. Die Verbindungen Vb und Vc haben – soweit untersucht – identische Eigenschaften wie das „O_5-Acetat“ (Va), ausgenommen die noch schwächere, praktisch negative Farbreaktion der ersteren mit Tetranitromethan.

Die hier mitgeteilten Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit von *Mower*, *Green* und *Spring*[2]) bekanntgegebenen Resultaten, ausgenommen die Analysenresultate des Produktes der alkalischen Behandlung des „O_5-Acetats“. Zur Klärung der vorhandenen Differenzen haben wir die Vorschrift von *Mower*, *Green* und *Spring* genau nachgearbeitet, aber gleichfalls die von uns – übrigens bei nur geringfügig abweichenden experimentellen Bedingungen – gewonnene Verbindung VIIa isoliert. In der Tabelle I haben wir die Schmelzpunkte, spez. Drehungen und Analysenwerte unserer Präparate und derjenigen von *Spring* und Mitarbeitern zusammengestellt.

Tabelle I.

Mower, Green und *Spring*	diese Arbeit
Smp. 249—251°	Smp. 265—266° (Hochvakuum)
$[\alpha]_D = +149°$ (in Chloroform)	$[\alpha]_D = +153°; +154{,}5; +157°$
$C_{33}H_{46}O_5$	$C_{30}H_{46}O_4$ (VIIa)
Ber. C 75,82 H 8,87%	Ber. C 76,55 H 9,85%
Gef. „ 75,7; 75,7; 75,7 H 9,0; 9,2; 9,2%	Gef. „ 76,54; 76,50; 76,53; 76,63; 76,71; 76,54% H 9,87; 9,74; 9,93; 10,01; 9,95; 9,89%

Das Auftreten des „O_5-Acetats“ und seiner Analoga (Va, b, c) bei der Oxydation verschiedenartiger Ausgangsverbindungen (I, II, III, IV) mit Chromsäure oder Selendioxyd bildet die Parallele zur leichten Entstehung des Dien-dion-Systems (XI). Die in beiden Fällen (Bildung von V und von XI) benützten Ausgangsstoffe weisen in der Sechskohlenstoffkette (10, 11, 12, 13, 18, 19) ein bis drei funktionelle Gruppen (Carbonylgruppe oder Doppelbindungen) auf. Man kann folgende drei Reaktionstypen unterscheiden:

1. Verbindungen mit einem Carbonyl in 11-Stellung und dazu 1–2 konjugierte Doppelbindungen geben mit Selendioxyd das „O_5-Acetat“ (bzw. die Analoga)[3]).

[1]) Helv. **22**, 788 (1939); **25**, 775 (1942).
[2]) Soc. **1944**, 256.
[3]) Chromsäure lieferte hier saure Oxydationsprodukte.

2. Verbindungen mit 1–2 Doppelbindungen an den C-Atomen 13 und 18 geben mit Selendioxyd Dien-dione, mit Chromsäure dagegen das „O_5-Acetat“ (bzw. Analoga).

3. Das vorläufig nur aus β-Amyrin bereitete Ausgangsmaterial mit drei konjugierten Doppelbindungen in 10, 11, 12, 13, 18, 19[1]) liefert sowohl mit Selendioxyd als auch mit Chromsäure das Diendion, welches bei Anwendung von Chromsäure bekanntlich[2]) sofort ins Dien-dion-oxyd (XIIa) übergeht.

Auf Grund der bisher mitgeteilten experimentellen Einzelheiten lässt sich – in Übereinstimmung mit den englischen Kollegen – für das „O_5-Acetat“ und seine Analoga keine Konstitutionsformel angeben.

Der *Rockefeller Foundation* in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil[3]).

Oxydation des $\Delta^{12,13;18,19}$-2-Acetoxy-oleadiens (Ia) mit Chromsäure.

5 g des Diens werden, nach der in der 62. Mitteilung angegebenen Vorschrift[4]), oxydiert. Es werden 4,4 g neutrale und 500 mg saure Produkte[5]) erhalten.

Der neutrale Anteil liefert nach zweimaligem Umlösen aus Chloroform-Methanol 1,7 g Nadeln vom Smp. 257,5—258°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 220° sublimiert.

3,785 mg Subst. gaben 10,454 mg CO_2 und 3,110 mg H_2O
21,359 mg Subst. verbrauchten bei 48-stünd. Kochen mit 1-n. alkohol. Kalilauge 1,098 cm³ 0,1-n. KOH

$C_{32}H_{46}O_5$ Ber. C 75,25 H 9,08% Mol.-Gew. 510,69
Gef. „ 75,37 „ 9,19% Äqu.-Gew. 194,5

$[\alpha]_D = +34{,}7°$ ($c = 0{,}807$)

Es liegt die als „O_5-Acetat“ bezeichnete Verbindung Va vor.

Saure Verseifung. 50 mg Substanz Va werden in 6 cm³ Methanol und einigen Tropfen Chloroform gelöst, die Lösung mit 0,6 cm³ konz. Salzsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach 5-stündigem Kochen wird in üblicher Weise aufgearbeitet. Aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert erhält man je nach Geschwindigkeit der Krystallisation Prismen oder Blättchen vom Smp. 292—293° (VIa). Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 230° sublimiert.

3,858 mg Subst. gaben 10,867 mg CO_2 und 3,239 mg H_2O

$C_{30}H_{44}O_4$ Ber. C 76,88 H 9,46%
Gef. „ 76,87 „ 9,39%

Reacetylierung. 5 mg Substanz VIa werden mit Acetanhydrid-Pyridin bei Zimmertemperatur behandelt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Aus Chloroform-Methanol erhält man Nadeln, die nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem „O_5-Acetat“ (Va) identisch sind.

---

[1]) Helv. **26**, 1235 (1943).

[2]) Helv. **25**, 1409 (1942); die jetzt beschriebene Methode scheint uns für die präparative Gewinnung von XIIa vorteilhafter zu sein.

[3]) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert; die spez. Drehungen wurden in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge bestimmt.

[4]) Helv. **24**, 1248 (1941); gearbeitet wurde in gegen Chromsäure beständigem Eisessig.

[5]) Über dieselben wird später berichtet.

Beim Versuch, die Verbindung Va mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung umzusetzen, konnte das Ausgangsmaterial quantitativ zurückgewonnen werden. Ebenso konnte Va katalytisch mit Platinoxyd in Eisessiglösung nicht hydriert werden.

Versuch einer Reduktion des „O_5-Acetats" (Va) nach *Wolff-Kishner*.

200 mg Substanz werden in einem Einschlussrohr mit Natriumalkoholat (hergestellt aus 10 cm³ Alkohol und 1 g Natrium) und 1 cm³ Hydrazinhydrat versetzt und 16 Stunden auf 200° erhitzt. Das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt lässt sich nicht zur Krystallisation bringen; es wird zwecks Acetylierung mit 2 cm³ Pyridin und 3 cm³ Acetanhydrid über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Acetylierungsgemisch wird im Vakuum zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Chloroform-Methanol umgelöst. Nadeln vom Smp. 265—266° (Hochvakuum), die mit dem Ausgangsprodukt gemischt eine starke Erniedrigung des Schmelzpunktes ergeben und mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung zeigen. Zur Analyse wurden Präparate aus 3 verschiedenen Ansätzen bereitet, wovon eines 48 Stunden im Hochvakuum bei 100° getrocknet wurde, die beiden anderen dagegen im Hochvakuum bei 200° Blocktemperatur sublimiert wurden.

3,737; 3,795; 3,750 mg Subst. gaben 10,481; 10,638; 10,516 mg CO_2 und 3,298; 3,304; 3,328 mg H_2O

$C_{30}H_{46}O_4$ Ber. C 76,55 H 9,85%
Gef. „ 76,54; 76,50; 76,53 „ 9,87; 9,74; 9,93%
$[\alpha]_D = 154{,}5^0$ (c = 0,648)

Umsetzungen des „O_5-Acetats" (Va) mit Alkali zu VIIa.

a) Mit Natriumalkoholat bei 200°. 300 mg Substanz werden mit Natriumalkoholat (dargestellt aus 10 cm³ Alkohol und 1 g Natrium) im Einschlussrohr über Nacht auf 200° erhitzt. Nach der Aufarbeitung und Acetylierung wird das Neutralprodukt aus Chloroform-Methanol krystallisiert. Man erhält lange Nadeln vom Smp. 265—266° (Hochvakuum), die mit dem oben beschriebenen Produkt der Umsetzung von Va nach *Wolff-Kishner*, nach Schmelzpunkt, Mischprobe, Farbreaktion mit Tetranitromethan und spez. Drehung identisch sind. Zur Analyse wurde bei 220° im Hochvakuum sublimiert.

3,721 mg Subst. gaben 10,448 mg CO_2 und 3,329 mg H_2O
23,117 mg Subst. verbrauchten bei 16-stünd. Kochen mit 0,5-n. alkohol. Kalilauge 0,501 cm³ 0,1-n. KOH

$C_{30}H_{46}O_4$ Ber. C 76,55 H 9,85% Mol.-Gew. 470,67
Gef. „ 76,63 „ 10,01% Aqu.-Gew. 461,4
$[\alpha]_D = +157^0$ (c = 0,633)

b) Mit 5-proz. methanolischer Kalilauge. 100 mg Substanz werden mit 10 cm³ 5-proz. methanolischer Kalilauge 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die weitere Verarbeitung geschieht wie unter a) angegeben. Es werden Nadeln vom Smp. 266 bis 268° (Hochvakuum) erhalten, die nach Mischprobe, negativer Reaktion mit Tetranitromethan und spez. Drehung mit dem bei a) beschriebenen Produkt identisch sind. Zur Analyse wurde bei 220° im Hochvakuum sublimiert.

3,719 mg Subst. gaben 10,454 mg CO_2 und 3,34 mg H_2O

$C_{30}H_{46}O_4$ Ber. C 76,55 H 9,85%
Gef. „ 76,71 „ 9,95%
$[\alpha]_D = +158{,}5$ (c = 0,657)

c) Mit 5-proz. alkoholischer Kalilauge. 2,1 g Substanz werden mit 60 cm³ 5-proz. alkoholischer Kalilauge 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Ganze wird in Wasser gegossen und die Reaktionsprodukte in Äther aufgenommen. Aus der ätherischen Lösung werden 1,9 g neutrale, durch Ansäuern der alkalischen wässerigen Lösung 150 mg saure Produkte erhalten.

Der neutrale Anteil krystallisiert aus Aceton-Hexan in langen Nadeln vom Smp. 265—266° (Hochvakuum), die nach Mischprobe, spez. Drehung und Tetranitromethan-Probe mit den Produkten der obigen drei Umsetzungen identisch sind. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 220° sublimiert.

$C_{30}H_{46}O_4$ Ber. C 76,55 H 9,85%
Gef. „ 76,59 „ 9,89%

$[\alpha]_D = +153°$ (c = 1,64)

Der saure Anteil (IXa) krystallisiert aus Aceton-Hexan in Nadeln vom Smp. 274 bis 275° (Hochvakuum). Die Farbreaktionen mit Tetranitromethan, Eisen(III)-chlorid und konz. Schwefelsäure sind negativ. Zur Analyse wurden aus 2 Ansätzen 3 Präparate bereitet, davon zwei durch 14-stündiges Trocknen bei 120° und eines durch Sublimieren bei 210° im Hochvakuum.

3,699; 3,630; 2,966 mg Subst. gaben 9,973; 9,737; 7,975 mg CO_2 und 3,203; 3,126; 2,542 mg H_2O

6,008 mg Subst. wurden in 5 cm³ Alkohol gelöst und mit 0,01-n. Kalilauge heiss titriert. Verbraucht wurden 1,264 cm³ 0,01-n. KOH

$C_{29}H_{46}O_5$ Ber. C 73,38 H 9,77% Mol.-Gew. 474,658
Gef. „ 73,58; 73,20; 73,38 „ 9,69; 9,64; 9,59% Äqu.-Gew. 475,3

d) Mit 2-proz. alkoholischer Kalilauge[1]). 200 mg Substanz werden mit 10 cm³ 2-proz. alkoholischer Kalilauge 3 Stunden unter Rückfluss gekocht; der neutrale Anteil der Reaktion wird mit 2 cm³ Pyridin und 4 cm³ Acetanhydrid 2 Stunden auf 100° erhitzt. Nach zweimaligem Umlösen des Rohproduktes aus Aceton-Hexan erhält man Nadeln vom Smp. 262—263°, die nach Mischprobe und spez. Drehung mit der nach a), b) und c) hergestellten Verbindung $C_{30}H_{46}O_4$ (VIIa) identisch sind.

$[\alpha]_D = +158°$ (c = 1,03)

Die Verbindung $C_{30}H_{46}O_4$ konnte mit Platinoxyd in Eisessiglösung nicht hydriert werden.

Einwirkung von Brom auf $C_{30}H_{46}O_4$ (VIIa). 250 mg Substanz werden in 10 cm³ Eisessig bei Siedehitze mit einer Lösung von 170 mg Brom (2 Mol) und 1 cm³ Eisessig versetzt; das Gemisch wird noch 5 Minuten bei gelindem Sieden gehalten, wobei unter Bromwasserstoffentwicklung die rote Farbe der Lösung in Gelb umschlägt. Es wird in Wasser gegossen, der ausgefallene Niederschlag in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit 10-proz. Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser geschüttelt. Das gelbe Rohprodukt der Reaktion wird in Petroläther gelöst und auf eine Säule aus 10 g Aluminiumoxyd (Aktivität II) gegeben. Mit 500 cm³ Petroläther-Benzol (2 : 1) werden 150 mg eines gelben Öls eluiert, das aus Methanol in gelben Nadeln vom Smp. 208—209° krystallisiert; diese sind bromfrei, gegen Tetranitromethan gesättigt und geben mit alkoholischer Eisen(III)-chlorid-Lösung keine Farbreaktion. Analysiert wurden 2 Präparate, wovon eines im Hochvakuum bei 14 Stunden bei 105° getrocknet, das andere dagegen im Hochvakuum bei 170° Blocktemperatur sublimiert wurde.

3,800; 3,768 mg Subst. gaben 10,656; 10,610 mg CO_2 und 3,196; 3,201 mg H_2O

$C_{30}H_{44}O_4$ Ber. C 76,88 H 9,46%
Gef. „ 76,53; 76,85 „ 9,41; 9,51%

Es liegt die Verbindung VIIIa vor.

Oxydation des $\Delta^{12,13;18,19}$-2-Acetoxy-oleadiens (Ia) mit Chromsäure in Handels-Eisessig[2]).

1 g des Diens wird in derselben Weise wie bei Anwendung von reinem Eisessig oxydiert. Der neutrale Anteil der Reaktion (0,9 g) krystallisiert aus Chloroform-Methanol

[1]) Nach der Vorschrift von *Mower, Green* und *Spring*, Soc. **1944**, 256.

[2]) Es wurde aus Versehen Eisessig verwendet, der nicht durch Destillieren über Chromsäure gereinigt worden war. Die Menge der im obigen Versuch zur Einwirkung gelangenden Oxydationsmittel ist daher unbekannt.

in Nadeln vom Smp. 227—228°. Nach neunmaliger Krystallisation steigt der Schmelzpunkt auf 233—234°. Zur Analyse werden aus zwei Ansätzen, durch Sublimieren bei 210° im Hochvakuum, zwei Präparate bereitet.

3,738; 3,785 mg Subst. gaben 10,544; 10,651 mg CO_2 und 3,176; 3, 188 mg H_2O

$C_{32}H_{48}O_3 \cdot 2\,C_{32}H_{46}O_5$ Ber. C 76,76 H 9,39%
Gef. „ 76,98; 76,80 „ 9,51; 9,43%

$[\alpha]_D = +121{,}5^0$ (c = 0,881)

Es liegen wahrscheinlich Mischkrystalle aus $\Delta^{12,13;\,18,19}$-2-Acetoxy-11-keto-oleadien (IIa) und dem „O_5-Acetat" (Va) vor.

Oxydation des $\Delta^{13,18}$-2-Acetoxy-oleanens[1]) (IIIa) mit Chromsäure zu „O_5-Acetat" (Va).

Gearbeitet wurde genau nach der Vorschrift für die analoge Oxydation des $\Delta^{12,13;\,18,19}$-2-Acetoxy-oleadiens[2]) (Ia). Bei einem Ansatz mit 500 mg Substanz erhält man 160 mg analysenreines Produkt vom Smp. 257—258°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 210° Blocktemperatur sublimiert.

3,687 mg Subst. gaben 10,146 mg CO_2 und 3,021 mg H_2O

$C_{32}H_{46}O_5$ Ber. C 75,25 H 9,08%
Gef. „ 75,10 „ 9,17%

$[\alpha]_D = +37^0$ (c = 1,345)

Oxydation des $\Delta^{12,13;\,18,19}$-2-Acetoxy-11-keto-oleanens (IIa) mit Selendioxyd in Dioxan bei 200°.

180 mg Substanz vom Smp. 246—247° und 250 mg Selendioxyd in 10 cm³ Dioxan werden über Nacht im Bombenrohr auf 200° erhitzt. Die Lösung wird dann vom ausgeschiedenen Selen abfiltriert und bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Wasser und verdünnter Natronlauge wiederholt gewaschen. Aus Methanol erhält man Nadeln vom Smp. 256—257°. Die Substanz gibt mit Tetranitromethan eine schwache Gelbfärbung und ist nach der Mischprobe mit dem „O_5-Acetat" (Va) identisch. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 200° Blocktemperatur sublimiert.

3,765 Subst. gaben 10,405 mg CO_2 und 3,050 mg H_2O

$C_{32}H_{46}O_5$ Ber. C 75,25 H 9,08%
Gef. „ 75,42 „ 9,06%

$[\alpha]_D = +32^0$ (c = 0,968)

Oxydation des $\Delta^{10,11;\,12,13;\,18,19}$-2-Acetoxy-oleatriens[3]) (Xa) mit Selendioxyd bei 200°.

Gearbeitet wurde nach der für die analoge Oxydation des β-Amyrin-acetats ausgearbeiteten Vorschrift[4]). Tafeln aus Methanol vom Smp. 240°, die gegen Tetranitromethan gesättigt sind. Nach Schmelzpunkt und Mischprobe liegt das $\Delta^{10,11;\,13,18}$-2-Acetoxy-12,19-diketo-oleadien (XIa) vor. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 220° Blocktemperatur sublimiert.

3,578 mg Subst. gaben 10,115 mg CO_2 und 2,952 mg H_2O

$C_{32}H_{46}O_4$ Ber. C 77,69 H 9,37%
Gef. „ 77,15 „ 9,23%

---

[1]) Helv. **24**, 1247 (1941); dort als δ-Amyrin bezeichnet.
[2]) Helv. **24**, 1248 (1941).
[3]) Helv. **26**, 1238 (1943); dort als β-Amyratrienol-acetat bezeichnet.
[4]) Helv. **25**, 460 (1942).

Oxydation des $\Delta^{10,11;12,13;18,19}$-2-Acetoxy-oleatriens[1]) (Xa) mit Chromsäure.

500 mg Substanz werden in 20 cm³ Eisessig heiss gelöst und bei Siedehitze innert 30 Minuten mit einer Lösung von 510 mg Chromtrioxyd in 10 cm³ 95-proz. Essigsäure versetzt. Das Oxydationsmittel wird momentan verbraucht. Man erhitzt noch weitere 45 Minuten am Rückfluss und arbeitet dann in üblicher Weise auf. Das Neutralprodukt (480 mg) wird aus Chloroform-Methanol umgelöst. Tafeln vom Smp. 290—291°. Nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spez. Drehung liegt $\Delta^{10,11}$-2-Acetoxy-13,18-oxido-12,19-diketo-oleanen (XIIa) vor[2]). Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 210° Blocktemperatur sublimiert.

3,642 mg Subst. gaben 10,025 mg CO_2 und 2,967 mg H_2O

$C_{32}H_{46}O_5$ Ber. C 75,25 H 9,08%

Gef. „ 75,12 „ 9,12%

$[\alpha]_D = +72{,}5°$ (c = 1,09)

Oxydation des $\Delta^{12,13;18,19}$-2-Acetoxy-oleadien-30-säure-methylesters (Ib)[3])[4]) mit Chromsäure.

Es wurde genau die Vorschrift für die Oxydation des $\Delta^{12,13;18,19}$-2-Acetoxy-oleadiens (Ia) eingehalten. Prismen aus Methanol vom Smp. 285—286. Zur Analyse wurde im Hochvakuum über Nacht bei 100° getrocknet.

3,540; 3,712 mg Subst. gaben 9,26; 9,69 mg CO_2 und 2,63; 2,74 mg H_2O

$C_{33}H_{46}O_7$ Ber. C 71,44 H 8,36%

Gef. „ 71,39; 71,24 „ 8,31; 8,26%

$[\alpha]_D = +4{,}0°$ (c = 1,517)

Oxydation des $\Delta^{12,13;18,19}$-2-Acetoxy-11-keto-oleadien-30-säure-methylesters[3]) (IIb) mit Selendioxyd in Dioxan bei 200°.

Gearbeitet wurde genau nach der oben für analoge Oxydation des $\Delta^{12,13;18,19}$-2-Acetoxy-11-keto-oleadiens (IIa) ausgearbeiteten Vorschrift. Prismen aus Methanol vom Smp. 284—285°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 220° Blocktemperatur sublimiert.

3,764 mg Subst. gaben 9,872 mg CO_2 und 2,859 mg H_2O

$C_{33}H_{46}O_7$ Ber. C 71,44 H 8,36%

Gef. „ 71,57 „ 8,50%

Nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt ist die Substanz mit dem Produkte (Vb) der Oxydation des $\Delta^{12,13;18,19}$-2-Acetoxy-oleadien-30-säure-methylesters mit Chromsäure identisch.

Katalytische Hydrierung des $\Delta^{12,13;18,19}$-2-Acetoxy-oleadien-30-säure-methylesters (Ib).

100 mg Substanz werden in 10 cm³ Eisessig gelöst und mit 22 mg vorreduziertem Platinoxyd bei Zimmertemperatur hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff kommt die Reaktion zum Stillstand. Aus Chloroform-Methanol erhält man Blättchen, die bei 208,5—209,5° schmelzen und mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung geben. Zur Analyse wurde 20 Stunden im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

---

[1]) Helv. **26**, 1233 (1943): dort als β-Amyratrienol-acetat bezeichnet.

[2]) Helv. **25**, 1414 (1942); dort als β-Amyradien-dionol-acetat-oxyd bezeichnet.

[3]) Aus Glycyrrhetinsäure, Helv. **25**, 775 (1942).

[4]) Erratum: In Helv. **26**, 2281 (1943) ist im Titel des ersten Abschnittes des exp. Teils zweimal die Zahl 20 durch 30 zu ersetzen.

3,620 mg Subst. gaben 10,24 mg CO_2 und 3,29 mg H_2O

$C_{33}H_{52}O_4$ Ber. C 77,29 H 10,22%
Gef. „ 77,20 „ 10,17%

$[\alpha]_D = +5{,}5^0$ (c = 1,28)

Es liegt der $\Delta^{13,18}$-2-Acetoxy-oleanen-30-säure-methylester (IIIb) vor.

Alkalische Verseifung. 55 mg des Acetyl-methylesters werden mit 16 cm³ 1-proz. methylalkoholischer Kalilauge 2 Stunden am Rückfluss erhitzt. Aus Methanol erhält man Nadeln, die bei 246—247° schmelzen. Zur Analyse wurde 16 Stunden im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

3,670 mg Subst. gaben 10,62 mg CO_2 und 3,52 mg H_2O

$C_{31}H_{50}O_3$ Ber. C 79,09 H 10,71%
Gef. „ 78,97 „ 10,73%

$[\alpha]_D = +6{,}5^0$ (c = 0,797)

Es liegt die 2-Oxy-Verbindung vor.

Oxydation des $\Delta^{13,18}$-2-Acetoxy-oleanen-30-säure-methylesters (IIIb) mit Chromsäure.

112 mg Substanz vom Smp. 208,5—209,5° werden in 15 cm³ Eisessig gelöst und bei Siedehitze mit einer Lösung von 105 mg Chromtrioxyd (7,7 O-Atome) in 0,2 cm³ Wasser und 3 cm³ Eisessig versetzt. Nach der Zugabe des Oxydationsmittels erhitzt man noch 30 Minuten am Rückfluss. Nach der gewohnten Aufarbeitung erhält man Spuren saurer und 106 mg neutraler Reaktionsprodukte, die aus Methanol umgelöst werden. Prismen, die bei 285—286° schmelzen und gegen Tetranitromethan gesättigt sind. Zur Analyse wurde über Nacht im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

3,632 mg Subst. gaben 9,52 mg CO_2 und 2,72 mg H_2O
4,154 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung 2,357 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$
11,391 mg Subst. gaben nach *Zerewitinoff* 0,470 cm³ CH_4 (0°, 760 mm)

$C_{33}H_{46}O_7$ Ber. C 71,44 H 8,36 OCH_3 5,59 1 akt. H 0,18%
Gef. „ 71,53 „ 8,38 „ 5,87 „ „ 0,19%

$[\alpha]_D = +2{,}6^0$ (c = 0,632).

Nach Schmelzpunkt und Mischprobe ist die Substanz mit dem Produkte (Vb) der Oxydation des $\Delta^{12,13;\,18,19}$-2-Acetoxy-11-keto-oleadien-30-säure-methylesters (IIb) mit Selendioxyd sowie der Oxydation des $\Delta^{12,13;\,18,19}$-2-Acetoxy-oleadien-30-säure-methylesters (Ib) mit Chromsäure identisch.

Oxydation des $\Delta^{12,13;\,18,19}$-2-Acetoxy-oleadien-säure-28-methylesters (Ic) mit Chromsäure.

Gearbeitet wurde genau nach der für die Oxydation des $\Delta^{12,13;\,18,19}$-2-Acetoxy-oleadiens (Ia) angegebenen Vorschrift[1]). Man erhält aus 500 mg Substanz 380 mg Neutralprodukte und nur Spuren Säuren. Das Neutralprodukt wird aus Methanol umkrystallisiert. Kleine Nadeln vom Smp. 253—254°. Zur Analyse wurde 16 Stunden im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

4,011 mg Subst. gaben 10,464 mg CO_2 und 2,982 mg H_2O
4,400 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung 2,348 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$
21,494 mg Subst. wurden 48 Stunden mit 1,5 cm³ 1,0-n. alkoholischer KOH gekocht; verbraucht wurden 1,046 cm³ 0,1-n. KOH.

$C_{33}H_{46}O_7$ Ber. C 71,44 H 8,36 OCH_3 5,59% Äqu.-Gew. 184,9
Gef. „ 71,19 „ 8,32 „ 5,52% „ „ 205,2

Es liegt Vc vor.

[1]) Helv. **24**, 1248 (1941).

Hydrierung des $\Delta^{12,13;18,19}$-2-Acetoxy-oleadien-28-säure-methylesters (Ic) zu $\Delta^{13,18}$-2-Acetoxy-oleanen-28-säure-methylester (IIIc)[1]).

600 mg Substanz werden in 200 cm³ Eisessig gelöst und in Anwesenheit von 30 mg vorreduziertem Platinoxyd hydriert. Nach 4 Stunden kommt die Reduktion unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff zum Stillstand. Aus Chloroform-Methanol erhält man kleine Nadeln vom Smp. 241—242°. Die Substanz gibt mit Tetranitromethan eine starke Gelbfärbung. Zur Analyse wurde im Hochvakuum über Nacht bei 110° getrocknet.

3,896 mg Subst. gaben 11,040 mg CO_2 und 3,510 mg H_2O

$C_{33}H_{52}O_4$ Ber. C 77,29 H 10,22%
Gef. „ 77,33 „ 10,08%

$[\alpha]_D = -67{,}5^0$ (c = 1,50)

Oxydation des $\Delta^{13,18}$-2-Acetoxy-oleanen-28-säure-methylesters (IIIc) mit Chromsäure[1]).

320 mg Substanz vom Smp. 241—242° werden in 40 cm³ Eisessig bei 80° gelöst und im Laufe von 15 Minuten mit einer Lösung von 300 mg Chromtrioxyd in 1 cm³ Wasser und 20 cm³ Eisessig versetzt. Es wird dann noch 10 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt und hierauf das überschüssige Oxydationsmittel mit Methanol zerstört. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 240 mg Neutralprodukt und nur wenig saurer Anteile. Das Neutralprodukt der Oxydation wird in Petroläther (60—70°) gelöst und durch eine Säule aus 6 g Aluminiumoxyd (Aktivität 2—3) filtriert. Petroläther eluiert zuerst 10 mg eines nicht krystallisierenden Öles und dann 140 mg Substanz, die aus der eingeengten Petrolätherlösung in kleinen Nadeln ausfiel. Nach mehrmaligem Umlösen aus Petroläther schmilzt die Substanz bei 253—254°; mit Tetranitromethan weist sie keine Farbreaktion auf. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 230° Blocktemperatur sublimiert.

3,988; 3,970 mg Subst. gaben 10,470; 10,390 mg CO_2 und 2,890; 3,010 mg H_2O

$C_{33}H_{46}O_7$ Ber. C 71,45 H 8,36%
Gef. „ 71,64; 71,42 „ 8,11; 8,48%

$[\alpha]_D = +22{,}7$ (c = 0,66)

Nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und spez. Drehung liegt die Verbindung Vc vor.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den Herren *Hs. Gubser*, *W. Manser* und *W. Ingold* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

[1]) Bearbeitet von *M. Winter*, Diss. Zürich E. T. H., 1942.

182. Über Steroide und Sexualhormone.

(104. Mitteilung[1]).

(23→12)-Lactone der Nor-desoxycholsäure-Reihe[2])

von Pl. A. Plattner und J. Pataki.

(11. IX. 44.)

Im Zusammenhang mit der Synthese des 12-Epi-14-desoxy-digoxigenins (IV) wurde vor kurzem[3]) die 3α,12β,20-Trioxy-nor-cholansäure (I) beschrieben. Versuche, ausgehend vom Methylester dieser Verbindung, die $\Delta^{20,22}$-3α,12β-Dioxy-nor-cholensäure (II) bzw. Derivate derselben herzustellen und durch anschliessende Oxydation mit Selendioxyd zum genannten Lacton (IV) zu gelangen, führten jedoch nicht zum Ziel. Obwohl die rohen Oxydationsprodukte deutliche *Legal*-Reaktion zeigten, konnte das inzwischen auf anderem Wege hergestellte 12-Epi-14-desoxy-digoxigenin[3]) daraus nicht in krystallisierter Form abgeschieden werden.

Anschliessend wurde deshalb zur Wasserabspaltung die Trioxy-säure (I) selbst der Behandlung mit Essigsäure-anhydrid unterworfen. Dabei entstand in glatter Reaktion ein neutral reagierendes Produkt, das 3,20-Diacetat des 3α,12β,20-Trioxy-nor-cholansäure-lactons-(23→12) (III). Das Lacton bildet sich übrigens bereits in der Kälte in ausgezeichneter Ausbeute. Durch Verseifung wird es quantitativ in die Trioxy-säure (I) zurückverwandelt.

Die Bildung eines Lacton-Ringes zwischen der 12-ständigen Hydroxyl-Gruppe und dem Carboxyl der Seitenkette ist in der Gallensäure-Reihe schon längst bekannt[4]). In neuerer Zeit sind solche Lactone besonders von *T. Reichstein* und Mitarbeitern[5]) beschrieben worden. Während aber in diesen Fällen recht energische Bedingungen angewandt wurden (längeres Erhitzen auf ca. 300°) und die Bildung der Lactone neben der Abspaltung des C-12-Hydroxyls nur eine untergeordnete Nebenreaktion darstellte, liefert die Trioxy-säure (I) unter sehr milden Bedingungen in guter Ausbeute das entsprechende Lacton (III). Es lag nahe, diesen Unterschied darauf zurückzuführen,

---

[1]) 103. Mitt., Helv. **27**, 1177 (1944).

[2]) Zur Bezeichnung (23→12) vgl. *H. Sobotka*, The Chemistry of the Sterids, London 1938, p. 167.

[3]) *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner* und *J. Pataki*, Helv. **27**, 988 (1944).

[4]) Vgl. z. B. *H. Wieland* und *O. Schlichting*, Z. physiol. Ch. **150**, 267 (1925).

[5]) *H. B. Althe*r und *T. Reichstein*, Helv. **25**, 805 (1942); *V. Burckhardt* und *T. Reichstein*, Helv. **25**, 821 (1942); vgl. auch *B. B. Longwell* und *O. Wintersteiner*, Am. Soc. **62**, 200 (1940).

dass im vorliegenden Falle ein Lacton mit nur 7 Ringgliedern, gegenüber 8 Gliedern bei den Gallensäuren, gebildet werden kann. Wir haben deshalb auch die Nor-desoxycholsäure selbst auf ihre Befähigung zur Lactonbildung hin untersucht. Tatsächlich konnte bei der Behandlung derselben mit Acetanhydrid, neben der als Hauptprodukt entstehenden Diacetyl-nor-desoxycholsäure, in etwa 10-proz. Ausbeute das 3-Acetat des Nor-desoxycholsäure-lactons [3α-Acetoxy-12β-oxy-nor-cholansäure-lacton-(23→12)] (IX) erhalten werden. Obwohl demnach, gegenüber der Desoxycholsäure die Lactonbildung bei der Nor-säure erleichtert erscheint, sind doch bei der Trioxysäure (I) offenbar noch andere, die Lactonisierung fördernde Faktoren vorhanden. Man kann dabei an einen Einfluss der 20-ständigen Hydroxyl-Gruppe oder einer eventuell von der Nor-desoxycholsäure verschiedenen sterischen Anordnung an C 20[1]) oder beider Faktoren zugleich denken.

Durch Wasserabspaltung aus dem Lacton (III) der Trioxysäure liess sich nun leicht ein gut krystallisiertes, ungesättigtes Lacton (V) erhalten. Die durch Verseifung desselben gewonnene $\Delta^{20,22}$-3α,12β-Dioxy-nor-cholensäure (II) konnte jedoch in Übereinstimmung mit den früheren Erfahrungen[2]) weder als solche, noch in Form ihrer Derivate krystallisiert erhalten werden.

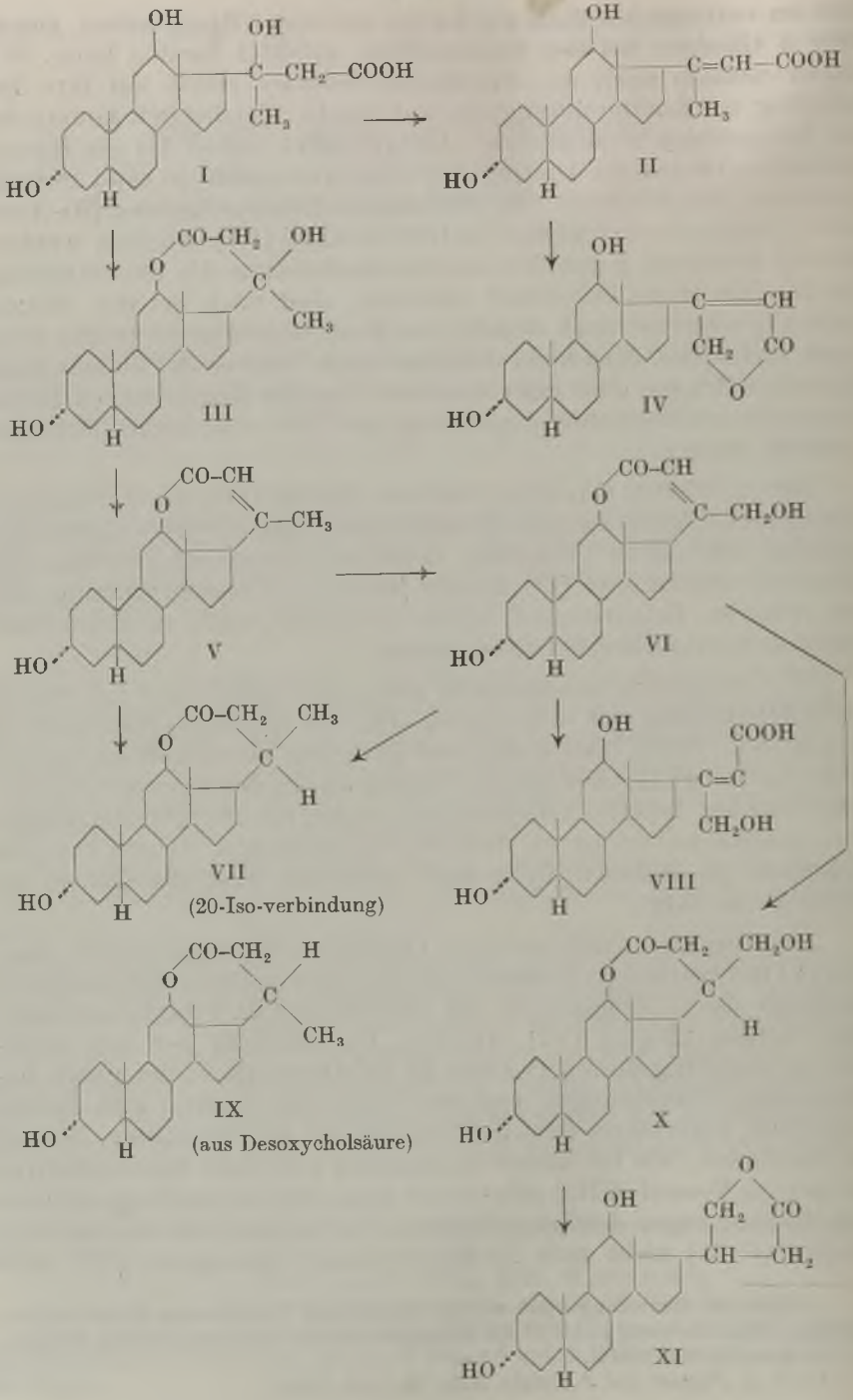
Wir versuchten anschliessend noch, das ungesättigte Lacton (V) durch Hydrierung mit dem Lacton (IX) der Nor-desoxycholsäure zu verknüpfen. Dabei bildete sich aber praktisch ausschliesslich ein isomeres Lacton (VII), das bei der Verseifung ein Isomeres der Nor-Desoxycholsäure lieferte. Offensichtlich liegen die 20-Isoverbindungen vor. Bemerkenswert ist es, dass die Hydrierung in diesem Falle im Gegensatz zu früheren Befunden[3]) praktisch ausschliesslich in die 20-Iso-Reihe führt.

Anschliessend wurde noch die Oxydation des ungesättigten Lactons (V) mit Selendioxyd untersucht. Es wurde dabei in befriedigender Ausbeute das 3-Monoacetat des $\Delta^{20,22}$-3α,12β,21-Trioxy-norcholensäure-lactons-(23→12) (VI) erhalten. Die Stellung der neu eingeführten Oxy-Gruppe am C-Atom 21 ist durch die weiter unten beschriebenen Umsetzungen gesichert. Das neue Lacton gibt keinen *Legal*-Test. Interessant ist sein Verhalten bei der Verseifung. Sowohl bei alkalischer, wie bei saurer Behandlung wird eine Säure erhalten, welcher die Formel (VIII) zukommen muss. Die Verbindung schliesst sich offenbar wegen der Trans-Stellung von Carboxyl und Oxymethyl-Gruppe (C 21) nicht zum 12-Epi-14-desoxy-digoxigenin (IV). Alle

[1]) Nach der Herstellungsweise und auf Grund ihrer Umsetzungen dürfte dagegen die Trioxy-Säure in bezug auf C 17 die Konfiguration der natürlichen Sterine besitzen.

[2]) Helv. **27**, 989 (1944).

[3]) *Pl. A. Plattner* und *J. Pataki*, Helv. **26**, 1241 (1943).


OH
OH
C—CH2—COOH
CH3
HO
H
I
C=CH—COOH
II
CO–CH2
O
III
IV
CH2
CO
CO–CH
C—CH3
V
C—CH2OH
VI
VII
(20-Iso-verbindung)
COOH
C=C
CH2OH
VIII
IX
(aus Desoxycholsäure)
X
XI

Versuche, eine Trans-cis-Umlagerung und anschliessende Lactonisierung zwischen C 23 und 21 zu erzwingen, blieben erfolglos. Dagegen tritt äusserst leicht und quantitativ eine Relactonisierung zum (23→12)-Lacton (VI) ein. Diese Reaktion wird durch die Doppelbindung und die dadurch bewirkte Fixierung der lactonbildenden Gruppen offenbar stark begünstigt. Von Interesse ist auch die Beobachtung, dass die Säure (VIII) die Behandlung mit Alkali ohne Isomerisierung erträgt, während die natürlichen Herzgift-Lactone bzw. die davon sich ableitenden cis-Säuren dabei in die entsprechenden γ-Aldehydo-säuren übergehen[1]).

Ausgehend vom Diacetat des Lactons (VI) liessen sich noch folgende interessante Übergänge verwirklichen. Die Hydrierung führte unter Aufnahme von etwa 1½ Mol H_2 zu einem Gemisch zweier Hydrierungsprodukte. Im ersten lag das schon beschriebene Acetat des 20-Iso-nor-desoxycholsäure-lactons (VII) [3α-Acetoxy-12β-oxy-20-iso-nor-cholansäure-lacton-(23→12)] vor, das unter Eliminierung der Acetoxy-Gruppe an C 21 und gleichzeitiger Hydrierung der Doppelbindung entstanden war. Das zweite Hydrierungsprodukt war das Diacetat eines gesättigten Lactons (X) [3α,21-Diacetoxy-12β-oxy-20-iso-nor-cholansäure-lacton(23→12)]. Dieses liess sich durch Verseifung und Relactonisierung mittels verdünnter Säure in das Isomere (23→21)-Lacton (XI) überführen. Beide Verbindungen gehören inbezug auf die sterische Anordnung an C 20 ebenfalls der Iso-Reihe an. Das Lacton (XI) ist identisch mit einem aus 12-Epi-14-desoxy-digoxigenin (IV) erhältlichen Hydrierungsprodukt, worüber später berichtet werden wird.

Die Existenz und die Leichtigkeit der Bildung der beschriebenen (23→12)-Lactone sind für die Stereochemie der Gallensäuren von Interesse. Wir wollen hier auf diese Fragen nicht näher eingehen, da sie von *T. Reichstein* bereits eingehender diskutiert wurden und am Beispiel der Bis-nor-säuren weiterbearbeitet werden[2]). Es sei nur darauf hingewiesen, dass unsere Befunde mit den Ansichten *Reichstein*'s im besten Einklang stehen. Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang vielleicht die Tatsache, dass die Nor-desoxycholsäure relativ leicht ein 7-gliedriges (23→12)-Lacton bildet, während die Bis-nor-desoxycholsäure[2]) nicht mehr zur Lactonbildung befähigt scheint, obwohl hier ein 6-gliedriges Lacton entstehen könnte.

Der *Rockefeller Foundation* in New York und der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

[1]) Vgl. *W. D. Paist, E. R. Blout, F. G. Uhle* und *R. C. Elderfield*, J. Org. Chem. **6**, 273 (1941).

[2]) *B. Koechlin* und *T. Reichstein*, Helv. **25**, 918 (1942); *T. Reichstein*, Vortrag an der Winterversammlung der Schweiz. Chemischen Gesellschaft, Bern, 26. Februar 1944.

Experimenteller Teil[1]).

3α,20-Diacetoxy-12β-oxy-nor-cholansäure-lacton (23→12)[2]) (Diacetat von III).

500 mg 3α,12β,20-Trioxy-nor-cholansäure[3]) wurden mit 3 cm³ Essigsäure-anhydrid und 0,3 cm³ Pyridin 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und anschliessend 5 Stunden im Ölbad bei einer Badtemperatur von 165° am Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der erstarrte Kolbeninhalt mit wenig Wasser und 5 cm³ Dioxan versetzt und 10 Minuten aufgekocht. Das durch Zusatz von Wasser ausgeschiedene Produkt wurde in Äther aufgenommen, mehrmals mit verdünnter Sodalösung, dann mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Die neutrale Lösung wurde getrocknet und eingedampft. Der halbfeste Rückstand wog 507 mg und gab nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol 340 mg eines 251—253° schmelzenden Produktes. In Dioxan-Wasser gekocht, erleidet dieses keine Veränderung und reagiert auch bei längerem Stehen nicht mit Diazomethan. Die alkalische Verseifung führt zu der Trioxy-säure zurück. Im Hochvakuum sublimiert es leicht. Beim weiteren Umkrystallisieren aus Methylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 254,5—255,5°.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 215—220° sublimiert.

3,717 mg Subst. gaben 9,597 mg CO_2 und 2,943 mg H_2O

$C_{27}H_{40}O_6$ Ber. C 70,40 H 8,75%

Gef. „ 70,46 „ 8,86%

$[\alpha]_D^{16} = +34^0$ (c = 0,7907 in Chloroform)

Das gleiche Produkt bildet sich auch bereits beim längeren Stehen der Trioxysäure mit Pyridin und Acetanhydrid in der Kälte in guter Ausbeute.

$\Delta^{20,22}$-3α-Acetoxy-12β-oxy-nor-cholensäure-lacton (23→12) (Acetat von V).

2,0 g 3α,20-Diacetoxy-12β-oxy-nor-cholansäure-lacton wurden in 4 Portionen von je 500 mg im Wasserstrahlvakuum mit freier Flamme destilliert. Die Destillate stellen eine hellgelbe, glasige Masse dar. Diese wurde in Äther aufgenommen und die Lösung nach Waschen mit verdünnter Soda und Wasser getrocknet und auf ein kleines Volumen eingedampft. Durch Zusatz des gleichen Volumens Petroläther liess sich das Produkt in langen filzigen Nadeln vom Smp. 166—167,5° ausscheiden (1,46 g). Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther wurde der konstante Schmelzpunkt von 170,5 bis 171,5° erreicht.

Zur Analyse wurde nochmals umkrystallisiert und im Hochvakuum 12 Stunden bei 80° getrocknet.

3,644 mg Subst. gaben 10,00 mg CO_2 und 2,955 mg H_2O

$C_{25}H_{36}O_4$ Ber. C 74,96 H 9,06%

Gef. „ 74,89 „ 9,07%

$[\alpha]_D^{16} = +24,5$ (c = 0,767 in Chloroform)

Das Produkt gibt mit Tetranitromethan in Chloroform keine Gelbfärbung. Der *Legal*-Test ist negativ.

Verseifung: 200 mg des obigen Produktes wurden mit 10 cm³ 2,5-proz. methanolischer Kalilauge 2½ Stunden am Rückfluss gekocht. Dann wurde mit wenig Wasser

---

[1]) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert und im evakuierten Röhrchen bestimmt.

[2]) Zur Bezeichnung (23→12) vgl. *H. Sobotka*, The Chemistry of the Sterids, London 1938, p. 167.

[3]) Helv. **27**, 991 (1944).

versetzt und der Methylalkohol im Vakuum entfernt. Nach Ansäuern mit verdünnter Salzsäure wurde das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand liess sich nicht krystallisieren. Auch nach Veresterung mit Diazomethan und Filtrieren über Aluminiumoxyd konnte der ölige Ester im Einklang mit früher[1]) gemachten Erfahrungen nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Oxydation des $\Delta^{20,22}$-3α-Acetoxy-12β-oxy-nor-cholensäure-lactons-(23→12) mit Selendioxyd.

1,5 g $\Delta^{20,22}$-3α-Acetoxy-12β-oxy-nor-cholensäure-lacton wurden in 40 cm³ Essigsäure-anhydrid gelöst und nach Zusatz von 1,3 g Selendioxd (in 2 cm³ Wasser) unter Rühren auf 100° erwärmt. Nach ca. 10 Minuten begann die Selenabscheidung und die Temperatur wurde allmählich auf 110° gesteigert. Nach 2 Stunden wurde die Lösung gekühlt und vom Selen abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Wasser stark verdünnt, kurz aufgekocht und nach dem Erkalten mit Äther extrahiert. Die Lösung wurde mit Wasser gewaschen, mit Tierkohle gut durchgeschüttelt, filtriert, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig Aceton gelöst. Über Nacht fiel ein Teil (590 mg) des Oxydationsproduktes als noch schwach gelbgefärbte Krystalle vom Smp. 220—222° aus. Die Mutterlauge (978 mg) wurde in Benzol-Petroläther 2 : 1 gelöst und über 10 g Aluminiumoxyd (Aktivitätsklasse II)[2]) chromatographiert. Die ersten eluierbaren Anteile lieferten 110 mg Ausgangsmaterial. Die Benzol- und Äther-Eluate gaben noch 200 mg des bei 220—222° schmelzenden Oxydationsproduktes. Letzteres (total 790 mg) wurde aus Aceton unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Dieses Verfahren wurde noch zweimal wiederholt, bis die erhaltenen Krystalle farblos waren. Der Schmelzpunkt blieb dabei unverändert. Das Produkt gab keinen *Legal*-Test. Es liegt das $\Delta^{20,22}$-3α-Acetoxy-12β,21-dioxy-nor-cholensäure-lacton-(23→12) vor.

Zur Analyse wurde nochmals durch Aluminiumoxyd filtriert, aus Aceton umkrystallisiert und 20 Stunden im Hochvakuum bei 120° getrocknet.

3,792 mg Subst. gaben 10,018 mg CO_2 und 2,976 mg H_2O

$C_{25}H_{36}O_5$ Ber. C 72,08 H 8,71%
Gef. „ 72,10 „ 8,78%

$[\alpha]_D^{22} = +18{,}3°$ (c = 2,2 in Chloroform)

Acetylierung: 500 mg des obigen Oxydationsproduktes liess man mit 2 cm³ Essigsäure-anhydrid und 2 cm³ Pyridin über Nacht stehen. Dann wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand, in Benzol gelöst, über 5 g Aluminiumoxyd filtriert. Das so gereinigte Produkt wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Konstanter Smp. 192—193,5°. Mit Tetranitromethan gibt das $\Delta^{20,22}$-3α,21-Diacetoxy-12β-oxy-nor-cholensäure-lacton-(23→12) (Diacetat von VI) keine Gelbfärbung. Der *Legal*-Test ist negativ.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 170—175° sublimiert.

3,679 mg Subst. gaben 9,532 mg CO_2 und 2,738 mg H_2O

$C_{27}H_{38}O_6$ Ber. C 70,71 H 8,35%
Gef. „ 70,71 „ 8,33%

$[\alpha]_D^{16} = +54{,}5°$ (c = 0,844 in Chloroform)

U. V.-Absorptionsspektrum: $\lambda_{max} = 221$ mμ, $\log \varepsilon = 3{,}85$.

Verseifung des $\Delta^{20,22}$-3α,21-Diacetoxy-12β-oxy-nor-cholensäure-lactons-(23→12).

a) mit Salzsäure in Dioxan: 380 mg des Diacetats wurden in 12 cm³ Dioxan gelöst und mit 6 cm³ 2-n. Salzsäure 4 Stunden am Rückfluss gekocht. Dann wurde im

[1]) Helv. **27**, 992 (1944).
[2]) *H. Brockmann* und *H. Schodder*, B. **74**, 73 (1941).

Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Alkohol krystallisiert. Erhalten wurden 220 mg vom Smp. 237—242°. Nach viermaligem Umkrystallisieren erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 251,5—253,5° (u. Zers.). Der *Legal*-Test ist negativ. Das Produkt reagiert sauer. Es dürfte die $\Delta^{20,22}$-3α,12β,21-Trioxy-nor-cholensäure (VIII) mit Trans-Stellung von Carboxyl- und Oxymethyl-Gruppe vorliegen.

Zur Analyse wurde zuerst 20 Stunden bei 130° im Hochvakuum getrocknet.

3,844; 3,753 mg Subst. gaben 9,756; 9,536 mg CO_2 und 3,175; 3,12 mg H_2O

$C_{23}H_{36}O_5 \cdot \frac{1}{2}C_2H_5OH$ Ber. C 69,36 H 9,45%

Gef. „ 69,26; 69,34 „ 9,26; 9,30%

Nach weiterem Trocknen (20 Stunden, 150°) im Hochvakuum wurden folgende Analysenwerte erhalten:

3,712 mg Subst. gaben 9,524 CO_2 und 3,046 mg H_2O

$C_{23}H_{36}O_5$ Ber. C 70,37 H 9,24%

Gef. „ 70,02 „ 9,18%

$[\alpha]_D^{22} = -20,7;\ -20,1°$ (c = 0,599; 0,576 in Alkohol)

U. V.-Absorptionsspektrum: $\lambda_{max} = 229\ m\mu$, $\log \varepsilon = 4,1$.

b) mit methylalkoholischer Kalilauge: 100 mg Diacetat wurden mit 5 cm³ 2-proz. methanolischer Kalilauge 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Nach Zusatz von 2 cm³ Wasser wurde der Methylalkohol im Vakuum abgedampft. Die zurückbleibende klare Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Nach Trocknen und Umkrystallisieren aus Methylalkohol lag der Schmelzpunkt bei 248—250° (u. Zers.). Das Produkt gab mit dem aus der sauren Verseifung erhaltenen keine Schmelzpunktserniedrigung.

Reacetylierung des Verseifungsproduktes: 40 mg $\Delta^{20,22}$-3α,12β,21-Trioxy-nor-cholensäure liess man mit 0,5 cm³ Essigsäure-anhydrid und 0,5 cm³ Pyridin 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nach Aufarbeitung und Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmolz das so gewonnene Produkt bei 189,5—190,5° und gab mit dem $\Delta^{20,22}$-3α,21-Diacetoxy-12β-oxy-nor-cholensäure-lacton-(23→12) keine Schmelzpunktserniedrigung.

Hydrierung des $\Delta^{20,22}$-3α-Acetoxy-12β-oxy-nor-cholensäure-lactons-(23→12) (Acetat von V).

300 mg Lacton wurden mit 60 mg vorhydriertem Platinoxyd in 15 cm³ Feinsprit hydriert. In 4 Stunden wurden 16,8 cm³ Wasserstoff aufgenommen (ber. für 1 Mol H_2: 16,8 cm³, 0°, 760 mm), worauf die Hydrierung aussetzte. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wurde in Vakuum eingedampft. Der krystallisierte Rückstand schmolz bei 198—200°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wurde ein Schmelzpunkt von 222—224° erreicht. Es liegt das 3α-Acetoxy-12β-oxy-20-iso-nor-cholansäure-lacton-(23→12) (Acetat von VII) vor.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 200° sublimiert.

3,692 mg Subst. gaben 10,090 mg CO_2 und 3,121 mg H_2O

$C_{25}H_{38}O_4$ Ber. C 74,59 H 9,52%

Gef. „ 74,58 „ 9,46%

$[\alpha]_D^{15} = +46,1°$ (c = 1,242 in Chloroform)

3α,12β-Dioxy-20-iso-nor-cholansäure (20-Iso-nor-desoxycholsäure).

100 mg 3α-Acetoxy-12β-oxy-20-iso-nor-cholansäure-lacton wurden mit 3 cm³ 5-proz. methanolischer Kalilauge 1 Stunde auf dem Wasserbad gekocht. Nach Zusatz von Wasser wurde der Methylalkohol im Vakuum entfernt und die alkalische Lösung zur Entfernung von Spuren neutraler Produkte mit Äther ausgeschüttelt.

Die wässerig-alkalische Lösung wurde angesäuert und die ausgeschiedene Säure in Äther aufgenommen. Die gewaschene ätherische Lösung gab nach Trocknen und Eindampfen 85 mg Säure vom Smp. 222,5—225°. Einmaliges Umkrystallisieren aus Aceton erhöhte den Schmelzpunkt auf den konstanten Wert von 231,5—233°.

Zur Analyse wurde 20 Stunden bei 105° und 1 Stunde bei 150° im Hochvakuum getrocknet.

3,732 mg Subst. gaben 9,972 mg CO_2 und 3,387 mg H_2O

$C_{23}H_{38}O_4$ Ber. C 72,97 H 10,12%

Gef. „ 72,91 „ 10,16%

$[\alpha]_D^{16} = +51{,}2^0$ (c = 1,04 in Alkohol)

Hydrierung von $\Delta^{20,22}$-3α,21-Diacetoxy-12β-oxy-nor-cholensäure-lacton-(23→12) (Diacetat von VI).

400 mg Diacetoxy-lacton wurden in 20 cm³ Feinsprit in Gegenwart von 115 mg vorhydriertem Platinoxyd in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. In 20 Stunden wurden 32,9 cm³ (1,6 Mol) Wasserstoff aufgenommen, worauf die Hydrierung zum Stillstand kam (ber. für 1 Mol H_2: 19,6 cm³, 0°, 760 mm). Die Lösung wurde vom Platin abfiltriert. Das nach Abdampfen des Alkohols zurückbleibende Öl krystallisierte aus Methylalkohol; Smp. 160—168°. Da das Krystallisat (310 mg) deutlich ein Gemisch darstellte, wurde es über 7,5 g Aluminiumoxyd (Aktivitätsklasse I) chromatographiert. Die mit Petroläther-Benzol eluierten Anteile krystallisierten sofort und zeigten nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylalkohol einen Schmelzpunkt von 221—224°. Sie gaben mit dem 3α-Acetoxy-12β-oxy-20-iso-nor-cholansäure-lacton-(23→12) keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die späteren Eluate (93 mg) krystallisierten nach Zusatz von Methanol ebenfalls und zeigten nach dreimaligem Umkrystallisieren einen Schmelzpunkt von 191,5—192,5°. Mit dem Ausgangsmaterial gemischt wurde eine deutliche Schmelzpunktserniedrigung beobachtet. Es liegt das 3α,21-Diacetoxy-12β-oxy-20-iso-nor-cholansäure-lacton-(23→12) (Diacetat von X) vor.

Zur Analyse wurde 16 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,690 mg Subst. gaben 9,494 mg CO_2 und 2,900 mg H_2O

$C_{27}H_{40}O_6$ Ber. C 70,40 H 8,75%

Gef. „ 70,21 „ 8,79%

$[\alpha]_D^{15} = +67{,}8^0$ (c = 2,339 in Chloroform)

Überführung des 3α,21-Diacetoxy-12β-oxy-20-iso-nor-cholansäure-lactons-(23→12) in 3α,12β,21-Trioxy-20-iso-nor-cholansäure-lacton-(23→21) (XI).

50 mg des obigen Hydrierungsproduktes wurden mit 2 cm³ 5-proz. methanolischer Kalilauge 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Nach Zusatz von einigen Tropfen Wasser wurde der Methylalkohol im Vakuum verdampft. Die alkalische Lösung wurde dann angesäuert und kurze Zeit aufgekocht. Der Niederschlag wurde in viel Äther aufgenommen und zweimal mit verdünnter Sodalösung gewaschen. Die Sodaauszüge gaben beim Ansäuern keine sauren Produkte. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (40 mg) krystallisierte sofort und schmolz bei 241—242°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigester lag der Schmelzpunkt bei 242—243°.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 225° sublimiert.

3,498 mg Subst. gaben 9,420 mg CO_2 und 3,029 mg H_2O

$C_{23}H_{36}O_4$ Ber. C 73,36 H 9,64%

Gef. „ 73,49 „ 9,69%

$[\alpha]_D^{20} = +56{,}8^0$ (c = 1,504 in Chloroform)

3α-Acetoxy-12β-oxy-nor-cholansäure-lacton-(23→12) (Acetat von IX) aus Nor-desoxycholsäure.

5,3 g Nor-desoxycholsäure vom Smp. 208—210° wurden mit 25 cm³ Essigsäureanhydrid und 5 cm³ Pyridin 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und schliesslich 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen und Versetzen mit Wasser wurde der ausgeschiedene Niederschlag abgenutscht, mit verdünnter Salzsäure und Wasser gut ausgewaschen, in Äther aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Durch zweimaliges Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Benzol-Petroläther 1 : 1 wurden 4,14 g reine Diacetyl-nor-desoxycholsäure erhalten. Die öligen Mutterlaugen wurden mit 15 cm³ wässerigem Dioxan 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Nach Trennung in neutrale und saure Anteile wurden 1,35 g Diacetyl-nor-desoxycholsäure und 500 mg eines neutralen Produktes erhalten. Der neutrale Teil wurde nochmals mit 5 cm³ Dioxan und 4 cm³ Wasser 2 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Nach Aufarbeiten konnten jetzt nurmehr Spuren saurer Substanzen abgetrennt werden. Das Neutralprodukt wurde hierauf mit Essigsäureanhydrid und Pyridin in der Kälte nachacetyliert. Es wurden 430 mg des bei 209—213,5° schmelzenden 3α-Acetoxy-12β-oxy-nor-cholansäure-lactons-(23→12) erhalten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmolzen die Krystalle bei 214,5 bis 215,5°. Mit dem bei 222—224° schmelzenden in Stellung 20 isomeren Lacton wird eine deutliche Schmelzpunktserniedrigung beobachtet.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 195° sublimiert (Smp. 215,5—216°).

3,735 mg Subst. gaben 10,191 mg CO_2 und 3,210 mg H_2O

$C_{25}H_{38}O_4$ Ber. C 74,59 H 9,52%
Gef. „ 74,46 „ 9,62%

$[\alpha]_D^{17} = +22{,}6°$ (c = 2,703 in Chloroform)

Verseifung: 85 mg Lacton liess man in 4 cm³ Dioxan mit 0,5 cm³ 0,5-n. Salzsäure 24 Stunden stehen. Die Aufarbeitung ergab Nor-desoxycholsäure in fast quantitativer Ausbeute.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn *W. Manser* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

183. Zur Kenntnis der Erythrophleum-Alkaloide.

(7. Mitteilung[1]).

Über β-Dialkylamino-äthylester und β-Dialkylamino-äthylamide einiger Gallensäuren

von L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und B. G. Engel.

(11. IX. 44.)

Die Erythrophleum-Alkaloide Cassain, Cassaidin und Coumingin haben sich als β-Dimethylamino-äthylester von Diterpensäuren erwiesen[2]). Da auch andere Ester der β-Dialkylamino-äthanole bemerkenswerte physiologische Eigenschaften besitzen[3]), so schien es von Interesse, zum Vergleich einige Ester solcher Basen mit den leicht zugänglichen Gallensäuren herzustellen und pharmakologisch zu prüfen.

Für die Herstellung der gesuchten β-Dialkylamino-äthylester kamen vor allem folgende drei Methoden in Frage:

1. die Umsetzung der Säurechloride mit den β-Dialkylamino-äthanolen;

2. die Umsetzung der Alkalisalze der Gallensäuren mit den β-Dialkylamino-äthylchloriden[4]);

3. die direkte Umsetzung der Gallensäuren mit den β-Dialkylamino-äthylchloriden nach der Methode von *H. Horenstein* und *H. Pählike*[5]).

Es wurden die β-Dimethylamino- und die β-Diäthylamino-äthylester der Δ^5-3β-Oxy-cholensäure, der Cholsäure und der Desoxycholsäure hergestellt.

Die erste der angeführten Methoden gab wenig befriedigende Resultate. Zur Herstellung der Säurechloride mussten hier die Oxy-Gruppen der Gallensäuren durch Formylierung geschützt werden. Durch Umsetzung des Δ^5-3β-Formoxy-cholensäure-chlorids mit β-Dimethylamino-äthanol erhielten wir zwar den gesuchten Δ^5-3β-Oxy-cholensäure-β-dimethylamino-äthylester in guter Ausbeute, da hier

[1]) 6. Mitt. Helv. **24**, 179 E (1941).

[2]) Vgl. frühere Mitteilungen dieser Reihe: Helv. **22**, 1497 (1939); **23**, 753 (1940); **24**, 63 (1941), sowie *F. Faltis* und *L. Holzinger*, B. **72**, 1443 (1939).

[3]) Vgl. z. B. *M. Guggenheim*, Die biogenen Amine, Basel/New York 1940, S. 129—30.

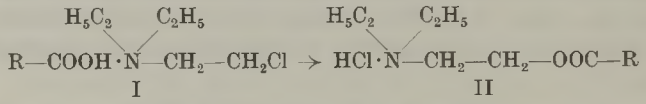
[4]) Vgl. dazu *E. Merck*, D.R.P. 189335 (C. **1907**, II, 2003), sowie die von *F. Faltis* und *L. Holzinger* durchgeführte Resynthese des Cassains, B. **72**, 1443 (1939).

[5]) B. **71**, 1644 (1938).

die Formyl-Gruppe schon bei der Aufarbeitung in wässerigem Milieu abgespalten wurde. Bei Verwendung des Diformyl-desoxycholsäure-chlorids hingegen wurden bei ähnlicher Aufarbeitung Gemische teilweise formylierter Produkte erhalten. Eine vollständige Ablösung der Formyl-Gruppen liess sich in diesem Falle nicht ohne gleichzeitige weitgehende Spaltung der sehr leicht verseifbaren β-Dialkylamino-äthylester-Gruppierung durchführen.

Als allgemein anwendbar erwies sich die zweite Methode, nach welcher sowohl die β-Dimethylamino- als auch die β-Diäthylamino-äthylester in guter Ausbeute hergestellt werden konnten.

Die dritte Methode ergab sehr gute Resultate bei der Herstellung der β-Diäthylamino-äthylester. Die Umlagerung des cholsauren bzw. desoxycholsauren β-Diäthylamino-äthylchlorids (I) in die chlorwasserstoffsauren Salze der β-Diäthylamino-äthylester (II) verlief in Isopropylalkohol äusserst glatt.



Versuche, diese Methode auf die Herstellung der β-Dimethylamino-äthylester auszudehnen, schlugen hingegen fehl, weil hier die intramolekulare Kondensation des β-Dimethylamino-äthylchlorids zum N,N′-Tetramethyl-piperazonium-dichlorid schneller vor sich geht als die Bildung der Hydrochloride der basischen Ester.

Von den hergestellten Basen wurde nur der β-Dimethylamino-äthylester der Δ^5-3β-Oxy-cholensäure in krystallisierter Form erhalten. Dagegen krystallisierten die Hydrochloride aller hergestellten Verbindungen gut. In der Reihe der Cholsäure und der Desoxycholsäure war die Wasserlöslichkeit der Salze befriedigend. Die Derivate der Δ^5-3β-Oxy-cholensäure lösten sich dagegen in Wasser nur wenig.

Wir haben weiter das β-Dimethylamino- und das β-Diäthylamino-äthylamid der Desoxycholsäure durch Umsetzung des Diformyl-desoxycholsäure-chlorids[1]) mit β-Dimethylamino- bzw. β-Diäthylamino-äthylamin hergestellt. Da die Amid-Bindung gegen Verseifung bedeutend beständiger ist, konnten in diesem Falle die gesuchten basischen Amide durch Abspaltung der Formyl-Gruppen mit methylalkoholischer Kalilauge in einer Ausbeute von 75–85% erhalten werden.

Das Desoxycholsäure-β-diäthylamino-äthylamid wurde auch durch Umsetzung des Desoxycholsäure-azids[2]) mit β-Diäthylamino-

[1]) *F. Cortese* und *L. Baumann*, J. Biol. Chem. **113**, 779 (1936).

[2]) *Th. Curtius, S. Bondi* und *E. Müller*, B. **39**, 1389 (1906); s. a. Z. physiol. Ch. **47**, 499 (1906); *H. Wieland*, Z. physiol. Ch. **106**, 181 (1919).

äthylamin hergestellt. Die Reaktion führten wir sowohl in wässeriger Suspension, in Anlehnung an die Angaben von *Borsche* und *Schwarz*[1]), als auch in Äther[2]), in welchem die besseren Resultate erhalten wurden, durch.

Die beschriebenen Verbindungen wurden in der pharmakologischen Abteilung der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel geprüft.

Alle besassen eine meist wenig betonte und wenig charakteristische digitalisartige Wirkung. Lokalanästhetische Eigenschaften, begleitet von starker lokaler Reizung wurden beim Desoxycholsäure-β-dimethylamino-äthylester-hydrochlorid, beim Cholsäure-β-dimethylamino- und beim Cholsäure-β-diäthylamino-äthylester-hydrochlorid beobachtet.

Die leichte Verseifbarkeit der Ester trat sehr klar im Unterschied zwischen der peroralen und subkutanen Giftigkeit in Erscheinung. Die Versuchstiere ertrugen „per os" ohne jegliche Vergiftungssymptome das zehnfache der subkutan letal wirkenden Dosis.

Wir danken der *Rockefeller Foundation* in New York und der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil[3]).

Derivate der Δ^5-3β-Oxy-cholensäure.

Δ^5-3β-Formoxy-cholensäure.

20,0 g Δ^5-3β-Oxy-cholensäure wurden in 100 cm³ 90-proz. Ameisensäure durch kurzes Kochen gelöst. Beim langsamen Abkühlen schieden sich Krystalle aus, die abgesaugt und abwechselnd aus Essigester-Methanol, Aceton und Essigester-Alkohol umkrystallisiert wurden. Das Analysenpräparat schmolz bei 173—175°. Es wurde 70 Stunden im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

3,820 mg Subst. gaben 10,395 mg CO_2 und 3,316 mg H_2O

$C_{25}H_{38}O_4$ Ber. C 74,59 H 9,52%

Gef. „ 74,26 „ 9,71%

$[\alpha]_D^{17} = -43°$ (c = 1,289 in Feinsprit).

Δ^5-3β-Formoxy-cholensäure-chlorid.

5,0 g Δ^5-3β-Formoxy-cholensäure wurden in 50 cm³ absolutem Benzol gelöst, mit 5 g Thionylchlorid versetzt und 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel und das überschüssige Thionylchlorid wurden im Vakuum abgedampft. Das Δ^5-3β-Formoxy-cholensäure-chlorid blieb als schwach gefärbter, teilweise krystallisierter Rückstand zurück. Es wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Δ^5-3β-Oxy-cholensäure-β-dimethylamino-äthylester.

Das aus 5,0 g Formoxy-cholensäure erhaltene Säurechlorid wurde in 50 cm³ absolutem Benzol gelöst, mit 2,5 g β-Dimethylamino-äthanol versetzt und 2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Die Lösung wurde dann im Vakuum eingedampft und der Rückstand in Äther aufgenommen. Die Base wurde durch Zugabe einer ätherischen Oxalsäure-Lösung als Oxalat gefällt. Letzteres wurde in Wasser suspendiert, auf etwa 40° erhitzt und mit Amoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt. Die Base wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach 24 Stunden

---

[1]) *H. Borsche* und *A. Schwarz*, *B.* **60**, 1843 (1927).

[2]) *A. Stoll* und *A. Hofmann*, Helv. **26**, 944 (1943).

[3]) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden bei empfindlichen Substanzen im evakuierten Röhrchen bestimmt (Vak.). Bei der Durchführung der Versuche wurden wir von *E. Angliker* unterstützt. (Diplomarbeit, E.T.H. 1944).

hatten sich schöne Krystalle abgeschieden, die aus Äther umkrystallisiert wurden. Ausbeute 3,5 g. Das Analysenpräparat schmolz bei 99—101°. Es wurde 28 Stunden im Hochvakuum bei 40° getrocknet.

3,740 mg Subst. gaben 10,345 mg CO_2 und 3,635 mg H_2O
5,801 mg Subst. gaben 0,163 cm³ N_2 (14°, 723 mm)
$C_{28}H_{47}O_3N$ Ber. C 75,45 H 10,63 N 3,14%
Gef. „ 75,48 „ 10,87 „ 3,18%

$[\alpha]_D^{17} = -30°$ (c = 0,802 in Feinsprit).

Hydrochlorid. Die Base wurde in Äther gelöst und durch Einleiten von Chlorwasserstoff-Gas als Hydrochlorid gefällt. Letzteres wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Das Analysenpräparat wurde 42 Stunden im Hochvakuum bei 75° getrocknet. Der Schmelzpunkt lag bei 253—254° (Vak.).

3,730 mg Subst. gaben 9,525 mg CO_2 und 3,292 mg H_2O
$C_{28}H_{47}O_3N \cdot HCl$ Ber. C 69,75 H 10,03%
Gef. „ 69,69 „ 9,88%

$[\alpha]_D^{17} = -26°$ (c = 0,936 in Feinsprit).

Δ^5-3β-Oxy-cholensäure-β-diäthylamino-äthylester.

3,76 g Δ^5-3β-Oxy-cholensäure wurden mit 50 cm³ einer alkoholischen Natriumalkoholat-Lösung, die 0,228 g Natrium enthielt, versetzt. Die nach Eindampfen zur Trockene hergestellte Suspension des Natrium-oxycholenates in 30 cm³ Benzol wurde mit einer Lösung von 4,8 g β-Diäthylamino-äthylchlorid in 140 cm³ Benzol versetzt und 48 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde dann gut gekühlt, mehrmals mit verdünntem Ammoniak und mit 2-n. Natriumcarbonat ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Die Base wurde zur Reinigung mit ätherischer Chlorwasserstoff-Lösung als Hydrochlorid gefällt und aus dem amorphen Niederschlag durch Zugabe von verdünntem Ammoniak in Freiheit gesetzt. Ausbeute 3,95 g eines zähflüssigen Esters, der nicht krystallisierte.

Hydrochlorid. 3,70 g der Base wurden in Äther gelöst und durch Zugabe einer ätherischen Chlorwasserstoff-Lösung ins Hydrochlorid übergeführt. Der Äther wurde im Vakuum abgedampft und der Rückstand einmal aus Alkohol und mehrmals aus einem Gemisch von Methanol und Methyläthylketon umkrystallisiert. Das Hydrochlorid schmolz zwischen 216 und 225° (Vak.). Die Ausbeute betrug 3,50 g. Das Analysenpräparat wurde bei 20° über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

3,794 mg Subst. gaben 9,084 mg CO_2 und 3,573 mg H_2O
$C_{30}H_{51}O_3N \cdot HCl \cdot 2\,H_2O$ Ber. C 65,96 H 10,34%
Gef. „ 65,34 „ 10,54%

Ein Teil dieses Präparates wurde im Hochvakuum 10 Stunden bei Zimmertemperatur und 20 Stunden bei 100° getrocknet.

3,772 mg Subst. gaben 9,741 mg CO_2 und 3,482 mg H_2O
$C_{30}H_{51}O_3N \cdot HCl$ Ber. C 70,62 H 10,27%
Gef. „ 70,48 „ 10,33%

$[\alpha]_D^{17} = -24°$ (c = 0,909 in Feinsprit).

Derivate der Cholsäure.

Cholsäure-β-dimethylamino-äthylester.

12,5 g Cholsäure wurden durch Zugabe von 125 cm³ einer Natriumalkoholat-Lösung, welche 0,648 g Natrium enthielt, in Natrium-cholat übergeführt. Letzteres wurde in 30 cm³ Benzol suspendiert. Die Suspension wurde mit 280 cm³ einer benzolischen Lösung von 9,5 g β-Dimethyl-amino-äthylchlorid versetzt, 48 Stunden auf dem Wasserbade gekocht und nach der bei der Desoxycholsäure beschriebenen Methode aufgearbeitet. Der Ester krystallisierte nicht.

Hydrochlorid. Die Base wurde in Äther gelöst und durch Zugabe einer ätherischen Chlorwasserstoff-Lösung als Hydrochlorid gefällt. Dieses wurde aus Methanol-Methyläthylketon umkrystallisiert. Aus 12,5 g Cholsäure wurden nur 2,33 g reines Hydrochlorid vom Smp. 243—245° (Vak.) erhalten. Die spezifische Drehung des lufttrockenen Produktes betrug

$$[\alpha]_D^{17} = +27^0 \text{ (c = 1,863 in Feinsprit).}$$

Zur Analyse wurde eine Probe des Hydrochlorides über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

3,812 mg Subst. gaben 9,053 mg CO_2 und 3,303 mg H_2O

$C_{28}H_{49}O_5N \cdot HCl$ Ber. C 65,15 H 9,76%
Gef. „ 64,81 „ 9,70%

Cholsäure-β-diäthylamino-äthylester.

4,0 g Cholsäure wurden mit einer Lösung von β-Diäthylamino-äthylchlorid in 150 cm³ Isopropylalkohol (hergestellt aus 3,22 g β-Diäthylamino-äthylchlorid-hydrochlorid) versetzt. Die Lösung wurde nach zweistündigem Kochen im Vakuum eingedampft und der amorphe Rückstand nach der bei der Desoxycholsäure beschriebenen Methode aufgearbeitet. Es wurden 3,57 g der nicht krystallisierenden Base erhalten.

Hydrochlorid. 3,57 g Ester wurden in 30 cm³ Äther gelöst und mit ätherischer Chlorwasserstoff-Lösung versetzt. Das ausgefallene Hydrochlorid wurde durch Dekantieren von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und zweimal mit Äther nachgewaschen. Der Niederschlag wurde in 30 cm³ Alkohol aufgenommen und diese Lösung mit 100 cm³ siedendem Äther versetzt. Nach 4—5-tägigem Stehen bei −10° war die Krystallisation beendet. Es wurden 3,75 g Hydrochlorid erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 86—92°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Methyläthylketon-Äther stieg er auf 90—96°. Ein Analysenpräparat wurde an der Luft bis zur Gewichtskonstanz stehen gelassen.

3,935 mg Subst. gaben 8,904 mg CO_2 und 3,452 mg H_2O

$C_{30}H_{53}O_5N \cdot HCl \cdot 2\,H_2O$ Ber. C 62,10 H 10,08%
Gef. „ 61,75 „ 9,82%

$$[\alpha]_D^{17} = +24^0 \text{ (c = 1,624 in Feinsprit).}$$

Ein zweites Analysenpräparat wurde im Achatmörser zerrieben und im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

1023,1 mg Subst. verloren 69,4 mg an Gewicht.
Ber. 2 H_2O 6,2 Gef. H_2O 7,1%

4,000 mg Subst. gaben 9,707 mg CO_2 und 3,573 mg H_2O

$C_{30}H_{53}O_5N \cdot HCl$ Ber. C 66,21 H 10,00%
Gef. „ 66,23 „ 10,00%

Das gleiche Produkt konnte auch aus Natrium-cholat und Diäthylamino-äthylchlorid in Benzol in etwas geringerer Ausbeute leicht erhalten werden.

Derivate der Desoxycholsäure.

Desoxycholsäure-β-diäthylamino-äthylester.

2,88 g β-Diäthyl-amino-äthylchlorid-hydrochlorid wurden in 4 cm³ Wasser gelöst und bei 0° mit 15 cm³ einer gesättigten Kaliumcarbonat-Lösung versetzt. Die alkalische Lösung wurde dreimal mit je 30 cm³ Isopropylalkohol ausgeschüttelt. Die vereinigten Isopropylalkohol-Lösungen wurden über geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und mit 3,0 g Desoxycholsäure versetzt. Nun wurde 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in verdünnter Salzsäure und Äther aufgenommen. Aus dem salzsauren Auszug wurde die Base nach Zusatz von verdünntem Ammoniak unter Eiskühlung mit Äther extrahiert. Nach dem Waschen, Trocknen und Eindampfen blieben 2,92 g basischer Ester als amorpher, farbloser Rückstand.

Hydrochlorid. 3,84 g Desoxycholsäure-β-diäthylamino-äthylester wurden in Äther gelöst und mit ätherischer Chlorwasserstoff-Lösung als Hydrochlorid gefällt. Der Äther wurde nach einigen Minuten abgegossen, das amorphe Hydrochlorid zweimal mit Äther gewaschen, sodann in 40 cm³ Alkohol gelöst und mit 150 cm³ siedendem Äther versetzt. Die schwach trübe Lösung wurde bei -10^0 zwölf Stunden stehen gelassen. Das Hydrochlorid krystallisierte dabei in Form schöner Nadeln. Diese wurden abgesaugt, mit Äther gewaschen, dann in 20 cm³ Alkohol gelöst und mit 20 cm³ Methyläthylketon und 120 cm³ Äther versetzt. Das bei -10^0 auskrystallierende Hydrochlorid wurde abgesaugt und im Vakuum-Exsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Es schmolz bei 173—175° (Vak.). Zur Analyse wurde nochmals aus Alkohol-Methyläthylketon-Äther umkrystallisiert und über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Schmelzpunkt blieb dabei unverändert.

3,874 mg Subst. gaben 9,635 mg CO_2 und 3,539 mg H_2O

$C_{30}H_{53}O_4N \cdot HCl$ Ber. C 68,21 H 10,31%

Gef. „ 67,87 „ 10,22%

$[\alpha]_D^{17} = +36^0$ (c = 1,146 in Feinsprit).

Der Ester konnte mit etwa gleicher Ausbeute auch aus dem Natriumsalz der Desoxycholsäure und β-Diäthylamino-äthylchlorid durch Kochen in Benzol hergestellt werden.

Desoxycholsäure-β-dimethylamino-äthylester.

3 g Desoxycholsäure wurden in 35 cm³ einer Natriumalkoholat-Lösung, welche 0,160 g Natrium enthielt, gelöst und das Natrium-desoxycholat mit einer Lösung von 3,0 g β-Dimethylamino-äthylchlorid in Benzol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 48 Stunden auf dem Wasserbade gekocht und in gewohnter Weise aufgearbeitet. Die Ausbeute an Desoxycholsäure-β-dimethylamino-äthylester betrug 2,95 g.

Hydrochlorid. 2,95 g Base wurden in 40 cm³ Äther gelöst und mit ätherischer Chlorwasserstoff-Lösung als Hydrochlorid gefällt. Dieses wurde zweimal mit Äther nachgewaschen, sodann in 40 cm³ Alkohol gelöst und mit 120 cm³ siedendem Äther versetzt. Nach mehrstündigem Stehen bei 0° wurden weitere 100 cm³ Äther zugegeben und noch 24 Stunden bei -10^0 stehen gelassen. Es wurden so 2,5 g schöner Nadeln vom Smp. 178 bis 180° (Vak.) erhalten. Diese wurden zweimal aus Alkohol (20 cm³), Methyläthylketon (20 cm³) und Äther (80 cm³) umkrystallisiert. Das so erhaltene Produkt schmolz bei 180—182° (Vak.). Das Analysenpräparat wurde bis zur Gewichtskonstanz über Phosphorpentoxyd im Vakuumexsikkator getrocknet.

3,852 mg Subst. gaben 9,471 mg CO_2 und 3,435 mg H_2O

$C_{28}H_{49}O_4N \cdot HCl$ Ber. C 67,24 H 10,08%

Gef. „ 67,10 „ 9,98%

Das über Phosphorpentoxyd getrocknete Produkt nahm an der Luft langsam ein Mol Wasser auf.

365,3 mg Subst. nahmen 10,9 mg an Gewicht zu. Ber. 1 H_2O 3,5 Gef. H_2O 3,0%

$[\alpha]_D^{17} = +41^0$ (c = 1,504 in Feinsprit).

Desoxycholsäure-β-dimethylamino-äthylamid.

5,0 g Diformyl-desoxycholsäure wurden nach der Vorschrift von *Cortese* und *Baumann*[1]) in das krystallisierte Säurechlorid (Smp. 99—101°) übergeführt. Letzteres wurde in 100 cm³ absolutem Benzol gelöst und mit 2,0 g β-Dimethylamino-äthylamin versetzt. Das Gemisch wurde 2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Die Base wurde aus dem abgekühlten Reaktionsgemisch mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und dann aus den salzsauren Auszügen mit verdünnter Natronlauge ausgefällt. Nach 24-stündigem Stehen bei 0° wurden die Mutterlaugen abgegossen, die Base in ca. 100 cm³ warmem

[1]) *F. Cortese* und *L. Baumann*, J. Biol. Chem. **113**, 779 (1936) finden für das Diformyl-desoxycholsäure-chlorid den Smp. 104° (Zers.).

Methanol gelöst und mit einer Lösung von 2,0 g Kalilauge in 30 cm^3 Wasser versetzt. Durch zweistündiges Stehen bei 50—60° wurden die Formylgruppen verseift und dann die noch warme Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Das Desoxycholsäure-β-dimethylamino-äthylamid schied sich beim langsamen Abkühlen in schönen Nadeln aus. Diese wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt lag bei 124—127°. Die Ausbeute betrug 4,5 g. Die Base wurde aus Aceton-Wasser mehrmals umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt auf 135—136° stieg. Das Analysenpräparat wurde 30 Stunden im Hochvakuum getrocknet. Es enthielt ein Mol Krystallwasser, das erst beim energischen Trocknen im Luftstrom entfernt wurde.

3,776 mg Subst. gaben 9,738 mg CO_2 und 3,562 mg H_2O
$C_{28}H_{50}O_3N_2 \cdot H_2O$ Ber. C 69,95 H 10,90%
Gef. ,, 70,38 ,, 10,56%
$[\alpha]_D^{17} = +46°$ (c = 0,427 in Feinsprit).

Im Luftstrom geschmolzen:

3,719 mg Subst. gaben 9,911 mg CO_2 und 3,646 mg H_2O
$C_{28}H_{50}O_3N_2$ Ber. C 72,68 H 10,89%
Gef. ,, 72,73 ,, 10,97%

Hydrochlorid. 0,10 g der analysenreinen Base wurden in wenig 2-proz. alkoholischer Salzsäure gelöst, die Lösung mit viel Äther versetzt und bei −10° sich selbst überlassen. Das ausgefallene Hydrochlorid wurde abgesaugt und aus Methanol-Aceton unter Zusatz von 1—2 Tropfen Wasser mehrmals umkrystallisiert.

Das Hydrochlorid des Desoxycholsäure-β-diäthylamino-äthylamids ist sehr hygroskopisch. Unter den genannten Krystallisationsbedingungen scheint es als unbeständige Form mit 2 Mol H_2O zu krystallisieren. An der Luft ist eine Form mit 1,5 Mol Wasser (Präparat a) beständig, im Vakuum über Calciumchlorid eine solche mit 1 Mol Wasser (Präparat b) und über P_2O_5 eine Form mit 0,5 Mol Wasser (Präparat c). Alle Formen können ineinander übergeführt werden, nur die Modifikation mit 2 Mol Krystallwasser bildet sich nicht zurück. Eine krystallwasserfreie Form liess sich nicht gewinnen. Der Schmelzpunkt des Hydrochlorids schwankt je nach Wassergehalt zwischen 145 und 155°.

116,0 mg frisch krystallisierte Substanz verloren über P_2O_5 5,9 mg an Gewicht.
Ber. 1,5 H_2O 5,1 Gef. H_2O 5,1%

110,1 mg dieses Präparates nahmen an der Luft 3,9 mg an Gewicht zu.
Ber. 1 H_2O 3,4 Gef. H_2O 3,5%

3,809 mg Subst. (Präp. a) gaben 8,928 mg CO_2 und 3,515 mg H_2O
$C_{28}H_{50}O_3N_2 \cdot HCl \cdot 1{,}5\ H_2O$ Ber. C 63,91 H 10,34%
Gef. ,, 63,96 ,, 10,33%
$[\alpha]_D^{17} = +41°$ (c = 0,846 in Feinsprit).

105,2 mg Präp. a verloren über P_2O_5 4,0 mg an Gewicht
Ber. 1 H_2O 3,4 Gef. H_2O 3,8%

4,174 mg Subst. (Präp. c) gaben 10,127 mg CO_2 und 3,833 mg H_2O
$C_{28}H_{50}O_3N_2 \cdot HCl \cdot 0{,}5\ H_2O$ Ber. C 66,17 H 10,31%
Gef. ,, 66,21 ,, 10,28%

87,7 mg Präp. c nahmen an der Luft 2,7 mg an Gewicht zu.
Ber. 1 H_2O 3,4 Gef. H_2O 3,8%

84,4 mg dieses Präparates verloren über $CaCl_2$ 1,5 mg an Gewicht.
Ber. 0,5 H_2O 1,7 Gef. H_2O 1,8%

3,648 mg Subst. (Präp. b) gaben 8,666 mg CO_2 und 3,334 mg H_2O
$C_{28}H_{50}O_3N_2 \cdot HCl \cdot 1\ H_2O$ Ber. C 65,02 H 10,33%
Gef. ,, 64,83 ,, 10,23%

Desoxycholsäure-β-diäthylamino-äthylamid.

Die Base wurde nach der gleichen Methode wie sie für das β-Dimethylamino-äthylamid beschrieben ist, hergestellt.

Das Desoxycholsäure-β-diäthylamino-äthylamid krystallisiert aus Alkohol-Wasser und aus 90-proz. Aceton in verfilzten Nadeln vom Smp. 107—108°, die ein Mol Krystallwasser enthalten. Die Krystalle verlieren das Krystallwasser, wenn sie im Luftstrom bei 100° getrocknet werden.

3,712 mg Subst. gaben 9,643 mg CO_2 und 3,672 mg H_2O

$C_{30}H_{54}O_3N_2 \cdot H_2O$ Ber. C 70,82 H 11,10%
Gef. „ 70,89 „ 11,07%

$[\alpha]_D^{17} = +45°$ (c = 0,874 in Feinsprit).

Die Substanz wurde im Luftstrom bei 100° getrocknet.

3,634 mg Subst. gaben 9,782 mg CO_2 und 3,645 mg H_2O

$C_{30}H_{54}O_3N_2$ Ber. C 73,42 H 11,09%
Gef. „ 73,46 „ 11,22%

Krystallisiert man die krystallwasserhaltige Modifikation einmal aus absolutem Aceton um, so steigt der Schmelzpunkt auf 157—158°. Es liegt dann die krystallwasserfreie Form vor. Letztere wurde zur Analyse 45 Stunden im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

3,732 mg Subst. gaben 10,045 mg CO_2 und 3,659 mg H_2O

$C_{30}H_{54}O_3N_2$ Ber. C 73,42 H 11,09%
Gef. „ 73,45 „ 10,97%

$[\alpha]_D^{17} = +44°$ (c = 0,700 in Feinsprit).

Hydrochlorid. 5,0 g Base wurden in 50 cm³ 2-proz. alkoholischer Salzsäure gelöst, mit etwa 500 cm³ siedendem Äther versetzt und einige Tage bei −10° sich selbst überlassen. Die Krystalle wurden abgesaugt, einmal aus Alkohol-Äther und mehrmals aus Aceton umkrystallisiert. Sie schmolzen bei 120—130°. Das Hydrochlorid wurde zur Analyse 38 Stunden im Hochvakuum bei 60° getrocknet.

3,729 mg Subst. gaben 8,683 mg CO_2 und 3,411 mg H_2O

$C_{30}H_{54}O_3N_2 \cdot HCl \cdot 2\,H_2O$ Ber. C 63,97 H 10,56%
Gef. „ 63,54 „ 10,24%

$[\alpha]_D^{17} = +39°$ (c = 1,391 in Feinsprit).

Ein Teil des Analysenpräparates wurde im Luftstrom bei 86° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann verbrannt:

3,858 mg Subst. gaben 9,614 mg CO_2 und 3,606 mg H_2O

$C_{30}H_{54}O_3N_2 \cdot HCl$ Ber. C 68,34 H 10,52%
Gef. „ 68,01 „ 10,46%

Das Diäthylamino-äthylamid der Desoxycholsäure wurde auch durch Umsetzung von Diäthylamino-äthylamin mit Desoxycholsäure-azid[1]), am besten in Äther[2]), hergestellt.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn *W. Manser* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

---

[1]) *H. Wieland*, Z. physiol. Ch. **106**, 181 (1919); *W. Borsche* und *A. Schwarz*, B. **60**, 1843 (1927).

[2]) *A. Stoll* und *A. Hofmann*, Helv. **26**, 944 (1943).

184. Veilchenriechstoffe.

(14. Mitteilung[1]))

Zur Stereoisomerie von Hexen-(3)-ol-(1), Nonadien-(2, 6)-al-(1) und Nonadien-(2, 6)-ol-(1)

von L. Ruzicka, H. Schinz und B.-P. Susz[2]).

(11. IX. 44.)

Nonadienal. Das von uns in einer früheren Mitteilung[3]) beschriebene synthetische Nonadien-(2,6)-al-(1) (I) stimmte nach Schmelzpunkt und Mischprobe der Semicarbazone mit dem natürlichen Veilchenblätteraldehyd[4]) überein.

(I) $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot CHO$

Die Frage musste jedoch offen gelassen werden, ob die beiden Aldehyde sich nicht vielleicht durch Stereoisomerie an der einen oder andern der beiden Doppelbindungen unterscheiden und nur zufällig Semicarbazone von annähernd übereinstimmenden Schmelzpunkten liefern. Eine Wiederholung der Synthese in etwas grösserem Masstab ermöglichte uns eine bessere Reinigung und damit einen genauern Vergleich mit dem Naturprodukt. Es wurden geringe, aber doch deutliche Unterschiede festgestellt, die mit Bestimmtheit auf sterische Verschiedenheit schliessen lassen :

1. Der Schmelzpunkt des Semicarbazons des natürlichen Aldehyds liegt konstant bei 157—158°, während derjenige des synthetischen Produkts bis auf 162—164° gesteigert werden konnte[5]).

2. Die Pikrate der Aminoguanidin-Verbindungen der beiden Aldehyde zeigen zwar nahe beieinander liegende Schmelzpunkte (nat. 189—190°, synth. 192—193°), das Pikrat aus dem Naturprodukt ist jedoch wesentlich leichter löslich[6]).

---

[1]) 13. Mitt., Helv. **25**, 760 (1942).

[2]) Der letztgenannte Autor bestimmte das *Raman*-Spektrum der Hexenole. Die Messungen wurden im Laboratorium für technische, theoretische und Elektrochemie der Universität Genf (Leitung Prof. *E. Briner*) durchgeführt.

[3]) Helv. **17**, 1602 (1934).

[4]) Helv. **17**, 1592 (1934). Später konnten wir diesen Aldehyd auch aus käuflichem Veilchenblütenöl isolieren, Helv. **25**, 760 (1942).

[5]) Daneben werden tiefer schmelzende und auch amorphe Semicarbazonanteile gewonnen. Der synthetische Aldehyd ist immer mit dem isomeren Nonadien-(2,7)-al-(1) vermischt, das sich aus dem 1-Chlor-hexen-(4) bildet, welches bei der Chlorierung des Hexen-(3)-ol-(1) in saurem Medium unter teilweise stattfindender Verschiebung der Doppelbindung entsteht. Helv. **17**, 1606 (1934).

[6]) Sowohl die Semicarbazone wie auch die Pikrate der Aminoguanidin-Verbindungen ergeben bei der Mischprobe eine etwas undeutliche Schmelzpunktserniedrigung von 1—2°.

3. Der natürliche Aldehyd riecht milder (weniger scharf) als der synthetische.

4. Die Refraktionswerte weisen einen ausserhalb der experimentellen Fehlergrenzen liegenden Unterschied auf (Tab. a)[1]).

Tabelle a.

Verb. I	d_4^{24}	n_D^{24}	M_D gef.	EM_D
natürlich	0,8658	1,4700	44,50	+1,66
synthetisch.	0,8646	1,4642	44,07	+1,23

Nonadienol. Darauf haben wir den Vergleich auch auf die entsprechenden Alkohole ausgedehnt. Nonadien-(2,6)-ol-(1) (II) kommt im Veilchenblätteröl[2]) und Veilchenblütenöl[3]) in geringer Menge vor[4]).

(II) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH=CH \cdot CH_2OH$

Geruchlich unterscheidet sich der natürliche Alkohol von unserem synthetisch erhaltenen Präparat[5]) durch eine von jeder Schärfe freie Nuance. Für die Synthese hatten wir ein künstlich durch Reduktion von Sorbinsäure-ester hergestelltes Hexen-(3)-ol-(1) als Ausgangsmaterial verwendet.

Wir verschafften uns ein weiteres Vergleichspräparat von Nonadienol, indem wir den Synthesengang wiederholten, dabei jedoch diesmal von natürlichem Hexenol ausgingen, das bei der Verseifung der Nachläufe von japanischem Pfefferminzöl gewonnen wird. Diese Variante ist inzwischen auch von *S. Takei*[6]) und Mitarbeitern ausgeführt worden. Das auf diese Weise erhaltene Nonadienol scheint mit dem aus Veilchenblätteröl isolierten Alkohol identisch zu sein. Es weist wie dieses einen zwar kräftigen, jedoch milden und ausgeglichenen Geruch auf; die Allophanate der beiden Substanzen

[1]) Die natürliche Verbindung war über das Semicarbazon, die synthetische über das Pikrat der Aminoguanidin-Verbindung gereinigt. Die Spaltung des Semicarbazons wie auch der Aminoguanidin-Verbindung erfolgt am vorteilhaftesten durch Verdrängen mit Formaldehyd. Die so gewonnenen Aldehyde zeigen die gleichen physikalischen Daten wie die früher durch saure Spaltung erhaltenen. In der Tabelle a sind die Daten des synthetischen Aldehyds auf die Temperatur von 24° umgerechnet.

[2]) Helv. **18**, 384 (1935).

[3]) Helv. **25**, 760 (1942). Im Blütenöl wurde es nur nach vorhergehender Oxydation mit Chromtrioxyd als Nonadienal-semicarbazon nachgewiesen.

[4]) Neuerdings geben *Takei* und Mitarbeiter an, Nonadienol in bedeutenden Mengen in den Gurken aufgefunden zu haben. Sie schlugen deshalb für diesen Alkohol die Bezeichnung „Gurkenalkohol" vor, C. **1939**, II. 3705. Wir möchten der älteren Benennung „Veilchenalkohol" den Vorzug geben.

[5]) Helv. **17**, 1602 (1934).

[6]) *S. Takei, Y. Sakato, M. Ono* und *Y. Kuroiwa*, C. **1938**, II, 3696.

ergeben bei der Mischprobe keine Schmelzpunktserniedrigung und ihre relative Beständigkeit ist gleich (Tabelle b).

Tabelle b.

Nonadienol	Geruch	d_4^{25}	n_D^{25}	Allophanat Smp.	Allophanat relat. Beständigkeit
1. synth. aus synth.Hexenol	relat. schärfer	0,8604	1,4598	145—148° noch nicht konst.	sehr beständig
2. synth. aus nat. Hexenol	relat. milder	0,8622	1,4631	134—135° konstant	weniger beständig
3. aus Veilchenblättern	relat. milder	—[1])	—[1])	128,5—129,5° noch nicht ganz konstant	weniger beständig

Die Nonadienole 1 und 2 sind auf Grund ihrer Entstehungsweise an der $\Delta^{2,3}$ sterisch identisch, und zwar besitzen sie nach *B. Gredy*[2]) trans-Form. Diese Autorin konnte mit Hilfe des *Raman*-Spektrums zeigen, dass Octen-(2)-ol-(1), welches durch Umsetzung von n-Amylmagnesiumbromid mit Acrolein und nachfolgende Umlagerung des entstandenen Vinylcarbinols erhalten worden war, trans-Form besitzt. Die für die Äthylenbindung charakteristische Linie zeigt die Frequenz 1674 cm^{-1}. Die cis-Verbindung erhält man durch partielle katalytische Hydrierung des entsprechenden Acetylen-Alkohols mit kolloidalem Palladium[3]). Die für die Doppelbindung charakteristische *Raman*-Linie liegt für die cis-Verbindung bei einer Frequenz von 1657 cm^{-1}.

Die Verschiedenheit der Nonadienole 1 und 2 muss also durch Stereoisomerie an der $\Delta^{6,7}$ bedingt sein, d. h. das natürliche und das synthetische Hexen-(3)-ol-(1) müssen stereoisomer sein.

Hexen-(3)-ol-(1). Tatsächlich unterscheiden sich auch die beiden Hexenole (III)

(III) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$

deutlich im Geruch. Die synthetische Verbindung riecht schärfer und zeigt nicht den eigentlichen Duft grüner Blätter, der für das natürliche Hexenol charakteristisch ist. Die Allophanate besitzen verschiedene Schmelzpunkte und geben bei der Mischprobe eine Schmelz-

[1]) Die in Helv. **18**, 389 (1935) angegebenen anormal hohen Werte für Dichte und Refraktion sind durch eine Verunreinigung bedingt.

[2]) Bl. [5] **3**, 1101 (1936).

[3]) *Grédy*, l. c. und *Bourguel*, Bl. [4] **45**, 1067 (1929). Es ist schade, dass *B. Grédy* die Messungen nicht an besser gereinigtem Material vorgenommen hat. Die Alkohole wurden nie über krystallisierte Derivate gereinigt.

punktserniedrigung. Über die Frage, welcher der beiden Verbindungen die cis- und welcher die trans-Form zukomme, besteht in der Literatur eine Meinungsverschiedenheit. *Takei* und Mitarbeiter[1]) glauben für das natürliche Hexenol trans-Form annehmen zu dürfen, während *M. Stoll* und *A. Rouvé*[2]) ihm im Gegenteil cis-Form zuschreiben.

Für aliphatische Stereoisomere sind keine grossen Unterschiede in den physikalischen Daten zu erwarten. Die sorgfältig über die Allophanate gereinigten Hexenole zeigten in Dichte und Refraktion nur geringe, beinahe innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen liegende Abweichungen. Der Siedepunkt lag jedoch bei der synthetischen Verbindung deutlich 1—1,5° höher (Tab. c), was für das Vorliegen des trans-Isomeren spricht. Damit in Übereinstimmung steht auch die ausserordentliche Beständigkeit des aus dem synthetischen Hexenol erhaltenen Nonadienol-allophanates[3]).

Tabelle c.

Hexenol	Allophanat	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D	Sdp. (12 mm)
1. aus Pfefferminzöl .	139—140°	0,8495	1,4380	30,92	58—58,5°
2. durch Reduktion von Sorbinester .	143—144°	0,8480	1,4376	30,95	59—60°

Die Mischprobe der Allophanate 1 und 2 schmilzt bei 134—138°.

Den sichersten Beweis dafür, dass dem natürlichen Hexenol die cis-, dem synthetischen die trans-Form zukommt, lieferte uns schliesslich die Bestimmung des *Raman*-Spektrums.

Die für die Doppelbindung charakteristische Linie liegt beim natürlichen Hexenol bei einer Frequenz von 1655 cm^{-1}, beim synthetischen dagegen bei einer solchen von 1670 cm^{-1}; das erstere besitzt somit cis- und das letztere trans-Form, da ganz allgemein beim Übergang von cis- zu trans-Isomeren eine Verschiebung der für die Äthylenbindung charakteristischen Linie in Richtung der hohen Frequenzen stattfindet. Im synthetischen Produkt lässt sich keine Spur einer bei einer Frequenz von ungefähr 1660 cm^{-1} liegenden Linie feststellen; es kann daher keine nennenswerten Beimengungen des cis-Isomeren enthalten.

Was die Lage der Linien selbst, sowie den Betrag der Verschiebung um ungefähr 15 Einheiten beim Übergang von cis zu

[1]) B. **68**, 953 (1935), B. **73**, 950 (1940).

[2]) Helv. **21**, 1542 (1938); B. **73**, 1358 (1940).

[3]) Wir beobachteten, dass ein 5 Jahre altes Allophanatpräparat des Geraniols (trans) noch vollständig farblos war und den unveränderten Schmelzpunkt aufwies, während ein Allophanatpräparat von Nerol (cis) nach 2 Jahren sich stark verfärbt hatte.

trans betrifft, können wir Folgendes sagen. Wir haben in der Literatur keine Angaben über *Raman*-Spektren β,γ-ungesättigter Alkohole finden können. Da jedoch die Gruppen $-CH_2OH$ und $-CH_3$ auf den *Raman*-Effekt den gleichen Einfluss ausüben[1]), müssen β,γ-ungesättigte Alkohole die gleichen *Raman*-Linien aufweisen, wie die entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Beim Hexen-(3) liegt die für die Doppelbindung charakteristische Linie für die cis-Form bei einer Frequenz von 1654 cm^{-1}, für das trans-Isomere bei einer solchen von 1670 cm^{-1} [2]). Die absolute Lage der an unseren Hexenolen beobachteten Linien, wie auch die Frequenzdifferenz von cis- und trans-Form, stimmen also genau mit den für Hexen-(3) gemachten Angaben überein.

Ausserdem haben wir noch eine Verschiebung einer starken Linie mit einer Frequenz von 1267 cm^{-1} beim natürlichen Hexenol nach einer solchen von 1293 cm^{-1} beim synthetischen Produkt beobachtet, was in bezug auf die sterische Zugehörigkeit der beiden Verbindungen zum gleichen Schluss führt.

Zusammenfassung.

Da das natürliche Hexen-3-ol-(1) cis- und das synthetische trans-Form besitzt, müssen den verschiedenen Nonadienolen (Tab. b) folgende sterische Formen zukommen:

1. synthetisch aus synthetischem Hexenol $\Delta^{2,3}$ trans, $\Delta^{6,7}$ trans;
2. synthetisch aus natürlichem Hexenol $\Delta^{2,3}$ trans, $\Delta^{6,7}$ cis;
3. isoliert aus Veilchenblättern $\Delta^{2,3}$ trans, $\Delta^{6,7}$ cis.

Was die Aldehyde betrifft, kommt dem synthetischen Produkt aus synthetischem Hexenol wohl ebenfalls trans-trans-Form zu wie dem entsprechenden Alkohol, da nicht anzunehmen ist, dass bei der Oxydation mit Chromtrioxyd eine Umwandlung in die cis-Form an der einen oder andern der beiden Doppelbindungen stattfindet. Der natürliche Aldehyd wird wahrscheinlich $\Delta^{2,3}$ trans, $\Delta^{6,7}$ cis-Form besitzen.

Die Derivate unserer Präparate zeigen gegenüber den Angaben von *Takei* und Mitarbeitern oft gewisse Abweichungen[3]). So geben die japanischen Autoren den Schmelzpunkt des Allophanats von natürlichem Hexenol zu 146°, denjenigen der Nonadienole 2 und 3 (Tab. b) zu 140° an. Bei einigen Verbindungen sind wir erst nach längerem Umkrystallisieren zum konstanten Schmelzpunkt gelangt, bei andern konnten wir wegen des wenigen vorhandenen Materials absolute Konstanz überhaupt nicht erreichen. Diese Präparate stellen wahrscheinlich sterisch nicht ganz einheitliche Formen dar.

Im experimentellen Teil sind noch einige weitere, hier nicht erwähnte krystallisierte Derivate der besprochenen Substanzen beschrieben.

Der Firma *Firmenich & Cie.* in Genf danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

[1]) *Bourguel*, C. r. **194**, 1736 (1932); *Grédy*, Bl. [5] **2**, 1029 (1935).

[2]) *Grédy*, Bl. [5] **4**, 415 (1937). Auch für Nonen-(3) liegen die für die Doppelbindung charakteristischen *Raman*-Linien bei 1654 cm^{-1} für die cis- und bei 1670 cm^{-1} für die trans-Verbindung.

[3]) Unsere Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Experimenteller Teil[1]).

Nonadienal aus synthetischem Hexenol.

Oxydation des synthetischen Nonadienols. Zur Überführung in den Aldehyd wird das aus synthetischem Hexenol gewonnene Nonadienol (über dieses siehe weiter unten) zweckmässig mit Chromsäure-Eisessig in der Kälte oxydiert (früher durch Erwärmen in schwefelsaurer Lösung[2])). Aus 4,5 g Nonadienol wurden 3,3 g neutrale Oxydationsprodukte vom Sdp. 85—90° (12 mm) erhalten, welche 1,1 g Semicarbazon vom Smp. ca. 155—157°, 0,9 g vom Smp. 140—145° und 1,1 g noch tiefer schmelzende und z. T. amorphe Anteile lieferten; daneben wurden aus diesen Neutralteilen 0,5 g unverändertes Nonadienol regeneriert. Die höchstschmelzenden Semicarbazon-Anteile schmolzen nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 156—158°.

$C_{10}H_{17}ON_3$ (aus $C_9H_{14}O$) Ber. C 61,51 H 8,78%
Gef. „ 61,49 „ 9,00%

Mit dem Semicarbazon aus natürlichem Aldehyd vom Smp. 155—157° wurde ein etwas unscharfer Mischschmelzpunkt von 153—155° beobachtet. Durch zweimaliges Umkrystallisieren des bei 156—157° schmelzenden Präparats aus Methanol wird der konstante Smp. 162—164° erreicht.

Versuche, die Oxydation auf katalytischem Wege mit Silberoxyd[3]) bei 20—50 mm Sauerstoffdruck zu bewerkstelligen, ergaben keine befriedigenden Resultate.

Reinigung des Nonadienals. Die bei einer Oxydation von 5,8 g Nonadienol mit Chromsäure erhaltenen 4,2 g Neutralanteile vom Sdp. 85—90° (12 mm) wurden mit wässerig-methylalkoholischer Lösung von Aminoguanidin-hydrochlorid unter Umschütteln 10 Minuten am kochenden Wasserbad behandelt, darauf mit überschüssiger Kalilauge die Aminoguanidin-Verbindung abgeschieden und in Äther aufgenommen. Die schmierige Verbindung wurde in wässeriger Suspension bei ca. 70° ins Pikrat übergeführt. Nach Filtration und Auswaschen mit Wasser und darauf Petroläther erhielt man 8,5 g Pikrat und aus dem Petrolätherfiltrat gewann man 0,8 g Nonadienol. Das Pikrat schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 95-proz. Äthanol bei 191—192°; nach weiterer zweimaliger Reinigung aus dem gleichen Lösungsmittel erreichte man den konstanten Schmelzpunkt 192—193°.

4,659 mg Subst. gaben 7,76 mg CO_2 und 2,10 mg H_2O
$C_{16}H_{21}O_7N_7$ (aus $C_9H_{14}O$) Ber. C 45,39 H 5,00%
Gef. „ 45,43 „ 5,04%

8 g Pikrat wurden durch Erwärmen mit 500 cm³ 2-proz. Natronlauge sehr rasch gespalten. Die ausgefallene Aminoguanidin-Verbindung wurde mit Äther ausgezogen und nach dem Verdampfen des Äthers durch Erwärmen mit überschüssiger 38-proz. Formalinlösung gespalten. Man erhielt 1,2 g Aldehyd vom Sdp. 85—87° (11 mm).

$d_4^{20} = 0{,}8678$; $n_D^{20} = 1{,}4660$; M_D für $C_9H_{14}O$ $\overline{|2}$ ber. = 42,84, gef. = 44,04

Mit gesättigter Natriumhydrogensulfit-Lösung wurden glänzende Blätter, jedoch in sehr geringer Ausbeute erhalten, so dass eine Reinigung über dieses Derivat nicht in Frage kommt. Das Phenylsemicarbazon war schmierig.

Natürliches Nonadienal aus Veilchenblätteröl.

Spaltung des Semicarbazons mit Formaldehyd. 4,7 g Semicarbazon vom Smp. 156—158° werden unter öfterm Umschütteln mit überschüssiger 38-proz. Formalinlösung am kochenden Wasserbad bis zur Verflüssigung erwärmt, was einige Minuten dauert. Nach Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf erhielt man 2,8 g Aldehyd vom Sdp. 88—90° (72 mm) entsprechend 85% der Theorie. $d_4^{27} = 0{,}8632$.

---

[1]) Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.
[2]) Helv. **17**, 1592 (1934).
[3]) *Moureu* und *Mignonac*, C. r. **170**, 258 (1920) und **171**, 652 (1920).

Weitere Derivate. Die schmierige Aminoguanidin-Verbindung lieferte ein sofort in kanariengelben Nadeln ausfallendes Pikrat vom Smp. 189—190°. Bei weiterem Umkrystallisieren aus 60—70-proz. Alkohol stieg der Schmelzpunkt nicht mehr.

3,914 mg Subst. gaben 6,55 mg CO_2 und 1,73 mg H_2O
$C_{16}H_{21}O_7N_7$ (aus $C_9H_{14}O$) Ber. C 45,39 H 5,00%
Gef. „ 45,67 „ 4,95%

Die Mischprobe mit dem viel schwerer löslichen Pikrat aus der Aminoguanidin-Verbindung des synthetischen Aldehyds vom Smp. 191—193° sintert von 180° an und schmilzt unscharf bei 187—192°.

Ferner konnte ein krystallisiertes Phenylsemicarbazon erhalten werden, das nach Reinigung aus Hexan-Pentan-Gemisch und darauf aus wässerigem Methanol scharf bei 99—100° schmolz. Es ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich als das einfache Semicarbazon.

Das p-Nitrophenylhydrazon schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 95—97°, das Thiosemicarbazon war schmierig.

Mit Natriumhydrogensulfitlösung wurden wie beim synthetischen Aldehyd Blätter in schlechter Ausbeute erhalten.

Nonadienol aus synthetischem Hexenol.

Das Nonadienol wurde auf die früher beschriebene Art[1]) aus synthetischem β,γ-Hexenol (dieses durch *Bouveault*-Reduktion aus Sorbinester gewonnen) dargestellt. Aus 28,9 g über das Benzoat gereinigtem Nonadienol erhielt man bei der fraktionierten Destillation im *Widmer*-Kolben (11 mm):

1) 87—91°, 2,7 g, 2) 91—95,5°, 6,0 g, 3) 95,5—100°, 18,3 g.

Fraktion 3 besteht aus primärem Nonadienol und zeigt $d_4^{25} = 0{,}8604$; $n_D^{25} = 1{,}4598$; M_D für $C_9H_{16}O$ $\overline{|2}$ ber. = 44,35, gef. = 44,57.

Die Fraktionen 1 und 2 enthalten noch grössere Mengen von nicht umlagertem sekundärem Carbinol.

Der mit ätherischer Cyansäurelösung erhaltene Allophanester ist leicht ätherlöslich. Das roh bei 135—139° schmelzende Derivat schmilzt nach viermaligem Umkrystallisieren teils aus Essigester-Benzin, teils aus Essigester-Cyclohexan noch nicht ganz konstant bei 145—148°.

3,804 mg Subst. gaben 8,147 mg CO_2 und 2,71 mg H_2O
$C_{11}H_{18}O_3N_2$ (aus $C_9H_{16}O$) Ber. C 58,39 H 8,02%
Gef. „ 58,45 „ 7,97%

Nach 8 Jahren war das Allophanat noch vollständig farblos und zeigte den unveränderten Schmelzpunkt.

Das α-Naphthylurethan bildet leicht verfilzende Nadeln, die am besten aus einer stark eingeengten Pentanlösung umkrystallisiert werden. Bei drei aufeinanderfolgenden Umkrystallisationen änderte sich der Schmelzpunkt wie folgt: 70—71°, 72—73°, 73—74°.

Synthetisches Nonadienol aus natürlichem Hexenol.

Das zur Synthese verwendete Hexenol wurde nach *Walbaum*[2]) durch Verseifen der Nachläufe von japanischem Pfeffermünzöl gewonnen. Das über das Benzoat gereinigte Nonadienol wurde fraktioniert destilliert. Die höher siedenden Anteile, Sdp. 96—100°

[1]) Helv. **17**, 1592 (1934).
[2]) J. pr. [2] **96**, 245 (1917).

(11 mm), deren Geruch demjenigen des natürlichen Nonadienols aus Veilchenblätteröl sehr nahe kam, zeigten $d_4^{25} = 0{,}8622$; $n_D^{25} = 1{,}4631$; M_D für $C_9H_{16}O$ |$\overline{2}$ ber. = 44,35, gef. = 44,75.

Das Allophanat schmolz roh bei 120—125°. Nach Umkrystallisieren, zuerst aus Essigester-Benzin und darauf mehrmals aus wässerigem Aceton wurde der konstante Smp. 134—135° erreicht. Zur Analyse wurde es nochmals aus Essigester gereinigt, woraus es in zu Rosetten gruppierten Nadeln krystallisierte.

4,588 mg Subst. gaben 9,835 mg CO_2 und 3,30 mg H_2O

$C_{11}H_{18}O_3N_2$ Ber. C 58,39 H 8,02%
Gef. „ 58,50 „ 8,05%

Nach 1½ Jahren hatte sich das Allophanat stark gebräunt und der Schmelzpunkt war gesunken.

Natürliches Nonadienol aus Veilchenblätteröl.

Das aus einer nicht analysenreinen Fraktion erhaltene Allophanat schmolz roh bei 120—123°. Durch fünfmal Umkrystallisieren aus Essigester-Benzin und darauf zweimal aus wässerigem Aceton wurde der noch nicht ganz konstante Smp. 128,5—129,5° erreicht.

3,800 mg Subst. gaben 8,16 mg CO_2 und 2,70 mg H_2O

$C_{11}H_{18}O_3N_2$ Ber. C 58,39 H 8,02%
Gef. „ 58,60 „ 7,95%

Die Mischprobe mit dem Allophanat (Smp. 134—135°) des synthetischen Nonadienols aus natürlichem Hexenol schmolz bei 129—133°. Nach 1½ Jahren hatte sich auch dieses Allophanat braun verfärbt.

Natürliches Hexenol aus japanischem Pfeffermünzöl.

Das nach den Angaben von *Walbaum*[1]) aus den Nachläufen von japanischem Pfeffermünzöl gewonnene Produkt wurde durch fraktionierte Destillation mit einer *Widmer*-Kolonne gereinigt. Zur Synthese des Nonadienols wurde das bei 58—59° (12 mm) siedende, schon sehr reine Produkt verwendet. Zur Bestimmung der Daten und des *Raman*-Spektrums wurde das Hexenol über das Allophanat gereinigt. Aus 10 g erhielt man bei 24-stündigem Stehenlassen mit überschüssiger Cyansäurelösung bei der Aufarbeitung und nach Umkrystallisieren aus Benzol 13,9 g Allophanat vom Smp. 139—140°. Aus den Mutterlaugen wurden 2,4 g dickflüssiges, in Petroläther unlösliches, grösstenteil aus Urethan bestehendes Produkt gewonnen. Ferner konnte man 0,5 g unveränderten Alkohol (Petroläther-löslich) zurückgewinnen. Das bei 139—140° schmelzende Allophanat änderte bei weiterem Umkrystallisieren des Schmelzpunkt nicht mehr.

3,999 mg Subst. gaben 7,60 mg CO_2 und 2,70 mg H_2O

$C_8H_{14}O_3N_2$ (aus $C_6H_{12}O$) Ber. C 51,60 H 7,58%
Gef. „ 51,86 „ 7,56%

Zur Spaltung wurden 13,5 g Allophanat mit 150 cm³ 10-proz. Natronlauge unter Schütteln auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 5 Minuten war alles in Lösung gegangen und kurz darauf schied sich eine Ölschicht ab. Das Reaktionsgemisch war stark braun gefärbt. Das Hexenol wurde in Äther aufgenommen und mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Die Spaltung ist praktisch quantitativ. Nach zweimaliger sorgfältiger Destillation im *Widmer*-Kolben lag der Siedepunkt bei 58—58,5° (12 mm).

$d_4^{20} = 0{,}8495$; $n_D^{20} = 1{,}4380$; M_D für $C_6H_{12}O$ |$\overline{1}$ ber. = 30,96, gef. = 30,92.

[1]) l. c.

Synthetisches Hexenol.

Aus 10 g synthetischem Hexenol erhielten wir 12,8 g Allophanat I vom Smp. 143—144° (145° klar) und daneben 2 g eines bei 133—135° schmelzenden Präparates II, dessen Analyse auf die gleiche Formel stimmte, und das vielleicht das Allophanat des bei der Reduktion als Nebenprodukt zu erwartenden γ,δ-Hexenols darstellen dürfte.

I. 3,840 mg Subst. gaben 7,293 mg CO_2 und 2,558 mg H_2O
II. 3,810 mg Subst. gaben 7,213 mg CO_2 und 2,603 mg H_2O

$C_8H_{14}O_3N_2$ Ber. C 51,60 H 7,58%
Gef. „ 51,83; 51,66 „ 7,45; 7,65%

Das Präparat I vom Smp. 143—144° gibt mit dem bei 139—140° schmelzenden Allophanester des natürlichen Hexenols einen bei 134—138° liegenden Mischschmelzpunkt.

Zur Bestimmung der physikalischen Daten und des *Raman*-Spektrums wurde das Präparat I gespalten. Bei der Behandlung mit Lauge trat hier keine Färbung auf (Zeichen der grösseren Stabilität des synthetischen Hexenols). Auch war hier in keinem Augenblick alles gelöst. Nach zweimaliger sorgfältiger Destillation (unter den genau gleichen Bedingungen wie beim natürlichen Hexenol) lag der Siedepunkt bei 58,5—60° (12 mm).

$d_4^{20} = 0{,}8480$; $n_D^{20} = 1{,}4376$; M_D für $C_6H_{12}O$ $|\overline{1}$ ber. = 30,96, gef. = 30,95.

Andere Derivate. Das α-Napthyl-urethan des synthetischen Hexenols schmolz nach Reinigung aus Cyclohexan bei 61—63°.

3,264 mg Subst. gaben 9,07 mg CO_2 und 2,07 mg H_2O

$C_{17}H_{19}O_2N$ Ber. C 75,81 H 7,11%
Gef. „ 75,83 „ 7,10%

Der durch Erhitzen des Hexenols mit der dreifachen Menge frisch destillierter Brenztraubensäure auf 100—120° (3 Stunden, CO_2-Strom) erhaltene Brenztraubensäure-ester siedete bei 97—98° (12 mm). Er gab ein Semicarbazon, das nach dreimaligem abwechslungsweisem Umkrystallisieren aus Benzol und wässerigem Methylalkohol den konstanten Smp. 137—139° zeigte. Das p-Nitrophenylhydrazon bildet gelbe Nadeln, die nach dreimaligem Umkrystallisieren aus wässerigem Methanol bei 117—118° konstant schmolzen.

Der Anthrachinon-β-carbonester und das Diphenylurethan waren schmierig.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den Herren Dr. *Furter* und Dr. *Gysel* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.
Laboratoire de Chimie technique, théorique,
et d'Electrochimie de l'Université de Genève.

185. Contribution à l'étude des combinaisons carbocycliques.

(36ième communication[1])).

Etudes sur la décomposition de sels d'acides polyméthylène-α,ω-dicarboniques

par **M. Stoll** et **A. Rouvé.**

(11 IX 44)

La décomposition des sels des acides polyméthylène-α,ω-dicarboniques a permis à *L. Ruzicka* de réaliser la première synthèse des substances carbocycliques à grands cycles. Partant des sels de calcium, de baryum et de plomb, qui donnaient des rendements en produits cycliques extrêmement faibles, il étendit ses recherches aux sels de la plupart des métaux du système périodique pouvant se combiner avec les acides polyméthylène-dicarboniques et constata que, pour une certaine catégorie de métaux, le rendement en produit cyclique était beaucoup plus grand.

A la lumière de nos connaissances actuelles sur la façon dont peuvent se cycliser les longues chaînes, le résultat de la cyclisation par décomposition de sels apparaît fort peu compréhensible[2]). Il semblerait, en effet, qu'avec la concentration qui existe dans les sels fondus, aucune réaction monomoléculaire ne devrait pouvoir prendre place. Et pourtant, on a atteint des rendements allant jusqu'à 5,5 %.

Nos travaux pour la mise en exploitation industrielle du procédé nous ont fourni l'occasion de faire une étude approfondie du problème et d'éclaircir quelque peu le mécanisme assez complexe de la réaction.

Cette étude a porté en particulier: 1° sur la préparation du sel, 2° sur sa décomposition thermique et 3° sur l'influence du cation (Me) dans le sel.

1. *Préparation du sel.* Selon la première hypothèse[3]), la formation de cétones cycliques était due à la présence de faibles quantités de sels dits de forme cyclique. Dans le but d'augmenter la quantité de ces sels, nous avions entrepris une série d'expériences dans lesquelles nous faisions varier de différentes façons la double décomposition en déterminant chaque fois le rendement en cétone cyclique.

---

[1]) 35ième communication Helv. **27**, 801 (1944).

[2]) *H. Ziegler*, A. **504**, 113 (1933).

[3]) *L. Ruzicka* et collaborateurs, Helv. **11**, 496 (1928).

Les résultats de ces essais sont résumés au tableau I de la partie expérimentale.

Comme la réversibilité de la double décomposition et les effets de l'hydrolyse le faisaient prévoir, aucune des méthodes employées n'a donné une augmentation sensible du rendement. Tout au plus a-t-il été possible de diminuer celui-ci en accélérant la précipitation du sel insoluble.

A la suite de cette constatation, on pouvait être tenté d'admettre, soit que la structure chimique du sel n'a aucune influence sur le rendement final en cétone cyclique, le mauvais effet de la précipitation accélérée pouvant s'expliquer par une double décomposition incomplète, soit que la réversibilité des réactions en milieu aqueux ou alcoolique conduit toujours à une même structure du sel, structure dont la forme même partiellement cyclique est pour ainsi dire exclue.

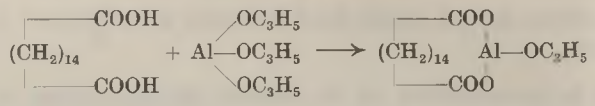
Toutefois, la non-existence d'un sel à structure cyclique n'a pas encore été rigoureusement prouvée. Toutes sortes de transpositions sont possibles tandis que l'on chauffe le sel pour obtenir sa décomposition. Il est connu[1]), en effet, qu'un mélange de sels comme l'acétate et le propionate de calcium donne les trois cétones aussi bien que si l'on avait préparé le sel avec un mélange des deux acides. C'est donc pendant la décomposition qu'a lieu l'échange des liaisons polaires (voir plus loin: décomposition) et la retransformation d'un sel cyclique en un sel non cyclique pendant la décomposition s'avère tout aussi probable qu'une impossibilité de formation de ce sel cyclique.

Il importait donc d'étudier la décomposition d'un sel dont on pouvait admettre avec quelque raison qu'il était en partie cyclique. S'il donnait un rendement meilleur, on pourrait, avec une forte probabilité, l'attribuer à sa constitution. Si, au contraire, il montrait les mêmes rendements que d'ordinaire, on serait amené à conclure que la constitution cyclique n'avait pas été réalisée ou, ce qui revient au même, qu'après s'être formée, elle avait été détruite pendant la décomposition et que, pratiquement, la structure chimique du sel est sans importance sur la marche de la réaction. Tel semble, en fait, être le cas, à en juger par l'essai suivant.

Pour éviter les effets de l'hydrolyse et de l'alcoolyse, ainsi que l'éventualité de réactions réversibles pendant la précipitation, nous avons préparé le sel en solution benzénique fortement diluée. Comme base, nous avons choisi l'aluminium sous forme d'isopropylate d'aluminium.

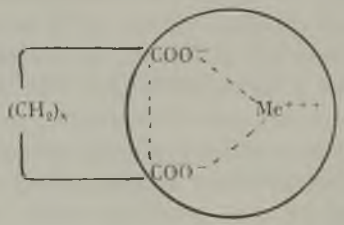
---

[1]) *Williamson*, A. **81**, 86 (1852); *Grimm*, A. **157**, 250 (1871).



De cette façon, il nous semblait avoir réuni les conditions les plus favorables à la formation d'un sel cyclique, si celle-ci était réellement possible. Bien que le sel obtenu par réaction de l'isopropylate avec le premier carboxyle puisse être en partie insoluble, ou que la troisième valence de l'aluminium augmente la formation de sels polymères, la proportion de sel cyclique devrait être sensiblement plus grande que dans la précipitation ordinaire en solution concentrée. Or, l'expérience n'a pas montré d'augmentation sensible du rendement en produit cyclique, de sorte que, sans pouvoir rejeter l'hypothèse en toute rigueur, on peut considérer comme à peu près prouvé que *ce n'est pas la proportion de sel cyclique précipité qui détermine le rendement de la cyclisation.*

2. *Décomposition thermique.* Ayant constaté que la manière de préparer le sel avait très peu ou n'avait pas d'influence sur le rendement de la cyclisation, nous avons supposé que la formation de sel cyclique avait lieu pendant la décomposition thermique. Comme la formation d'un cycle présuppose le rapprochement des deux bouts de la chaîne et que la transformation de deux groupes carboxyliques en cétone ne peut avoir lieu qu'en présence d'un ion métallique, il est indispensable qu'à un moment donné les trois groupes fonctionnels soient réunis dans un triangle réactionnel. C'est à ce moment que l'on peut parler du sel cyclique,



qui serait un produit intermédiaire de la décomposition et prendrait naissance juste avant la formation du groupe cétonique.

En essayant de suivre la décomposition et de déterminer quantitativement les produits de réaction après que 50 % du sel initial eût été transformé, nous avons constaté qu'avant toute distillation du produit, il se dégage du CO_2; en même temps, le produit *se ramollit* un peu. Immédiatement après commence la distillation d'une huile qui est de la cétone cyclique presque pure (250°). En maintenant

la température de réaction à 326°, la réaction se ralentit toujours plus. Le bilan de la réaction est finalement le suivant:

$$[C_{16}H_{28}O_4]_3Ce_2$$
100%

CO_2 + Ce_2O_3 44%

$(CH_2)_{14}$ C=O 2,2%

O=C $(CH_2)_{28}$ C=O 0,2%

$$\left[\begin{array}{l} COO \\ (CH_2)_{14} \\ C{=}O \\ (CH_2)_{14} \\ COO \end{array}\right]_n \quad 30—40\%$$

$_3Ce_2$ $[C_{16}H_{28}O_4]_3Ce_2$ 55—60%

De cette expérience, on peut déduire que *le rendement en produit cyclique est le même au début qu'à la fin*[1]), soit environ 4,5 % du sel transformé. Le produit cyclique se forme en même temps que les acides polycétone-dicarboniques et *avant toute dégradation*. Il en résulte que la formation de cétone cyclique n'est certainement pas due à une dépolymérisation de ces acides[2]), puisque le rendement ne dépend pas de la proportion des céto-acides présents, qui est forcément plus grande à la fin qu'au début.

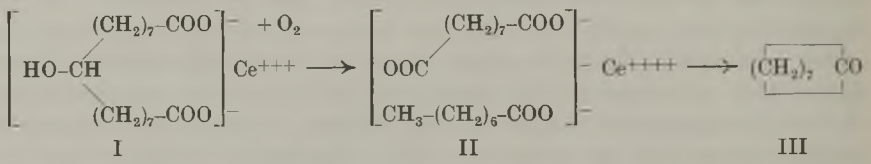
Ainsi, pendant la première phase de l'opération, la réaction est une simple production de cétones par réunion de deux groupes carboxyles, avec départ d'une molécule CO_2. Malgré l'absence de toute dilution, sur 50 groupes carboxyles cétonisés, deux appartenaient à la même molécule. Ceci conduit à admettre que le mécanisme qui provoque la cétonisation favorise en même temps considérablement la position cyclique.

En continuant l'opération et en augmentant la température, on atteint la seconde phase. Celle-ci consiste essentiellement en une dégradation des différents acides polycétone-dicarboniques en cétones aliphatiques, en hydrocarbures, etc....[3]). Il ne s'agit là que de réactions secondaires qui ne changent plus rien au rendement.

3. *Le rôle du cation du sel.* On pourrait croire que le rôle du métal consiste à favoriser la cétonisation en général. Mais il est prouvé que des métaux qui provoquent une cyclisation faible ou nulle quand les deux groupes carboxyles sont séparés par 14 chaînons, donnent au contraire un excellent rendement en produit cyclique

[1]) Le rendement moyen étant généralement aussi 4,5%.
[2]) Comme le pense *Carothers*; voir plus loin.
[3]) *L. Ruzicka, M. Stoll* et *H. Schinz*, Helv. 11, 670 (1928).

lorsque les deux groupes ne sont séparés que par 4 chaînons[1]). D'autre part, les métaux qui réussissent la cyclisation particulièrement bien pour les grandes molécules sont parfois moins aptes pour la cyclisation de l'acide adipique. Le métal ne doit donc pas seulement permettre la cétonisation en général, il doit encore posséder des propriétés spécifiques en rapport avec la structure chimique de l'acide à cycliser. Pour les cycles de plus de 7 chaînons, le métal ne déclancherait donc pas seulement la réaction chimique (cétonisation), *il provoquerait en outre la position cyclique d'une partie des molécules.* Et c'est cette propriété qui est à la fois intéressante et difficile à expliquer. Nous avons vu qu'il est fort probable que le métal développe cette propriété non pas pendant la préparation du sel, mais plutôt pendant sa décomposition, lorsque les molécules sont fortement activées. Ceci ressort d'une façon péremptoire de la cyclisation des acides non saturés et tout spécialement des acides hydroxydicarboniques.



I II III

Si l'on décompose le sel cérique de l'oxyacide I, on n'obtient point – ou que des traces – de l'hydroxycétone cyclique, la 1,8-cyclohexadécanolone. Par contre, on obtient 5,5 à 6 % d'azélaone (III). Si l'on tient compte de ce que la moitié seulement de la molécule contribue à cette formation, le rendement réel devient de 11 à 12 %. A partir de l'acide azélaïque, on peut faire l'azélaone avec un rendement d'environ 20 %.

L'absence presque totale du cycle hexadécylique prouve que le sel a subi une transformation profonde *avant* la cétonisation. Nous sommes en présence d'un sel de l'acide azélaïque dont l'un seulement des deux groupes acides est neutralisé par le cérium dès le début de la réaction. Comme le second carboxyle se forme pendant la réaction, il est tout à fait exclu qu'il soit primitivement fixé au même atome de cérium. *La transposition en position cyclique ne peut donc avoir eu lieu qu'après le ramollissement et l'oxydation du sel cérique*, ce qui exclut toute idée d'un sel cyclique préformé en solution diluée.

Il s'agit maintenant d'expliquer comment le *cation réalise la position cyclique en phase ultra-concentrée.*

[1]) *L. Ruzicka* et collaborateurs, Helv. **9**, 505 (1926); voir aussi *A. I. Vogel*, Soc. **1929**, 721.

L'énergie nécessaire à la décomposition provoque en même temps un fort mouvement intramoléculaire. Les deux bouts de la chaîne étant tenus par les valences polaires du cérium, ce mouvement intramoléculaire tend à recroqueviller la chaîne. Il en résulte forcément, soit un rapprochement des ions métalliques aux deux bouts de la chaîne, soit une rupture de la liaison polaire entre l'ion organique et l'ion métallique et la formation d'une nouvelle liaison avec un ion plus rapproché, soit les deux phénomènes à la fois.

Le métal a donc deux fonctions distinctes à remplir. D'une part, il doit maintenir les bouts de la chaîne afin que le mouvement moléculaire active davantage le milieu de la chaîne que ses deux extrémités. Cette condition exige une liaison plutôt homéopolaire, qui maintienne fortement les groupes carbocycliques et empêche la transposition moléculaire de s'opérer avant que les molécules soient le plus fortement activées et atteignent le plus grand nombre de positions cycliques. D'autre part, il doit faciliter la transposition moléculaires des deux bouts de la chaîne, d'abord en sels cycliques, puis en cétone, acide carbonique et oxyde du métal. Cette réaction est généralement facilitée par des métaux ayant des liaisons fortement polaires.

Les métaux qui donnent les meilleurs rendements en cyclopentadécanone seraient donc ceux qui se trouvent parmi les éléments à liaisons polaires, mais à la limite des éléments à liaisons homéopolaires[1]).

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons classé, dans la Fig. 1, les métaux selon *Bohr-Thomsen*, en marquant chacun d'un trait vertical épais dont la longueur correspond au rendement en cyclopentadécanone-semicarbazone observé. Les surfaces hachurées indiquent les variations du rendement pour des séries d'éléments qui ne se différencient que par un changement dans l'une de leurs couches électroniques intérieures. La ligne trait-point relie les meilleurs métaux de chaque période et constituerait donc la limite entre les éléments à liaison polaire et les éléments à liaison non-polaire (voir p. 1576).

Quand on compare cette ligne de démarcation à celle que l'on peut déduire de la conductibilité des chlorures (trait plein)[2]), on est frappé de leur similitude.

Il semble donc bien que le métal ait à jouer le double rôle que nous lui avons attribué plus haut et que la cyclisation par décompo-

[1]) Les chaînes à 6 et 7 atomes de carbone se placent si facilement en position cyclique, sans apport extérieur, que le métal n'a plus, dans ce cas, qu'une seule fonction à remplir, celle de cétoniser. Les métaux à liaisons fortement polaires donnent alors de meilleurs rendements. *Vogel*, l. c.

[2]) *Müller*, Der Aufbau der chemischen Verbindungen, Stuttgart 1928, p. 59.

sition ressemble beaucoup plus au procédé de dépolymérisation de *Carothers*[1]) qu'à une décomposition de sel cyclique préformé. Dans les deux cas le rendement en produit cyclique dépend d'un équilibre entre les polymères et les monomères. Mais, tandis que cet équilibre existe à tout moment dans les dépolymérisations étudiées par *Carothers*[2]), il ne subsiste, dans la décomposition des sels, que jusqu'au moment où la cétonisation se produit. Dans le premier cas, il suffit

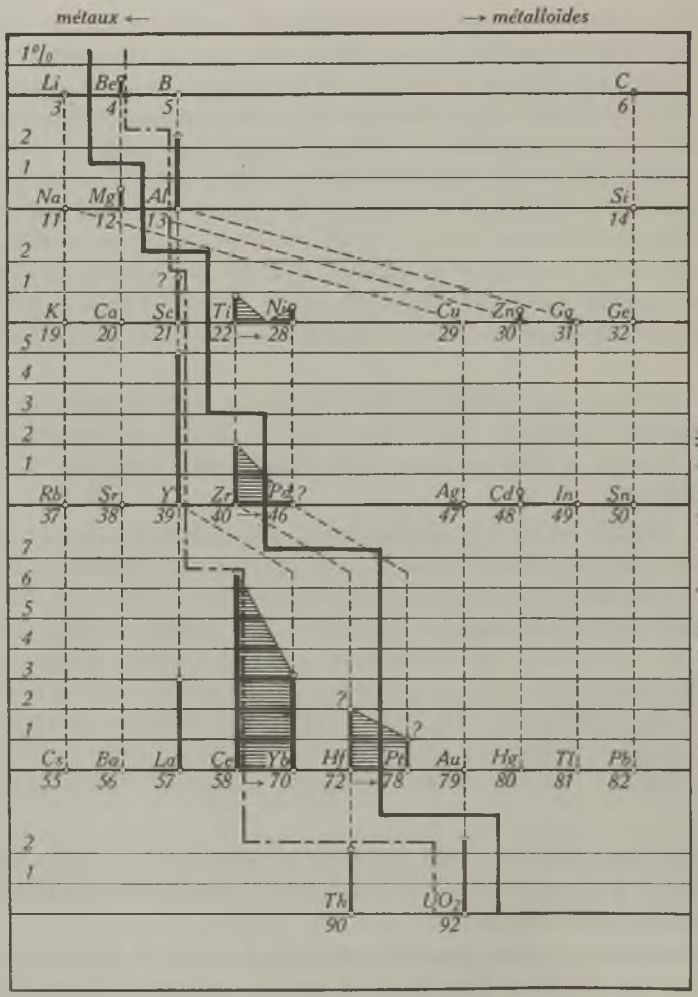


Fig. 1.

[1]) Am. Soc. **55**, 5023 (1933).

[2]) L'existence d'un tel équilibre expliquerait pourquoi un sel cyclique ne doit pas forcément donner un meilleur rendement.

d'enlever continuellement le monomère, plus volatile, pour transformer tout le polymère en monomère. Dans le second cas, par contre, l'équilibre serait fixé définitivement au moment de la cétonisation, de sorte que le rapport entre polymères et monomères dans les produits de réaction y correspondrait exactement.

Il est intéressant de noter que la réaction de dépolymérisation des estolides de *Spanagel* et *Carothers*[1]) n'atteint une vitesse suffisante qu'au-dessus de 250°. Comme l'échange des fonctions esters a lieu à des températures beaucoup plus basses, on peut en déduire que cet apport d'énergie est nécessaire à la formation de la position cyclique. Autrement dit, c'est au-dessus de 250° seulement que les longues chaînes sont suffisamment en mouvement pour que la proportion des molécules en position cyclique soit assez grande pour permettre l'élimination substantielle du monomère.

Cette conclusion constituerait une confirmation des idées développées plus haut sur la décomposition des sels, en ce sens qu'elle montrerait qu'au-dessus de 250°, le monomère peut se former en quantité appréciable même en milieu extra concentré, *si les deux bouts de la chaîne sont fixés par des liaisons échangeables.*

La formation des cétones cycliques ne semble donc pas reposer sur une dépolymérisation de polycétones, comme le pense *Carothers*[2]), *mais plutôt sur une « dépolymérisation » des sels des diacides au moment de leur transformation en cétones.* La formation du cycloheptadécanone à partir de polycétoacides, observée par cet auteur, peut très bien s'expliquer par la présence d'un sel du β-céto-acide cyclique parmi les sels des polycétoacides.

Partie expérimentale.

Préparation des sels thapsiques.

La préparation courante de ces sels a déjà été décrite[3]). Elle correspond à la méthode 4 du Tableau I. Pour les méthodes de préparation spéciales, également consignées dans ce tableau, nous avons utilisé un mélange de nitrates de terres rares. Le poids moléculaire moyen du métal était de 108 (Y=89, Pr-Yb=141-171); le mélange contenait donc beaucoup d'yttrium. Par calcination, on a trouvé une teneur en oxyde de 34,2%. Le $Y(NO_3)_3 + 6\,H_2O$ contient 29,5% de Y_2O_3.

La décomposition des sels thapsiques a été faite dans les conditions déjà décrites (l. c.). La détermination du rendement est naturellement entachée d'une erreur assez considérable. Mais, dans les limites indiquées, les rendements peuvent être reproduits à volonté, à condition que l'on utilise toujours le même appareil pour la décomposition. Ces rendements ne sont pas des rendements maxima, mais des rendements relatifs, car la séparation du produit cyclique n'a pas été poussée jusqu'au bout. L'erreur est toutefois toujours la même, soit 0,3 à 0,5%. La purification de la semicarbazone a été arrêtée dès que le point de fusion dépassait 183°[4]). Le rendement en cétone libre a été calculé à l'aide de cette semicarbazone.

[1]) Am. Soc. **58**, 654 (1936).
[2]) Am. Soc. **55**, 5045 (1933). [3]) Helv. **9**, 252 (1926).
[4]) Point de fusion du produit tout à fait pur 187—188°, non corr., Helv. **9**, 249 (1926).

Tableau I.

Préparation du sel thapsique et rendement en cyclopentadécanone.

Solution du sel d'Y.			Thapsiate de sodium		Semicarb. p. de f. > 183°	Description de l'opération
No. Anion	Conc.	Temp.	Conc.	Temp.	Rendement	
1. NO_3	3%	15°	0,2%	15°	3,4–3,8%	L'introduction de l'yttrium se fait à travers l'agitateur en 48 h. La précipitation se fait très lentement.
2. NO_3	19.5%	65°	12,5%	95°	2,4–3,0%	La solution d'yttrium est rapidement versée dans la solution de thapsiate et traitée pendant 4 h à la vapeur d'eau.
3. NO_3	20%	60°	12%	60°	1–2%	Les 2 solutions sont versées simultanément dans un mélangeur avec agitation mécanique très rapide. La réaction est exothermique. Le produit forme une poudre fine et lourde qui se dépose; il a donc une composition plus dense.
4. NO_3	6%	60°	3%	60°	3,5–4,0%	On verse la solution du thapsiate d'un seul jet dans la solution du nitrate d'Y. On agite ¼ h. et on filtre.
5. NO_3	3%	70°	2,2%	100°	3,4–4,0%	La solution du thapsiate est pulvérisée par un jet de vapeur et introduite dans la solution du nitrate d'Y.
6. CH_3COO	—	—	—	—	3,5–4,0%	On prépare une solution de l'acide thapsique et du nitrate d'yttrium dans de l'alcool absolu. On ajoute une solution, également dans de l'alcool, d'acétate de sodium cristallisé; 70% de l'acide thapsique sont précipités sous forme de thapsiate d'yttrium.

Préparation d'un sel dit «cyclique» en solution benzénique.

3,6 gr. d'acide thapsique de p. de f. 122—124° ont été dissous dans 95 cm^3 d'un mélange benzène-dioxane 3:1 anhydre. La solution, maintenue à 57°, a été placée dans l'une des branches d'un dispositif qui permet l'introduction équimoléculaire très lente de deux solutions[1]). Dans l'autre branche du dispositif, on a mis une solution de 2,5 gr.

[1]) Voir *Ziegler*, A. **504**, 119 (1933).

d'isopropylate d'aluminium dissous dans 95 cm^3 de benzène absolu. Ces solutions ont été introduites en 30 h dans 10 litres de benzène absolu en ébullition.

Il faut avoir soin de plonger les tubes de sortie du dispositif d'introduction dans le benzène qui se trouve dans les siphons des deux reflux. Avant de commencer, les vapeurs de benzène doivent être séchées soigneusement avec de l'anhydrone. Sans ces précautions, on risque le bouchage des tubes d'introduction.

Peu à peu il se forme un précipité très fin. On répète l'opération 8 fois et on obtient, après filtration du benzène froid, environ 25 gr. d'une poudre très légère, blanche et non hygroscopique.

La décomposition a été faite dans une atmosphère d'azote sous un vide de 0,2 mm. La réaction a commencé à 250°. A 280° le produit distillait jaune clair. Après le traitement habituel, on a finalement obtenu 1,2 gr. de semicarbazone, ayant un p. de f. de 168 à 175°, ce qui correspond à un rendement en semicarbazone brute de 5,7% de la théorie. Par la méthode courante, on obtient 5,3 à 5,5%.

Décomposition partielle du thapsiate de cérium.

16 gr. de thapsiate de cérium, préparés selon la méthode courante à partir du nitrate de cérium(III) et du thapsiate de sodium pur (p. de f. de l'acide 123—124°), ont été placés dans un petit ballon Iéna à fond aplati. Ce dernier était relié à deux petites boules remplies de laine de verre portant un tube en U également rempli de laine de verre. Les gaz non condensés par ce dispositif étaient refroidis à $-80°$. Pour mesurer le gaz carbonique et l'eau développés pendant la réaction, nous les avons fait passer à travers un tube de chlorure de calcium, deux tubes de chaux sodée et un second tube de chlorure de calcium, le tout pesé avant l'expérience. Après qu'on eût fait le vide dans l'appareil, jusqu'à 13 mm de pression, le ballon fut plongé dans un bain de plomb à 183°. A 204° (mesurés dans le sel), la coloration noire du sel commença. A 250°, la masse noirâtre se boursoufla en dégageant du CO_2, que l'on remarqua à l'échauffement du premier tube de chaux sodée. L'opération fut ainsi continuée jusqu'à 328°, sans qu'on ait remarqué de distillation. Après 5 h, il ne se dégageait plus de CO_2 à cette température et l'essai fut interrompu.

Dans le col du ballon avait distillé 0,2 gr. de cyclopentadécanone cristallisée et incolore. Les ballons et le tube en U n'avaient pas augmenté de poids. A $-80°$ 0,5 gr. d'eau s'était condensée. Le premier tube de chlorure de calcium n'avait pas changé de poids; par contre, le premier tube de chaux sodée avait augmenté de 0,799 gr., le second avait diminué de 0,020 gr. et le deuxième tube de chlorure de calcium avait augmenté de 0,071 grammes. La perte de poids du deuxième tube de chaux sodée provient d'une perte d'eau inévitable, car ces tubes doivent rester légèrement humides pour pouvoir absorber le CO_2.

15,5 gr. de sel thapsique (P.M. 1132) devaient donner 1,81 gr. de CO_2 (3 fois 44 gr.), 4,49 gr. de Ce_2O_3 (328) et 9,2 gr. de cétone cyclique (3×224).

$0{,}799 \times 100/1{,}81 = 44 \pm 2\%$ du CO_2 que la réaction peut produire, se sont développés. Cela correspond donc au taux de la décomposition. Le rendement en cyclopentadécanone a ainsi été de $0{,}2 \times 100/9{,}2 \times 0{,}44 = 4{,}9\%$ du rendement théorique.

La cyclopentadécanone avait été identifiée par sa semicarbazone qui fondait brute à 176—178°.

Le produit resté dans le ballon a été extrait à l'éther dans un extracteur *Soxhlet*. On a obtenu 0,3 gr. de produit solide qui sentait légèrement le musc. Par cristallisation dans l'alcool, on a obtenu 0,0216 gr. de cyclotriacontane-1,16-dione, dont le p. de f. à 76 à 78° ne subissait pas d'abaissement si on mélangeait la substance avec le produit de comparaison.

Les eaux-mères permirent d'isoler encore 0,036 gr. d'une semicarbazone fondant à 162—167°.

Les résidus formaient une masse solide, vitreuse et cassante, mais d'aspect spongieux. On sépara 2 gr. de parties supérieures restées jaune clair des 10,9 gr. de parties noirâtres du fond du ballon. Après broyage, les deux parties furent saponifiées, l'une avec 20 cm³ de KOH méthyl-alcoolique 0,5 n et l'autre avec 100 cm³ de KOH méthylalcoolique à 10%.

Des premières, on a pu facilement isoler 1,5 gr. d'acide thapsique de p. de f. 122 à 124° à côté de 0,7 gr. d'hydroxyde de cérium. Théoriquement, 2 gr. de thapsiate de cérium auraient dû donner 1,52 gr. d'acide thapsique et 0,60 gr. d'hydroxyde de cérium.

Mais les parties noirâtres furent assez difficiles à saponifier. On obtint d'abord 3,2 gr. d'acide thapsique avec un p. de f. de 116—120°. Une seconde saponification donna 3,5 gr. d'une couche intermédiaire très peu soluble, qui, avec de la potasse alcoolique, forma des solutions troubles. Ces solutions furent acidulées, le précipité filtré et séché. On recueillit ainsi 0,5 gr. d'un acide qui fondait entre 108—113°. Les résidus insolubles, soit 2,8 gr., ne se sont pas laissés scinder par l'acide chlorhydrique. Ils devaient pourtant être constitués par de la substance organique, car ils ne révélaient qu'une trace de produit non combustible. Il s'agit fort probablement de polycétoacides d'un poids moléculaire très élevé. Les 0,5 gr. d'acide furent traités à l'alcool et séparés en 0,2 gr. d'acide soluble fondant à 110—115° et 0,2 gr. insoluble fondant à 115—118°. Le premier acide cristallise dans du benzène et fond alors entre 110—117°. Son indice d'acidité est de 208 (dans l'alcool). Précipité de son sel de potassium à chaud par l'acide chlorhydrique, son point de fusion s'abaisse à 83—87°.

L'acide insoluble dans l'alcool a été séparé en 0,1 gr. de partie soluble et 0,1 gr. de partie insoluble dans le benzène. La première fondait à 115—116°. En la mélangeant à un peu d'acide thapsique, le point de fusion s'abaissait à 111—112°. La seconde fondait à 120°; en la mélangeant avec l'acide thapsique, le point de fusion subissait un abaissement à 113—118°. L'indice d'acidité de la première était de 108 ± 10 (acide thapsique = 392). Récupéré de son sel de potassium, cet acide fut de nouveau séparé en un acide soluble dans le benzène et un acide difficilement soluble dans ce même dissolvant.

Acide soluble dans le benzène. P. de f. 95—98°.

(n = 2) $C_{46}H_{86}O_6$ Calculé C 75,8 H 11,8%
Trouvé „ 75,7 „ 11,8%

Acide difficilement soluble dans le benzène. P. de f. 115—118°; donne exactement la même analyse.

Par extraction de tous les filtrats, résidus, etc., on a pu obtenir encore 0,6 gr. d'acide thapsique d'un p. de f. de 106—112°, donc déjà passablement impur. On a récupéré en tout 5,3 gr. de l'acide initial; 15,5 gr. de thapsiate contenaient 11,7 gr. d'acide. En déduisant de ce chiffre la quantité de résidus restés collés contre les parois du ballon, on aurait encore dû avoir 9,8 gr. d'acide thapsique.

9,8 gr. − 5,3 gr. = 4,5 gr. soit 45% de l'acide thapsique ont été transformés, ce qui correspond assez bien à la quantité d'acide carbonique développé. Les acides peu solubles ou insolubles sont donc des polycétoacides de différents poids moléculaires.

$$HOOC[(CH_2)_{14}CO]_n(CH_2)_{14}COOH \quad (n = 1 \text{ à plus de } 3)$$

D'après les indices d'acidité, on trouve, en effet, que pour l'acide soluble dans l'alcool, n est égal à 1 (I.A. = 220). Pour l'acide difficilement soluble dans l'alcool et le benzène, il s'agit d'un mélange de polycétoacides, pour lequel n a une valeur moyenne égale à 3. Pour les produits tout à fait insolubles n est probablement supérieur à 3.

Cétonisation de l'acide 8-hydroxy-pentadécane-1,15-dicarbonique.

L'ester diméthylique de cet acide provenait de la préparation décrite précédemment[1]). 45 gr. de cet ester ont été saponifiés et l'acide transformé en sel cérique selon la méthode habituelle. Après séchage dans le vide entre 60—80°, on a obtenu 53,5 gr. de sel de cérium. Après une décomposition normale[2]), on recueillit 15,9 gr. de produits neutres qui furent fractionnés par distillation comme suit:

14 mm. / − 0,2 mm. } 1) 70—90°, 2,6 gr.; 2) 90—140°, 1,8 gr.; 3) 140—160°, 3,5 gr.; 0,2 mm: 4) 160—220°, 3,2 gr. 5) 220—245°, 1,7 gr.

Toutes les fractions ont été traitées par une solution d'acétate de semicarbazide alcoolique. Les fractions 1 et 2 donnent 3,15 gr. de semicarbazone de p. de f. 158—163°. Recristallisé, le produit fond à 169—170°; mélangé avec de la semicarbazone de l'azélaone, le p. de f. ne subit pas de changement.

$C_9H_{17}ON_3$	Calculé C 59,0	H 9,3%
	Trouvé „ 59,2	„ 9,3%

Les fractions 3) et 4) donnèrent également 1,5 gr. de semicarbazone. Cette dernière était toutefois très peu soluble dans l'alcool et contenait 0,3 gr. de diazodicarbonimide. La partie soluble fut recristallisée dans l'alcool. P. de f. 217—219°, 0,05 gr.

$C_{17}H_{33}O_2N_3$	Calculé C 65,6	H 10,6%
	Trouvé „ 64,5	„ 9,2%

La majeure partie (0,6 gr.) de la semicarbazone était huileuse; 0,3 gr. fondaient à 140—145° et 0,1 gr. à 190—193°. Il se peut que ce produit ait déjà contenu un peu de disemicarbazone de la cyclohexadécadione.

45 gr. d'ester méthylique de l'acide 8-hydroxy-pentadécane-1,15-dicarbonique (342) donnent 53,5 gr. de sel cérique (1222). Celui-ci peut fournir au maximum 16,55 gr. d'azélaone (126). Nous avons trouvé 3,15 gr. de semicarbazone brute ou 2,7 à 2,9 gr. pure (183) soit: 1,86 à 2 gr. d'azélaone, ce qui correspond à 11—12% du rendement théorique.

Oxydation du sel cérique de l'acide 8-heptadécène-1,5-dicarbonique.

6,4385 gr. de ce sel humide ont été placés dans un tube qui pouvait être chauffé à la vapeur d'eau à 99°. A travers le tube, un lent courant d'oxygène *sec* (séché sur KOH, H_2SO_4 et $CaCl_2$), qui entraînait l'eau du sel, fut conduit dans un second tube, refroidi à − 80°. La température, mesurée au milieu du sel, passa dans l'espace de 3 h de 70 à 80°. Au bout de 5 h, elle atteignait 90°. On observa alors un brunissement du sel du côté de l'entrée de l'oxygène. En 2 à 3 minutes, tout le sel devint brun. En même temps, la température monta à 105°, puis rapidement à 137° dès que la zone de réaction toucha le réservoir de mercure du thermomètre. Après ¼ d'heure, la température était redescendue à 105°. Le produit séché et oxydé pesait alors 2,0679 gr. 4,4419 gr. d'eau avaient été condensés de sorte que la somme des produits de réaction était de 6,5098 gr. On a donc constaté une augmentation de 0,0713 gr., ce qui correspond à 3,6% ou 0,65 atome d'oxygène par molécule d'acide non saturé.

En partant d'un produit séché dans un courant d'azote absolu avant son oxydation dans le courant d'oxygène, on observe une augmentation d'environ 1,1 atome d'oxygène. Cette oxydation s'observe même dans le vide, mais naturellement à une vitesse réduite.

En travaillant dans une atmosphère d'hydrogène ou d'azote sans oxygène, on peut éviter toute oxydation et cycliser les acides non saturés avec le même rendement que les acides saturés, à condition toutefois que *la place* de la double liaison ne constitue pas un obstacle[3]).

[1]) Helv. 15, 1464 (1932).
[2]) Sans précautions spéciales.
[3]) Helv. 15, 1460 (1932).

Tableau II.

Rendements en cyclopentadécanone obtenus avec les différents métaux.

Métal	Acide thapsique gr.	Semicarbazone brute		Semicarbazone recrist.		Rendement en % Semicarbazone	
		gr.	P. de F.	gr.	P. de F.	brute	pure cyclique
Li	100	1,2	109—110°	—		1,7	—
		0,5	104—105°	—			
Be	20	0,22	131—145°	—		1,0	
Mg	20	0,5	108—115°	0,05	185—186°	2,5	0,25
Al	20	1,1	158—173°	0,72	183—185°	5,2	2,1
Ca	40	1,15	(pâteux 130° ramollit à 115°)	—	—	2,8	—
Ti	20	0,2	175—180°	—	—	1,0	—
V	20	0,2	135—140°	0,05	183—184°	1,0	—
Cr	20	0,2	un peu pâteux	—	106—109°	1,0	—
Mn	20	0,5	105—115°	0,05	181—184°	2,5	0,25
FeII	20	0,4	un peu pâteux	0,01	105—140°	2,0	—
FeIII	20	0,3	un peu pâteux	0,05	176—181°	1,5	0,25
Ni	20	0,4	un peu pâteux	0,05	184—185°	2,0	0,25
Cu	20	0,05	pâteux	—	—	0,25	—
Zn	20	0,35	118—140°	0,05	165—170°	1,8	0,25
Sr	20	0,45	un peu pâteux	0,05	—	2,25	—
Y	50	4,60	165—170°	2,5	185—186°	9,2	5,0
				0,4	160—171°		
Zr	50	1,7	180—183°	0,95	185—186°	3,4	1,9
Cd	20	0,5	143—162°	—	—	2,5	—
Cs	19	0,4	110—113°	—	—	1,9	—
Ba	20	0,55	100—110°	—	—	2,75	—
La	20	1,1	un peu pâteux	0,65	171—176°	5,5	3,25
CeIII	40	4,0	(ramollit à 155° 160—170°)	2,7	182—183°	10,0	6,8
CeIV	37,4	2,25	(ramollit à 145° 153—163°)	1,2	183—185°	6,2	3,2
Di	40	3,2	(ramollit à 152° 160—170°)	1,25	186—187°	8,0	3,1
Er	20	1,9	(ramollit à 150° 160—165°)	0,9	185—186°	9,5	4,5
Yb	20	1,3	(ramollit à 160° 165—175°)	0,6	185—186°	6,5	3,0
Hg	20	0,1	très pâteux	0,05	—	0,5	—
Tl	20	0,4	env. 110°	0,1	115—160°	2,0	—
Pb	40	0,65	un peu pâteux	0,05	—	1,6	—
Th	40	1,8	(ramollit à 150° 165—172°)	0,8	180—184°	4,5	2,0
UO_2	23,4	2,25	(ramollit à 130° 150—170°)	0,56	185—187°	9,6	2,4

Production de cyclopentadécanone à partir de différents sels thapsiques.
(En collaboration avec M. *Pfeiffer* †.)

Les sels ont été préparés selon la méthode habituelle, en ayant soin de travailler si possible toujours de la même manière. Malgré cela, on n'a pu obtenir des rendements constants. Nous attribuons ce fait, d'une part aux rendements en général très faibles et, d'autre part, à des différences non mesurables dans la façon de travailler. Le tableau I donne une idée de ces variations. Dans le tableau II, nous avons indiqué les valeurs supérieures des différents rendements pour chaque métal[1]). La plupart de ces rendements ont été obtenus plusieurs fois, mais nous n'avons pas vérifié si les variations dans la façon de préparer les sels avaient les mêmes effets pour tous les métaux utilisés que pour l'yttrium.

La détermination du produit cyclique a été faite par un premier traitement à la semicarbazide puis, après décomposition de la semicarbazone, par un traitement à l'hydrogénosulfite pour séparer les cétones aliphatiques, et finalement par un second traitement à la semicarbazide. Cette dernière a ensuite été cristallisée dans l'alcool jusqu'à ce que son point de fusion fût au-dessus de 183°, si possible même de 185°. Comme ce long traitement peut modifier un peu le rendement effectif, surtout quand ce dernier est faible par rapport au rendement en produits secondaires, nous avons également indiqué le premier rendement en semicarbazone brute. La pureté de cette dernière est donnée approximativement par son point de fusion.

Le choix des métaux a été déterminé par leur accessibilité et leur pouvoir de former des sels normaux. Cependant, après avoir constaté que leur efficacité était en relation avec la place qu'ils occupent dans le système périodique, on a pu prévoir avec une très grande probabilité lesquels seraient tout à fait inaptes à la réaction envisagée, et certains métaux assez facilement accessibles, comme le rubidium, le césium, le palladium, etc., n'ont pas fait l'objet d'un essai.

Genève, Laboratoires de la maison *Firmenich & Cie.*
(Successeurs de *Chuit, Naef & Cie.*)

---

[1]) Dans ce tableau, les valeurs se rapportent à la semicarbazone. Les valeurs relatives à la cétone sont 20% plus faibles.

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.)

Bulletin analytique des brevets français; rédacteur en chef: *Louis Chéreau.* Edité par l'Association pour l'utilisation et la diffusion de la documentation, 31, Place Bellecour, Lyon (Rhône), 1944.