Copyright 1945 by: Schweizerische chemische Gesellschaft, Basel — Société suisse de Chimie, Bâle — Società svizzera di chimica, Basilea. Nachdruck verboten. — Tous droits réservés. — Printed in Switzerland.

30. Untersuchungen über die Sulfierung des Naphthalins

von **Hans Eduard Fierz-David** und **Carl Richter.**

(1. I. 45.)

Trotz der sehr umfangreichen Literatur über die Naphthalinsulfosäuren ist die Erkenntnis der Sulfierungsreaktion[1]) sowie des qualitativen und quantitativen Auftretens der verschiedenen Isomeren keineswegs eine abgeschlossene. Vielmehr mag gerade die Zahl der seit *Faraday*[2]) erschienenen Publikationen auf die bei der Darstellung und Trennung isomerer Sulfosäuren auftretenden Probleme hinweisen.

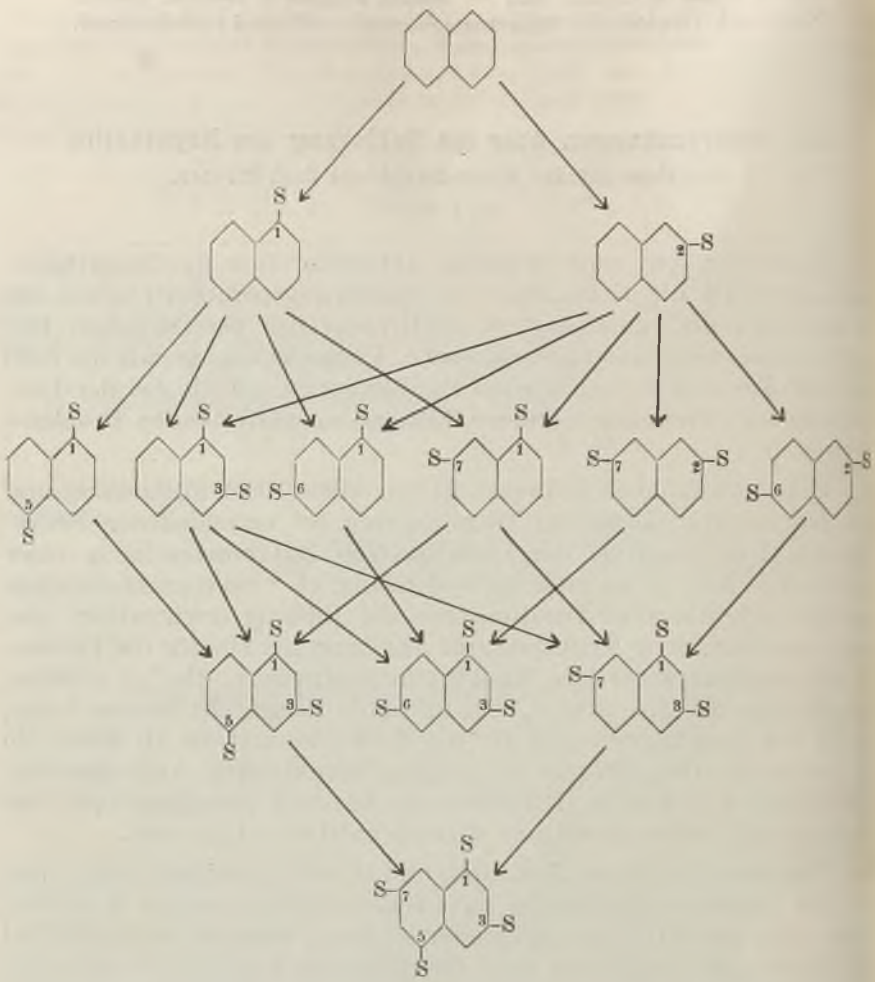
Sehr unzulänglich erforscht ist vor allem die Disulfuration und das Isomerenverhältnis der Disulfosäuren bei verschiedenen Bedingungen. Die Kenntnis der quantitativen Zusammensetzung einer Sulfomasse hat um so grössere Bedeutung, als vom mengenmässigen Auftreten bestimmter Disulfosäuren die Bildung erwünschter oder auch unerwünschter Trisulfosäuren abhängig ist. Die für die Farbenchemie weitaus wichtigste Naphthalintrisulfosäure, die 1,3,6-Säure, die nur aus der 1,6- und 2,7-Disulfosäure hergestellt werden kann, bildet das Ausgangsprodukt für die *Koch*'sche und die H-Säure, die ihrerseits die Grundkörper zu einigen bedeutenden Azofarbstoffen darstellen. Alle andern Disulfosäuren besitzen untergeordnete Bedeutung und haben meist nur wissenschaftliches Interesse.

Nach der Regel von *Armstrong* und *Wynne*[3]), welche besagt, dass bei der Naphthalinsulfierung zwei Sulfogruppen niemals in ortho-, para- oder peri-Stellung zueinander eintreten können, wird die Zahl der theoretisch möglichen zehn Disulfosäuren auf sechs vermindert; die Zahl der vierzehn denkbaren Trisulfosäuren sinkt auf drei, und bei der Tetrasulfosäurebildung kann nur noch ein Isomeres, nämlich die 1,3,5,7-Säure entstehen. Ausnahmen konnten bei Abwesenheit fremder Substituenten bis heute noch keine beobachtet werden, und es ist kaum anzunehmen, dass solche regelwidrige Isomeren noch gefunden werden könnten. Diese sind nur auf indirektem Wege herstellbar, haben aber keinerlei praktische Bedeutung. Das folgende Schema zeigt uns die Übersicht aller nach *Armstrong* und *Wynne* möglichen Sulfosäuren.

[1]) In der vorliegenden Arbeit fanden die Synonyme Sulfierung und Sulfuration ohne unterschiedliche Bedeutung Verwendung. Die seltener gebrauchten Ausdrücke Sulfonierung und Sulfurierung dagegen wurden vermieden.

[2]) Phil. Trans. **116**, II, 140 (1826).

[3]) Chem. N. **61**, 92; **62**, 162 (1890); **67**, 298 (1893). — Proc. chem. Soc. **1890**, 133.



Es ist augenfällig, dass sich bei direkter Sulfierung nur zwei Endprodukte bilden können, nämlich die 1,3,6-Tri- und die 1,3,5,7-Tetrasulfosäure. Erstere ist befähigt, noch eine Nitrogruppe in Stellung 8 aufzunehmen, während die Tetrasäure nicht mehr weiter substituiert werden kann. Ausser der 1,3- und 1,7-Disulfosäure sind alle Sulfosäuren schon seit längerer Zeit bekannt. Diese wurden zwar bereits von *Armstrong* und *Wynne*[1]) auf indirektem Wege hergestellt und charakterisiert, konnten aber bis vor wenigen Jahren niemals bei der direkten Sulfierung beobachtet werden. Dies ist um so erstaunlicher, als das 1,7-Isomere in nicht unbeträchtlichen Mengen auftritt, nämlich bis über 20 %, und auch von *Fierz* und *Hasler*[2]), die einen

[1]) Chem. N. **61**, 92; **62**, 152 (1890); **67**, 298 (1893). — Proc. chem. Soc, **1890**, 133.
[2]) Helv. **6**, 1133 (1923).

wesentlichen Beitrag zur Erkenntnis der Disulfuration erbrachten, übersehen wurde. Das 1,3-Isomere steht mengenmässig stark im Hintergrund; es tritt nur in wenigen Prozenten in Erscheinung und kann nur durch besondere Trennungsmethoden isoliert werden.

Es blieb russischen Forschern vorbehalten, diese beiden Isomeren aus Sulfomassen bei direkter Sulfuration isolieren und identifizieren zu können. *Ufimzew* und *Kriwoschlykowa*[1]) konnten die 1,7-Naphthalindisulfosäure in einer Ausbeute von etwa 20 % nachweisen, während das 1,3-Isomere von *Tschuxanova*[2]) in etwa 8-proz. Ausbeute gefunden wurde.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es nun, die Zusammensetzungen von Sulfomassen inbezug auf das quantitative Auftreten verschiedener Naphthalindisulfosäuren unter variierenden Bedingungen zu studieren. Die Analysenmethode, deren wir uns bedienten, bestand darin, dass eine sehr zuverlässige Trennung durch die zwei divergierenden Lösungsreihen der sulfosauren Salze einerseits und der Sulfochloride anderseits erreicht wurde. Ganz allgemein kann gesagt werden, dass die Löslichkeit der Salze der Naphthalinsulfosäuren in Wasser mit zunehmender Zahl von Sulfogruppen zunimmt, während diejenige der Sulfochloride in den meisten organischen Lösungsmitteln abnimmt. Die symmetrischen 1,5- und 2,6-Disulfosäuren lassen sich bequem in Form ihrer Barium- oder Bleisalze von allen übrigen Isomeren trennen. Auch die Schwerlöslichkeit und die ausgeprägt charakteristischen Krystallformen der Sulfochloride dieser beiden Säuren erlaubt eine einwandfreie Identifizierung. Ferner entstehen diese beiden Isomeren unter verschiedenen Temperaturbedingungen, so dass infolgedessen die Möglichkeit des gleichzeitigen Auftretens sehr beschränkt ist. Nur innerhalb eines recht engen Temperaturintervalles entstehen beide Säuren nebeneinander.

Unvergleichbar grössere Schwierigkeiten bereitet die quantitative Bestimmung aller andern Naphthalindisulfosäuren. Sie weisen in bezug auf Löslichkeit und Entstehungsbedingungen grosse Ähnlichkeit auf und wurden früher in ihrem Auftreten meist nur summarisch bestimmt.

Da bei der Sulfuration von Naphthalin ein recht kompliziertes Isomerenverhältnis entsteht, wurde vorerst die Weitersulfierung von β-Naphthalinmonosulfosäure einer Untersuchung unterzogen. Es ist seit langem bekannt, dass bei niedrigen Temperaturen die α-Stellungen im Naphthalinkern bevorzugt werden, während oberhalb 100—130° vornehmlich β-Sulfosäuren entstehen. Reine 1-Naphthalinmonosulfosäure lagert sich beim Erhitzen bis zu einem Gleichgewichtszustand in das 2-Isomere um. Aus diesem Grunde ist es von geringem Interesse, die Weitersulfierung der α-Monosäure bei höherer Temperatur zu ver-

[1]) J. pr. [2] **140**, 172, (1934). [2]) Abstr. **34**, 5834 (1940).

Schweizer Spende - Bücherhilfe
Don Suisse - Aide au Livre
Donations

folgen, da zur Hauptsache dieselben Endprodukte resultieren wie bei der Sulfuration von unsubstituiertem Naphthalin.

Durch Einwirkung von Schwefelsäuremonohydrat und Oleum auf β-naphthalinsulfosaures Natrium bei verschiedenen Temperaturen erhielten wir variierende Gemische verschiedener Disulfosäuren. Das Ergebnis dieser Versuche ist in folgendem Diagramm zusammengefasst. Bei Temperaturen bis über 100° wurde ein ziemlich

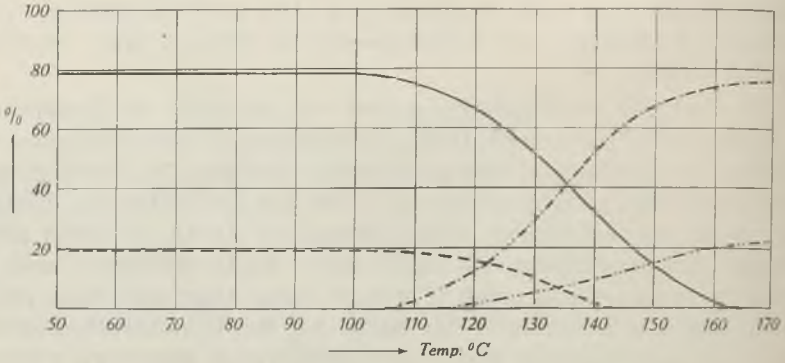
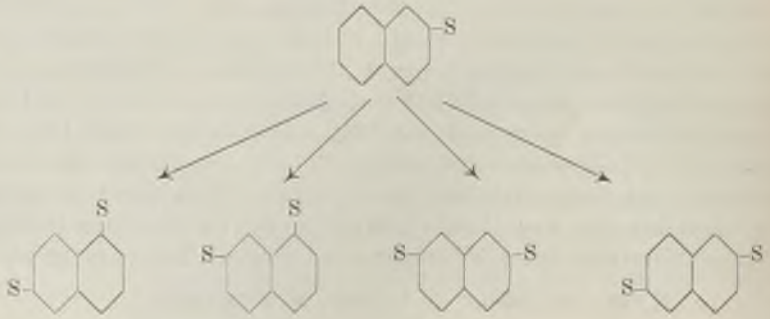


Fig. 1.

Disulfuration von 2-Naphthalinmonosulfosäure. Isomerenverhältnis in Funktion der Temperatur.

——— 1,6- - - - - - - 1,7- -·-·-·-·- 2,7- -··-··-··- 2,6-Disulfosäuren.

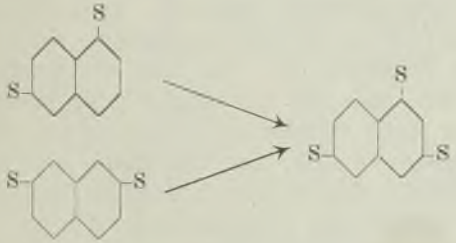
konstantes Verhältnis von 1,6- und 1,7-Naphthalindisulfosäure gefunden; andere Isomere konnten nicht nachgewiesen werden. Erst etwas unterhalb 120° tritt die 2,7-Säure in Erscheinung, deren Mengenverhältnis mit steigender Temperatur ungleich stärker zunimmt als die etwas später auftretende 2,6-Säure. Im gleichen Masse, wie die Menge dieser beiden Isomeren ansteigt, fällt diejenige der 1,6- und 2,7-Säure. Etwas oberhalb 130° sind adäquate Mengen 1,6- und 2,7-Säure anwesend. Es scheint, dass sowohl die 1,6- und 2,7-Säure als auch die 1,7- und 2,6-Säure zueinander ungefähr symmetrische Kurvenpaare bilden. Der Sulfierungsprozess, ausgehend von der 2-Naphthalinmonosulfosäure, kann in folgendem Schema veranschaulicht werden.



Obwohl die Tatsache der Umlagerung einzelner Isomeren ineinander zur Genüge bekannt ist, ist die Frage des Umlagerungsmechanismus keineswegs eindeutig geklärt. *Euwes*[1]) vermutete, dass die Umlagerung von 1-Monosulfosäure in das 2-Isomere durch Hydrolyse verursacht wird, zog aber auch intramolekulare Umwandlungen in Betracht. *Hasler*[2]) gab letzterer Ansicht den Vorzug, indem er sich auf die Umwandlung von 1,5- und 1,6-Säure mit Schwefelsäure stützte. Diese Frage wurde dann von *Ambler* und *Scanlan*[3]) eingehend studiert, indem sie 1,6-Säure mit Schwefelsäure von 1—85 % bei verschiedenen Temperaturen erhitzten. Es zeigte sich, dass sowohl eine Erhöhung der Temperatur, als auch der Säurekonzentration eine Beschleunigung der Hydrolysen-, aber auch der Rücksulfierungsgeschwindigkeit ergab, und zwar stieg letztere mit zunehmender Säurekonzentration rascher an. Bei niederen Säurekonzentrationen wurde freies Naphthalin erhalten, was die Richtigkeit der Hydrolysenhypothese zu beweisen schien. Zum gleichen Ergebnis gelangte auch *Heid*[4]), der die Umlagerung von 2,7- in 2,6-Säure mittels 95-proz. Schwefelsäure untersuchte.

Nach diesen Befunden schien eine intramolekulare Umlagerung wenig wahrscheinlich. Es sollte also bei völliger Abwesenheit von Wasser keine Umlagerung in isomere Sulfosäuren eintreten, oder mit andern Worten müsste sich der Sulfierungsprozess so lenken lassen, dass als Endprodukte nur vorgesehene Derivate entstehen würden. Eine nähere Untersuchung zeigte jedoch bald, dass dies nicht der Fall ist.

Bei der Trisulfuration von 1,6- oder 2,7-Naphthalindisulfosäure kann nach der *Armstrong*'schen Regel nur die 1,3,6-Trisulfosäure entstehen.



Da nun mit Schwefelsäuremonohydrat das entstehende Reaktionswasser zugleich einen hydrolysierenden Einfluss ausübt, ist es denkbar, dass sich die Disulfosäuren partiell in Isomere umlagern können, so z. B. in die 2,6-Disulfosäure, die ihrerseits dann bis zur Tetrasulfosäure weiter sulfiert werden kann, während sich die 1,3,6-Säure nicht mehr weiter substituieren lässt. Unter völligem Aus-

[1]) R. **28**, 298 (1909).
[2]) Helv. **6**, 1133 (1923).
[3]) Ind. Eng. Chem. **17**, 61 (1925).
[4]) Am. Soc. **49**, 844 (1927).

schluss von Wasser würde eine solche Umlagerung aber nicht möglich sein.

Die durch mehrfache Umkrystallisation gereinigten und gut getrockneten Natriumsalze der 1,6- und 2,7-Säure wurden mit einem Überschuss an Oleum 10 Stunden bei 160° belassen. Eine Untersuchung der so erhaltenen Sulfomassen zeigte, dass sich eine nicht unbeträchtliche Menge Tetrasulfosäure gebildet hatte. Durch diese Tatsache ist der Beweis erbracht worden, dass eine Umlagerung sowohl durch Hydrolyse und Rücksulfierung als auch durch intramolekulare Verschiebungen zustande kommen kann.

Trotz dieser Erkenntnis versuchten wir, Naphthalin so zu sulfieren, dass eine durch Hydrolyse verursachte Umlagerung von bereits gebildeten Sulfosäuren in Isomere zum vornherein ausgeschlossen war. Es ist bekannt, dass die bei hoher Temperatur zuerst gebildete 2,7-Disulfosäure bis zu einem Gleichgewichtszustand in das 2,6-Isomere umgelagert wird. Diese Umlagerung ist eine Funktion der Zeit und beträgt nach *Heid* im Maximum 42 % an 2,6-Säure. Da die Bildung der letzteren aber unerwünscht ist, weil sie zu der für die Farbstoffherstellung unbrauchbaren Tetrasulfosäure führt, ist eine möglichst rasche Weitersulfierung der 2,7- zur 1,3,6-Säure zu erstreben. Wir erreichten dies durch direkte Einwirkung von 66-proz. Oleum auf geschmolzenes Naphthalin. Die dauernde Anwesenheit von freiem Schwefeltrioxyd verunmöglichte eine hydrolytisch verursachte Umlagerung und erhöhte zugleich die Sulfierungsgeschwindigkeit. Tatsächlich wurde durch diese Behandlungsmethode die Ausbeute der erwünschten 1,3,6-Säure um einige Prozente erhöht. Die beiden möglichen isomeren Trisulfosäuren, die sich bei der Farbstoffherstellung auf die Farbnuancen ungünstig auswirken, wurden durch Weitersulfierung zur Tetrasulfosäure eliminiert. Immerhin geht die Tetrasulfosäurebildung nicht so leicht von statten, wie *Schmid*[1]) dies annahm. Vielmehr schienen die von uns durchgeführten Versuche darauf hinzudeuten, dass die Leichtigkeit der Weitersubstituierung mit zunehmender Zahl von bereits eingeführten Sulfogruppen abnimmt. Ferner erwies es sich, dass die Mono- und die Disulfuration exotherm verlaufende Reaktionen darstellen, während die Tri- und Tetrasulfuration endotherme Prozesse sind. Wir sind jedoch auf diese ausserhalb des Rahmens unserer Arbeit liegenden Fragen nicht näher eingetreten.

Die Frage, ob bei direkter Sulfierung alle nach *Armstrong* und *Wynne* möglichen Disulfosäuren entstehen können, war fernerhin das Ziel unserer Bemühungen. Bei einer Temperatur von 130° konnten tatsächlich alle sechs Disulfosäuren nebeneinander nachgewiesen werden. Es zeigte sich, dass die 1,3-Disulfosäure nur in wenigen Prozenten

[1]) Über die erschöpfende Sulfierung des Naphthalins, Diss. ETH. 1920.

festgestellt werden konnte, unter Zuhilfenahme der Mikroidentifizierung des Krystallhabitus und der optischen Eigenschaften. Die 1,7-Säure trat in unerwartet hoher Menge auf, nämlich zu über 25%, während die 1,6-Säure den Hauptanteil von etwa 40–45% ausmachte. In etwa gleichen Mengen von je 5% erschienen die beiden symmetrischen Disulfosäuren 1,5 und 2,6, und die 2,7-Säure ergab etwa 15—20%. Aus dem mengenmässig grossen Anteil der 1,7-Säure wird zum Teil die geringe Ausbeute der 1,3,6-Trisulfosäure erklärlich, da erstere ja zur Tetrasäure führt. Wird statt von Naphthalin von der β-Monosäure ausgegangen, so steht das 1,7-Isomere etwas weniger im Vordergrund, was uns zur Annahme führte, dass sich diese auch aus der α-Monosäure bilden kann.

Zur Identifizierung der 1,3- und 1,7-Isomeren wurden dieselben auf indirektem Wege hergestellt. Die 1,3-Disulfosäure wurde aus der 2-Naphthylamin-6,8-disulfosäure (Amino-G-Säure) durch Eliminierung der Aminogruppe erhalten, und zur 1,7-Disulfosäure gelangten wir, indem die Aminogruppe der 1,7-Naphthylaminsulfosäure (*Cleve*-Säure) nach *Gattermann* durch den Sulfinsäurerest ersetzt und durch Oxydation die entsprechende Sulfosäure gewonnen wurde[1]).

Die tabellarische Zusammenfassung der Versuche und Resultate schliesst sich an den experimentellen Teil an. Desgleichen sind die charakteristischen Krystallformen der Naphthalindisulfochloride aus den Mikrophotos der Tafeln I und II ersichtlich.

Zusammenfassung.

1. Das Isomerenverhältnis ist bei direkter Sulfierung ein kompliziertes. Bei 130° konnten, von Naphthalin ausgehend, alle nach der *Armstrong*'schen Regel möglichen Disulfosäuren nebeneinander nachgewiesen werden, so auch die 1,5- neben der 2,6-Säure.

2. Die 1,7-Säure tritt, von Naphthalin ausgehend, in einer Menge von annähernd 30% auf, während bei Sulfierung der 2-Monosäure nur etwa 20% erhalten wird. Dies zeigt, dass dieses Isomere auch aus der 1-Monosulfosäure gebildet werden kann.

3. Das bei der Sulfierung der 2-Säure auftretende Isomerenverhältnis wurde in Funktion der Temperatur graphisch aufgetragen. Tabellarische Zusammenfassung der am häufigsten auftretenden Sulfosäuren, ihrer Derivate und Eigenschaften.

4. Die 1,3-Säure wurde nur bei der Sulfierung von Naphthalin, nicht aber von der 2-Monosäure beobachtet. Die Menge war aber klein, etwa 2—3%.

5. Die Isomerengemische lassen sich mittels der beiden divergierenden Löslichkeitsreihen der Salze und Sulfochloride trennen. Zur qualitativen, raschen Bestimmung führt die Mikroidentifizierung des

[1]) Eine genaue Beschreibung der Versuche, sowie eine Abhandlung über strukturtheoretische Fragen des Naphthalinkerns befindet sich in der Diss. *Richter*, Zürich 1945.

Krystallhabitus[1]) und der optischen Eigenschaften in den meisten Fällen zum Ziel.

6. Umlagerungen können sowohl auf Hydrolyse als auch auf intramolekulare Reaktionen zurückgeführt werden.

7. Die Sulfierung der 1,6- und 2,7-Säuren ergibt nicht quantitativ 1,3,6-Säure, sondern infolge Umlagerung während der Reaktion, auch bei völliger Ausschaltung von Wasser, tritt die 1,3,5,7-Tetrasulfosäure in geringer Menge auf. Die Ausbeute beträgt je nach Reaktionsbedingungen 90—98 % an Trisulfosäure.

8. Die niedrige Ausbeute an 1,3,6-Säure ist auf die bisher übersehenen 1,3- und 1,7-Isomeren zurückzuführen, die bei Weitersulfierung zu isomeren Trisulfosäuren oder zur Tetrasulfosäure führen.

9. Die kritische Operation bei der Herstellung der *Koch*-Säure ist die Disulfuration. Kann sie so geleitet werden, dass zur Hauptsache nur die 1,6- und 2,7-Säuren entstehen, so wird als Sulfierungsendprodukt beinahe quantitativ die 1,3,6-Trisulfosäure anwesend sein.

10. Die Ausbeute an 1,3,6-Trisulfosäure kann um 5—8 % erhöht werden durch Erhöhung der Temperatur und der Säurekonzentration und Verkürzung der Reaktionsdauer.

11. Die Mono- und Disulfuration sind exotherme Reaktionen und verlaufen rasch, während die Tri- und Tetrasulfierung endotherme Prozesse darstellen. Die Leichtigkeit der Einführung neuer Sulfogruppen nimmt mit zunehmendem Sulfierungsgrad ab.

12. Von der 1,3- und 1,7-Disulfosäure wurden einige Derivate hergestellt und charakterisiert.

Experimenteller Teil.

Die Sulfierungen wurden in einem Pyrexkolben mit Thermometer und gutem Rührwerk ausgeführt. Nach dem Behandeln mit Calciumhydroxyd und Natriumcarbonat wurden die Natrium-Salzlösungen auf dem Wasserbad im Vakuum eingeengt und jeweilen über Nacht stehen gelassen und hierauf das ausgefallene Salz gut abgesaugt. Der Rückstand wurde auf der Nutsche mit Alkohol zwei- bis dreimal gewaschen, zuletzt noch mit Äther. Getrocknet wurde bei 100—120° im Vakuum. Der Waschalkohol wurde zur Trockene verdampft und der Rückstand im Filtrat gelöst, das erneut auf gleiche Weise eingeengt wurde. Die letzte Fraktion war meist braun gefärbt und ergab bei der nun folgenden Umwandlung in die Sulfochloride mit Hilfe von Phosphorpentachlorid harzige oder plastische Sulfochloride. Diese konnten aber leicht gereinigt werden durch Auslaugen mit heißem Petroläther (Sdp. 100—110°). Aus der abdekantierten Lösung fielen beim Erkalten noch etwas ölige Produkte aus, die an der Gefässwand anhafteten. Nach erneutem Abgiessen der Lösung fielen meist die Sulfochloride annähernd rein aus, ohne dass dadurch aber eine Trennung der Isomeren bewirkt werden könnte. Nach mehrmaligem Auslaugen blieb die Hauptmenge der Schmieren als Rückstand im Kolben.

Nach Bestimmung des Schmelzpunktes der Rohchloride wurden diese mit kaltem Eisessig während etwa 5 Minuten gut verrieben und abfiltriert. Die braunfärbenden Bestandteile lösten sich samt den leichtlöslichen Chloriden. Nach dem Abnutschen verblieb meist ein annähernd weisser Rückstand, der nach seiner Schmelzpunktsbestimmung in zwei Teile zerlegt wurde. Der eine wurde aus heissem Eisessig, der andere aus einem

[1]) Siehe Diss. Richter, Zürich 1945.

Tabelle I.

Zusammenfassung der Versuche.

Versuch	Ausgangsstoff	Säurekonzentration	Temp.	Zeit Std.	Eingeführte Sulfogruppen Zeit min.	Eingeführte Sulfogruppen Grppn.	1,6-Säure %	1,7-Säure %	2,7-Säure %	2,6-Säure %	1,3,6-Säure %	Bemerkungen
1	β-Säure	Oleum 20%	20°	8	—	—	75–80	20–25	—	—	—	—
2	β-Säure	Oleum 20%	40°	6	360	0,98	75–80	20–25	—	—	—	—
3	β-Säure	Oleum 20%	100°	2	—	—	75	15–20	—	—	5–10	—
4	β-Säure	Oleum 20%	130°	2	120	1,05	55–60	15–20	5–10	Spur	5–10	—
5	β-Säure	Oleum 20%	160°	2	120	1,23	Spur	—	70–75	15	10–15	—
6	1,6-Säure	Oleum 20%	60°	5	270	0,61	45	—	—	—	55	—
7	β-Säure	Oleum 10%	130°	8	420	1,14	65	15–20	—	10	5–10	—
8	Naphthalin	Monohydrat	130°	4	—	—	40–45	25–30	15–20	5	—	1,5-Säure: 5%. Naphthalin in Kälte während 2 Stdn. eingetr.
9	1,6-Säure	Oleum-Überschuss	160°	10	—	—	—	—	—	—	92,5	Oleummenge ausreichend zur Tetrasulfuration. Salze bei 200° getrocknet — 3,8% Tetrasäure
10	2,7-Säure	Oleum-Überschuss	160°	10	—	—	—	—	—	—	87	Oleummenge ausreichend zur Tetrasulfuration. Salze bei 200° getrocknet — 4% Tetrasäure
11	Naphthalin	Monohydrat	130°	4	—	—	35–40	25–30	20–25	5	—	1,5-Säure: 5%. Naphthalin in Monohydr. bei 130° eingetragen
12	Naphthalin	Monohydrat	160°	5	240	1,29	5–10	—	45–50	15–20	20–25	—
13	Naphthalin	Oleum konst.	160°	1	15	2,08	—	—	—	—	—	Versuch siehe Tabelle II
15	Naphthalin	Oleum konst.	200°	5/6	10	2,33	—	—	—	—	—	Versuch siehe Tabelle II

andern Lösungsmittel, meist Benzol, umkrystallisiert. Die im Eisessigfiltrat gelösten, leicht löslichen Chloride wurden mit Wasser ausgefällt, und nach dem Abfiltrieren und Trocknen auf gleiche Weise behandelt.

Es wurde auch der Versuch unternommen, die Chlorierung in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff, auszuführen. Diese Methode zeigte aber keine besonderen Vorteile, da das Zersetzungswasser mit Benzol gut ausgeschüttelt, getrennt und die Benzollösung getrocknet werden musste, was einen beträchtlichen Zeitverlust darstellt. Die Ausbeute war aber annähernd quantitativ.

Die Sulfierung von Naphthalin bei dauernder Anwesenheit von freiem Schwefeltrioxyd bereitete einige Schwierigkeiten. Die gleichzeitige Zugabe von Oleum und geschmolzenem Naphthalin in den Reaktionskolben war nicht leicht durchzuführen. Bei einem zu grossen Überschuss an Oleum traten Verluste durch Abdampfung ein, und bei zu rascher Zugabe von Naphthalin konnte das entstehende Reaktionswasser die Versuchsbedingung der Ausschaltung von Wasser zunichte machen. Nach verschiedenen Vorversuchen wurde folgende Versuchsanordnung getroffen. Ein Pyrexfünfhalskolben wurde mit Rührwerk, Quecksilberverschluss und Thermometer versehen. Ein Tubus wurde mit einer Spiralwaschflasche mit titrierter, gewöhnlicher Schwefelsäure, und diese mit einer Waschflasche, n. NaOH enthaltend, verbunden. Damit konnte das abgedampfte SO_3 aufgefangen und bestimmt werden. Die beiden andern Tuben dienten der Zuleitung von Oleum aus einem Tropftrichter und von Naphthalin. Letzteres wurde in einem *Erlenmeyer*-Kolben eingewogen und mit einem bis auf den Boden reichenden U-Rohr und einer zweiten, höher stehenden Zuleitung versehen, welche am Presslufthahn angeschlossen wurde. Dadurch liess sich bequem durch die Luftregulierung das auf dem Sandbad erhitzte Naphthalin in den Reaktionskolben einpressen, ohne dass eine Verstopfungsgefahr befürchtet werden musste.

Während der Sulfuration wurde eine Probe entnommen, im Oleumapparat mit Wasser versetzt und titriert. Auf Grund der verbrauchten Säure wurde die Zahl der eingeführten Sulfogruppen berechnet. Desgleichen wurde eine Probe nach Abschluss der Sulfierung bestimmt. Nach dem Aufgiessen der Masse auf Eis, dem Behandeln mit Kalk und Soda wurden, wie oben angegeben, die Natriumsalze der fraktionierten Krystallisation unterzogen. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in den Tabellen I und II zusammengefasst. Die wichtigsten Eigenschaften der Disulfosäuren sowie der 1,3,6-Trisulfosäure sind aus Tabelle III ersichtlich.

Das 1,3,6-Trisulfochlorid schmilzt bei 196—197°, entgegen den bisherigen Publikationen, die einen Schmelzpunkt von 191° angeben.

Tabelle IIa.

Trisulfuration unter Ausschluss von Wasser.

Versuch	Temp.*)	Dauer Std.	Tetrasulfosäure ber. auf verbrauchtes SO_3 %	Tetrasulfosäure ber. auf verbrauchte HNO_3 bei nachfolg. Nitr.	Isolierte 1,3,6-Säure %	Isolierte 1,3,5-Säure %	Tetrasulfosäure %	Bemerkungen
13	162° (–180°)	1	11,3	—	62–65	26–28	6–7	—
14	180° (–196°)	$^5/_6$	—	—	66–68	8–10	20–22	—
15	198° (–208°)	$^5/_6$	33,1	—	68–72	—	28–30	—
16	160°—170°	1	—	21,0	—	—	—	Diplomarbeit *van Steeden* S.S.1944, org. techn. Abtlg.
17	160°—170°	$1^3/_4$	20,3	17,8	—	—	—	
18	175°—210°	$^5/_6$	21,5	21,5	—	—	—	
19	195°—210°	$^3/_4$	16,2	23,8	—	—	—	

*) Die während kurzer Zeit bei Naphthalinzugabe erreichten Temperaturen sind eingeklammert.

Sulfierung der 1,6- resp. 2,7-Säure mit Oleum.

Die technischen Natriumsalze wurden durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt und zur Kontrolle ihrer Reinheit eine Probe in das Sulfochlorid übergeführt. Die Rohchloride schmolzen 2—3° unterhalb des richtigen Schmelzpunkts. Je 10 g der so gereinigten und bei 200° getrockneten Salze wurden während 10 Stunden in einem Rundkolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler, der mit einem Calciumchloridrohr versehen war, bei 160° mit 20 cm³ Monohydrat und 30 g 20-proz. Oleum erhitzt und nach dem Aufgiessen auf Eis die Natriumsalze hergestellt. Diese wurden wie üblich in die Sulfochloride übergeführt und aus Eisessig umkrystallisiert. Von 3,7 g Rohchlorid der 2,7-Sulfierung (Schmelzpunkt 170—210°) wurde 3,2 g 1,3,6-Trisulfochlorid (Smp. 195 bis 196°) und 0,15 g in Eisessig unlöslicher Rückstand (Smp. 240—250° = Tetrasulfochlorid) erhalten. Durch Umkrystallisation aus Nitrobenzol fielen warzige Krystalle vom Smp. 259—261° aus. Aus 5,3 g Rohchlorid der 1,6-Sulfierung wurden 4,9 g 1,3,6-Trisulfochlorid und 0,2 g Tetrasulfochlorid erhalten, was mengenmässig etwa dieselben Verhältnisse wie bei der 2,7-Säure ergibt.

Naphthalinsulfierung bei 130°.

128 g fein gepulvertes Naphthalin wurde innert zwei Stunden in kleinen Portionen bei Zimmertemperatur zu 520 g Monohydrat zugegeben. Die Temperatur stieg dabei von 15 auf 25°. Dann wurde annähernd 4 Stunden unter gutem Rühren auf 130° erhitzt. Nach dieser Zeit wurde die Lösung abgekühlt und in drei Liter Eiswasser gegossen. Die Bindung der überschüssigen Schwefelsäure erfolgte durch Zugabe von Kreide in der Kälte; nach Neutralisation wurde zum Kochen erhitzt, heiss vom Gips abfiltriert und mit heissem Wasser gewaschen. Mit Soda wurden hierauf in der Hitze die Natriumsalze hergestellt und nach dem Filtrieren im Vakuum eingeengt.

Frakt.	%	Rohchlorid Smp.	Fraktionen aus Eisessig I	II	III	IV	Isomere*
I.	15,8	105—120°	120—124°	179—182°	122—126°	120—125°	**1,6** + 1,5
II.	23,5	120—130°	124—126°	129—150°	111—120°	122—126°	**1,6** + 2,7
III.	21,5	125—145°	115—150°	157—158°	116—145°	155—157°	1,6 + **2,7**
IV.	4,5	125—140°	156—157°	222—224°	135—150°	120—180°	**2,6** + 2,7
V.	22,8	100—110°	119—121°	120—121°	119—120°	115—120°	**1,7**
VI.	11,9	110—120°	120—121°	120—130°**	115—125°	110—130°	**1,7** + 1,3

* Hauptprodukte fette Ziffern.
** Aus Dioxan umkrystallisiert Smp. 127—130°, Krystallformen/typ. 1,3-Habitus.

Herstellung der 1,3-Disulfosäure.

100 g rohe 2-Naphthylamin-6,8-disulfosäure (Amino-G-Säure) wird in der Hitze in 1 Liter Wasser gelöst und heiss filtriert. Zu dem auf ½ Liter eingeengten Filtrat wird 200 cm³ konz. Salzsäure zugegeben und über Nacht stehengelassen. Man saugt den entstandenen Niederschlag feiner verfilzter Nädelchen ab und wäscht mit verdünnter Salzsäure. Der gut abgesaugte Rückstand wird hierauf in etwa 300 cm³ Wasser in der Hitze gelöst und mit calc. Soda auf Lackmus neutralisiert und nach dem Aufkochen heiss filtriert. Das Mono-Natrium-Salz kann nach Stehenlassen über Nacht abfiltriert werden. Es wird mit wenig Wasser, hierauf mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 66 g entsprechend 14 g Nitrit.

33 g (= $^1/_{10}$ Mol) der so gereinigten Amino-G-Säure wird in einem Gemisch von 50 cm³ 2-n. Sodalösung und 50 cm³ Wasser warm gelöst, hierauf bei 0—5° unter gutem Rühren mit 30 cm³ konz. Salzsäure und einer Lösung von 7 g Natriumnitrit in 20 cm³ Wasser versetzt. Nach etwa 15 Minuten wird die Acidität auf Kongopapier geprüft,

Tabelle IIb.

Trisulfuration unter Ausschluss von Wasser.

Versuch	Na-Salz-Fraktionen	% der Gesamt-Na-Salze	Rohchlorid Smp.	Sulfochloridfraktionen*) I %	I Smp.	II %	II Smp.	III %	III Smp.	IV %	IV Smp.	Isomere**)
13	I	46	—	57	190°—191°	5	190°—195°	33	145°—146°	4,5	230°—250°	**1,3,6**; 1,3,5; 1,3,5,7
	II	15,8	100°→	61	110°→	34	138°—142°	72	143°—146°	18	180°—190°	**1, 3, 5**; 1, 3, 6
	III	29,7	180°→	51	185°—190°	39	188°—191°	27	192°—196°	—	—	**1, 3, 6**
	IV	8,5	165°→	72	182°—190°	61	190°—194°	—	—	26	250°—260°	**1, 3, 6**; 1, 3, 5, 7
14	I	37,3	125°→	84	185°—190°	14	140°—145°	11	144°—146°	—	—	**1, 3, 6**; 1, 3, 5
	II	11,1	110°→	44	137°—142°	38	190°—192°	37	143°—145°	19	125°→	**1, 3, 5**; 1, 3, 6
	III	47,7	170°→	58	180°—190°	55	190°—191°	6	150°—220°	38	230°—250°	**1, 3, 6**; 1, 3, 5, 7
	IV	3,8	175°→	31	188°—190°	65	250°—260°	—	—	—	—	1, 3, 6; **1, 3, 5, 7**
15	I	53	175°→	96	185°—190°	92	190°—191°	15	193°—196°	—	—	**1, 3, 6**
	II	33	130°→	39	168°→	35	189°—191°	55	250°—260°	50	262°—264°	**1, 3, 5, 7**; 1, 3, 6
	III	14	185°→	15	167°—181°	12	182°—186°	76	220°—250°	72	260°—263°	**1, 3, 5, 7**; 1, 3, 6

*) Die Sulfochloridfraktionen wurden nicht nach einer einheitlichen Methode isoliert, sie ergänzen sich auch nicht auf 100%, da einige Fraktionen nur durch Umkrystallisation der vorangehenden gewonnen wurden. Die Prozente beziehen sich auf die Salzfraktionen.

**) Hauptprodukte fette Ziffern.

Tabelle III.

Charakteristische Eigenschaften der Sulfosäuren und einiger Derivate.

Säure	Aussalzbarkeit Na-salz	Sulfochlorid Smp.	Sulfochlorid: krystalline Eigenschaften aus Eisessig	Sulfamid Smp.	Benzidinsalz	β-Naphthylaminsalz	Thiuroniumsalz	p-Toluidinsalz
1, 3	—	137,5°	Abgekantete Prismen, manchmal lanzettförmige Krystalle. Gerade Auslöschung, optisch negativ.	292°—293°	Monokline Prismen, leicht löslich	Nur Trübung	Amorph, leicht löslich	Fällt nicht aus
1, 7	—	122,5°	Monokline Prismen, seltener Nadeln, schiefe Auslöschung, optisch negativ.	298°—300°	Rechteckige Prismen, leicht löslich	Nur Trübung	Amorph, leicht löslich	Fällt nicht aus
1, 6	+ Nadeln	128°–129°	Charakteristische, unscharfe Prismenbüschel, gerade Auslöschung, opt. Charakter nicht bestimmbar (ausnahmsw. auch ger. Auslöschg).	297°—298°	Nadelbüschel, in Hitze löslich	Nadeln, in Wärme gut löslich	Fällt ölig aus	Sehr leicht lösliche Flocken
2, 7	+ Nadeln	157°–158°	Rhombische Krystalle, auch sechseckige Blättchen, gerade Auslöschung, optisch positiv.	242°—243°	Nadeln oder Blättchen, in Hitze schwer löslich	Nadeln, etwas schwerer löslich als 1, 6-	Amorph, in Wärme löslich	Nadeln, in Hitze leicht löslich
1, 5	+ + Blättchen	183°	Rechteckige Prismen, gerade Auslöschung, optisch negativ.	> 310°	Amorph, in Hitze schwer löslich	Flockiger Niederschlag, schwer löslich	Sechseckige Blättchen, schwer löslich	Prismen u. Blättchen, in Wärme gut löslich
2, 6	+ + Amorph	225°–226°	Nadeln, Auslöschungsrichtung ca. 45°, optischer Charakter deshalb nicht bestimmbar.	> 305°	Nadeln, in Hitze schwer löslich	Flockiger Niederschlag, schwer löslich	Nadeln, in Hitze löslich	Nadeln, in Wärme gut löslich
1, 3, 6	—	197°	Tetragonale Krystalle, diagonale Auslöschung (also nicht reguläres System, sonst wären die Krystalle optisch isotrop).	—	Amorph, in Hitze schwer löslich	Amorph, löslich in Hitze, fällt aber schwer aus	Nur milchige Trübung	Fällt nicht aus
1, 3, 5	—	146°	Würfelige Krystalle, schwach rhombisch deformiert, diagonale Auslöschung (ger.), optisch positiv.	—	Fällt nur schwer aus, Trübung	Fällt nicht aus	Fällt ölig aus	Fällt nicht aus

ferner wird untersucht, ob Kaliumjodid-Stärkepapier noch gebläut wird; ist dies der Fall, so versetzt man den entstandenen dicken Brei mit 200 cm³ gesättigter Kochsalzlösung und saugt scharf ab. Hierauf wird erst mit gesättigter, dann mit halbgesättigter Kochsalzlösung, zuletzt mit Alkohol gewaschen. Der so behandelte Rückstand wird noch feucht in einen 1-litrigen Rundkolben gebracht, mit 300 cm³ Alkohol und 30 cm³ Wasser versetzt und nach Zugabe von 1 g Naturkupfer unter Rückfluss auf dem Wasserbad langsam erwärmt. Besser noch als Naturkupfer ist die Verwendung einer Suspension von etwa 10 g CuO in Alkohol. Die Reaktion verläuft rascher, als wenn metallisches Kupfer angewandt wird. Die Gasentwicklung setzt rasch ein und läuft ohne weitere Wärmezufuhr von selbst weiter, während sich der Niederschlag gleichzeitig mit gelber Farbe löst. Bei Nachlassen der Gasentwicklung wird zum Kochen erhitzt, bis eine Probe des Gemisches mit R-Salz nicht mehr kuppelt. Hierauf filtriert man das Reaktionsprodukt ab, neutralisiert mit Soda und verdampft auf dem Wasserbad zur Trockene. Das bei 100° getrocknete Rohprodukt enthält noch 2-Naphthol-6,8-disulfosäure, bei Anwendung von Kupferoxyd weniger als mit metallischem Kupfer, die durch Auslaugen mit Alkohol entfernt werden kann. Das feingepulverte Salz wird mit der 10- bis 15-fachen Menge Alkohol am Rückfluss gekocht oder im *Soxhlet* extrahiert. Eine in Wasser gelöste Probe des Rückstands darf mit diazotiertem p-Nitranilin keine Rotfärbung mehr ergeben. Man erhält etwa 27 g 1,3-naphthalindisulfosaures Natrium = ca. 80% der Theorie.

1,3-Naphthalindisulfochlorid.

Das Natriumsalz der aus Amino-G-Säure gewonnenen 1,3-Säure wurde mittels Phosphorpentachlorid in das Sulfochlorid übergeführt. Das Rohchlorid war stark gelb gefärbt, was auf geringe Mengen von Naphtholsulfosäure schliessen lässt, die in 2-Chlor-6,8-disulfochlorid übergeführt wird. Das Rohchlorid zeigte einen Schmelzpunkt von 125 bis 133°. Beim Verreiben mit Eisessig nimmt dieser die färbenden Bestandteile nur in geringem Masse auf. Das aus der Eisessiglösung mit Wasser ausgefällte Produkt war grünlich gefärbt und schmolz bei 129—131°.

Eine Probe des Rohchlorids wurde mit Petroläther (Smp. 100—110°) in der Hitze behandelt und heiss abfiltriert. Beim Abkühlen der Lösung entstand eine Trübung, die auf Zusatz von Äther wieder verschwand. Aus Petroläther krystallisieren sternförmig angeordnete Nadeln aus, die bei 130° zu schmelzen beginnen. In Äther ist das 1,3-Sulfochlorid beträchtlich besser löslich.

Die gelbfärbende Verunreinigung lässt sich durch Auswaschen mit Aceton grösstenteils entfernen und der Rückstand durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln, wie Benzol, Eisessig und Dioxan, nahezu rein erhalten. Eine Umkrystallisation aus Aceton blieb erfolglos, da die Krystallbildung nur schwer erfolgt; meist wird nur ein amorpher, schlammiger Niederschlag erhalten.

Merkwürdig ist die Beibehaltung einer schwach gelblichen Farbe, die auch bei konstantem Schmelzpunkt noch anwesend ist. Am besten liess sich diese bei der Umkrystallisation aus Dioxan entfernen, jedoch auch nicht vollständig.

Es wurde auch der Versuch unternommen, die hartnäckig mitgehende Färbung durch Chromatographierung zu adsorbieren, was aber ebenfalls nicht vollständig gelang. Wohl wurde ein schwaches Chromatogramm erhalten, aber das aus der Lösung auskrystallisierende Sulfochlorid war immer noch schwach gefärbt.

Der Krystallhabitus ist je nach Lösungsmittel verschieden, entweder bilden sich kurze oder lange Prismen, deren Merkmal die beiden ungleich abgeschrägten Flächen bilden; häufig fällt das Sulfochlorid auch in lanzettförmigen Krystallen aus, so aus Petroläther und Benzol. Das 1,3-Chlorid ist in allen Lösungsmitteln gut löslich. Smp. 137,2 bis 137,5°.

25,08 mg Subst. gaben 21,97 mg AgCl

$C_{10}H_6O_4Cl_2S_2$ Ber. Cl 21,67 Gef. Cl 21,81%

Tafel I.

Verschiedene Erscheinungsformen des 1,3-Sulfochlorids aus Eisessig

1,3-Sulfochlorid im polarisierten Licht]

1,3-Sulfochlorid aus Benzol und Ligroin

2,7-Sulfochlorid im polarisierten Licht

Zwei typische Erscheinungsformen des 1,7-Sulfochlorids

1,6-Sulfochlorid

2,6-Sulfochlorid

1,3,6-Sulfochlorid

1,3,6-Sulfochlorid im polarisierten Licht

1,5-Sulfochlorid, rechts grosse Ähnlichkeit mit dem 1,3,6-Habitus

Gemisch von 1,6- und 2,7-Sulfochlorid

Gemisch von 1,6- und 1,7-Sulfochlorid

Gemisch von 1,3- und 1,7- Sulfochlorid, rechts im polarisierten Licht: bei den senkrecht aufeinanderstehenden Krystallen sind die verschiedenen Auslöschungsrichtungen der beiden Isomeren deutlich erkennbar

1,3-Naphthalindisulfamid.

Das Sulfamid wurde durch Einwirkung von Ammoniak auf das Sulfochlorid nach bekannter Methode erhalten. 2 g des reinen Sulfochlorids wurden mit 10 cm³ 25-proz. Ammoniak während einer Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das zum Teil in Lösung gegangene Sulfamid wurde mit verdünnter Salzsäure ausgefällt und auf der Nutsche mit Wasser gut ausgewaschen. Nach dem Lösen in verdünnter Natronlauge und nochmaligem Fällen mit Salzsäure fiel es in fast reiner, aber amorpher Form aus.

Durch Umkrystallisation aus Methanol wurde es in Form mikroskopisch feiner Nadeln vom Smp. 292—293° gewonnen. Es ist in Essigester, Xylol, Toluol und Benzol nahezu unlöslich, und wenig löslich in Methanol. Aus Natronlauge mit Salzsäure gefällt, erhält man seidige Nadeln oder Blättchen.

20,35 mg Subst. gaben 1,72 cm³ N_2 (17°, 732 mm)
$C_{10}H_{10}O_4N_2S_2$ Ber. N 9,79 Gef. N 9,58%

1,3-Naphthalindisulfanilid.

Das Sulfochlorid ergab durch Erwärmen mit einem Überschuss von frisch destilliertem Anilin während zwei Stunden am Rückflusskühler das Sulfanilid, das durch Umfällen aus Natronlauge gereinigt wurde. Aus Methanol oder Dioxan kurze tetraedrische Prismen oder Würfel, Smp. 205,2—205,8°.

19,55 mg Subst. gaben 1,16 cm³ N_2 (22°, 723 mm)
$C_{22}H_{18}O_4N_2S_2$ Ber. N 6,39 Gef. N 6,53%

1,3-Naphthalindisulfosaure Salze.

Alle Salze der 1,3-Disulfosäure sind sehr leicht löslich, besser noch als diejenigen des 1,7-Isomeren. Löslichkeit des Natriumsalzes in Wasser: bei 18° 1 : 0,75, in Methanol: 1 : 10,8, in Äthanol praktisch unlöslich; es lässt sich mit 25-proz. Kochsalzlösung nicht aussalzen.

Herstellung der 1,7-Naphthalindisulfosäure.

120 g einmal umkrystallisierte 1,7-Naphthylaminsulfosäure (*Cleve*-Säure) ·1 H_2O (= ½ Mol) wird in 500 cm³ Wasser gelöst und mit 20 g Ätznatron in 200 cm³ Wasser in das Natriumsalz übergeführt. In ein Becherglas mit 600 cm³ 2-n. Salzsäure wird unter Rühren bei 0—5° gleichzeitig die Lösung der *Cleve*-Säure und von 35 g Natriumnitrit in 300 cm³ Wasser langsam einlaufen gelassen. Das Diazoniumsalz fällt rasch als gelbliche Masse aus. Nach Beendigung des Eintropfens der Lösungen, nach etwa 30 Minuten, wird nachgeprüft, ob die Lösung noch sauer reagiert und auf Kaliumjodid-Stärkepapier eine schwache Bläuung hervorruft. Man rührt noch eine halbe Stunde lang unter Eiskühlung und saugt scharf ab. Der Rückstand wird mit wenig Wasser gewaschen und noch feucht während dreissig Minuten zu einer auf 5° gekühlten Mischung von 50 cm³ konz. Schwefelsäure, 500 cm³ Wasser und 50 g Naturkupfer, die mit Schwefeldioxyd gesättigt wurde, unter gutem Rühren zugegeben. Nach kurzer Zeit entweicht unter Blasenbildung Stickstoff. Man leitet nun unter Kühlung fortwährend Schwefeldioxyd ein, bis alles Diazoniumsalz zersetzt worden ist, was an einer Probe mit R-Salz kontrolliert werden kann. Die entstandene Sulfinsulfonsäure wird abfiltriert und durch Zugabe von 150 g Kochsalz und 100 cm³ konz. Schwefelsäure unter Rühren ausgesalzen, was nach einigen Stunden annähernd quantitativ geschieht. Das in hellen Blättchen erhaltene Produkt wird nun ohne Trocknung auf Phenolphthalein neutralisiert. Dann gibt man 50 cm³ 30-proz. Perhydrol zu und lässt über Nacht stehen. Die Oxydation ist nach dieser Zeit beendet, und das 1,7-Natriumdisulfonat kann durch Einengen der Lösung gewonnen werden. Ausbeute: 55 g = ca. 33% der Theorie.

1,7-Naphthalindisulfochlorid.

Dieses wurde auf die übliche Weise hergestellt. Die Löslichkeit beträgt in Benzol bei 20° etwa 6%. Es ist aber auch in allen andern Lösungsmitteln löslich. Auffallend ist die Einlagerung von Benzol, Toluol usw. in den Krystallbau. Die auskrystallisierten Prismen besitzen frisch abfiltriert einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt als die im Vakuum getrockneten Krystalle. An der Luft verwittern sie rasch. Aus Eisessig konnte eine solche Einlagerung des Lösungsmittels nicht beobachtet werden. Der Krystallhabitus ist von dem 1,3-Isomeren merklich verschieden, so dass die Verwechslungsgefahr gering ist. Das 1,7-Sulfochlorid krystallisiert aus Eisessig in charakteristischen flachen Prismen, die im Gegensatz zum 1,3-Sulfochlorid an den Enden nicht abgekantet sind.

Smp. 122,2—122,5°.

1,7-Naphthalindisulfamid.

Die Herstellung erfolgte wie beim 1,3-Isomeren. Die Reinigung geschah ebenfalls durch Umfällen aus verdünnter Natronlauge, aus der es nach Zugabe von Salzsäure in Nadeln ausfiel, die in Wasser, Alkohol, Äther und Toluol praktisch unlöslich sind.

Smp. 298—300°.

1,7-Naphthalindisulfosaure Salze.

Die Löslichkeit ist etwas geringer als diejenige der 1,3-Salze, aber immer noch grösser als die aller andern Sulfosäuren. Das Natriumsalz wurde aus dem Sulfochlorid durch Verseifung mit Natronlauge rein erhalten. Es war vorerst grünlich gefärbt, konnte aber durch Waschen mit Methanol schneeweiss erhalten werden. Löslichkeit in Wasser bei 17° 1 : 2,5, in Methanol: 1 : 25. Nicht aussalzbar aus 25-proz. Kochsalzlösung.

Technisch-chemisches Laboratorium,
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

---

31. Etude critique des réactifs des cations.
13. Réactifs des cations des éléments des terres rares et de l'yttrium

par **P. Wenger** et **R. Duckert.**
(Collaboratrice Mlle **Y. Rusconi**)

(17 I 45)

Dans une étude précédente, nous avons examiné le cas du cérium[1]) que nous ne reprendrons pas présentement. Mais il est nécessaire que nous donnions le résultat de nos recherches sur l'ensemble des terres rares, continuant par là l'étude générale que nous avons entreprise[2]).

Notre point de départ est la liste des réactifs établie par la «Commission Internationale des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux» (1er Rapport de la Commission), ainsi que les indications de la bibliographie à partir de l'année 1937.

Le problème de la détection des terres rares est certainement le plus délicat de l'analyse qualitative minérale, si l'on a recours aux seules méthodes chimiques. En effet, il n'existe pas de réactif spéci-

---

[1]) Helv. **25**, 1547 (1942); **26**, 416 (1943).

[2]) 12e Etude, Helv. **27**, 1839 (1944).

que (dans le groupe) pour chacun de ces éléments, à trois exceptions près: le lanthane, le cérium et l'europium. On peut même dire que pour beaucoup d'entre les terres rares il n'existe pas du tout de réactif chimique, les méthodes de détection physico-chimiques (spectrographie en particulier) permettant une solution pratique et précise de ce problème; les méthodes chimiques générales sont avant tout des procédés de séparations de ces éléments en vue de leur obtention à l'état pur (*G. Urbain*[1])).

Il est cependant très utile de pouvoir détecter l'ensemble des terres rares au cours de l'analyse qualitative générale et même de distinguer l'un de l'autre les deux sous-groupes classiques des terres yttriques et des terres cériques. C'est dans ce sens que nous avons orienté notre étude critique.

I. Réactifs généraux des cations des terres rares.

Nous avons retenu comme réactif général celui qui depuis longtemps a été utilisé avec de très bons résultats: l'acide oxalique.

Ce réactif, après élimination des cations qui précipitent par l'acide sulfhydrique en milieu acide, permet de séparer les terres rares des éléments du groupe du sulfure d'ammonium. On peut opérer de la façon suivante: le précipité de sulfures et d'hydroxydes, obtenu en milieu ammoniacal par l'action du sulfure d'ammonium, est filtré pour éliminer les éléments alcalino-terreux qui se trouvent en solution. Le précipité redissous dans un acide est traité par l'hydroxyde et le peroxyde de sodium. Les ions des éléments V, Al, Cr, U, Be, In et Zn passent en solution, tandis que ceux des éléments Fe, terres rares, Y, Ti, Zr, Th, Sc, Mn, Co, Ni et même In partiellement, précipitent sous la forme d'hydroxydes ou d'hydrates d'oxydes. Ce dernier précipité est traité par l'acide chlorhydrique qui fait passer en solution les ions des éléments Fe, Ti, Zr, In, Mn, Co et Ni, tandis que le résidu contient les ions des terres rares et ceux du cérium, du thorium et du scandium. Il pourra donc être examiné de plus près en vue de la détection des éléments des terres rares, par l'emploi de l'acide oxalique, une fois les derniers éléments cités repris en solution[2–4]).

Voici les caractéristiques du réactif:

Acide oxalique, HOOC—COOH.

Réactif: Solution saturée d'acide oxalique dans l'eau.
Technique: En macro-éprouvette, à chaud, en milieu légèrement acide (ClH).
Caractéristique: Précipité cristallin blanc.
Limite de perceptibilité: 50 [D][5]. — *Limite de dilution:* 10^{-5}.
Spécificité: Précipitent également: Y, Th, Ba, Sr, Ca. Ne précipitent pas: Nb, Ta, Al, Fe, U, Ti, Zr, Hf, Sc.
Bibliographie: [5–8]).

---

[1]) *G. Urbain*, Chem. Reviews **1**, 143 (1925).

[2]) *A. A. Noyes* et *W. C. Bray*, Chem. Reviews **1**, 277 (1925).

[3]) *F. P. Treadwell*, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 19e éd., *F. Deuticke*, Vienne 1943, p. 504.

[4]) *P. Wenger* et *G. Gutzeit*, Manuel de Chimie analytique qualitative minérale, *Georg*, Genève 1933, p. 142.

[5]) *F. P. Treadwell*, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 19e éd., *F. Deuticke*, Vienne 1943, p. 504. [6]) *H. Behrens*, Z. anal. Ch. **30**, 144 (1891).

[7]) *Behrens-Kley*, Mikrochemische Analyse, 2e éd., *L. Voss*, Leipzig 1921, p. 122 à 133.

[8]) *P. Wenger* et *G. Gutzeit*, Manuel de Chimie analytique qualitative minérale, *Georg*, Genève 1933, p. 142 à 150.

Nous avons éliminé quelques réactifs généraux qui présentaient un intérêt beaucoup moindre que l'acide oxalique. Ce sont:

Acide gallique (*F. M. Semiakin*).
Chlorhydrate de morphine (*F. M. Semiakin*).
Teinture de cochenille (*G. Beck*).

II. Eléments du sous-groupe cérique.

Lanthane, cérium, néodyme, praséodyme, samarium.

Nous avons éliminé:

Tétrahydroxy-1,2,5,8-anthraquinone (quinalizarine) (*A. S. Komarowski* et *I. M. Korenman*)

pour ne garder que l'acide succinique qui permet une identification sure des éléments cériques par une recherche au microscope. Les succinates des éléments cériques se présentent sous la forme de buissons d'aiguilles fines et incolores, alors que les éléments yttriques cristallisent très différemment et n'amènent pas de perturbation.

Acide succinique, $HOOC—CH_2—CH_2—COOH$.

Réactif: Succinate d'ammonium solide.
Technique: Sous le microscope, en milieu neutre avec un excès de réactif.
Caractéristique: Buissons d'aiguilles fines incolores.
Limite de perceptibilité: 30 $[M]^{0,01}$. — *Limite de dilution:* $10^{-2,52}$.
Spécificité: Ne réagit pas: Ta. Précipité amorphe: Zr. Précipité brun: Fe(III).
Cristallisation différente: Nb, U, Eu, Be, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Th, Sc, Ca.
Bibliographie: [1]).

III. Eléments du sous-groupe yttrique.

Europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutécium (cassiopéium), ainsi que **l'yttrium.**

Après avoir éliminé 2 réactifs:

Acide glycolique (*Behrens-Kley*),
Acide hydroxy-2-butyrique ou acide hydroxy-2-isobutyrique (*Behrens-Kley*),

nous retenons, comme réactif de ce sous-groupe, l'acide lactique qui permet une recherche sous le microscope; les éléments yttriques donnent des prismes incolores caractéristiques. Les autres ions des éléments des terres rares ne réagissent pas.

Acide lactique, $CH_3—CHOH—COOH$.

Réactif: Acide lactique pur.
Technique: Sous le microscope, en milieu neutre.
Caractéristique: Prismes incolores.
Limite de perceptibilité: 10 $[M]^{0,01}$. — *Limite de dilution:* 10^{-3}.
Spécificité: Ne réagissent pas (en proportion 100 : 1): Nb, Ta, Fe, U, Ce, La, Nd, Zr, Th, Ca.
Réagit de la même façon: Sc.
Bibliographie: [2]).

---

[1]) *Behrens-Kley*, Mikrochemische Analyse, 2e éd., *L. Voss*, Leipzig 1921, p. 125 à 132.
[2]) *Behrens-Kley*, Mikrochemische Analyse, 2e éd., *L. Voss*, Leipzig 1921, p. 123.

IV. Lanthane.

Nous avons pour cet élément un réactif spécifique: l'iode; c'est raison pour laquelle nous avons éliminé tous les autres dont voici liste:

La··· 1[1]) Sulfate disodique (sulfate dithallique) (*Behrens-Kley*).
La··· 3 Succinate d'ammonium (*Behrens-Kley*).
La··· 9 Jaune d'aniline S (*I. M. Kolthoff*).
La··· 10 Tétrahydroxy-1,2,5,8-anthraquinone (quinalizarine) (*I. M. Kolthoff*).
La··· 11 Hydroxy-8-quinoléine (oxine) (*Th. I. Pirtea*).

ode, I_2.

réactif: Acétate de sodium à 1% dans l'eau. Iode 0,02 N. Ammoniaque N.

technique: En macro-éprouvette, en présence d'acétate alcalin, en milieu légèrement alcalin (ammoniaque) (chauffer éventuellement).

aractéristique: Précipité floconneux bleu.

imite de perceptibilité: 3000 $[D]^5$. — *Limite de dilution:* $10^{-3,18}$.

pécificité: Spécifique dans le groupe des terres rares et des éléments voisins.
Gênent: les cations fortement colorés.
Même réaction: amidon.

Bibliographie: [2]).

V. Cérium.

Nous avons déjà étudié cet élément pour lui-même et publié le résultat de nos recherches dans ce périodique[3]).

VI. Europium.

G. Beck, dans ses études sur les terres rares, a découvert un réactif spécifique de l'europium (dans le groupe de ces éléments); cette spécificité provient du potentiel réducteur exceptionnellement élevé du cation $Eu^{\cdot\cdot}$.

Zinc + cacothéline. $Zn + C_{21}H_{21}(OH)_2 \cdot (NO)_2 \cdot N_2O_3 \cdot NO_3H$.

Réactif: Acide chlorhydrique 5 N, zinc métallique, solution de cacothéline à 0,25 % dans l'eau.

Technique: En micro-éprouvette, en milieu acide (ClH) et réducteur (Zn).

Caractéristique: Coloration violette.

Limite de perceptibilité: 3 $[C]^1$. — *Limite de dilution:* $10^{-5,52}$.

Spécificité: La réaction est spécifique dans le groupe des terres rares.
Même réaction: $Sn^{\cdot\cdot}$, $Mo^{\cdot\cdot\cdot}$, $W^{\cdot\cdot\cdot}$, $V^{\cdot\cdot\cdot}$, $Nb^{\cdot\cdot\cdot}$, $U^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ti^{\cdot\cdot\cdot}$, $Re^{\cdot\cdot\cdot}$.

Bibliographie: [4]).

VII. Eléments Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

On ne connaît pas de réactifs spécifiques de ces éléments, mais quelques réactifs généraux qui ne présentent pas d'intérêt; c'est pourquoi nous les avons éliminés.

En voici la liste:

$Pr^{\cdot\cdot\cdot}$ 4, $Nd^{\cdot\cdot\cdot}$ 4 et $Sm^{\cdot\cdot\cdot}$ 4, Succinate d'ammonium (*Behrens-Kley*).
$Pr^{\cdot\cdot\cdot}$ 7 et $Nd^{\cdot\cdot\cdot}$ 7 Tétrahydroxy-1,2,5,8-anthraquinone (quinalizarine) (*A. S. Komarowski* et *I. M. Korenman*).

---

[1]) Ces numéros ont été adoptés dans le 1er Rapport de la «Commission des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux».

[2]) *D. Krüger* et *E. Tschirsch*, B. **62**, 2776 (1929).

[3]) Helv. **25**, 1547 (1942) et **26**, 416 (1943).

[4]) *G. Beck*, Mikroch. Acta **3**, 141 (1938); C. **1939**, II, 2626; Abstr. **1938**, 5333[3].

VIII. Yttrium.

Il est normal de traiter ici le cas de l'yttrium qui, bien que n'étant pas un élément des terres rares, se trouve toujours dans ce groupe par le fait de ses propriétés chimiques.

Il nous est impossible de recommander aucun des réactifs qui ont été proposés pour sa recherche, qui sont des réactifs généraux du sous-groupe yttrique. En conséquence, nous avons éliminé:

Y··· 3 Acide oxalique (*Behrens-Kley*).
Y··· 4 Acide lactique (*Behrens-Kley*).
Y··· 5 Acide glycolique (*Behrens-Kley*).
Y··· 6 Acide hydroxy-2-butyrique ou hydroxy-2-isobutyrique (*Behrens-Kley*).
Y··· 7 Acide formique (*Behrens-Kley*).

L'yttrium, comme beaucoup de ses congénères, ne peut pas être identifié d'une manière simple et il faut avoir recours, pour sa recherche dans les terres rares et les minerais de ces éléments, à une méthode de séparation quantitative par cristallisation fractionnée, par exemple, fort longue et fort délicate.

Il reste ainsi un champ d'investigation intéressant pour les chimistes analystes.

Genève, Laboratoire de Chimie Analytique
et de Microchimie de l'Université.

---

32. Etudes sur les matières végétales volatiles XXXIII [1]). Sur l'évaluation des alcools tertiaires dans les huiles essentielles

par **Y. R. Naves.**

(17 I 45)

On attache un très grand intérêt à l'évaluation des alcools primaires, secondaires et tertiaires dans leurs mélanges, notamment dans l'analyse des huiles essentielles. Cet intérêt implique l'examen attentif de toute méthode proposée en vue de remédier à l'absence d'une méthode pratiquement satisfaisante.

La méthode de *Tschugaeff-Zerewitinow* a donné de mauvais résultats dans l'analyse des huiles essentielles; la concordance annoncée [2]) entre les valeurs déterminées par l'emploi de cette méthode et celles mesurées avec la technique d'acétylation classique était liée à une erreur systématique [3]). *Zerewitinow*, éprouvant les alcools constituants d'huiles essentielles, a trouvé des valeurs comprises entre 93 et 108 %.

---

[1]) XXXIIe communication: Helv. **27**, 1626 (1944).
[2]) Z. anal. Ch. **50**, 680 (1911); **68**, 321 (1926).
[3]) Parf. France, **10**, 247 (1932).

Les techniques modernes[1]) dérivées de la méthode de *Tschugaeff* conduisent à des résultats meilleurs et satisfaisants. Nous mentionnons dans la partie expérimentale qui suit ceux qui ont été observés par Mlle *Hohl*, dans nos laboratoires, avec la technique de *Soltys*.

Schryver a entrepris, en 1899, d'évaluer les phénols en titrant l'ammoniac dégagé au contact de l'amidure de sodium[2]). Les chimistes de *Schimmel & Cie*[3]) ont tenté d'appliquer la même technique à l'analyse des alcools, en 1904 et, tout récemment, *Palfray*, *Sabetay* et Mlle *Garry*[4]), ont réinventé cette application.

La technique de *Schryver* exige deux heures de soins attentifs, alors que l'évaluation des alcools au moyen du réactif magnésien est accomplie en l'espace de trente minutes. Cependant, nous avons estimé utile de multiplier les bases expérimentales fixant la valeur intrinsèque de l'application de la technique de *Schryver* à l'analyse des mélanges alcooliques.

L'amidure de sodium commercial renferme, en outre, de diverses impuretés qui le colorent, du fer, parfois du sodium, de la soude, de l'hydrure de sodium. Lorsqu'il a été oxydé au contact d'air, il contient du nitrite et de l'hyponitrite de sodium. L'analyse de ce réactif a été débattue par *Guntz* et *Benoît*[5]). Ces auteurs ont noté que la proportion d'hydrure de sodium (qui est une impureté fort gênante pour l'objet de notre étude) est parfois élevée, ils en ont rencontré 1,8 à 16,1%[6]). La présence d'hydrure peut expliquer le défaut dans le titrage d'alcools. Le produit que nous avons mis en œuvre ne renfermait que 0,12% d'hydrure de sodium et 0,20% de nitrite de sodium (technique de *Guntz* et *Benoît*). Il était exempt de sodium[7]).

Nous avons fait réagir l'amidure de sodium et les alcools au sein de benzène bouillant. Cet hydrocarbure n'est pas attaqué sensiblement et son remplacement par le cyclohexane ou par l'heptane ne présente pas d'avantage. L'influence du verre des appareils est insensible, que nous ayons utilisé le Pyrex, le Duran ou un verre de Bohême[8]).

Par contre, nous avons exclu l'entraînement de l'ammoniac par un courant d'air utilisé par *Schryver*. L'ébullition vive du benzène, entretenue soigneusement durant toute l'opération, est certes peu favorable à l'action de l'air sur l'amidure, il se produit cependant une attaque du réactif projeté sur les parois sèches du ballon à réaction[9]). Il est bon

---

[1]) *Flaschenträger*, Z. physiol. Ch. **146**, 219 (1925); *P.* et *F. Marrian*, Biochem. J. **24**, 746 (1930); *Roth*, Mikroch. **11**, 140 (1932); *Pregl*, *Roth*, Mikroanalyse, 192 (1935); *Soltys*, Mikroch. **20**, 107 (1936).

[2]) J. Soc. chem. Ind. **18**, 533 (1899).

[3]) Bl. *Schimmel*, oct. **1904**, 135; Voy. *Gildemeister*, *Hoffmann*, Die ätherischen Öle, 3e éd. t. **I**, 731.

[4]) Bl. [5] **10**, 131 (1943).

[5]) Ann. chim. [9] **20**, 25 (1923); Bl. [4] **41**, 434 (1927).

[6]) Cfr. *Dennis*, *Browne*, Am. Soc. **26**, 587 (1904).

[7]) Nous n'avons pas obtenu mieux d'un amidure préparé au laboratoire et broyé dans les conditions usuelles. Préparation: *Guntz*, *Benoît*, loc. cit.; *Gilbert*, *Scott*, *Zimmerli*, *Hansley*, Ind. Eng. Chem. **25**, 740 (1933); *Peterson*, *Bergstrom*, Ind. Eng. Chem. Anal. **6**, 136 (1934); *Bergstrom*, *Fernelius*, The chemistry of the alkali amides, Chem. Reviews **12**, 52 (1933); **20**, 416 (1937).

[8]) Cfr. *Bergstrom*, *Fernelius*, Chem. Reviews **12**, 79 (1933).

[9]) Cette oxydation est active dès la température ordinaire: *Winter*, Am. Soc. **26**, 484 (1904); *Schräder*, Z. anorg. Ch. **108**, 44 (1919); *Hoffmann*, B. **60**, 1200 (1927). Elle engendre de la soude, du nitrite et du nitrate de sodium et libère de l'ammoniac. L'oxygène

de remplacer l'air par de l'azote. Les essais témoins montrent qu'à des dégagements d'ammoniac faibles et irréguliers on substitue ainsi des dégagements plus faibles et constants, qui demeurent dûs à des causes autres que l'oxydation. Dans le cas où l'on accepte l'erreur variable liée à l'oxydation, il est possible de réduire son importance en utilisant une fiole à réaction profonde et en faisant arriver l'air un peu au dessous du front de condensation des vapeurs de benzène émises régulièrement.

Afin de réduire l'importance des erreurs liées au titrage de l'ammoniaque, nous avons absorbé l'alcali dans une solution d'acide borique à 4%, suivant le procédé de *Winkler*[1]). Le titrage a été effectué en l'absence d'acide carbonique, le vert de bromocrésol servant d'indicateur. La solution d'acide sulfurique 0,1 n a été étalonnée en l'absence d'acide borique, au vert de bromocrésol, au moyen de carbonate de sodium, l'anhydride carbonique étant expulsé par ébullition dès avant le virage définitif. Au cours du titrage d'ammoniaque, nous avons éliminé l'effet d'acide borique et l'effet d'indicateur par l'exécution d'un essai témoin, à dilution égale. L'effet des sels d'ammonium est négligeable[2]).

Dans ces conditions, l'écart entre deux titrages est de 0,1 cm^3 au maximum, et pour une quantité d'ammoniaque correspondant à 45 cm^3 de solution décinormale l'indétermination serait de ce fait moindre que 0,2% sur le titre d'un alcool de poids moléculaire = 150.

Nous avons éprouvé les conditions techniques en évaluant l'eau du chlorure de baryum cristallisé. Nous avons ensuite étudié des alcools et des phénols éprouvés par la technique de *Soltys* et dont la siccité a été vérifiée par des mesures de constante diélectrique[3]). Dans les conditions sommairement décrites par *Schryver* et précisées ici, nous n'avons pu retrouver les résultats mentionnés par nos prédécesseurs. Les valeurs observées sont toujours supérieures aux valeurs théoriques et le dépassement est fonction du temps consacré à la réaction. L'amidure de sodium ne réagit donc pas seulement sur l'hydroxyle alcoolique ou phénolique. Il trouve d'autres points d'attaque des molécules. Ces réactions accessoires sont aggravées lorsqu'on substitue le toluène au benzène, elles demeurent notables si l'on emploie le pentane.

L'extension de la technique de *Schryver* à l'évaluation des alcools ne présente donc qu'un intérêt restreint. Par rapport à la technique de *Tschugaeff-Zerewitinow*, on peut noter qu'elle substitue à un réactif délicat un réactif assez peu agréable et parfois dangereux à manier, quoiqu'on puisse le conserver sous du benzène et le prélever à la cuiller. Dans l'étude des mélanges complexes tels que les huiles essentielles, elle présente un désavantage très évident: la variété des substances

---

humide donne le peroxyde $NaNH_2$, O_2 d'où se forme le nitrite de sodium. *Rengade* (Ann. chim. [8] **11**, 348 (1907)) a constaté la réaction presque quantitative $2\,CsNH_2 + 3\,O = CsOH + NO_2 + NH_3$. *Schräder*, pulvérisant à l'air un échantillon d'amidure de sodium commercial, a trouvé qu'il se serait fait, en 2 à 3 minutes, 0,58 mol. de peroxyde et 9,9 mol. de nitrite pour 100 mol. d'amidure.

[1]) *Meeker, Wagner*, Ind. Eng. Chem. Anal. **5**, 396 (1933); *Wagner*, ibid. **12**, 771 (1940).

[2]) *Thomson*, Analyst, **53**, 315 (1928).

[3]) Technique de résonance selon *Naves, Bachmann*, Helv. **27**, 648 (1944).

dont la présence fausse l'évaluation des alcools par l'amidure[1]) est très considérable, par rapport à celle des produits qui dégagent l'hydrocarbure correspondant au réactif de *Grignard*.

Il est vain de prétendre évaluer sélectivement les alcools primaires, secondaires et tertiaires coexistant dans une huile essentielle par la sodation[2]) (alcools totaux), l'acétylation pyridinée (alcools primaires et secondaires), la tritylation (alcools primaires) ainsi qu'on l'a proposé[3]). L'erreur d'une telle opération eu égard aux modes opératoires connus est témoignée par les publications référencées[4]).

Dans l'état actuel de nos connaissances, on peut déterminer les alcools totaux par formylation selon *Béhal-Glichitch* ou par l'action du réactif de *Grignard* (selon *Soltys* par ex.), la somme des alcools primaires et secondaires par acétylation pyridinée selon l'une des variantes modernes de la méthode *Verley-Bölsing*, et en l'absence d'alcools secondaires, les alcools primaires par phtalisation pyridinée selon *Radcliffe* et *Chadderton*[5]), en l'absence de substances non alcooliques interférentes.

Partie expérimentale.

Les déterminations selon *Soltys* ont été effectuées par Mlle *D. Hohl*; M. *Reymond* m'a assisté dans l'étude de la méthode de *Schryver*.

Dispositif expérimental. Il comprend:

— un ballon de 200 cm³ portant un tube d'amenée de gaz, un réfrigérant à reflux et un dispositif à robinet pour l'introduction du produit à éprouver;

— un récipient absorbeur devant renfermer la solution d'acide borique;

— un circuit d'alimentation en air ou en azote décarbonaté et desséché par passage dans une tour à chaux sodée, deux laveurs à acide sulfurique, un tube à anhydride phosphorique;

— un aspirateur (trompe).

Les joints sont assurés par rodages sur tout le trajet d'ammoniac.

Technique. On place dans le ballon environ 1 g. d'amidure de sodium finement pulverisé et 30 cm³ de dissolvant après avoir desséché l'appareil et l'avoir éventuellement balayé à l'azote. On porte le dissolvant à l'ébullition sous reflux régulier et fait passer le gaz durant une demi-heure (contrôle au compte-bulles).

Au terme, on met 50 cm³ de solution d'acide borique dans le récepteur, on introduit éventuellement la prise d'épreuve diluée dans 5 cm³ de dissolvant, le dispositif d'introduction étant rincé avec 15 cm³ et l'on poursuit le reflux et le balayage durant une heure et demie. L'ammoniaque est titrée par l'acide sulfurique déci-normal en présence de vert de bromocrésol.

---

[1]) Voy. *Haller, Bauer*, Ann. chim. [8] **28**, 378 (1913); *Bergstrom, Fernelius*, The chemistry of the alkali amides, Chem. Reviews **12**, 83—166 (1933); **20**, 428—473 (1937).

[2]) Le terme de «sodation» nous paraît plus correct que celui d'«amiduration» utilisé par *Palfray* et coll.

[3]) Bl. [5] **10**, 131 (1943).

[4]) Acétylation pyridinée: *Delaby, Sabetay*, Bl. [5] **2**, 1716 (1935); tritylation: *Sabetay*, C. r. **203**, 1104 (1936).

[5]) Bibl. voy. Helv. **25**, 1508, notes 1 et 2 (1942). Des deux techniques de phtalisation pyridinée (l'une à froid, l'autre à chaud) de *Radcliffe* et *Chadderton* que j'ai étudiées, l'une avec *Glichitch*, l'autre avec *Sabetay*, celle «à froid» est la plus précise, la plus exacte, la plus fidèle ainsi que l'a confirmé une longue pratique.

Essais témoins.

cm³ H_2SO_4 après . . .	1 h. 30	3 h. suppl.	3 h. suppl.
avec air et benzène	1,75	1,55	1,50
avec air et cyclohexane . . .	1,50	1,55	1,05
avec azote et benzène	1,00	1,05	0,45
avec azote et cyclohexane . .	1,00	0,95	0,45
avec azote et heptane	1,00	1,00	0,50
avec azote et pentane	2,35	2,20	2,75

Le pentane était évaporé après 30 minutes. 1 cm³ a été déduit des titrages effectués sous courant d'azote en benzène ou en cyclohexane, 2,30 cm³ de ceux exécutés avec le pentane.

Essais d'épreuve. Dans la cinquième colonne figurent les valeurs trouvées par les chimistes de *Schimmel & Cie.*, celles indiquées par *Palfray, Sabetay* et Mlle *Garry* leur sont adjointes entre parenthèses.

Produits	Titre selon *Soltys*	Dissolvant	Valeurs trouvées	Littérature
Alcool benzylique . . .	100,7—99,3	Benzène	108,0—105,7	125,07
Alcool phényléthylique .	100,8	—	113,9—109,8	
Alcool phénylpropylique	99,6	—	115,6—116,9 —117,7	168,96
Alcool cuminique . . .	101,3	—	118,6—119,2	
Alcool cinnamique . . .	99,1—101,3	—	115,8—116,1	
Alcool anisique	101,0	—	113,1—113,8	
Para-crésol	101,4	—	99,8—102,7	
Thymol	101,7	—	104,3—109,8	
Isoeugénol	101,4	—	99,1—103,4	
Alcool laurique	100,8	—	105,8	
Alcool cétylique	100,1	—	104,8—107,5	
Géraniol	98,8—100,8	—	108,9	195,03— 147,53— 173,35
Linalol, éch. 1	101,0	—	116,1–114,5	157,05—
Linalol, éch. 2	99,6	cyclohexane pentane	113,1 113,0–108,5	163,07 (92 à 108)
Citronellol	99,1	benzène cyclohexane	105,4 105,4	
Menthol	110,7	benzène	104,9—109,3	163,60
Terpinéol	100,9	— cyclohexane	110,0 115,3	196,36 183,45
Bornéol	99,6	benzène	110,0—115,2	162,76
Cédrol	99,7	—	108,4	
Chlorure de baryum, hydrate 2 H_2O . . .		benzène	99,2—101,5	

Essais de prolongation. La solution absorbante est renouvelée deux fois.

Produit	Titrage normal (1 h. 30)	Titrages complémentaires 1 h. 30	1 h. 30
Alcool benzylique . . .	105,7	2,14	1,33
Alcool cétylique	104,8	4,75	4,75
Linalol, éch. 1	116,1	5,10	4,90
Linalol, éch. 2	113,1	4,76	5,13

RÉSUMÉ.

La méthode imaginée par *Schryver* en vue du titrage des phénols, fondée sur le dégagement d'ammoniac au contact de l'amidure de sodium n'est pas applicable à l'évaluation des alcools. En dehors de l'hydroxyle, d'autres éléments de la molécule réagissent et les valeurs obtenues sont, de ce fait, excessives. Par contre, la méthode de *Tschugaeff-Zerewitinow*, selon la technique de *Soltys*, permet le titrage satisfaisant des alcools, dans l'espace de trente minutes.

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

---

33. Beiträge zur Kenntnis von Oxy- und Hydrocellulose (I). Nachweis von Carboxyl- und Carbonylgruppen in Oxycellulose und von Carbonylgruppen in Hydrocellulose[1])

von **Ernst Geiger.**

(27. XII. 44).

Wird Cellulose durch Säuren zu Hydrocellulose oder mit Oxydationsmitteln zu Oxycellulose abgebaut, so werden im ersten Falle Carbonylgruppen, im zweiten Falle Carbonyl- und Carboxylgruppen gebildet. Durch den Nachweis dieser Gruppen lassen sich Hydro- und Oxycellulose charakterisieren.

Reaktionen der Carboxylgruppe: Die Carboxylgruppe wurde schon früh durch ihre stark gefärbten Salze mit basischen Farbstoffen nachgewiesen. *G. Witz*[2]) bediente sich des Methylenblau für qualitative, *G. Lunge* und *J. Bebie*[3]) für quantitative Bestimmungen. *M. Rebek*[4]) verwandte Krystallviolett. Die vorliegende Untersuchung

[1]) Diese Arbeit wurde teilweise an der Sitzung der Sektion Schweiz des Intern. Vereins der Chemiker-Koloristen am 13. Februar 1944 in Luzern vorgetragen.

[2]) Bulletin Rouen **1882**, 448; **1883**, 169.

[3]) Z. angew. Ch. **14**, 510 (1901). [4]) Koll. Z. **92**, 217 (1940)

hat ergeben, dass ganz allgemein basische Farbstoffe Salze bilden, wobei ein Mol Farbstoff an eine Carboxylgruppe gebunden wird. Für den Nachweis von geschädigter Cellulose in Geweben eignen sich besonders dunkelblaue, violette und grüne Farbstoffe. Ausser den bisher angewandten Farbstoffen können noch die folgenden verwendet werden: Thiazine: *Lauth*'sches Violett; Oxazine: *Meldola*-Blau (649)[1]), Nilblau A (653), Muscarin (655); Diamidotriphenylmethanfarbstoffe: Malachitgrün; Triamidotriphenylmethanfarbstoffe: Viktoriablau B (559), Nachtblau B (560), Parafuchsin (511); Azine: Toluylenrot, Safranin T (679), Magdalarot (694). Die Farbe der Salze mit Muscarin und Nilblau A kann durch Kupplung des Farbstoffes mit Echtschwarzsalz B vertieft werden. In ähnlicher Weise können Salze mit α- und β-Naphtylamin sowie mit 1,5-, 1,6- oder 1,7-Amidonaphtol gebildet werden, deren Kupplungsprodukte mit Echtschwarzsalz B sehr farbkräftige Verbindungen darstellen. Ihre Farbintensität und Kontrastwirkung erreicht aber nicht diejenige der Farbstoffsalze.

Reaktionen der Carbonylgruppen: *G. Witz* (l. c.) stellte Phenylhydrazone der Oxycellulose durch Kondensation der Carbonylgruppen mit Phenylhydrazin her. *F. Müller*[2]) fand einen farbkräftigen Nachweis durch Kupplung der Hydrazone mit Diazoniumsalzen. Auf Grund der Arbeiten von *Bamberger*, *Wislicenus* und *v. Pechmann*, die die Einwirkung von Diazoniumhydraten auf einfache Hydrazone untersuchten, muss der Reaktion folgende Formulierung gegeben werden:

$$R_1-\overset{*}{C}H=N-NHR_2 + HO-N=N-R_3 \longrightarrow R_1-C\begin{cases} N=NR_3 \\ N-NHR_2 \end{cases} + H_2O$$

W. Wislicenus[3]) hat gezeigt, dass der Eintritt der Azogruppe am C*-Atom erfolgt. Er zeigte ferner, dass — zum Unterschied von Aldehyden — die von monosubstituierten Hydrazinen abgeleiteten Hydrazone der Ketone nicht mit Diazoniumverbindungen kuppeln. *Von Pechmann*[4]) wies dann nach, dass die Aldehydrazone von disubstituierten Hydrazinen (Diphenyl- und Phenylbenzylhydrazin) sich nicht mit Diazoniumsalzen umsetzen.

Die vorliegende Untersuchung hat ergeben, dass Oxy- und Hydrocellulose mit 2,5,4-Dichlorphenylhydrazin-sulfosäure und mit 2,4,6-Trichlorphenylhydrazin Hydrazone bilden, welche mit Diazoniumsalzen kuppeln. Die Orthosubstitution hat weder die Kondensation noch die Kupplung verhindert. Diphenyl- und Phenylbenzylhydrazone kuppeln nicht. Die Hydrazone von Oxy- und Hydrocellulose verhalten sich also wie diejenigen von niedermolekularen Aldehyden. Da

---

[1]) Nos. von *G. Schultz*, Farbstofftabellen, 5. Aufl. 1920.
[2]) Helv. **22**, 208, 217, 376 (1939).
[3]) B. **25**, 3456 (1892). [4]) B. **27**, 1679 (1894).

die Hydrazonbildung und Kupplung mit Diazoniumsalzen ein spezifischer Nachweis von Aldehydgruppen ist, muss die Carbonylgruppe von Oxy- und Hydrocellulose eine Aldehydgruppe sein.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazin hat im Vergleich zu den bereits von *F. Müller* (l. c.) zum Nachweis von Oxycellulose vorgeschlagenen Hydrazinen grosse Vorteile. Das Hydrazon ist gelb, das aci-Nitrosalz braun gefärbt. In den meisten Fällen ist es nicht nötig, durch Kupplung mit Diazosalzen die Farbe zu vertiefen. In wässeriger und alkoholischer Lösung entstehen Hydrazone, in alkoholischer Essigsäure Osazone. Die Kupplungsprodukte mit Diazoniumsalzen und die aci-Nitrosalze der Osazone sind viel farbkräftiger als die entsprechenden Verbindungen der Hydrazone. Anstatt des 2,4-Dinitrophenylhydrazins lässt sich mit Vorteil auch die p-Phenylhydrazinsulfosäure zum Nachweis der Carbonylgruppen verwenden. Das Hydrazon besitzt in diesem Falle eine Sulfogruppe, die — ähnlich wie die Carboxylgruppe — mit basischen Farbstoffen, wie z. B. *Lauth*'schem Violett, Methylenblau, *Meldola*-Blau, Nilblau A und Muscarin, Salze bildet. Der gebundene Farbstoff lässt sich mit verdünnter Salzsäure abziehen und kolorimetrieren. Auf diese Weise können die Carboxylgruppen quantitativ bestimmt werden.

Die Aldehydgruppe vermag auch Metallsalze zu reduzieren. Es können saure oder alkalische Lösungen verwendet werden. Aus sauren Goldchloridlösungen schlägt sich das Gold nicht nur auf Oxycellulose, sondern auch auf ungeschädigter Cellulose nieder. Zum Nachweis von Oxycellulose sind daher saure Goldchloridlösungen nicht geeignet, dagegen bilden alkalische Auratlösungen ein günstiges Reagens. Mit alkalischen Auratlösungen reagieren in der Hitze bei einem p_H von 9,2 die freien Aldehydgruppen. Wird der p_H-Wert des Reagens auf 11,7 erhöht, so können schon bei gewöhnlicher Temperatur die Aldehydgruppen in Halbacetalbindung der Hydrocellulose nachgewiesen werden, die weiter unten näher besprochen werden. Auch fuchsinschweflige Säure erlaubt, die freien Aldehydgruppen bei der Oxycellulose von den Aldehydgruppen in Halbacetalbindung bei der Hydrocellulose zu unterscheiden: Bei einem p_H-Wert von 1,5 reagieren die freien Aldehydgruppen, bei einem p_H-Wert von 5,5 die Aldehydgruppen in Halbacetalbindung. Für den Nachweis der freien Aldehydgruppen haben sich alkalische Silberdiamminlösungen mit geringem Ammoniaküberschuss und einem p_H von 13 am günstigsten erwiesen.

Nachweis der Carbonylgruppen in Halbacetalbindung: Die Aldehydgruppen in Halbacetalbindung sind bedeutend weniger reaktionsfähig als die freien Aldehydgruppen. *E. Knoevenagel* und *H. Busch*[1]) stellten Phenylhydrazone der Hydrocellulose durch Kochen in Phenylhydrazin her. *F. Müller*[2]) erhielt das Hydrazon der p-Phenyl-

[1]) Cellulosech. **3**, 50 (1922). [2]) Helv. **22**, 217 (1939).

hydrazinsulfosäure durch einstündiges Kochen in einer 1-proz. wässerigen Lösung. Der p_H-Wert dieser Lösung beträgt etwa 1,5. Infolge der hohen Wasserstoffionenkonzentration tritt jedoch reichliche Neubildung von Hydrocellulose ein.

Nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung ist die Geschwindigkeit, mit der Hydrazine mit Hydrocellulose reagieren, eine Funktion der Wasserstoffionenkonzentration: Hydrocellulose, welche man aus Baumwolle durch Abbau mit Salzsäure herstellte, wurde während 10 Minuten in 1-proz. wässeriger p-Phenylhydrazinsulfosäure gekocht. Als Pufferlösungen[1]) wurden Salzsäure-Natriumcitratlösungen und Natriumcitrat-Natriumhydroxydlösungen verwendet. Die in die Molekel eingetretenen Hydrazinreste bzw. Sulfogruppen, wurden mit der Reversibelmethylenblaumethode von *O. H. Weber*[2]) bestimmt.

p_H Hydrazinlösung	mg Methylenblau/g	Methylenblauzahl	CO- u. COOH-Gruppen $\times 10^{18}$/g	Umgesetzte CO-Gruppen $\times 10^{18}$/g
1,0	1,81	1090	3,43	0,32
2,0	1,81	1090	3,43	0,32
3,5	2,33	847	4,42	1,31
4,6	2,90	680	5,50	2,39
5,2	3,52	560	6,67	3,56
5,5	4,11	480	7,79	4,68
5,9	3,21	615	6,09	2,98
6,3	2,65	744	5,02	1,91
7,6	1,79	1102	3,39	0,28
Ausgangsmaterial	1,64	1203	3,11	—

Der grösste Umsatz wird also bei einem p_H von 5,5 erzielt. Werden die Kupplungsprodukte mit Echtschwarz B in bezug auf ihre Farbtiefe miteinander verglichen, so ergibt sich ebenfalls ein Maximum bei einem p_H von 5,5. Es wurde festgestellt, dass ein Zusatz von Borsäure die Bildungsgeschwindigkeit der Hydrazone erhöht. Sie hat jetzt bei einem p_H von 8,5 den grössten Wert:

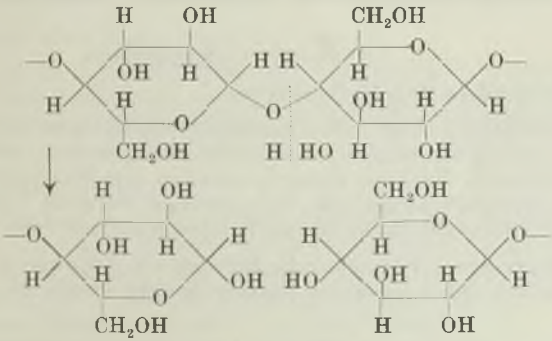
p-Phenylhydrazinsulfosäure g/l	Puffergemisch	p_H	T	Reaktionsdauer in h	mg Methylenblau/g	CO- und COOH-Gruppen $\times 10^{18}$/g	Umgesetzte CO-Gruppen $\times 10^{18}$/g
10	Freie Säure	1,5	98°	1	2,94	5,58	2,47
10	HCl-Na-citrat	5,5	18°	1	2,60	4,93	1,82
10	Na-borat-NaOH	8,5	18°	1	3,71	7,05	3,94
10	HCl-Na-citrat	5,5	18°	24	6,49	12,30	9,19
	Ausgangsmaterial				1,64	3,11	—

[1]) Die in *F. Küster, A. Thiel,* Logarithmische Rechentafeln, 46.—50. Aufl., S. 154 bis 157 beschriebenen Pufferlösungen wurden für diese und die späteren Untersuchungen angewandt. [2]) J. pr. [2] **158**, 33 (1941).

Zum Nachweis der Aldehydgruppen in Halbacetalbindung stellt man also bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Borsäure und einem p_H von 8,5 das Hydrazon der p-Phenylhydrazinsulfosäure her und bildet mit basischen Farbstoffen die sehr farbkräftigen Farbstoffsalze. Man kann auch mit p-Nitrophenylhydrazin kondensieren und das Hydrazon mit einem Diazoniumsalz kuppeln. Dieser Nachweis ist jedoch nicht so leistungsfähig.

Um den Nachweis der wenig reaktionsfähigen Aldehydgruppen in Halbacetalbindung empfindlicher zu gestalten, wurden durch Kondensation mit Äthylendiamin oder Aminoguanidin basische Gruppen in die Molekel eingeführt. Dieselben bilden mit sauren Farbstoffen, wie Erioglaucin A (506), Alizarinsaphirol B (858), Alizarincyaningrün G (865) oder Xylenechtmarineblau B, farbkräftige Salze. 1 Aminogruppe bindet 1 Mol Farbstoff. Mit verdünnter Salzsäure kann der Farbstoff abgezogen und kolorimetrisch bestimmt werden. Auf diese Weise können die Aldehydgruppen in Halbacetalbindung quantitativ bestimmt werden. Beim Säure-Abbau der Cellulose wird auf jede aufgespaltene Bindung eine reaktionsfähige Aldehydgruppe in Halbacetalbindung gebildet. Diese ist ein Mass der aufgespaltenen Bindungen und daher auch des Molekulargewichtes[1]).

Die beschriebenen Reaktionen erlauben auch, Schlüsse auf die Konstitution der Hydrocellulose zu ziehen. *Ost*[2]) (1906) hielt sie für Hydratcellulose. *K. Hess*[3]) (1928) definierte sie als eine alkalische Modifikation der Cellulose, deren Struktur gegenüber dem Ausgangsmaterial keine Änderung erfahren hat. Demgegenüber ist zu beachten, dass bei der Hydrolyse der Cellulose durch Säuren die Cellulosekette aufgespalten wird[4]). Ammoniakalische Silbersalzlösung wird in der Kälte nicht reduziert. In sauren Hydrazinlösungen tritt in der Kälte bei p_H 1—2 keine Hydrazonbildung ein. Die Carbonylgruppe kann also nicht frei sein. Die Hydrolyse besteht in der Anlagerung von H_2O an die Brückensauerstoffbindung:



[1]) Über die Anwendung dieser Methode als Endgruppenbestimmungsmethode wird demnächst in Gemeinschaft mit *A. Wissler* berichtet.

[2]) Z. angew. Ch. **19**, 994 (1906). [3]) Die Chemie der Cellulose, Berlin (1928), S. 446.

[4]) *H. Staudinger, E. Husemann*, B. **70**, 1451 (1937).

Die beiden Pyranringe bleiben erhalten. Beide enthalten 1 Carbonylgruppe in Halbacetalbindung. Die Carbonylgruppe muss eine Aldehydgruppe sein, weil sie mit Brenzcatechin-kohlensäurehydrazid[1]) und mit fuchsinschwefliger Säure (p_H 5,5) reagiert, und mit monosubstituierten Hydrazinen Hydrazone bildet, die mit Diazoniumsalzen kuppeln. Die Hydrocellulose kann also als eine abgebaute Cellulose mit Aldehydgruppen in Halbacetalbindung definiert werden.

Im Gegensatz zur Hydrocellulose kuppelt die Oxycellulose[2]) direkt mit Diazoniumsalzen. Sie enthält freie Carbonylgruppen und Carboxylgruppen. Die Fähigkeit der Kupplung mit Diazoniumsalzen lässt die Anwesenheit von Ketocarbonsäuren vermuten. Im Aciditätsbereich, in welchem die Aldehydgruppen in Halbacetalbindung mit Hydrazinen reagieren, tritt auch bei der Oxycellulose ein vermehrter Umsatz ein. Lagert man bei p_H 1,5 an die freien Aldehydgruppen Blausäure an, so ist der Aldehydnachweis mit fuchsinschwefliger Säure bei dieser Acidität negativ. Bei einem p_H-Wert von 5,5 können aber wieder Aldehydgruppen nachgewiesen werden. Infolgedessen enthält auch die Oxycellulose Aldehydgruppen in Halbacetalbindung. Sie kann als eine abgebaute Cellulose mit Carboxylgruppen, freien Aldehydgruppen, Aldehydgruppen in Halbacetalbindung und Ketogruppen definiert werden. Das Verhältnis dieser Gruppen variiert je nach ihrer Darstellungsweise.

Experimenteller Teil.

Mitbearbeitet von *Paul Künzler.*

Nahezu 85% der gebrauchten Textilfasern sind Cellulosefasern. Während der verschiedenen Herstellungsprozesse, die zu Garnen und zu Geweben führen, können sich Hydro- und Oxycellulose bilden. Zu ihrer Erkennung sind spezifische qualitative und quantitative Nachweisreaktionen besonders wichtig. Zur Beurteilung der Güte einer Reaktion auf Hydro- und Oxycellulose ist nicht ihre Intensität massgebend, sondern der Unterschied, welcher zwischen geschädigter und ungeschädigter Cellulose erzielt wird.

I. Nachweis der Carboxylgruppen.

1) Nachweis mit basischen Farbstoffen.

a) Das Prüfmaterial wird mit 0,01-n. Salzsäure behandelt, dann während 10 Minuten in eine 0,1-proz. Lösung von basischen Farbstoffen (Methylenblau, *Lauth*'sches Violett, *Meldola*-Blau, Nilblau A, Muscarin) eingelegt, zwischen zwei Fliesspapieren abgepresst, zweimal kurz in Methylalkohol getaucht und getrocknet. Statt der Vorbehandlung mit Salzsäure kann eine 0,1-proz. Farbstofflösung in 0,1-n. Essigsäure verwendet werden.

b) Zur Verstärkung der Farbe kann der Farbstoff mit Echtschwarzsalz B gekuppelt werden: Das Prüfmaterial, welches mit Muscarin gefärbt worden war, wird während

---

[1]) *Einhorn* und *Lindenberg*, A. **300**, 135 (1898); *Einhorn* und *Escales*, A. **317**, 190 (1901).

[2]) *Everest* und *Hall*, J.Soc. Dyers Col. **37**, 227 (1921); **39**, 47 (1923).

2 Stunden in eine Pufferlösung von p_H 7 eingelegt, welche pro 100 cm³ 0,1 g Echtschwarzsalz B enthält, sodann gewässert und geseift. Die tiefblaue Farbe verwandelt sich in dunkelbraun.

II. Nachweis der freien Carbonylgruppen.

2) Nachweis mit Hydrazinen.

a) Hydrazonbildung. Das Prüfmaterial wird während 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in eine gesättigte Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 0,01-n. Oxalsäure eingelegt, gewässert, während 5 Minuten bei 50° in 0,2-proz. Seifenlösung geseift, gewässert und getrocknet. Mit den Aldehydgruppen in Halbacetalbindung tritt keine Kondensation ein.

b) Osazonbildung. Das Prüfmaterial wird während 1 Stunde in einer 0,2-proz. Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 65 cm³ Äthylalkohol und 35 cm³ Eisessig gekocht, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Mit den Aldehydgruppen in Halbacetalbindung tritt eine ganz geringe Kondensation ein. Die Osazone sind viel stärker gefärbt als die Hydrazone. Ihre Farbe kann noch vertieft werden

α) durch Überführen in das aci-Nitrosalz durch kurze Behandlung in 0,01-n. alkoholischer Kalilauge,

β) durch Kupplung mit Diazosalzen nach 6).

c) Kondensation mit p-Phenylhydrazinsulfosäure. Man kondensiert bei p_H 2 und bildet Salze mit basischen Farbstoffen nach 1).

3) Nachweis mit fuchsinschwefliger Säure.

In 100 cm³ destilliertem Wasser gibt man 0,19 g Parafuchsin und leitet Schwefeldioxyd bis zur Entfärbung ein (p_H 1,5). Das Prüfmaterial wird während 12 Stunden eingelegt, sodann 1 Stunde in fliessendem Rohwasser gewässert, 5 Minuten bei 45° in einer 0,2-proz. Seifenlösung geseift, nochmals während 30 Minuten in fliessendem Rohwasser gewässert und getrocknet.

4) Nachweis mit alkalischer Silberdiamminlösung.

In einem 100 cm³ Messkolben werden 10 cm³ 1,0-n. $AgNO_3$-Lösung und 50 cm³ 1,0-n. Ammoniaklösung gegeben und mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Zu 5 cm³ dieser Lösung werden 100 cm³ 0,1-n. NaOH-Lösung zugesetzt. Das Prüfmaterial wird während 30 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur eingelegt, eine Minute gewässert, während 20 Minuten mit 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung behandelt, während 15 Minuten gewässert und getrocknet.

5) Nachweis mit alkalischer Auratlösung.

Zu 1 cm³ 1-proz. Gold(III)-chloridlösung werden 8 cm³ 0,07-n. $CaCl_2$-lösung und 90 cm³ Natriumborat-Pufferlösung vom p_H 9,2 zugesetzt. Das Prüfmaterial wird in siedender Lösung während 40 Minuten behandelt. Das Gold scheidet sich mit grauschwarzer Farbe ab.

6) Nachweis mit Diazosalzen.

Zu 100 cm³ Pufferlösung vom p_H 7,3 werden 0,1 g Echtschwarzsalz B[1]) zugesetzt. Bei Verwendung von Echtblausalz B[1]) wird der p_H-Wert der Lösung auf 9,2, bei Variaminsalz FG[1]) auf 11,7 erhöht. Man behandelt das Prüfmaterial mit Variaminsalz FG während 30 Minuten, mit Echtblausalz B während 60 Minuten und mit Echtschwarzsalz B während 2 Stunden, wässert, seift bei 50° während 2 Minuten in 0,2-proz. Seifenlösung, wässert und trocknet.

---

[1]) Stabilisierte Diazoniumsalze der *I. G. Farbenindustrie.*

III. Nachweis der freien Carbonylgruppen und der Carbonylgruppen in Halbacetalbindung.

7) Nachweis des Äthylendiamin-Kondensationsproduktes mit sauren Farbstoffen.

Man kocht das Prüfmaterial während ½ Stunde in einer 1-m. Äthylendiaminlösung, wäscht 15 Minuten mit destilliertem Wasser und behandelt während ¼ Stunde mit einer 0,04-proz. Lösung eines in 0,01-n. Essigsäure gelösten, sauren Farbstoffes (Erioglaucin A, Alizarinsaphirol B, Alizarincyaningrün G, Xylenechtmarineblau B) bei 30—40°. Der auf ungeschädigter Cellulose aufgezogene Farbstoff wird durch Behandlung mit 0,1-n. Essigsäure abgezogen. Bei der Oxycellulose wird ein Teil der Aminogruppen durch innere Salzbildung gebunden.

8) Nachweis des Hydrazons der p-Phenylhydrazinsulfosäure mit basischen Farbstoffen.

2 g p-Phenylhydrazinsulfosäure werden in einem 100 cm³ Messkolben mit 1,0-n. NaOH-Lösung neutralisiert. Es wird mit Natriumborat-Salzsäure-Pufferlösung vom p_H 8,5 bis zur Marke aufgefüllt. Das Prüfmaterial wird während 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur eingelegt, gewässert und nach 1) mit basischen Farbstoffen behandelt.

9) Nachweis mit p-Nitrophenylhydrazin.

Man legt das Prüfmaterial bei gewöhnlicher Temperatur während 2 Stunden in eine mit p-Nitrophenylhydrazin gesättigte Natriumborat-Salzsäure-Pufferlösung vom p_H 8,5. Ist die erzielte Gelbfärbung oder die Farbe des aci-Nitrosalzes zu wenig intensiv, so wird mit einem Diazosalz nach 6) gekuppelt.

Zusammenstellung.

Reagens	p_H	T	Oxycellulose	Hydrocellulose	Reaktion
Carboxylgruppe:					
Basische Farbstoffe	7; 2,88	18°	+	—	1a, 1b
Freie Carbonylgruppen:					
2,4-Dinitrophenylhydrazin	2	18°	+	–	2a
2,4-Dinitrophenylhydrazin	3	82°	+	–	2b
p-Phenylhydrazinsulfosäure-basische Farbstoffe	2	18°	+	–	2c
Fuchsinschweflige Säure	2	18°	+	–	3
Alkalische Silberdiamminlösung	13	18°	+	–	4
Alkalisches Aurat	9,2	18°	+	–	5
Diazosalze, Echtschwarzsalz B	7,3	18°	+	–	6
Freie Carbonylgruppen und Carbonylgruppen in Halbacetalbindung:					
Äthylendiamin-saure Farbstoffe	11,5	98°	+	–	7
p-Phenylhydrazinsulfosäure-basische Farbstoffe	8,5	18°	+	+	8
p-Nitrophenylhydrazin-Diazosalze	8,5	18°	+	+	9
Fuchsinschweflige Säure	5,5	18°	+	+	10
Alkalische Auratlösung	13,0	98°	+	+	11

10) Nachweis mit fuchsinschwefliger Säure.

Die unter 2) verwendete fuchsinschweflige Säure wird mit Natronlauge auf einen p_H-Wert von 5,5 eingestellt. Man legt das Probematerial während 12 Stunden ein und verfährt nach 3).

11) Nachweis mit alkalischer Auratlösung.

450 cm³ 0,1-n. NaOH, 60 cm³ gesättigte Calciumhydroxydlösung und 5 cm³ 1,0-proz. Gold(III)-chloridlösung werden zum Sieden erhitzt und das Prüfmaterial während 5—7 Minuten eingelegt. In den meisten Fällen schlägt sich das Gold mit grauschwarzer Farbe nieder.

Für die Überlassung von verschiedenen Hydrazinen bin ich der *J. R. Geigy A.G.* in Basel zu Dank verpflichtet.

Chemisches Laboratorium der
Société de la Viscose Suisse, Emmenbrücke.

---

34. Etude critique des réactifs des cations.
14. Réactifs des cations de l'uranium

par **P. Wenger** et **R. Duckert**
(Collaboratrice Mlle **Y. Rusconi**).

(25 I 45)

Faisant suite à nos précédentes études[1]), nous donnons le résultat de nos recherches sur l'uranium. Le choix des réactifs que nous présentons a été effectué en nous inspirant des mêmes principes critiques que précédemment. La liste des réactifs établie par la «Commission des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux» (Premier Rapport) nous a servi de base, de même que la bibliographie de 1937 à 1943.

Nous n'avons pris en considération que le cation uranyle $O_2U^{\cdot\cdot}$, estimant que le cation tétravalent n'était pas d'un très grand intérêt analytique.

1. *Réactifs du cation uranyle dont nous ne recommandons pas l'emploi.*

Nous énumérons ci-dessous la série des réactifs que nous avons écartés au cours de nos recherches; ils sont répartis en groupes d'après leurs défauts les plus caractéristiques.

---

[1]) 13e étude, Helv. **28**, 274 (1945); 12e étude, Helv. **27**, 1839 (1944).

N°	Réactifs	Auteurs	Pas sensibles	Trop généraux	Réagissent avec les ions du même groupe ($Fe^{\cdots}$, $Al^{\cdots}$, terres rares.....)	Réactifs utilisables, mais de moindre intérêt
$O_2U^{\cdot\cdot}$ 1*)	Nitrate de thallium(I)	*H. Behrens*			+	
$O_2U^{\cdot\cdot}$ 2	Acétate de sodium	*Behrens-Kley*			+	+
$O_2U^{\cdot\cdot}$ 3	Acétate de sodium + acétate de zinc	*E. M. Chamot* et *C. W. Mason*	+		+	
$O_2U^{\cdot\cdot}$ 6	Acide oxalique (oxalate de potassium)	*E. M. Chamot* et *C. W. Mason*			+	
$O_2U^{\cdot\cdot}$ 7	Acide α-quinaldique	*P. Rây* et *M. K. Bose*	+			
$O_2U^{\cdot\cdot}$ 8	*p*-Diméthylaminobenzène-azobenzène-*p*-sulfonate de sodium (méthylorange)	*M. E. Pozzi-Escot*		+		
$O_2U^{\cdot\cdot}$ 11	Peroxyde d'hydrogène	*Th. Fairley*	+		+	
$O_2U^{\cdot\cdot}$ 13	Zinc	*H. D. Buell*	+		+	
$O_2U^{\cdot\cdot}$ 16	Teinture d'alcanna (alcannine)	*J. Formánek*	+	+		
$O_2U^{\cdot\cdot}$ 17	Ethylènediamine	*J. A. Siemssen*		+		
$O_2U^{\cdot\cdot}$ 18	Nitroso-1-naphtol-2	*F. Feigl* et *R. Stern*			+	
$O_2U^{\cdot\cdot}$ 19	Dithiocarbamate d'ammonium	*W. Parri*	+	+		
$O_2U^{\cdot\cdot}$ 20	*sym*-Diphénylthiocarbazide	*W. Parri*	+	+		
$O_2U^{\cdot\cdot}$ 21	Amines aliphatiques	*E. J. Fischer*	+	+	+	
$O_2U^{\cdot\cdot}$ 23	Nitrosophénylhydroxylamine (cupferron)	*A. Martini*			+	+
$O_2U^{\cdot\cdot}$ 24	Acide dihydroxy-2,4-benzoïque (acide β-résorcylique)	*P. N. Das-Gupta*			+	+
$O_2U^{\cdot\cdot}$ 25	Acide gallique	*P. N. Das-Gupta*		+	+	
$O_2U^{\cdot\cdot}$ 26	Acide digallique (ou tannin)	*P. N. Das-Gupta*		+	+	
$O_2U^{\cdot\cdot}$ 27	Alizarinesulfonate-3 de sodium	*F. G. Germuth* et *C. Mitchell*	+	+	+	

*) Ces numéros ont été adoptés dans le «Premier Rapport» de la «Commission des Réactifs» (1938).

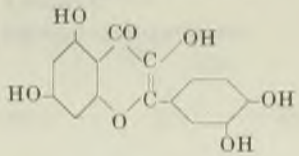
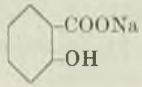
N°	Réactifs	Auteurs	Pas sensibles	Trop généraux	Réagissent avec les ions du même groupe (Fe···, Al···, terres rares.....)	Réactifs utilisables, mais de moindre intérêt
O_2U·· 35	Papier de curcuma	*C. Zimmermann*		+		
O_2U·· 37	Alizarine	*F. Feigl* et *R. Stern*			+	
O_2U·· 38	Cochenille	*G. Denigès*			+	+
O_2U·· 39	Aurinetricarboxylate d'ammonium (aluminon)	*J. H. Yoe*			+	
O_2U·· 43	α- ou β-Naphtoquinoléine + thiocyanate d'ammonium	*R. Berg* et *O. Wurm*			+	
O_2U·· 45*)	Mercaptoazoles	*M. Kuraš*	+	+	+	
O_2U·· 46	Isonitroso-N-phényl-3-pyrazolone	*V. Hovorka* et *V. Sykora*			+	
O_2U·· 47	β-Isatoxime	*V. Hovorka* et *V. Sykora*			+	
O_2U·· 48	Acridine + thiocyanate d'ammonium	*A. Langer*			+	
O_2U·· 51	Benzopurpurine 4 B	*E. A. Kocsis*	+		+	
O_2U·· 52	Bleu de bromophénol	*E. A. Kocsis*			+	

*) Les réactifs n° 45 à 52 ne figurent pas dans le Rapport de la Commission des Réactifs.

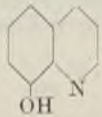
2. *Réactifs du cation uranyle dont nous recommandons l'emploi.*

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	Spécificité
	Cation $O_2U^{\cdot\cdot}$		1. Microscope (M).			
$O_2U^{\cdot\cdot}$ 44	*Acide amino-2-benzoïque (acide anthranilique)* Acide amino-2-benzoïque solide	1	III*) 60°—80° ↓ W	$0{,}33[M]^{0{,}01}$	$1:3\times10^4$ $10^{-4{,}48}$	n. ○ et n. ∗ : Ag, $Hg^{\cdot\cdot}$, Pb, Cd, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Mo, Al, Cr, $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$, terres rares, Y, Ti, Th, Be, Tl, Zn, Mn, Co, Ni, alcalino-terreux, alcalins Sensibilité diminuée par: $Hg_2^{\cdot\cdot}$, Cu, Bi, As, Sn, Se, Te, W, V, Nb, Ta, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, Zr ∗ : $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, F', PO_4''', hydroxyacides aliphatiques
			2. Godet (A).			
$O_2U^{\cdot\cdot}$ 22	*Hydroxy-8-quinoléine (oxine)* Sol. à 5% dans C_2H_5OH	2—3	III—IV ($HONH_4$) 20° ↓ □ r/br	$3[A]^{0{,}03}$	$1:10^4$ 10^{-4}	n. ○ ou n. ∗ : Ag, Hg, Pb, Cd, Sn, Au, Ir, Pt, Se, Te, Mo, W, Al, Cr, $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$, terres rares, Y, Ti, Zr, Be, Tl, Zn, Mn, Co, Ni, alcalino-terreux, alcalins Sensibilité diminuée par: Cu, Bi, As, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, Rh, Pd, V, Nb, Ta, Th ○ et ∗ : $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ ∗ : F', PO_4''', hydroxyacides aliphatiques

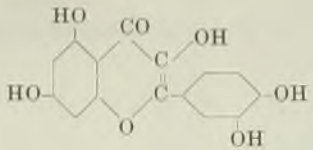
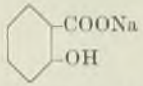
*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	Spécificité
			2. Godet (A).			
$O_2U^{\cdot\cdot}$50	*Pentahydroxy-3,5,7,3',4'-flavone (quercétine)*  Sol. de quercétine à 0,2 % dans C_2H_5OH	4	II (NO_3H)*) 20° □ r/br	3[A]^{0,03}	1:10^4 10^{-4}	n. ○ et n. ∗ : Ag, Hg, Pb, Cd, $As^{\cdot\cdot\cdot}$, Sn, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Se, Te, Mo, W, Ta, Al, Cr, $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$, terres rares, Y, Zr, Th, Be, $Tl^{\cdot}$, Zn, Mn, Co, Ni, alcalino-terreux, alcalins Sensibilité diminuée par: Cu, Bi, $As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, Sb, V, Nb, $Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$, Mg ○ et ∗ : $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, Ti ∗ : F', PO_4''', NC', hydroxyacides aliphatiques
$O_2U^{\cdot\cdot}$36	*Hydroxy-2-benzoate de sodium (salicylate de sodium)*  Sol. saturée dans H_2O	5—6	III (CH_3CO_2Na) 20° □ or	5[A]^{0,03}	1:6 × 10^3 $10^{-3,78}$	n. ○ ou n. ∗ : Ag, $Hg^{\cdot\cdot}$, Pb, Cd, Au, Rh, Ir, Pt, Te, Mo, W, $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$, terres rares, Th, Tl, Zn, Mn, Co, Ni, alcalino-terreux, alcalins Sensibilité diminuée par: $Hg_2^{\cdot\cdot}$, Cu, Bi, As, Sn, Pd, Se, V, Nb, Ta, Al, Cr, Y, Zr, Be ○ et ∗ : $Sb^{\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ ∗ : F', PO_4''', NC', hydroxyacides aliphatiques

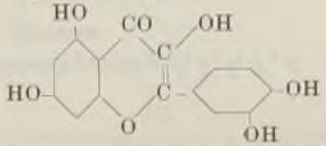
*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	Spécificité
			2. Godet (A).			
$O_2U^{\cdot\cdot}$ 12	*Hexacyanoferrate(II) tétrapotassique (ferrocyanure de potassium)* $[Fe(NC)_6]K_4$ Sol. à 5 % dans H_2O	7—11	II—III*) 20° ↓ □ br	1[A]^{0,03}	$1:3\times10^4$ $10^{-4,48}$	n. ○ ou n. ∗ : Ag, $Hg_2^{\cdot\cdot}$, Pb, Bi, Cd, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$, Au, Pd, Ir, Pt, Se, Te, W, Ta, Al, Cr, Ce, terres rares, Y, Zr, Th, Be, Tl, Zn, Mn, Ni, alcalino-terreux, alcalins Sensibilité diminuée par: $Hg^{\cdot\cdot}$, $As^{\cdot\cdot}$, $As^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, Rh, $V^{\cdot\cdot\cdot}$, $Nb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, Co ○ et ∗ : $Cu^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, MoO_4'' ∗ : F', PO_4''', NC', hydroxyacides aliphatiques
			3. Touche sur papier filtre (B).			
$O_2U^{\cdot\cdot}$ 22	*Hydroxy-8-quinoléine (oxine)*  Sol. à 5 % dans C_2H_5OH	2—3	III—IV ($HONH_4$) 20° □ r/br	3[B]^{0,03}	$1:10^4$ 10^{-4}	Voir plus haut

*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	Spécificité
	3. Touche sur papier filtre (B).					
$O_2U^{\cdot\cdot}50$	*Pentahydroxy-3, 5, 7, 3', 4'-flavone (quercétine)*  Sol. de quercétine à 0,2 % dans C_2H_5OH	4	II (NO_3H)*) 20° □ r/br	$1[B]^{0,03}$	$1:3 \times 10^4$ $10^{-4,48}$	Voir plus haut
$O_2U^{\cdot\cdot}36$	*Hydroxy-2-benzoate de sodium (salicylate de sodium)*  Sol. saturée dans H_2O	5—6	III (CH_3CO_2Na) 20° □ or	$10[B]^{0,03}$	$1:3 \times 10^3$ $10^{-3,48}$	Voir plus haut

*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	Spécificité
	3. Touche sur papier filtre (B).					
O_2U··12	*Hexacyanoferrate(II) tétrapotassique (ferrocyanure de potassium)* $[Fe(NC)_6]K_4$ Sol. à 5% dans H_2O	7—11	II—III*) 20° ↓ □ br	$1[B]^{0,03}$	$1:3\times10^4$ $10^{-4,48}$	Voir plus haut
	4. Micro- et macro-éprouvettes (C et D).					
O_2U··50	*Pentahydroxy-3,5,7,3',4'-flavone (quercétine)*  Sol. de quercétine à 0,2% dans C_2H_5OH	4	II (NO_3H) 20° □ r/br	$5[D]^5$	$1:10^6$ 10^{-6}	Voir plus haut

*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

ABRÉVIATIONS.

A: godet
B: papier filtre
C: micro-éprouvette
D: macro-éprouvette
M: microscope

I: fortement acide
II: acide
III: neutre
IV: alcalin
V: fortement alcalin
20°: température à laquelle la réaction doit être faite

↓: précipité
w: blanc
n: noir
bl: bleu
r: rouge
gr: vert

□: coloration
v: violet
j: jaune
br: brun
or: orange
w/n: gris

exemple: ↓□ r = précipité rouge
○: réaction identique
n. ○: ne réagit pas (permet de discriminer)
⁎: gêne la réaction
n. ⁎: réagit, mais sans amener de perturbation
+ + + cat. = un grand nombre de cations
0,3[A]^{0,03} (symbole de *Feigl*) = sur la plaque de touche, on peut distinguer 0,3 γ (μg) de l'élément dans un volume de 0,03 ml (cm^3)
1 : 10^5 ou 10^{-5} = limite de dilution.

BIBLIOGRAPHIE.

1) *N. G. Fessenko*, Zavodskaya Lab. (Betriebs-Lab.) **10**, 491 (1941); C. **1943**, I, 65.
2) *R. Berg*, J. pr. [2] **115**, 178 (1927).
3) *F. Hecht* et *W. Reich-Rohrwig*, M. **53/54**, 596 (1929).
4) *E. A. Kocsis*, Mikroch. **25**, 13 (1938).
5) *Müller*, Ch. Z. **43**, 739 (1919).
6) *G. Canneri* et *L. Fernandes*, G. **54**, 770 (1924).
7) *I. A. Atanasiu*, Bul. chim. Soc. romana stiinte **30**, 77 (1927); C. **1928**, II, 1239; Abstr. **1928**, 2901.
8) *F. Feigl* et *R. Stern*, Z. anal. Ch. **60**, 39 (1921).
9) *F. Feigl*, Koll.-Z. **35**, 344 (1924); C. **1925**, I, 2099; Abstr. **1925**, 1233.
10) *N. A. Tananaeff* et *G. A. Pantschenko*, Z. anorg. Ch. **150**, 163 (1925).
11) *W. Fischer*, *W. Dietz*, *K. Brünger* et *H. Grieneisen*, Z. angew. Ch. **49**, 727 (1936).

Genève, Laboratoire de Chimie analytique et de Microchimie de l'Université.

35. Partialsynthesen des Flavoxanthins, Chrysanthemaxanthins, Antheraxanthins, Violaxanthins Mutatoxanthins und Auroxanthins

von P. Karrer und E. Jucker.

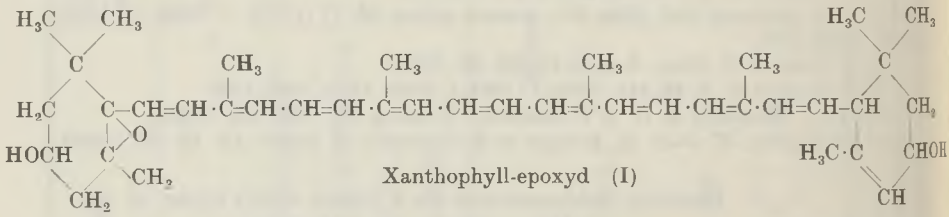
(27. I. 45.)

Die Bearbeitung der mehrere Sauerstoffatome enthaltenden Carotinoide wird dadurch erschwert, dass die meisten dieser Verbindungen schwer zugänglich sind und für Versuche nur kleine Mengen zur Verfügung stehen. Es war daher unsere Absicht, ausgehend von leichter beschaffbaren Farbstoffen der Carotinreihe, mehr Sauerstoffatome enthaltende Pigmente künstlich herzustellen, um sie mit den Naturprodukten zu vergleichen.

In diesem Bestreben haben wir Xanthophyll und Zeaxanthin mit Phtalpersäure oxydiert und berichten nachstehend über die dabei erzielten Ergebnisse.

I. Oxydationsprodukte aus Xanthophyll[1]).

Bei der Oxydation von Xanthophyll (als Acetat angewandt) mit Phtalpersäure entsteht ein gut krystallisiertes, einheitliches Monoxyd, das entsprechend der gewählten Oxydationsmethode und nach seinen Eigenschaften ein „Epoxyd" ist. In ihm sättigt das eingetretene Sauerstoffatom mit Sicherheit die im β-Jononring des Xanthophylls vorhandene Doppelbindung ab, so dass ihm folgende Formel zugeschrieben werden muss:

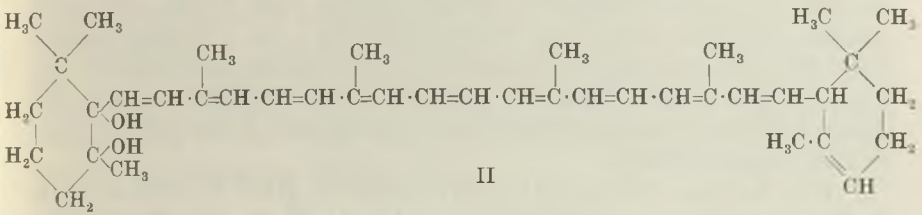


Xanthophyll-epoxyd (I)

Diese Schlussfolgerung darf man deshalb ziehen, weil beim Übergang des Xanthophylls in das Epoxyd das Absorptionsmaximum der längstwelligen Absorptionsbande in Schwefelkohlenstofflösung nur die kleine Verschiebung von 7 mμ nach dem kurzwelligen Spektralbereich erfährt. Würde der eingetretene Sauerstoff eine Doppelbindung der aliphatischen Seitenkette absättigen, so müsste infolge Unterbrechung der Konjugation eine viel stärkere Verlagerung der Absorptionsmaxima in Richtung Violett stattgefunden haben.

[1]) Unter „Xanthophyll" ist der Farbstoff verstanden, der von anderen Autoren manchmal als „Lutein" bezeichnet wird. Smp. 192—193°.

Zur Stützung dieser Schlussfolgerung kann man noch eine weitere, ältere Beobachtung beiziehen. Vor Jahren wurde in unserem Laboratorium durch Oxydation des α-Carotins mit Chromsäure ein Dioxy-α-carotin erhalten[1]), das keine Vitamin-A-Wirkung besass und in dem daher die Doppelbindung des β-Jononringes durch Hydroxyle abgesättigt war (II). (Die Oxydation der Doppelbindung des α-Jononringes hätte die Vitamin-A-Wirkung nicht zerstört.)



II

Dieses Dioxy-α-carotin besitzt in Schwefelkohlenstofflösung die gleichen Absorptionsbanden wie das oben erwähnte Xanthophyll-epoxyd, mit dem es dasselbe chromophore System teilt.

Xanthophyll-epoxyd (I) bildet rotgelbe kleine Krystalle, ist in Alkohol schwer, in Benzol leichter löslich. Die *Zerewitinoff*-Bestimmung zeigt das Vorhandensein zweier aktiver H-Atome an. Bei der katalytischen Hydrierung in Eisessig werden 11 Mol H_2 aufgenommen, woraus hervorgeht, dass dabei der Äthylenoxydring aufgespalten bzw. hydriert wird.

Besondere Beachtung verdient das Verhalten des Epoxyds zu Säuren. Fügt man zu dessen methylalkoholischer Lösung so viel verdünnte Salzsäure hinzu, dass die Flüssigkeit ca. 1 % HCl enthält, so ändert sich das Absorptionsspektrum schlagartig, und zwar tritt Verschiebung der Absorptionsbanden nach kürzeren Wellenlängen ein. Das aus der mit methylalkoholischer Kalilauge alkalisch gemachten Lösung durch Verdünnen mit Wasser und Ausziehen mit Äther isolierte Umwandlungsprodukt besitzt in Schwefelkohlenstoff die Absorptionsmaxima 479 und 450 mμ (Xanthophyll-epoxyd 501,5 und 472 mμ). Es gelang aber nicht, das so erhaltene Umwandlungsprodukt krystallisiert zu gewinnen; es war offenbar durch die 1-proz. methylalkoholische Salzsäure teilweise schon weiter verändert, z. T. verharzt worden.

Die Auffindung der richtigen Bedingungen für die glatte Umwandlung des Xanthophyll-epoxyds in das Carotinoid mit dem kürzerwelligen Absorptionsspektrum verdanken wir der Beobachtung, dass der Unterschied der längstwelligen Absorptionsmaxima von Xanthophyll und Xanthophyll-epoxyd in Chloroform ca. 30 mμ betrug, während diese Differenz in anderen Lösungsmitteln nur ca.

[1]) *P. Karrer, H. v. Euler, U. Solmsson*, Helv. **17**, 1169 (1934).

7—8 mμ erreicht. Wir vermuteten daher, dass beim Auflösen des Xanthophyll-epoxyds in Chloroform, das längere Zeit gestanden hatte, die erwähnte Umwandlung in das kürzerwellig absorbierende Pigment erfolgt, was auch die nähere Untersuchung bestätigte. Die sehr geringe Menge Chlorwasserstoff, die das Chloroform enthielt, war für die Auslösung des Umwandlungsprozesses ausreichend, und sie war andererseits nicht so gross, dass die neu entstandenen Carotinoide (es handelt sich um 2 Isomere) Schaden litten und weiter verändert wurden. Für den Ablauf des Vorgangs ist ein 3 bis 5 Minuten langes Verweilen des Xanthophyll-epoxyds in Chloroform ausreichend; die Bildung der neuen Pigmente verläuft dann vollständig und mit guten Ausbeuten, und die beiden neu entstandenen Farbstoffe krystallisieren ausgezeichnet.

Die beiden Umwandlungsprodukte sind Flavoxanthin $C_{40}H_{56}O_3$ und Chrysanthemaxanthin $C_{40}H_{56}O_3$, die wir im Zinkcarbonat-Chromatogramm trennten. Es ist denkbar, dass sich diese beiden partialsynthetischen Farbstoffe von natürlichem Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin in ihrer Konfiguration an den neu entstandenen asymmetrischen C-Atomen 3 (Formel III) unterscheiden; diese Frage bedarf noch der Abklärung. In der Konstitution stimmen die künstlich dargestellten beiden Carotinoide mit den natürlichen jedoch überein.

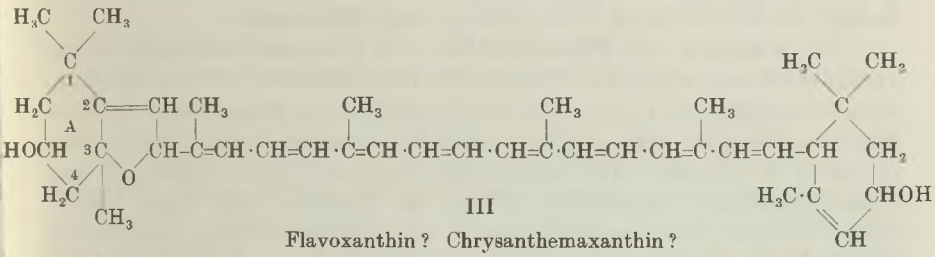
Flavoxanthin ist schon längere Zeit bekannt[1]). Man hat angegeben, dass es 3 nach *Zerewitinoff* nachweisbare aktive Wasserstoffatome, also 3 Hydroxyle enthalte[1])[2]). Aber zahlreiche neue, möglichst exakte Bestimmungen, die wir ausführten, zeigten, dass im Flavoxanthin nur 2 Hydroxyle vorkommen. Die gefundenen Werte bewegten sich zwischen 2,0 und 2,4 aktiven H-Atomen und Vergleichungsversuche mit Xanthophyll, das 2 Hydroxylgruppen besitzt, ergaben für dieses ebenfalls Werte, die 2,3 aktiven H-Atomen entsprachen. Flavoxanthin besitzt demnach 2 Hydroxyle; das dritte Sauerstoffatom muss in ätherartiger Bindung stehen. Wässerige, konzentrierte Salzsäure, die man mit einer ätherischen Flavoxanthinlösung schüttelt, färbt sich blau.

Chrysanthemaxanthin haben wir in Blüten einer Winteraster vor 2 Jahren entdeckt[3]) und später in grösserer Menge aus Ginsterblüten isoliert[4]). Auch bei diesem Farbstoff führt die *Zerewitinoff*-Bestimmung zu Werten, die 2,2—2,4 aktiven H-Atomen entsprechen. Es ist daraus zu schliessen, dass er wie Flavoxanthin 2 Hydroxyle und ein Äther-Sauerstoffatom enthält. In der Lage der Absorptionsmaxima stimmen Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin ebenfalls völlig

[1]) *Kuhn* und *Brockmann*, Z. physiol. Ch. **213**, 192 (1932).
[2]) *P. Karrer* und *J. Rutschmann*, Helv. **25**, 1144 (1942).
[3]) *P. Karrer* und *E. Jucker*, Helv. **26**, 626 (1943).
[4]) *P. Karrer*, *E. Jucker*, Helv. **27**, 1587 (1944).

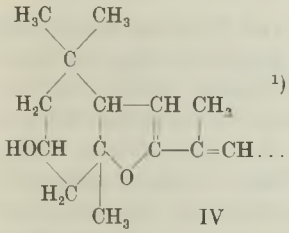
überein. Der einzige grössere Unterschied (neben einer Schmelzpunktsdifferenz von 5°) liegt im Verhalten zu konzentrierter, wässeriger Salzsäure, indem Chrysanthemaxanthin bei dieser Reaktion keine Blaufärbung gibt.

Die Einwirkung von geringen Mengen Chlorwasserstoff auf Xanthophyll-epoxyd führt somit zu zwei isomeren Farbstoffen (Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin), welche noch die beiden im Xanthophyll-epoxyd vorhandenen Hydroxyle enthalten und dazu ein beständigeres, Sauerstoff-haltiges Ringsystem, in dem der Sauerstoff in ätherartiger Bindung steht. Überlegt man sich, welcher Art dieses heterocyclische Ringsystem sein kann, so kommt man zu den Formeln III, IV und V, die man sich aus einer Verbindung der Struktur I hervorgegangen denken kann.

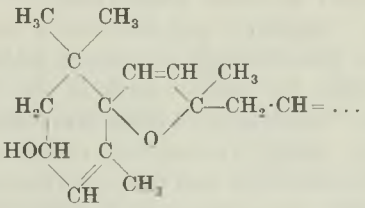


III

Flavoxanthin ? Chrysanthemaxanthin ?



IV



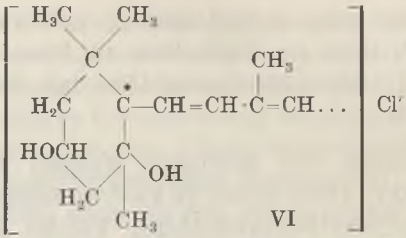
V

Das Absorptionsspektrum des Flavoxanthins und Chrysanthemaxanthins harmoniert aber nur mit der Struktur III. Ein Farbstoff der Formel IV müsste längerwellig, ein solcher der Formel V kürzerwellig absorbieren. Formel III scheint daher die wahrscheinlichste für Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin zu sein.

Die Verbindung III kann aus dem Zwischenprodukt, das aus Xanthophyll-epoxyd und HCl voraussichtlich entstehen wird, unter der Einwirkung von Alkali oder Wasser hervorgegangen sein:

---

[1]) Diese Variante könnte sich nur aus III durch nachträgliche Verschiebung der ersten Doppelbindung bzw. deren Einbeziehung in die Konjugation der übrigen Doppelbindungen bilden.



Mit Formel III für Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin lassen sich die bisher bekannten Eigenschaften der beiden Verbindungen, auch ihre Absorptionsspektren, deren Maxima in Schwefelkohlenstoff ca. 22 mμ kürzerwellig als diejenigen des Xanthophyll-epoxyds liegen, befriedigend erklären. Sie kann ferner die grössere Stabilität des Flavoxanthins und Chrysanthemaxanthins, verglichen mit derjenigen des Xanthophyll-epoxyds, verständlich machen. Doch bedarf sie der weiteren Überprüfung und Sicherung.

Die Isomerie von Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin hat vermutlich eine sterische Ursache. Strukturisomerie ist deswegen unwahrscheinlich, weil beide Farbstoffe identische Absorptionsspektren besitzen. Es wäre z. B. möglich, dass die Isomerie darauf beruht, dass im Ring A (Formel III) beim einen Pigment Hydroxylgruppe und Äther-Sauerstoff cis-ständig stehen, im anderen trans-Lage haben. Dass sich aus Xanthophyll-epoxyd zwei solche Isomere gleichzeitig bilden könnten, ist verständlich. Aber auch dieses Isomerieproblem bedarf weiterer Abklärung.

Der Weg, auf dem wir Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin aus Xanthophyll gewonnen haben, dürfte derjenige sein, auf dem die beiden Farbstoffe auch in der Pflanze entstehen: zuerst Oxydation des Xanthophylls zum Xanthophyll-epoxyd und nachher Umwandlung dieser Verbindung durch die Säuren der pflanzlichen Zellen in Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin. Diese Reaktionsmöglichkeit haben wir schon vor 2 Jahren[1]) für Flavoxanthin vermutungsweise besprochen, wobei allerdings für dieses Carotinoid noch eine Formel mit 3 OH-Gruppen angenommen worden war. Bezeichnenderweise scheinen Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin in den Pflanzen öfters zusammen und in Gesellschaft mit Xanthophyll aufzutreten. Das gleichzeitige Vorkommen der 3 Pigmente in den Blüten des Besenginsters haben wir früher beschrieben[2]). *J. Rutschmann* hat in unserem Laboratorium neuerdings festgestellt, dass früher isolierte Präparate von Flavoxanthin aus Ranunculus acer[3]) ebenfalls etwas Chrysanthemaxanthin enthielten, das man früher nicht beachtete, das sich aber chromatographisch vom Flavoxanthin trennen lässt; in den Ranunculus-Blüten ist auch Xanthophyll nachgewiesen[3]). Xanto-

[1]) *P. Karrer, J. Rutschmann*, Helv. **25**, 1144 (1942).
[2]) *P. Karrer, E. Jucker*, Helv. **27**, 1587 (1944).
[3]) *R. Kuhn, Brockmann*, Z. physiol. Ch. **213**, 192 (1932).

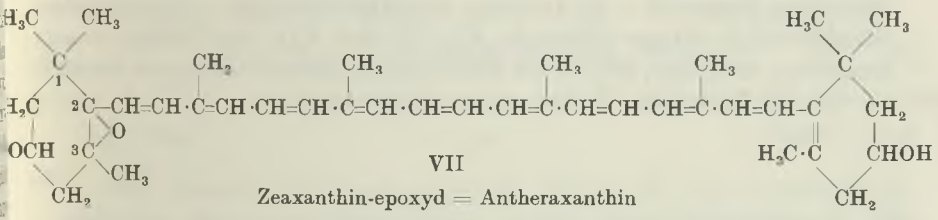
phyll-epoxyd, das bisher aus Naturprodukten nicht isoliert worden ist, dürfte wohl noch gefunden werden.

Vergleich einiger Eigenschaften von Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin.

	Flavoxanthin	Chrysanthemaxanthin
Formel	$C_{40}H_{56}O_3$	$C_{40}H_{56}O_3$
Zahl der Doppelbindungen . .	10[1])	10[1])
Zahl der Hydroxyle	2	2
Zahl der Äther-Sauerstoffatome	1	1
Smp.	180°	184—185°
Lage im Chromatogramm . .	oben	unten
Abs. Max. in CS_2	479, 449 mμ	479, 449 mμ
Abs. Max. in Benzin	450, 421 mμ	450, 421 mμ
Reaktion mit konz. wässeriger Salzsäure	blau (unbeständig)	farblos

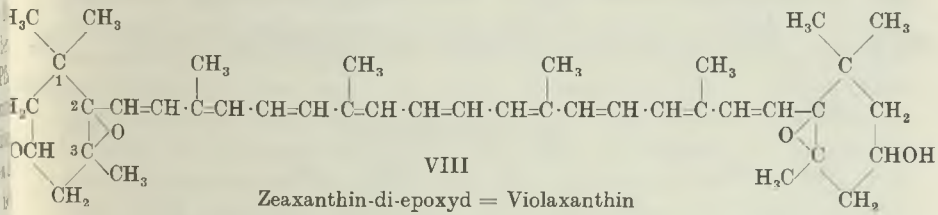
II. Oxydationsprodukte des Zeaxanthins.

Auf Grund der bei der Xanthophylloxydation gemachten Erfahrungen war es wahrscheinlich, dass es auch gelingen würde, Zeaxanthin mit Phtalpersäure in ein Epoxyd VII überzuführen; da aber Zeaxanthin 2 β-Jononringe enthält, schien auch die Bildung eines Zeaxanthin-di-epoxydes VIII möglich.



VII

Zeaxanthin-epoxyd = Antheraxanthin



VIII

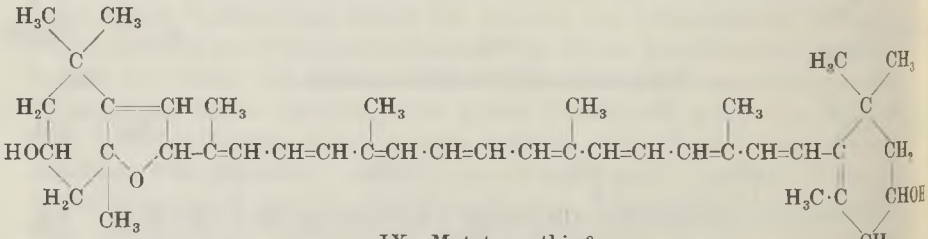
Zeaxanthin-di-epoxyd = Violaxanthin

Beide Epoxyde liessen sich darstellen, Zeaxanthin-di-epoxyd entstand allerdings nur in kleiner Menge.

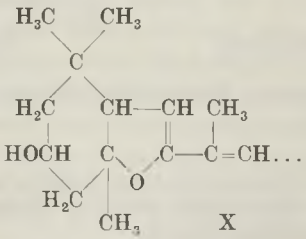
[1]) Bei der katalytischen Hydrierung der beiden Farbstoffe hat man früher wiederholt die Aufnahme von 10—11 Mol beobachtet. Nach dem heutigen Stand der Konstitutionsaufklärung kann nur die Zahl 10 als richtig angesehen werden.

Zeaxanthin-mono-epoxyd (Formel VII) erwies sich mit Antheraxanthin identisch, das der eine von uns mit *A. Oswald* vor Jahren aus den Staubgefässen von Lilium tigrinum isoliert hatte[1]). Zeaxanthin-di-epoxyd (Formel VIII) ist identisch mit Violaxanthin, dessen Konstitution damit ebenfalls aufgeklärt ist. Dem Violaxanthin ist man in der Natur öfters begegnet, namentlich in gelben Blüten (Viola tricolor, Tragopogon pratensis, Laburnum, Sinapis officinalis usw.), aber auch in grünen Blättern und in Früchten (Cucurbita maxima, Carica papaya u. a. m.). Auch hier gilt der Vorbehalt, dass sich die natürlich vorkommenden und die künstlich dargestellten Verbindungen in der Konfiguration der beiden, bei der Synthese asymmetrisch gewordenen C-Atome 2 und 3 unterscheiden könnten. Diese Frage bleibt noch abzuklären.

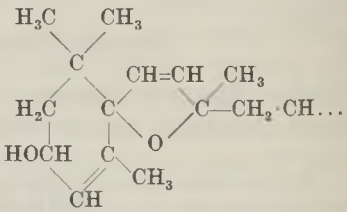
In analoger Weise, wie Xanthophyll-epoxyd durch Chlorwasserstoff-haltiges Chloroform in Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin verwandelt wird, lässt sich Zeaxanthin-epoxyd (Antheraxanthin) in eine isomere Verbindung überführen, die in Schwefelkohlenstoff Absorptionsmaxima besitzt, die 23 mμ kürzerwellig als beim Zeaxanthin-epoxyd liegen. Dieses Umwandlungsprodukt ist identisch mit Mutatoxanthin, das der eine von uns mit *Rutschmann*[2]) kürzlich aus Violaxanthin durch Einwirkung verdünnter Salzsäure erhalten hatte. Mutatoxanthin besitzt die Formel $C_{40}H_{56}O_3$[2]), enthält 10 Doppelbindungen[2]) und 2 Hydroxylgruppen[2]). Es kommen daher für diesen Farbstoff — in Analogie zum Flavoxanthin — die folgenden Strukturen in Frage (Formeln IX, X und XI), von denen — aus denselben Gründen, die für die Flavoxanthinformel diskutiert wurden — das Strukturbild IX das wahrscheinlichste ist.



IX Mutatoxanthin?



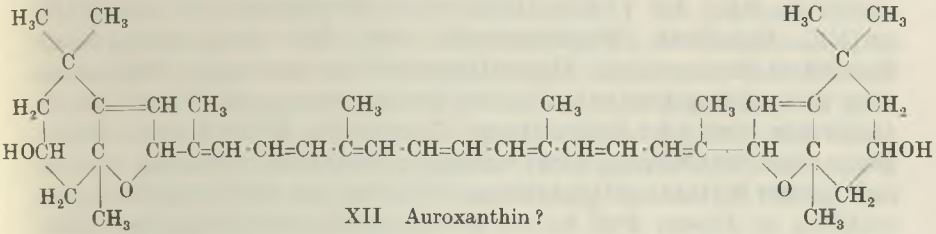
X



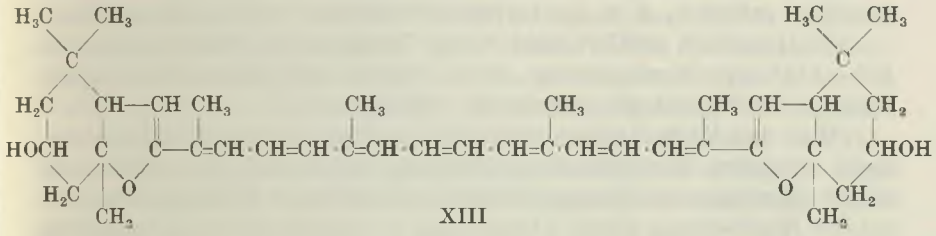
XI

[1]) Helv. 18, 1303 (1935). [2]) Helv. 27, 1684 (1944).

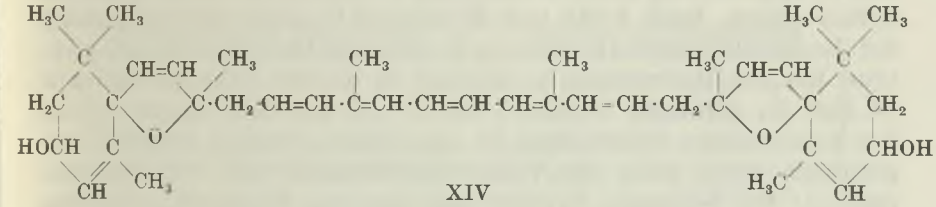
Damit werden auch die kürzlich[1]) beschriebenen Umwandlungen des Violaxanthins unter der Einwirkung von verdünnter methanolischer Salzsäure in Auroxanthin, Mutatoxanthin und Zeaxanthin dem Verständnis näher gebracht. Auroxanthin entsteht aus Violaxanthin (Zeaxanthin-di-epoxyd) durch Umlagerung beider äthylenoxydischer Ringe. Für Auroxanthin sind daher die Formeln XII, XIII und XIV in Betracht zu ziehen.



XII Auroxanthin?



XIII



XIV

Mit Formel XII lassen sich alle bisher am Auroxanthin festgestellten Eigenschaften erklären: das Vorhandensein von 2 OH-Gruppen[2]), die Aufnahme von 9 Mol H_2 bei der Hydrierung[3]) (9 Kohlenstoffdoppelbindungen); das Absorptionsspektrum[4]), das demjenigen entspricht, das man von einer Verbindung mit 7 konjugierten und 2 isolierten Doppelbindungen erwarten muss (in CS_2 Absorptionsmaxima bei 454 und 423 mμ[4])). Weniger gut wären die Lagen der Absorptionsmaxima im Spektrum des Auroxanthins mit den Formeln XIII und XIV vereinbar. Das Maximum der längstwelligen Bande in Schwefelkohlenstoff sollte für eine Substanz der Formel XIII (9 konjugierte Doppelbindungen) bei ca. 475—480 mμ liegen, während

[1]) Helv. **27**, 1684 (1944).
[2]) *P. Karrer* und *J. Rutschmann*, Helv. **27**, 1684 (1944).
[3]) *P. Karrer* und *J. Rutschmann*, Helv. **27**, 320 (1944).
[4]) *P. Karrer* und *J. Rutschmann*, Helv. **25**, 1624 (1942).

ein Stoff der Formel XIV (nur 5 konjugierte und 4 isolierte Doppelbindungen) bedeutend kürzerwellig absorbieren müsste als Auroxanthin, in Schwefelkohlenstoff voraussichtlich etwas unter 400 mμ. Von den drei Strukturbildern XII, XIII und XIV ist daher das erste für Auroxanthin weitaus am wahrscheinlichsten.

Die Bildung des Mutatoxanthins (Formel IX) durch Einwirkung von Säure auf Violaxanthin setzt voraus, dass dabei der eine äthylenoxydische Ring des Violaxanthins unter Freisetzung des Sauerstoffs zerfällt, dissoziiert. Möglicherweise wird der dabei freiwerdende Sauerstoff für irgendeine Oxydationsreaktion verbraucht. Wir haben aber seinerzeit gefunden[1]), dass bei der Zersetzung des Violaxanthins ausserdem eine sehr kleine Menge Zeaxanthin gebildet wird. Dieses muss seine Entstehung einer analogen Reaktion verdanken wie sie sich bei der Mutatoxanthinbildung vollzieht, nur wird die Zersetzungsreaktion in diesem Fall beide äthylenoxydischen Ringe des Violaxanthins erfassen, d. h. beide Sauerstoffatome werden abgespalten.

Violaxanthin erfährt auch beim Trocknen im Hochvakuum bei 110—115° eine Veränderung, deren Natur nach Beschaffung neuer Mengen des Farbstoffs untersucht werden soll.

Was das Violaxanthin anbetrifft, so lösen sich nach seiner nunmehr erfolgten Konstitutionsaufklärung und nach der Erkennung seiner Säureumwandlungsprodukte verschiedene Widersprüche, die bei der Bearbeitung dieser Verbindung in verschiedenen Laboratorien zutage traten. Nach *Kuhn* und *Winterstein*[2]) nimmt die Verbindung bei der katalytischen Hydrierung in Alkohol 10,5 Mol H_2 auf, während bei der Hydrierung in Eisessig in diesem Laboratorium nur 10 Mol H_2 gefunden wurden[3]). Da — wie wir oben zeigten — bei der katalytischen Hydrierung die epoxydische Gruppe reduktiv aufgespalten wird, muss die Wasserstoffaufnahme des Violaxanthins gegen 11 Mol betragen; hydriert man aber den Farbstoff in Eisessig, so dürfte die Säure vermutlich vor der Hydrierung Violaxanthin teilweise verändern, wobei sich Substanzen mit niedrigerer Hydrierungszahl bilden können (Mutatoxanthin, Auroxanthin). Die etwas niedrigere Hydrierungszahl des Violaxanthins in Eisessig findet damit eine ungezwungene Deutung.

Auch bezüglich der Anzahl der OH-Gruppen im Violaxanthin bestehen in der Literatur verschiedene Angaben. *Kuhn* und *Winterstein*[4]) fanden 4 Hydroxyle, machten aber die *Zerewitinoff*-Bestimmung mit in Alkohol hydriertem Violaxanthin. Nach *P. Karrer* und *J. Rutschmann*[5]) enthält Violaxanthin dagegen nur 2 Hydroxyle, da sich im Violaxanthin-dibenzoat keine aktiven H-Atome nachweisen

[1]) *P. Karrer* und *J. Rutschmann*, Helv. **27**, 1684 (1944).
[2]) B. **64**, 326 (1931).
[3]) *P. Karrer* und *U. Solmssen*, Helv. **19**, 1024 (1936).
[4]) B. **64**, 326 (1931). [5]) Helv. **27**, 1684 (1944).

liessen. Beide Versuchsergebnisse sind heute verständlich; Violaxanthin besitzt tatsächlich nur 2 OH-Gruppen, bei der katalytischen Reduktion des Farbstoffs werden aber durch Hydrierung der beiden Epoxydgruppen 2 neue gebildet, so dass das Hydrierungsprodukt deren 4 aufweist.

Violaxanthin ist dadurch ausgezeichnet, dass beim Schütteln seiner ätherischen Lösung mit verdünnter, wässeriger Salzsäure (z. B. 15—20-proz. Säure) diese tiefblau wird; die Färbung bleibt tagelang beständig. Genau gleich verhält sich, wie wir früher zeigten[1]), Auroxanthin; die beiden Farbstoffe lassen sich durch den Verlauf dieser Farbreaktion nicht unterscheiden. Diese Erscheinung ist jetzt ebenfalls verständlich geworden, wird doch Violaxanthin durch Säure momentan in Auroxanthin übergeführt, so dass die durch verdünnte Salzsäure bewirkte beständige Blaufärbung in beiden Fällen auf Auroxanthin zurückzuführen ist.

Diese blaue Farbreaktion muss in irgendeiner Weise mit den (wahrscheinlich fünfgliedrigen, vgl. Formeln XIII) cyclischen Äthergruppen im Zusammenhang stehen, die im Auroxanthin zweimal, im Flavoxanthin und Mutatoxanthin je einmal auftreten. Bei den letzteren beiden Farbstoffen fällt die durch wässerige Salzsäure bewirkte Blaufärbung bedeutend schwächer aus, ist auch viel weniger lange haltbar und tritt nur bei Verwendung konzentrierter wässeriger Säure auf.

Vergleich einiger Eigenschaften von Violaxanthin und Auroxanthin.

	Violaxanthin	Auroxanthin
Formel	$C_{40}H_{56}O_4$	$C_{40}H_{56}O_4$
Zahl der C-Doppelbindungen .	9 (alle konjug.)	9 (7 wahrscheinlich konjugiert)
Zahl der Hydroxyle	2	2
Zahl der Äther-Sauerstoffatome	2	2
Smp.	200°	203°
Lage im Chromatogramm . .	unten	oben
Absorptionsmaxima in CS_2 . .	502, 469, 440 mμ	454, 423 mμ
Absorptionsmax. in Alkohol .	471,5, 442,5, 417 mμ	428, 403, 382 mμ
Reaktion mit 20-proz. wässeriger Salzsäure	tiefblau (beständig)	tiefblau (beständig)

Was die Entstehungsweise von Antheraxanthin einerseits, des Violaxanthins und Auroxanthins andererseits in der Pflanze anbetrifft, so scheint diese nach den hier geschilderten Verhältnissen klargestellt. Violaxanthin bildet sich aus Zeaxanthin durch Oxydation an den beiden Doppelbindungen der beiden Jononringe, Antheraxanthin durch Oxydation nur einer Doppelbindung; durch Einwirkung

[1]) *P. Karrer* und *J. Rutschmann*, Helv. **25**, 1624 (1942).

von Säure kann nachher aus Violaxanthin Auroxanthin, eventuell auch Mutatoxanthin entstehen. Letzteres ist bisher in Pflanzen noch nicht aufgefunden worden. Man wird ihm aber vermutlich noch begegnen; seine Abtrennung aus Gemischen sollte heute, nach Kenntnis seiner Eigenschaften, nicht besondere Mühe machen. Dasselbe Mutatoxanthin ist auch als Einwirkungsprodukt von Säuren auf Antheraxanthin (Zeaxanthin-mono-epoxyd) in der Pflanze zu erwarten.

Vergleich einiger Eigenschaften von Antheraxanthin (Zeaxanthin-mono-epoxyd) und Mutatoxanthin.

	Antheraxanthin	Mutatoxanthin
Formel	$C_{40}H_{56}O_3$	$C_{40}H_{56}O_3$
Zahl der Doppelbindungen . .	10 (alle konjug.)	10 (wahrscheinlich 9 konjug.)
Zahl der Hydroxyle	2	2
Zahl der Äther-sauerstoffatome	1	1
Smp.	205°	177°
Lage im Chromatogramm . .	unten	oben
Absorptionsmaxima in CS_2 . .	510, 475 mμ	488, 459, 431 mμ
Absorptionsmax. in C_2H_5OH .	479, 449 mμ	457, 427 mμ
Reaktion mit konz. wässeriger Salzsäure	blau, bald verblassend	blau, bald verblassend

Die hier beschriebenen Umwandlungen von Xanthophyll in Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin und die entsprechenden Synthesen von Antheraxanthin, Violaxanthin, Auroxanthin und Mutatoxanthin mit Zeaxanthin als Ausgangsmaterial sind die ersten in vitro gelungenen Überführungen natürlich vorkommender Carotinoide in andere im Pflanzenreich beobachtete Carotinoidfarbstoffe, von denen man mit grösster Wahrscheinlichkeit annehmen darf, dass sie sich in vivo in analoger Weise vollziehen. Dass diese Umwandlungen mit so einfachen Mitteln gelingen, macht sie besonders reizvoll.

Der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich*, welche die vorliegende Arbeit unterstützt hat, sprechen wir unseren verbindlichsten Dank aus.

Experimenteller Teil.

Xanthophyll-epoxyd (Formel I).

Zu einer Lösung von 1 g Xanthophyll-diacetat in 15 cm³ Benzol und 300 cm³ trockenem Äther wurde unter Rühren eine ätherische Lösung von Phtalpersäure gegeben, die pro Mol Xanthophyll-diacetat 2 Atome aktiven Sauerstoff enthielt. Das Gemisch blieb 45 Stunden bei Raumtemperatur im Dunkeln stehen. Alsdann schüttelte man mit verdünnter, wässeriger Kalilauge wiederholt aus, wusch mit Wasser, trocknete und verdampfte das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wurde in einer Mischung von 50 cm³ Methanol und 50 cm³ Äther gelöst und zwecks Verseifung der Acetate mit 50 cm³ einer 15-proz. methanolischen Kalilauge versetzt. Dieses Gemisch liess man 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen, erwärmte hierauf kurz auf 50°, verdünnte mit Wasser

und zog mit Äther aus. Der Ätherextrakt hinterliess nach dem Waschen, Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels einen Rückstand, den wir in Benzol aufnahmen und an Zinkcarbonat chromatographierten (Entwicklungsflüssigkeit Benzol). Das Chromatogramm hatte folgendes Aussehen:

1. (oberste)	Zone rot	1 cm	Absorpt. Max.	in CS_2	452	mμ
2.	,, orange	5 cm	,, ,,	in CS_2	501,	472 mμ
3.	,, orange	6 cm	,, ,,	in CS_2	508,	477 mμ

Die 3 Zonen wurden getrennt mit Methanol-Äther eluiert. Aus der 3. Zone konnten 120 mg nicht umgesetztes Xanthophyll zurückgewonnen werden. Die oberste Schicht lieferte keine krystallisierten Produkte. Aus der zweiten Zone erhielten wir nach der üblichen Aufarbeitung und Krystallisation aus Äther-Methanolgemisch 65 mg Xanthophyll-epoxyd. (In einem zweiten Ansatz betrug die Ausbeute 80 mg Xanthophyll-epoxyd aus 1,2 g Xanthophyll-diacetat.) Die viermal umkrystallisierte Verbindung schmolz bei 192°.

$C_{40}H_{56}O_3$	Ber. C 82,14	H 9,65	akt. H 0,34%
	Gef. ,, 82,04	,, 9,84	,, ,, 0,31%

Mikrohydrierung: 4,397 mg Subst. nahmen in Eisessig und mit Platin als Katalysator 1,899 cm³ H_2 auf (0°, 760 mm). Dies entspricht der Aufnahme von 11,2 Mol H_2. Absorptionsmaxima in CS_2 501,5, 472 mμ; in Benzin 471, 442 mμ; in Äthanol 472, 445 mμ.

Beim Schütteln der ätherischen Lösung des Xanthophyll-epoxyds mit konz. wässeriger Salzsäure färbt sich die Salzsäureschicht nach einiger Zeit blau.

Zur Darstellung des Xanthophyll-epoxyd-acetats wurden 40 mg Xanthophyll-epoxyd in 4 cm³ trockenem Pyridin mit 300 mg Essigsäure-anhydrid versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde nach Zusatz von Wasser ausgeäthert, die ätherische Lösung 15mal mit Wasser gewaschen, getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Äther-Methanol dreimal umkrystallisiert. Smp. des Xanthophyll-epoxyd-diacetates 184—185°.

$C_{40}H_{60}O_5$	Ber. C 78,99	H 9,04%
	Gef. ,, 78,77	,, 9,31%

4,146 mg nahmen in Eisessig und mit Platin als Katalysator 1,510 cm³ H_2 auf (0°, 760 mm). Das entspricht der Aufnahme von 11,0 Mol H_2.

Die Absorptionsmaxima der Verbindung entsprechen jenen des Xanthophyll-epoxyds.

Überführung von Xanthophyll-epoxyd in Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin.

60 mg Xanthophyll-epoxyd wurden in 100 cm³ Chloroform, welches längere Zeit gestanden hatte, gelöst. Die Lösung blieb 5 Minuten bei Raumtemperatur stehen, wurde hierauf mit verdünnter Natronlauge und mit Wasser gewaschen und vom Lösungsmittel befreit. Den krystallinen Rückstand chromatographierten wir aus Benzollösung an Zinkcarbonat. Das Chromatogramm liess folgende Zonen erkennen:

1. (oberste)	Schicht orange	4 cm	Absorpt. Max.	in CS_2	479,	450 mμ
2.	,, ,,	1 cm	,, ,,	in CS_2	479,	450 mμ

Die beiden Schichten wurden wie üblich eluiert und die gewonnenen Farbstoffraktionen je zweimal aus Äther-Methanol-Gemisch umkrystallisiert. Die obere Zone lieferte 15 mg analysenreines Flavoxanthin, die untere 10 mg Chrysanthemaxanthin. Der Vergleich der beiden partial synthetisierten Farbstoffe mit natürlichem Flavoxanthin und Chrysanthemaxanthin ergab folgendes Bild:

Flavoxanthin.

	natürliches		partialsynthetisches
Smp.	180°		179° (unkorr. im Vakuum)
Mischsmp. . . .		179°	
Reaktion mit konz. HCl	blau		blau
Mischchromatogramm		einheitlich	
			$C_{40}H_{56}O_3$ Ber. C 82,14 H 9,65%
			Gef. ,, 82,13 ,, 9,43%
Absorpt.-Max. in CS_2	479, 449 mμ		479, 450 mμ
Absorpt.-Max. in Benzin	450, 421 mμ		450, 421 mμ

Chrysanthemaxanthin.

	natürliches		partialsynthetisches
Smp.	184—185°		184—185°
Mischsmp. . . .		184°	
Reaktion mit konz. HCl	farblos		farblos
			$C_{40}H_{56}O_3$ Ber. C 82,14 H 9,65%
			Gef. ,, 82,20 ,, 9,63%
Absorpt.-Max. in CS_2	479, 449 mμ		479, 450 mμ

Die Elementaranalyse des partialsynthetischen Chrysanthemaxanthins lieferte bisweilen etwas zu tiefe C-Werte. Dasselbe hatten wir beim natürlichen Farbstoff früher beobachtet[1]).

Zeaxanthin-epoxyd (Formel II).

2 g Zeaxanthin-diacetat wurden in möglichst wenig absolutem Äther gelöst und mit der berechneten Menge Phtalmonopersäure versetzt. Das Oxydationsgemisch liess man ca. 48 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Nach Verlauf dieser Zeit schüttelte man diese ätherische Lösung mit gesättigter Bicarbonatlösung aus, wusch sie mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat, destillierte das Lösungsmittel im Vakuum ab und adsorbierte den dunkelroten, harzigen Rückstand aus Benzol an Zinkcarbonat. Wir verwendeten drei Adsorptionsröhren von 45 cm Länge und 4,5 cm Weite. Die drei Chromatogramme wiesen folgende Schichten auf:

1. (oberste) Zone	1 mm	karmin	Längstwell. Abs. Max. in CS_2:	500 mμ sehr unscharf
2. ,,	1,5 cm	gelb	,, ,, ,, ,,	501 mμ
3. ,,	2 cm	d.-rot	,, ,, ,, ,,	502 mμ
4. ,,	2 cm	orange	,, ,, ,, ,,	510 mμ
5. ,,	4 cm	orange	,, ,, ,, ,,	519 mμ
6. ,,	4 cm	gelb	,, ,, ,, ,,	durchgewaschen

Die einzelnen Schichten waren voneinander nur unscharf getrennt, so dass die Farbstoffe nach Elution und Überführung in Benzol zum zweitenmal chromatographiert werden mussten.

[1]) Helv. **27**, 1587 (1944).

Chromatogramm der Zonen 2 und 3:

1. (oberste) Zone a)	3 cm	rotorange	Längstwell. Abs. Max. in CS_2:	500 mμ	A.
b)	2 cm	orange	,, ,, ,, ,,	504 mμ	B.
2. Zone	3 cm	hellorange	,, ,, ,, ,,	486 mμ	C.
3. ,,	4 cm	orange	,, ,, ,, ,,	518 mμ	Z.

Chromatogramm der Zone 4 + 100 mg Roh-Zeaxanthin-epoxyd[1]).

1. (oberste) Zone	1 cm	hellorange	Längstwell. Abs. Max. in CS_2:	508 mμ	D.
2. ,, a)	2 cm	rotorange	,, ,, ,, ,,	506 mμ	E.
,, b)	2 cm	,,	,, ,, ,, ,,	489 mμ	F.
,, c)	2 cm	,,	,, ,, ,, ,,	489 mμ	G.
3. ,,	4 cm	orange	,, ,, ,, ,,	518 mμ	Z.

Die Farbstoffe der einzelnen Zonen wurden mit Äther-Methanol eluiert, das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und die Rückstände aus Methanol umkrystallisiert. Man erhielt auf diese Weise folgende Fraktionen:

Fraktion A (Violaxanthin).

Nach einmaligem Krystallisieren wurden aus der Zone A ca. 50 mg eines noch harzigen Farbstoffes gewonnen, der sich als Violaxanthin erwies. Nach erneutem Umkrystallisieren aus Methanol erhielten wir 35 mg des krystallisierten Pigmentes mit folgenden Eigenschaften:

Absorptions-Maximum in CS_2: 503, 473 mμ.

20-proz. wässerige Salzsäure: starke Blaufärbung, die nach einer Woche nichts an Intensität eingebüsst hat.

Diese Eigenschaften sowie die Lage im Chromatogramm deuteten darauf hin, dass der erhaltene Polyenfarbstoff Violaxanthin ist. Diese Vermutung wurde durch die Umwandlung dieser Verbindung mit Säure in Auroxanthin und Mutatoxanthin, die aus Violaxanthin entstehen[2]) bestätigt. Für die Umlagerung mit Säure verwendeten wir die Mutterlaugen der Krystallisationen von A, da diese Mutterlaugen alle oben erwähnten Eigenschaften des Violaxanthins besassen.

In den genannten Mutterlaugen war Violaxanthin in Methanol gelöst. Man gab dazu 2 Tropfen konz. Salzsäure, wobei die Farbe augenblicklich nach Tiefblau umschlug. Nach 2 Minuten goss man dieses Gemisch in eine methanolische Kalilauge, wobei die Farbe sofort nach Gelborange umschlug. Die Farbstoffe wurden sodann ausgeäthert, diese Lösung wie üblich aufgearbeitet und die Umsetzungsprodukte aus Benzol an Zinkcarbonat adsorbiert:

1. (oberste) Zone	2 cm	gelb	Abs.Max. in CS_2:	454, 423 mμ
2. ,,	1 cm	orange	,, ,, ,,	484, 453, 423 mμ
3. ,,	2 cm	rot	,, ,, ,,	488, 456 mμ
4. ,,	0,5 cm	rot	,, ,, ,,	488, 456 mμ
5. ,,	2 cm	orange	,, ,, ,,	518 mμ

Aus der obersten Schicht erhielten wir nach Elution und Umkrystallisation aus Methanol eine geringe Menge Auroxanthin, welches folgende Eigenschaften besass:

Mit 20-proz. wässeriger Salzsäure eine sehr beständige Blaufärbung (3 × 24 Stunden).

Absorptions-Maximum in CS_2 454, 423 mμ.

Mischchromatogramm mit natürlichem Auroxanthin: eine einheitliche gelbe Zone.

[1]) Aus früheren Ansätzen. [2]) Helv. **27**, 1684 (1944).

Die 2. Schicht stellte noch ein Gemisch von Auroxanthin und Mutatoxanthin dar. Nach erneuter Adsorption liessen sich die beiden Farbstoffe trennen.

Aus der dritten Zone liess sich eine geringe Menge Farbstoff isolieren, der in allen Eigenschaften mit Mutatoxanthin, das durch Einwirkung von Säure auf natürliches Violaxanthin und auf Zeaxanthinmonoxyd entsteht, übereinstimmte. Der Schmelzpunkt unseres durch Säureeinwirkung auf partialsynthetisches Violaxanthin erzeugten Mutatoxanthins lag bei 175°.

Die soeben beschriebenen Versuche zeigen, dass bei der Oxydation von Zeaxanthin mit Phtalpersäure Violaxanthin entsteht. In der Absicht, das krystallisierte Violaxanthin (A) einer eingehenden Prüfung zu unterziehen, haben wir die 35 mg Violaxanthin im Hochvakuum von 0,03 mm bei 110—115° im Ölbad getrocknet. Dabei trat eine Veränderung des Präparates ein, die noch näher untersucht werden muss.

Fraktion B und E (Antheraxanthin).

Nach der Elution des Farbstoffes dieser beiden Zonen erhielt man nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol 40 mg Zeaxanthin-mono-epoxyd.

Vergleich von natürlichem Antheraxanthin mit Zeaxantin-mono-epoxyd:

	Antheraxanthin	Zeaxanthin-mono-epoxyd
Smp.	205° (unkorr. im Vak.)[1])	205° (unkorr. im Vak.)
Absorpt. Max. in CS_2. .	510, 478 mμ	510. 475 mμ
Einwirkung von HCl-haltigem $CHCl_3$	Bildung v. Mutatoxanthin	Bildung v. Mutatoxanthin
Konz. wässeriges HCl .	nach einiger Zeit Blaufärbung	nach einiger Zeit Blaufärbung
Misch-Smp.	205°	

Analyse des Zeaxanthin-mono-epoxyds:

$C_{40}H_{56}O_3$ Ber. C 82,14 H 9,65%
Gef. „ 81,74; 81,93 „ 9,85; 9,67%

3,737 mg nahmen in Eisessig mit Platin als Katalysator 1,59 cm³ H_2 auf (0°,760 mm). Das entspricht der Aufnahme von 11,1 Mol H_2. Absorptionsmaxima in Äthanol 479, 449 mμ.

Schüttelt man die ätherische Lösung des Zeaxanthin-epoxyds mit konz. wässeriger Salzsäure, so färbt sich letztere nach einigen Minuten blau. Durch Auflösen des Zeaxanthin-mono-epoxyds in HCl-haltigem Chloroform bildet sich Mutatoxanthin, das leicht krystallisiert und mit allen für diesen Farbstoff charakteristischen Eigenschaften erhalten werden konnte.

Fraktion C, F und G (Mutatoxanthin).

Der Farbstoff dieser drei Fraktionen besteht aus Mutatoxanthin, das durch Einwirkung von Säure (wahrscheinlich durch die bei der Herstellung benutzte Phtalmonopersäure) auf primär gebildetes Zeaxanthin-monoxyd entstanden war. Um diese Umwandlung zu vervollkommnen, haben wir den Farbstoff mit den Absorptionsmaxima 488 mμ in chlorwasserstoffhaltigem Chloroform gelöst, daraufhin diese Lösung mit Bicarbonat ausgeschüttelt, getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und den roten, noch etwas harzigen Rückstand aus Methanol umkrystallisiert. Dabei blieb eine geringe Menge beigemischtes Zeaxanthin ungelöst. Die Reindarstellung von Mutatoxanthin bereitete ge-

[1]) Wir gaben früher für Antheraxanthin den Smp. 207° an; er variiert etwas mit der Schnelligkeit des Erhitzens und wurde jetzt bei langsamem Erhitzen bei 205° (unkorr.) gefunden.

wisse Schwierigkeiten. Es scheint, dass der Farbstoff von irgendeiner Sauerstoff-reicheren Verbindung begleitet wird, die durch Umkrystallisieren nur schwer zu entfernen ist. Um analysenreines Mutatoxanthin zu erhalten, bedurfte es einer 4maligen Umkrystallisation.

Analysenreines Mutatoxanthin war mit dem Mutatoxanthin, aus der Umlagerung des Violaxanthins mit Säure erhalten, völlig identisch. Smp. 177° (unkorr. im Vak.).

$C_{40}H_{56}O_3$	Ber. C 82,14	H 9,65%	
	Gef. „ 82,04; 81,55	„ 9,55; 9,60%	

Auch die Absorptionsmaxima in Schwefelkohlenstoff stimmen mit denjenigen des Mutatoxanthins aus Violaxanthin überein: 488, 459 mμ. Die Aufarbeitung der untersten Schichten (Z) mit den Absorptionsmaxima 518, 485 mμ lieferte noch ca. 300 mg unverändertes Zeaxanthin.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

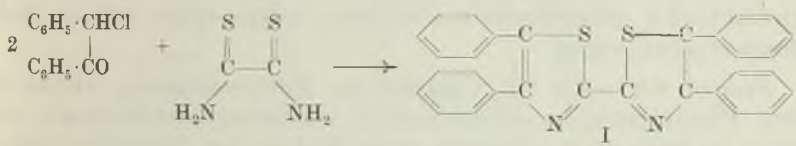
---

36. Über 4,4',5,5'-Tetraphenyl-dithiazolyl-2,2' und 4,4',5,5'-Tetradiphenyl-dithiazolyl-2,2'

von **P. Karrer** und **Friedel Forster.**

(27. I. 45.)

In Fortsetzung der Arbeiten über Dithiazolylverbindungen[1]) haben wir u. a. auch das 4,4',5,5'-Tetraphenyl-dithiazolyl-(2,2') (Formel I) sowie das 4,4',5,5'-Tetradiphenyl-dithiazolyl-(2,2') (Formel III) dargestellt. Die Synthesen erfolgten durch Kondensation von Rubeanwasserstoff mit Chlorbenzoin bzw. 4,4'-Diphenyl-chlorbenzoin (Formel II).



4,4',5,5'-Tetraphenyl-dithiazolyl-2,2' ist eine gut krystallisierte, schwach gelb gefärbte Verbindung, deren alkoholische Lösung im Ultraviolettlicht blauviolett fluoresziert. Smp. (im Kupferblock bestimmt) 238° (unkorr.). 4,4',5,5'-Tetradiphenyl-dithiazolyl-2,2' bildet gelbe Nadeln. Die Lösung in Benzol fluoresziert unter der Quarzlampe grünblau. Smp. (im Kupferblock bestimmt) ca. 335°.

---

[1]) Helv. **26**, 1778 (1943); **27**, 619, 624 (1944).

Diese beiden Verbindungen sind wegen ihrer prachtvollen Farbreaktionen mit Säuren, $AsCl_3$, $SbCl_3$ und gewissen Salzen von Interesse. 4,4′,5,5′-Tetraphenyl-dithiazolyl-2,2′ löst sich in konz. Schwefelsäure mit leuchtend oranger Farbe, vergleichbar derjenigen des Neonlichtes, und starker orangefarbiger Fluoreszenz. Die Lösungsfarbe des 4,4′,5,5′-Tetradiphenyl-dithiazolyls-2,2′ in konz. Schwefelsäure ist tiefrot mit roter Fluoreszenz, besonders stark im Ultraviolett sichtbar. Die folgende Tabelle gibt über eine Anzahl solcher Farbreaktionen der beiden Verbindungen einen Überblick. Zum Vergleich wurde auch das 4,4′-Diphenyl-dithiazolyl-2,2′[1]) herangezogen.

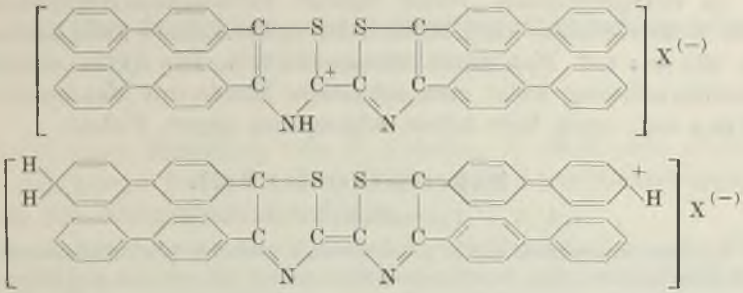
	4,4′-Diphenyl-dithiazolyl-2,2′	4,4′,5,5′-Tetraphenyl-dithiazolyl-2,2′	4,4′,5,5′-Tetradiphenyl-dithiazolyl-2,2′
Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 . .	gelb (gelbe Fluoreszenz)	orange (orange Fluoreszenz)	rot (rote Fluoreszenz)
Die Lösg. in $CHCl_3$ wird versetzt mit:			
$SbCl_3$ in $CHCl_3$ . .	gelbgrün (grüne Fluor.)	orange (gelbe Fluor.)	bräunlichrot (orange Fluor.)
$AsCl_3$	gelb (grüne Fluor.)	gelb (gelbgrüne Fluor.)	orange (orange Fluor.)
CCl_3COOH	gelblich (blaugrüne Fluor.)	gelbgrün (gelbgrüne Fluor.)	bräunlichgelb (gelbe Fluor.)
$ZnCl_2$	farblos (blaue Fluor.)	gelbgrün (grüne Fluor.)	gelb (gelbgrüne Fluor.)

Dithiazolylverbindungen, die in den Stellungen 4,5 bzw. 4′,5′ aliphatische Substituenten enthalten, zeigen keine solchen Halochromieerscheinungen.

Fragen wir nach der Ursache der Farbreaktionen, welche die durch Phenylgruppen substituierten Dithiazolylverbindungen aufweisen, so geht man sicherlich nicht fehl in der Annahme, dass es sich hier um Bildung von Carbeniumsalzen handelt, wie bei den bekannten Farbreaktionen der Carotinoide mit $SbCl_3$, $AsCl_3$, H_2SO_4 usw. Wie die letztgenannten Farbstoffe verfügen die phenylierten Dithiazolylderivate über lange Systeme konjugierter Doppelbindungen (siehe die Formeln I und III), deren Länge vom 4,4′-Diphenyl-dithiazolyl-2,2′ zum 4,4′,5,5′-Tetraphenyl-dithiazolyl-2,2′ und zum 4,4′,5,5′-Tetradiphenyl-dithiazolyl-2,2′ zunimmt. Dementsprechend werden auch die Halochromieerscheinungen in derselben Reihenfolge intensiver. Welches C-Atom bei der Anlagerung der Säure (bzw. $SbCl_3$ usw.) zum Träger der positiven Ladung wird, lässt sich vorläufig nicht entscheiden; als denkbare Formen solcher Addukte seien

[1]) *H. Lehr* und *H. Erlenmeyer*, Helv. **27**, 493 (1944).

die beiden folgenden Beispiele angeführt, neben denen aber noch viele andere Möglichkeiten bestehen:



Die Absorptionsspektren des Tetraphenyl-dithiazolyls und Tetradiphenyl-dithiazolyls in Chloroformlösung sind in Fig. 1 dargestellt (Absorptionsmaximum der ersteren Verbindung bei 376 mμ, der letzteren bei 270 und 396 mμ).

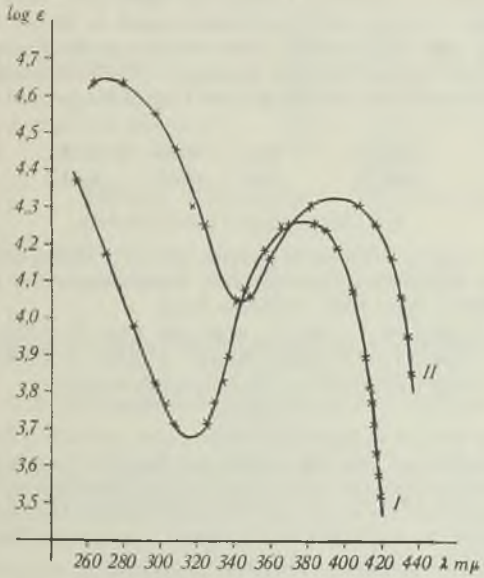


Fig. 1.

I = Tetraphenyl-dithiazolyl. $\varepsilon = \log \frac{J_0}{J} \cdot \frac{1}{cd}$

II = Tetradiphenyl-dithiazolyl. c = Konzentration in Mol/l.

Die Lösung des Tetraphenyl-dithiazolyls in konz. Schwefelsäure zeigt eine breite Absorptionsbande, die etwa von 450—505 mμ reicht, mit Maximum bei ca. 475 mμ. Die Lösung der Substanz in Antimontrichlorid-Chloroformlösung lässt eine etwas schmälere Absorp-

tionsbande erkennen, deren Maximum bei etwa 471 mμ liegt; gegen den Violettbereich findet totale Absorption statt.

In entsprechender Weise besitzt Tetradiphenyl-dithiazolyl in konz. Schwefelsäure eine breite Absorptionsbande zwischen ca. 460 und 530 mμ mit Maximum bei ca. 495 mμ. Die Antimontrichlorid-Chloroformlösung weist eine schmälere Bande mit Maximum bei ca. 490 mμ auf; auch hier totale Absorption gegen Violett.

Experimenteller Teil.

4, 4′, 5, 5′-Tetraphenyl-dithiazolyl-2, 2′.

4 g Rubeanwasserstoff und 31 g Chlorbenzoin werden in 120 cm³ absolutem Alkohol 20 Stunden gekocht. Das Reaktionsprodukt scheidet sich schon in der Hitze aus. Es wird abgenutscht und wiederholt aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 3,3 g. Das Tetraphenyl-dithiazolyl ist in Alkohol, auch in der Hitze, sehr schwer löslich, leichter in Benzol.

$C_{30}H_{20}N_2S_2$	Ber.	C 76,24	H 4,27	N 5,93	S 13,56%
(472,2)	Gef.	„ 76,17	„ 4,47	„ 5,72	„ 13,60%

4, 4′-Diphenyl-benzoin.

Diese bisher nicht beschriebene Verbindung erhält man, wenn man 8 g Diphenyl-4-aldehyd[1]) mit einer Lösung von 1,5 g Kaliumcyanid in 20 cm³ Wasser und 25 cm³ Alkohol eine Stunde zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten ist die Reaktionsmasse von dem auskrystallisierten 4, 4′-Diphenyl-benzoin durchsetzt. Die Verbindung wird abgenutscht, aus Eisessig umkrystallisiert und mit Alkohol und Petroläther gewaschen. Smp. 161—163°. Ausbeute 5,7 g.

$C_{26}H_{20}O_2$	Ber.	C 85,66	H 5,54%
(364,2)	Gef.	„ 85,51	„ 5,42%

4, 4′-Diphenyl-chlorbenzoin.

Man erwärmt 5,4 g 4, 4′-Diphenyl-benzoin mit 1,8 g Thionylchlorid 4 Stunden auf 60°. Das nach dem Abkühlen auskrystallisierte Reaktionsprodukt wird wiederholt aus Benzol umkrystallisiert. Smp. 163°. Ausbeute 4,1 g.

$C_{26}H_{19}OCl$	Ber.	C 81,52	H 5,01	Cl 9,27%
(382,7)	Gef.	„ 81,41	„ 5,32	„ 8,77%

4, 4′, 5, 5′-Tetradiphenyl-dithiazolyl-2, 2′.

Wir erhitzten 3,5 g 4, 4′-Diphenyl-chlorbenzoin und 0,55 g Rubeanwasserstoff in einem Gemisch von 25 cm³ Alkohol und 25 cm³ Benzol 17 Stunden zum Sieden. Während des Kochens schied sich allmählich das 4, 4′, 5, 5′-Tetradiphenyl-dithiazolyl-2, 2′ als gelbes Krystallpulver aus. Es wurde aus der noch heissen Lösung abfiltriert und aus Benzol umkrystallisiert. Smp. 335°. Die Ausbeute war gering. Die Verbindung ist in Benzol schwer löslich, in Alkohol fast unlöslich.

$C_{54}H_{36}N_2S_2$	Ber.	C 83,47	H 4,67	N 3,60	S 8,24%
(776,3)	Gef.	„ 83,22	„ 4,58	„ 3,63	„ 8,49%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

---

[1]) *Gattermann*, A. **347**, 381 (1906).

37. Notiz über die Spaltung von β-Jonylidenessigsäure in β-Jonon

von **P. Karrer** und **A. Rüegger.**

(27. I. 45.)

Nach einer Mitteilung von *H. Sobotka, E. Bloch* und *D. Glick*[1]) bildet sich bei der trockenen Destillation von β-jonylidenessigsaurem Barium mit Bariumformiat α-Jonon.

Wir haben dieselbe Reaktion schon vor längerer Zeit ausgeführt; die Ergebnisse sind in der Dissertation von *A. Rüegger* veröffentlicht[2]). Auch nach unseren Versuchen bildet sich bei der Destillation der beiden Bariumsalze (im Hochvakuum) ausschliesslich Jonon, aber nicht α-, sondern reines β-Jonon. Dieses wurde durch Darstellung des reinen Semicarbazons (Smp. 148°) und Phenylsemicarbazons (Smp. 171—172°) charakterisiert.

β-Jonon	Ber.	C 81,27	H 10,42%			
	Gef.	„ 81,38	„ 10,39%			
β-Jonon-semicarbazon	Ber.	C 67,47	H 9,30%			
	Gef.	„ 67,17	„ 9,47%			
β-Jonon-phenylsemicarbazon. .	Ber.	C 73,84	H 8,37	N 12,92%		
	Gef.	„ 73,38	„ 8,05	„ 13,30%		

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

---

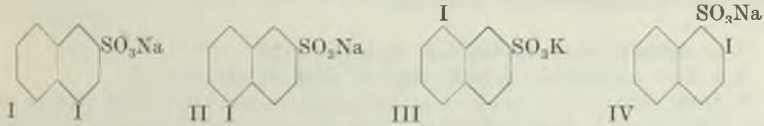
38. Contribution à l'étude des acides iodo-naphtalène-sulfoniques

par **Roger Mercanton**[3]) et **Henri Goldstein.**

(5 II 45)

Nous décrivons la préparation de quelques dérivés des acides 4,2-, 5,2-, 8,2- et 2,1-iodo-naphtalène-sulfoniques.

Les sels alcalins suivants ont été obtenus, par réaction diazoïque, à partir des acides sulfoniques aminés correspondants:



[1]) Am. Soc. **65**, 1961 (1943).

[2]) Zürich 1940, S. 42ff.

[3]) Extrait de la thèse de *Roger Mercanton*, Lausanne, 1937. Quelques vérifications ont été effectuées en collaboration avec M. *Walter Hohenstein*.

Les autres dérivés ont été préparés d'après les méthodes habituelles.

A l'époque où nous avons entrepris cette étude[1]), tous ces composés étaient inconnus; l'année suivante, quelques dérivés de l'acide 2-iodo-naphtalène-1-sulfonique ont été décrits par *Cumming* et *Muir*[2]); nos résultats concordent avec ceux de ces auteurs.

Partie expérimentale.

(Tous les points de fusion ont été corrigés.)

Afin d'éviter des répétitions, nous nous bornerons à indiquer les modes opératoires détaillés dans le cas des dérivés 4,2; sauf indication contraire, les dérivés correspondants des autres séries ont été obtenus et purifiés de la même façon et ils présentent des solubilités analogues.

4-Iodo-naphtalène-2-sulfonate de sodium (I)

On dissout 22,3 gr. d'acide 4-amino-naphtalène-2-sulfonique[3]) dans 100 cm³ de soude caustique n, à chaud; la solution doit être alcaline; on ajoute 8 gr. de nitrite de sodium dissous dans 20 cm³ d'eau et on introduit la solution, par petites portions et en l'espace d'un quart d'heure, dans un mélange de 24 cm³ d'acide sulfurique concentré et 100 cm³ d'eau, en agitant énergiquement et en évitant que la température dépasse 5° (l'appareil est muni d'un agitateur mécanique et plonge dans un mélange réfrigérant); puis on agite encore pendant un quart d'heure. Le diazoïque, qui précipite, est essoré et lavé avec un peu d'eau froide.

On dissout, d'autre part, 50 gr. d'iodure de sodium dans 100 cm³ d'eau, ajoute une solution froide de 16 cm³ d'acide sulfurique concentré dans 20 cm³ d'eau, et introduit le diazoïque; puis on chauffe lentement au bain-marie, en agitant continuellement; à partir de 45°, il se produit un abondant dégagement d'azote; on maintient finalement la température entre 70 et 80° pendant un quart d'heure. Après refroidissement, le produit est essoré et lavé avec un peu d'eau contenant du sulfite acide de sodium. Rendement: 23 gr., soit 64%. On recristallise dans l'eau bouillante alcalinisée par la soude caustique, en présence de noir animal.

Paillettes presque incolores, solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide. Pour l'analyse, la substance a été recristallisée à plusieurs reprises dans l'eau bouillante, puis séchée à 110—120°.

5,433 mgr. subst. ont donné 1,078 mgr. Na_2SO_4

$C_{10}H_6O_3ISNa$ Calculé Na 6,46 Trouvé Na 6,42%

4-Iodo-naphtalène-2-sulfonate d'argent.

On dissout 70 gr. de sel de sodium dans 700 cm³ d'eau bouillante et ajoute 40 gr. de nitrate d'argent dissous dans 100 cm³ d'eau; on essore après refroidissement, lave avec un peu d'eau et sèche à 80°. Rendement: 70 gr., soit 79%. Le produit brut a été utilisé tel quel pour la préparation des éthers-sels.

---

[1]) Le début de notre travail date de juillet 1935.

[2]) J. Roy. techn. Coll. **3**, 562 (1936); C. **1936**, II, 973.

[3]) Autre désignation: acide 1-naphtylamine-3-sulfonique. Nous l'avons préparé d'après *Kalle*, D. R. P. 64 979 (1892), Frdl. **3**, 425, et *Royle* et *Schedler*, Soc. **123**, 1643 (1923), par chauffage de l'acide 1-naphtylamine-3,8-disulfonique technique avec de l'acide sulfurique à 75%; après refroidissement, nous avons éliminé une petite quantité d'acide disulfonique inaltéré, en filtrant la solution sulfurique à la trompe sur un filtre en verre poreux.

4-Iodo-naphtalène-2-sulfonate de méthyle.

On chauffe à l'ébullition, à reflux, pendant une heure 22 gr. de sel d'argent, 200 cm³ de benzène sec et 10 gr. d'iodure de méthyle, puis on élimine l'iodure d'argent par filtration et évapore la solution benzénique à sec. Afin de purifier le produit brut, on dissout dans le tétrachlorure de carbone, à chaud, précipite une impureté foncée par addition d'éther de pétrole et décante rapidement; l'éther-sel cristallise par refroidissement. Rendement: 10 gr., soit 60%. On recristallise dans le tétrachlorure de carbone. — Prismes jaunâtres, fondant à 119,5°, solubles à froid dans l'acétone, le benzène, le toluène et le chloroforme, à chaud dans l'alcool et le tétrachlorure de carbone, peu solubles dans l'éther, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole.

4,074 mgr. ont donné 5,675 mgr. CO_2 et 1,061 mgr. H_2O

$C_{11}H_9O_3IS$ Calculé C 37,94 H 2,61%
Trouvé ,, 38,01 ,, 2,91%

4-Iodo-naphtalène-2-sulfonate d'éthyle.

On traite 22 gr. de sel d'argent par 12 gr. d'iodure d'éthyle, en procédant de la même manière que pour l'éther méthylique correspondant. Rendement: 12 gr., soit 66%. — Gros prismes jaunâtres, fondant à 99,5°; les solubilités dans les divers dissolvants sont analogues à celles de l'éther méthylique.

4,460 mgr. subst. ont donné 6,519 mgr. CO_2 et 1,223 mgr. H_2O

$C_{12}H_{11}O_3IS$ Calculé C 39,79 H 3,06%
Trouvé ,, 39,89 ,, 3,07%

4-Iodo-naphtalène-2-sulfochlorure.

On mélange 50 gr. de sel de sodium, soigneusement séché et pulvérisé, avec 50 gr. de pentachlorure de phosphore; il se produit un dégagement de chaleur et la masse se liquéfie; après refroidissement, on verse le mélange, par petites portions, sur de la glace pulvérisée et broie soigneusement; après fusion de la glace, on essore, délaie à nouveau avec de l'eau glacée, essore, puis sèche sur une assiette poreuse. Rendement: 49 gr., soit 99%. On purifie en cristallisant, à plusieurs reprises, dans le tétrachlorure de carbone. — Petits prismes presque incolores, fondant à 124°, solubles à froid dans le benzène, le toluène, l'éther, le chloroforme et l'acétone, à chaud dans le tétrachlorure de carbone, peu solubles dans l'éther de pétrole.

0,2632 gr. subst. ont donné 0,1746 gr. $BaSO_4$

$C_{10}H_6O_2ClIS$ Calculé S 9,09 Trouvé S 9,11%

4-Iodo-naphtalène-2-sulfamide.

On introduit 25 gr. de sulfochlorure, bien pulvérisé, dans un mélange de 125 cm³ d'ammoniaque concentrée et de 125 cm³ d'alcool, puis chauffe au bain-marie pendant une demi-heure. On dilue ensuite avec de l'eau et laisse refroidir; l'amide cristallise. Rendement: 22 gr., soit 93%. On purific par cristallisation dans l'alcool. — Aiguilles incolores, fondant à 207°, solubles dans l'alcool chaud et l'acétone, moins facilement dans le benzène, le toluène, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, insolubles dans l'eau, l'éther et l'éther de pétrole.

0,7939 gr. subst. ont exigé 24,16 cm³ HCl 0,1 n *(Kjeldahl)*

$C_{10}H_8O_2NIS$ Calculé N 4,20 Trouvé N 4,26%

4-Iodo-naphtalène-2-sulfanilide.

On introduit, par petites portions, 25 gr. de sulfochlorure en poudre fine dans 25 cm³ d'aniline, en chauffant au bain-marie; on continue le chauffage pendant une demi-heure, en remuant avec une baguette de verre. Après refroidissement, la masse est broyée avec de l'acide chlorhydrique très dilué, en excès, afin d'éliminer l'aniline, puis essorée et lavée

à l'eau. Rendement: 28 gr., soit 96%. On purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. — Petites aiguilles incolores, fondant à 171,5°, solubles à froid dans l'acétone, à chaud dans l'alcool, le benzène, le toluène, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, insolubles dans l'eau, l'éther et l'éther de pétrole.

0,9729 gr. subst. ont exigé 23,46 cm³ HCl 0,1 n *(Kjeldahl)*
$C_{16}H_{12}O_2NIS$ Calculé N 3,42 Trouvé N 3,38%

5-Iodo-naphtalène-2-sulfonate de sodium (II).

Nous avons traité l'acide 5-amino-naphtalène-2-sulfonique[1]) d'après la méthode décrite pour l'isomère 4,2, mais sans isoler le diazoïque: après la diazotation, l'acide azoteux en excès a été décomposé par addition d'urée, puis la suspension du diazoïque a été introduite dans la solution sulfurique d'iodure de sodium. Rendement: 78%. — Paillettes incolores.

4,453 mgr. subst. ont donné 0,880 mgr. Na_2SO_4
$C_{10}H_6O_3ISNa$ Calculé Na 6,46 Trouvé Na 6,40%

5-Iodo-naphtalène-2-sulfonate d'argent.

Obtenu d'après la même méthode que l'isomère 4,2. Rendement: 85%.

5-Iodo-naphtalène-2-sulfonate de méthyle.

Longues aiguilles jaunâtres, fondant à 97°.

5,850 mgr. subst. ont donné 8,16 mgr. CO_2 et 1,39 mgr. H_2O
$C_{11}H_9O_3IS$ Calculé C 37,94 H 2,61%
Trouvé ,, 38,06 ,, 2,66%

5-Iodo-naphtalène-2-sulfonate d'éthyle.

Longues aiguilles jaunâtres, fondant à 119°.

5,911 mgr. subst. ont donné 8,61 mgr. CO_2 et 1,64 mgr. H_2O
$C_{12}H_{11}O_3IS$ Calculé C 39,79 H 3,06%
Trouvé ,, 39,75 ,, 3,10%

5-Iodo-naphtalène-2-sulfochlorure.

Paillettes presque incolores, fondant à 102°.

0,2545 gr. subst. ont donné 0,1702 gr. $BaSO_4$
$C_{10}H_6O_2ClIS$ Calculé S 9,09 Trouvé S 9,19%

5-Iodo-naphtalène-2-sulfamide.

Paillettes incolores, fondant à 229°; les solubilités dans les divers dissolvants sont plus faibles que celles de l'isomère 4,2.

1,0192 gr. subst. ont exigé 30,33 cm³ HCl 0,1 n *(Kjeldahl)*
$C_{10}H_8O_2NIS$ Calculé N 4,20 Trouvé N 4,17%

5-Iodo-naphtalène-2-sulfanilide.

Petits prismes incolores, fondant à 235°; les solubilités dans les divers dissolvants sont plus faibles que celles de l'isomère 4,2.

0,9327 gr. subst. ont exigé 22,51 cm³ HCl 0,1 n *(Kjeldahl)*
$C_{16}H_{12}O_2NIS$ Calculé N 3,42 Trouvé N 3,38%

---

[1]) Autre désignation: acide 1-naphtylamine-6-sulfonique.

8-Iodo-naphtalène-2-sulfonate de potassium (III).

On diazote 22,3 gr. d'acide 8-amino-naphtalène-2-sulfonique[1]) d'après le mode opératoire décrit plus haut pour l'isomère 4,2, mais en remplaçant la soude caustique par 250 cm³ de potasse caustique 0,4 n et le nitrite de sodium par 9,6 gr. de nitrite de potassium; le diazoïque est essoré, puis lavé avec un peu d'eau froide. D'autre part, on dissout 55 gr. d'iodure de potassium dans 55 cm³ d'eau, ajoute une solution froide de 17 cm³ d'acide sulfurique concentré dans 25 cm³ d'eau, refroidit à 0° et filtre, afin d'éliminer le sulfate de potassium qui cristallise. Le diazoïque est introduit dans cette solution, puis on chauffe lentement au bain-marie, en agitant continuellement; déjà au-dessous de 45°, il se produit un dégagement d'azote et le diazoïque entre peu à peu en solution; on maintient finalement la température entre 70 et 80° pendant quelques minutes, puis on refroidit à 0°. Le produit, qui cristallise, est essoré, pressé sur une assiette poreuse, puis trituré avec de l'alcool et essoré à nouveau. Rendement: 19,5 gr., soit 52%. On purifie par recristallisation dans une petite quantité d'eau bouillante, alcalinisée par la potasse caustique, en présence de noir animal. — Paillettes incolores, très solubles dans l'eau bouillante, moins solubles à froid.

5,026 mgr. subst. ont donné 1,168 mgr. K_2SO_4
$C_{10}H_6O_3ISK$ Calculé K 10,50 Trouvé K 10,43%

8-Iodo-naphtalène-2-sulfonate d'argent.

Obtenu à partir de 70 gr. de sel de potassium dissous dans 140 cm³ d'eau bouillante et de 40 gr. de nitrate d'argent dissous dans 100 cm³ d'eau. Rendement: 65 gr., soit 78%.

8-Iodo-naphtalène-2-sulfonate de méthyle.

Petites aiguilles presque incolores, fondant à 116°.

6,126 mgr. subst. ont donné 8,46 mgr. CO_2 et 1,482 mgr. H_2O
$C_{11}H_9O_3IS$ Calculé C 37,94 H 2,61%
Trouvé ,, 37,69 ,, 2,71%

8-Iodo-naphtalène-2-sulfonate d'éthyle.

Prismes jaunâtres, fondant à 90,5°.

6,018 mgr. subst. ont donné 8,72 mgr. CO_2 et 1,604 mgr. H_2O
$C_{12}H_{11}O_3IS$ Calculé C 39,79 H 3,06%
Trouvé ,, 39,54 ,, 2,98%

8-Iodo-naphtalène-2-sulfochlorure.

Aiguilles incolores, fondant à 142°.

0,2226 gr. subst. ont donné 0,1468 gr. $BaSO_4$
$C_{10}H_6O_2ClIS$ Calculé S 9,09 Trouvé S 9,06%

8-Iodo-naphtalène-2-sulfamide.

Longues aiguilles incolores, fondant à 198,5°.

0,9513 gr. subst. ont exigé 28,17 cm³ HCl 0,1 n *(Kjeldahl)*
$C_{10}H_8O_2NIS$ Calculé N 4,20 Trouvé N 4,15%

8-Iodo-naphtalène-2-sulfanilide.

Paillettes incolores, fondant à 173,5°.

0,9884 gr. subst. ont exigé 23,69 cm³ HCl 0,1 n *(Kjeldahl)*
$C_{16}H_{12}O_2NIS$ Calculé N 3,42 Trouvé N 3,36%

---

[1]) Autre désignation: acide 1-naphtylamine-7-sulfonique.

2-Iodo-naphtalène-1-sulfonate de sodium (IV).

Nous avons obtenu ce sel[1]) en traitant l'acide 2-amino-naphtalène-1-sulfonique d'après le mode opératoire décrit pour l'isomère 4,2. Rendement: 56%. — Paillettes incolores, très solubles dans l'eau bouillante, moins solubles à froid.

3,136 mgr. subst. ont donné 0,629 mgr. Na_2SO_4

$C_{10}H_6O_3ISNa$ Calculé Na 6,46 Trouvé Na 6,49%

2-Iodo-naphtalène-1-sulfonate d'argent.

Obtenu d'après la même méthode que l'isomère 4,2, mais en travaillant en solution plus concentrée. Rendement: 93%.

2-Iodo-naphtalène-1-sulfonate de méthyle.

Longues aiguilles faiblement jaunâtres, fondant à 95,5°.

5,673 mgr. subst. ont donné 7,92 mgr. CO_2 et 1,301 mgr. H_2O

$C_{11}H_9O_3IS$ Calculé C 37,94 H 2,61%
Trouvé ,, 38,10 ,, 2,57%

2-Iodo-naphtalène-1-sulfonate d'éthyle.

Tables allongées jaunâtres, fondant à 92,5°.

6,712 mgr. subst. ont donné 9,86 mgr. CO_2 et 1,875 mgr. H_2O

$C_{12}H_{11}O_3IS$ Calculé C 39,79 H 3,06%
Trouvé ,, 40,09 ,, 3,13%

2-Iodo-naphtalène-1-sulfochlorure.

Petits prismes jaunâtres, fondant à 110° (*Cumming* et *Muir* indiquent 109,5°).

0,2295 gr. subst. ont donné 0,1532 gr. $BaSO_4$

$C_{10}H_6O_2ClIS$ Calculé S 9,09 Trouvé S 9,17%

2-Iodo-naphtalène-1-sulfamide.

Aiguilles presque incolores, fondant à 156,5° (*Cumming* et *Muir* indiquent 154°).

0,3690 gr. subst. ont exigé 11,06 cm³ HCl 0,1 n *(Kjeldahl)*

$C_{10}H_8O_2NIS$ Calculé N 4,20 Trouvé N 4,20%

2-Iodo-naphtalène-1-sulfanilide.

Prismes presque incolores, fondant à 138,5°.

0,8715 gr. subst. ont exigé 20,97 cm³ HCl 0,1 n *(Kjeldahl)*

$C_{16}H_{12}O_2NIS$ Calculé N 3,42 Trouvé N 3,37%

Nutley, N. J., Research Laboratories of *Hoffmann-La Roche* Inc. et Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

---

[1]) *Cumming* et *Muir*, loc. cit., ont préparé le sel de potassium correspondant, d'après la même méthode.

39. Die Strömungsdoppelbrechung reifender Viskose

von R. Signer und W. Meyer.

(6. II. 45.)

„Wie bei der Reife der Alkalicellulose, so verlaufen auch bei der Reife der Viskose chemische und kolloidchemische Vorgänge nebeneinander, so dass auch hier die Verhältnisse recht unübersichtlich sind[1]."

Die Strömungsdoppelbrechung von Lösungen hochmolekularer Stoffe gibt Anhaltspunkte über die durchschnittliche Form und Grösse der dispergierten Teilchen[2]). Ferner lässt sich auch ihre Gleichheit oder Ungleichheit, also die Polydispersität, erkennen[3]). Nachdem man die Faktoren erfasst hatte, welche die Strömungsdoppelbrechung einer kolloiden Lösung beeinflussen, war es angezeigt, die neue Methode auch zur weiteren Abklärung bisher unübersichtlicher Verhältnisse, wie etwa der Viskosereifung, heranzuziehen. Im folgenden wird über derartige Versuche kurz berichtet[4]).

Mit den apparativen Mitteln des Laboratoriums wurden an stark gebleichter, also beträchtlich abgebauter Cellulose (Verbandwatte) folgende Operationen vorgenommen:

1. Herstellung der Alkalicellulose mit einem Überschuss an 18,5-proz. Natronlauge.
2. Abpressen des Natronlaugeüberschusses, so dass auf 10 g Watte 30,7 g feuchte Alkalicellulose vorlagen.
3. Intensives Zerzupfen (Zerfasern) der Alkalicellulose.
4. Sulfidieren (mit 6,5 cm^3 Schwefelkohlenstoff auf 10 g Watte) unter dauerndem Bewegen während ca. 6 Stunden.
5. Entfernen des Schwefelkohlenstoffüberschusses durch Evakuieren.
6. Auflösen des Xanthogenates in Natronlauge unter dauerndem Bewegen während ca. 10 Stunden.
7. Filtrieren.

Die Konzentration des Cellulosexanthogenates in der so hergestellten Lösung wurde wesentlich niedriger gewählt, als dies bei den technischen Viskosen üblich ist. Sie betrug 0,48 g Cellulose und 8 g Natriumhydroxyd auf 100 cm^3. Hiefür waren zwei Gründe vorhanden. Einmal gestattete die vorhandene Strömungsdoppelbrechungsapparatur nicht, Lösungen der beträchtlichen Zähigkeit und Farbtiefe der an Cellulose 7—8-proz. Viskosen zu untersuchen. Ferner war in Analogie zu den Erfahrungen von *Staudinger* bei der Unter-

---

[1]) Zitat aus Dr. *Kurt Götze*, Kunstseide und Zellwolle nach dem Viskose-Verfahren, Julius Springer, Berlin, 1940. Vgl. ferner *J. J. Stöckly*, Über den Lösungszustand der Viskose, Koll. Z. **105**, 190 (1943). Diese Abhandlung beginnt folgendermassen: „Unter allen Stadien der Herstellung von Viskosegebilden sind die Vorgänge des Sulfidierens, Auflösens, Wiederausfällens und insbesondere auch der Lösungszustand selbst noch am allerwenigsten aufgeklärt."

[2]) Vgl. die zahlreichen experimentellen Arbeiten an synthetischen Hochpolymeren, an Cellulosederivaten, an Proteinen, Thymonucleinsäuren, Virusarten und anorganischen Kolloiden sowie die theoretischen Betrachtungen von *Boeder*, *Sadron*, *Kuhn*, *Björnstähl* und *Snellmann*.

[3]) Vgl. *Ch. Sadron*, J. Phys. Rad. [7] **9**, 381 (1938) und *Ch. Sadron* und *H. Mosimann*, J. Phys. Rad. [7] **9**, 384 (1938).

[4]) Eine ausführliche Darstellung findet sich in der Diss. von *W. Meyer*, Bern 1943.

suchung der Viskosität zu erwarten, dass die kolloidchemischen Veränderungen an sehr verdünnten Lösungen deutlicher zu erkennen seien als an konzentrierten. Natürlich dürfen die hiebei gemachten Beobachtungen nicht ohne weiteres auf konzentrierte Lösungen übertragen werden. Für eine entsprechende Untersuchung der technischen Viskosen wäre eine Strömungsküvette mit geringerer Schichtdicke und stärkerem mechanischem Antrieb zu konstruieren.

Etwa 1 Liter der Lösung wurde bei $20^0 \pm 0{,}2^0$ aufbewahrt, wobei in kurzen Zeitintervallen kleine Proben entnommen und untersucht wurden. Um den Reifungsprozess so weitgehend als möglich in die chemischen und kolloidchemischen Faktoren zerlegen zu können, wurden neben den strömungsoptischen Messungen laufend noch verschiedene andere Bestimmungen ausgeführt. Sämtliche Resultate sind in der Fig. 1 eingetragen.

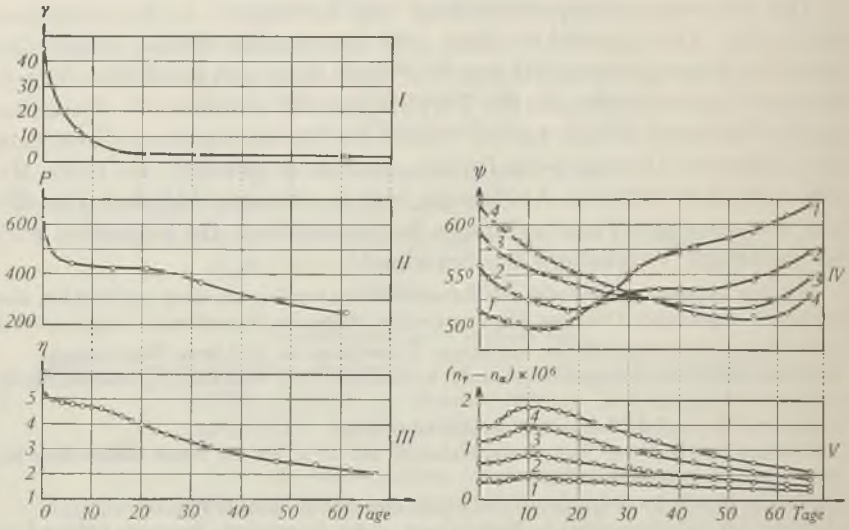


Fig. 1.

Eigenschaften der Viskoselösung während der Reifung.

I Zahl der Xanthogenatgruppen (γ-Wert).
II Polymerisationsgrad.
III Viskosität.
IV Orientierungswinkel

Kurve	1	beim	Strömungsgradienten	3020
,,	2	,,	,,	6750
,,	3	,,	,,	11370
,,	4	,,	,,	15650

V Doppelbrechung

Kurve	1	beim	Strömungsgradienten	3020
,,	2	,,	,,	6750
,,	3	,,	,,	11370
,,	4	,,	,,	15650

Das Diagramm I zeigt den zeitlichen Abfall des Gehaltes an Dithiocarbonatgruppen. Die Bestimmung erfolgte nach *Fink*, *Stahn* und *Matthes*[1]) durch Umsatz der gelösten Cellulosexanthogenatmolekeln mit Diäthyl-chloracetamid, Isolierung des stickstoffhaltigen Cellulose-

[1]) Z. angew. Ch. **47**, 602 (1934).

derivates und Bestimmung des Stickstoffs. Die Methode musste für das vorliegende Problem geringfügig erweitert werden, um auch die Xanthogenatgruppen in sehr stark hydrolysierten, schwefelarmen Molekeln erfassen zu können[1]). Im Diagramm I sind die Ergebnisse unter Verwendung der anschaulichen „γ-Werte" (Anzahl Xanthogenatgruppen auf 100 Glucosereste in der Cellulosemolekel) eingetragen. In Übereinstimmung mit vielen früheren Beobachtungen an technischen Viskosen fällt auch bei der vorliegenden verdünnten Lösung der γ-Wert anfänglich am stärksten und später immer langsamer ab. Zu Beginn der Reifung hat ungefähr jeder zweite Glucoserest, nach 10 Tagen ca. jeder zehnte, nach 30 Tagen ca. jeder dreissigste und nach 60 Tagen ca. jeder fünfunddreissigste Glucoserest noch eine Dithiocarbonatgruppe (γ-Werte unmittelbar nach der Auflösung des Xanthogenates 44,6, nach 7 Tagen 12,3, nach 21 Tagen 3,2, nach 31 Tagen 3,5, nach 61 Tagen 2,7). Die verdünnte Viskose unterscheidet sich aber von den technischen durch ihre lange Haltbarkeit. Auch nach 60 und sogar nach 130 Tagen war weder eine Abscheidung von Cellulose noch die Erstarrung zu einem Gel zu beobachten, während bei den technischen Viskosen, insbesondere bei einer Reifetemperatur von 20° die Gelbildung viel früher eintritt, etwa nach 5 bis 10 Tagen[2]).

Das Diagramm II gibt Aufschluss über die durchschnittliche Kettenlänge der Cellulosemolekeln in verschiedenen Stadien des Reifungsvorganges.

Kleine Mengen der Viskose wurden hiezu unter Kühlung und kräftigem Rühren mit 0,5-n. Salzsäure versetzt bis das p_H 3,5 erreicht war. Die ausfallende Cellulose wurde zentrifugiert, mehrmals mit Wasser, Alkohol und Aceton gewaschen und getrocknet. Die Cellulose wurde nach bekannten Verfahren nitriert, die Nitrocellulose in verdünnter Lösung viskosimetriert und aus dem η_{sp}/c-Wert verdünnter Lösungen der Polymerisationsgrad bestimmt[3]). Er ergaben sich folgende η_{sp}/c-Werte der Nitrate: sofort nach Herstellung der Xanthogenatlösung 196, nach 7 Tagen 139, nach 15 Tagen 135, nach 22 Tagen 135, nach 33 Tagen 116. Die Konzentration c im η_{sp}/c-Wert ist hiebei in Grundmolekeln gemessen. Dies sind 285 g. (Durchschnittliche Zahl der Nitrogruppen pro Glucoserest 2,76, entsprechend einem Stickstoffgehalt der Nitrocellulosen von 13,5%.) Die Polymerisationsgrade wurden aus den η_{sp}/c-Werten unter Verwendung der Messungen von *Mosimann* mit der Ultrazentrifuge[4]) bestimmt. Benützt man die K_m-Konstante nach *Staudinger*[5]), so fallen die Polymerisationsgrade um einige Prozent anders aus. Für die folgenden Betrachtungen sind die absoluten Werte der Polymerisationsgrade von geringerer Bedeutung als ihr zeitlicher Gang, so dass an dieser Stelle auf die Umrechnungsarten der Viskositäten in Polymerisationsgrade nicht näher eingegangen wird[6]).

---

[1]) Diss. *W. Meyer*, Bern 1943, S. 40 und 41.

[2]) Vgl. *K. Götze*, Kunstseide und Zellwolle, Julius Springer, Berlin 1940, 12. Kapitel.

[3]) Vgl. *Berl* und *Lange*, Cellulosech. **7**, 145 (1926); *Staudinger*, Die hochmolekularen org. Verbindungen, Julius Springer, Berlin 1932; *Mosimann*, Helv. **26**, 61 (1943).

[4]) Helv. **26**, 61 (1943).

[5]) In der Gleichung $Z\eta = K_m \cdot P$ ist K_m 8,2 für hydrolytisch abgebaute, 10,2 für oxydativ abgebaute Cellulosen. Vgl. J. makromol. Ch. [3] **1**, 148 (1944).

[6]) Vgl. hiezu die Arbeit von *G. V. Schulz*, J. makromol. Ch. [3] **1**, 146 (1944).

Das Diagramm II zeigt, dass die Cellulosexanthogenatmolekeln in den ersten 5 Tagen stark abgebaut werden. Der mittlere Polymerisationsgrad sinkt um ca. 30 %, offenbar durch oxydativen Abbau der Kettenmolekeln. Hiefür ist evtl. der Sauerstoff verantwortlich zu machen, der in dem flüssigen System am Anfang gelöst vorhanden war. In der folgenden Zeitspanne von etwa 20 Tagen ist der Abbau unmerklich, um noch später neu einzusetzen und langsam weiterzugehen (wahrscheinlich auf Grund von Sauerstoff, der aus der überstehenden Luft in die Lösung nachdiffundiert). *Lottermoser* und *Wultsch* haben den durchschnittlichen Polymerisationsgrad reifender Viskose mit hoher Cellulosekonzentration mit einer analogen Methodik untersucht[1]).

Diagramm III zeigt die Änderung der relativen Viskosität[2]) der Cellulosexanthogenatlösung im Verlauf der Reifung. In den ersten 5—6 Tagen sinkt die Zähigkeit der Lösung besonders stark. Dieser Abfall ist ohne Zweifel auf die Verminderung der Kettenlänge durch Oxydation zurückzuführen, die bei der Diskussion des Diagramms II besprochen wurde. Vom 5. Tag ab fällt die Viskosität langsam weiter ab, trotzdem der Polymerisationsgrad praktisch konstant bleibt. Es müssen also hier noch andere Faktoren im Spiel sein. Über diese gibt die Strömungsdoppelbrechung Aufschluss (Diagramme IV und V).

Die Viskoselösung zeigt wie viele Dispersionen von Kettenmolekeln den Effekt der Strömungsdoppelbrechung. Jedes Volumteilchen v der Lösung (vgl. Fig. 2), die sich in dem engen ringförmigen Raum zwischen dem ruhenden Zylinder Z_1 und dem rotierenden

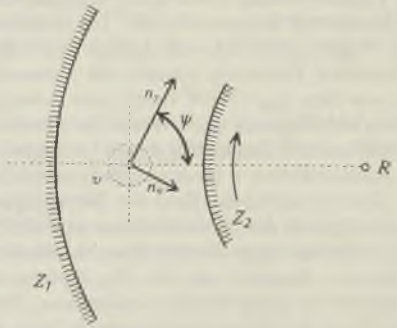


Fig. 2.
Strömungsdoppelbrechung einer kolloiden Lösung.

---

[1]) Koll. Z. **83**, 189 (1938). Diese Autoren fanden in den ersten 32 Stunden eine konstante Kettenlänge, also ungefähr dasselbe Verhalten, wie es bei unserer verdünnten Viskose vom 5. Tage an über längere Zeit vorhanden war. Der Unterschied im Gang des Polymerisationsgrades zu Beginn der Reifung kann auf verschiedener Vorreife der Alkalicellulose, auf verschiedenem Anfangspolymerisationsgrad und vor allem auf dem stark verschiedenen Cellulosegehalt der Lösungen beruhen.

[2]) Bezogen auf die Viskosität von Natronlauge mit 8 g Natriumhydroxyd auf 100 cm^3 als Einheit.

Zylinder Z_2 befindet, nimmt unter dem Einfluss der Scherkraft die optischen Eigenschaften eines einachsigen Krystalls an. Seine optische Achse liegt parallel zur Rotationsachse R des bewegten Zylinders. Die Strömungsdoppelbrechung ist charakterisiert durch die Differenz der Hauptbrechungsindizes n_γ-n_α und durch den Winkel ψ, den n_γ mit der Radialrichtung der Zylinder bildet. Sowohl die Stärke der Doppelbrechung, gemessen durch (n_γ-n_α), als der Orientierungswinkel ψ sind von der Scherkraft oder dem dazu meist proportionalen Strömungsgradienten abhängig.

Das Diagramm IV der Fig. 1 zeigt die Orientierungswinkel ψ, die an der reifenden Viskose bei den Strömungsgradienten 3020 (Kurve 1), 6750 (Kurve 2), 11370 (Kurve 3) und 15650 (Kurve 4) beobachtet wurden. Die gleichen Werte sind in der Fig. 3 nochmals enthalten. Auf der Abszissenachse sind hier die Gradienten, auf der Ordinatenachse die Orientierungswinkel eingetragen. Die vier in irgendeinem Zeitpunkt der Reife gemessenen ψ-Werte sind durch eine Kurve verbunden.

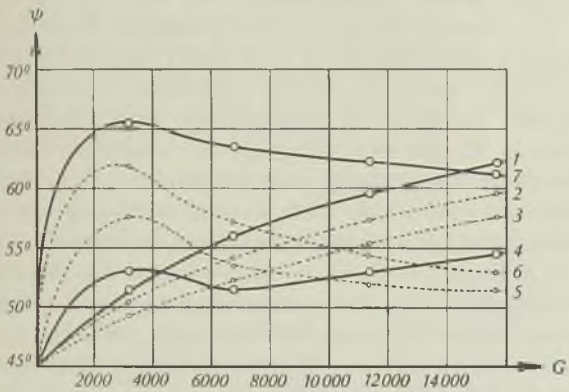


Fig. 3.

Orientierungswinkel als Funktion der Strömungsgradienten.

Kurve 1 zu Beginn der Reifung
„ 2 nach 4 Tagen
„ 3 „ 12 „
„ 4 „ 25 „
„ 5 „ 40 „
„ 6 „ 67 „
„ 7 „ 132 „

Kurve 1 der Fig. 3 zeigt die Orientierungswinkel zu Beginn der Reife. Es ist ein Kurvenzug, wie er bei Lösungen von Kettenmolekeln des mittleren Molekulargewichts der Grössenordnung 10^5 und bei mässiger Polydispersität immer wieder gefunden wird[1]).

[1]) Die Form und Grösse der gelösten Molekeln von Cellulose und Cellulosederivaten (darunter auch Cellulosexanthogenate) wurde in jüngster Zeit von *N. Gralén* durch Messungen der Diffusions- und Sedimentationsgeschwindigkeit sowie des Sedimentationsgleichgewichts ermittelt (Diss. Upsala 1944). Abschnitt 17 der Zusammenfassung lautet: "The shape of the molecules has been determined by sedimentation and diffusion experi-

Kurve 2 der Fig. 3 zeigt den Orientierungswinkel nach 4 Tagen. Er liegt tiefer, die Molekeln sind schwerer orientierbar, offenbar weil sie durch den oxydativen Abbau verkürzt (vgl. Diagramm II der Fig. 1) und durch Hydrolyse der Dithiocarbonatreste (vgl. Diagramm I der Fig. 1) in der Masse pro Glucoseeinheit verkleinert wurden. In den folgenden 8 Tagen senkt sich die Orientierungswinkelkurve weiter (vgl. Diagramm IV der Fig. 1 und Kurve 3 der Fig. 3). In diesem Zeitintervall (vom 4. bis 12. Tag) bleibt die Kettenlänge praktisch konstant, so dass für die Erschwerung der Orientierung nur der weitere Massenverlust der Glucosereste durch fortgesetzte Abspaltung von Dithiocarbonatgruppen verantwortlich zu machen ist. Vom 12. Tag ab biegt sich die Orientierungswinkelkurve des niedrigsten Gradienten (Kurve 1 im Diagramm IV der Fig. 1) in auffallender Weise nach oben. Hierdurch ändert sich der Charakter der Kurven in Fig. 3 grundsätzlich. Es entsteht immer ausgeprägter der Kurventyp für Lösungen mit zwei in der Masse stark verschiedenen Teilchensorten[1]). Die Fig. 3 zeigt in den Kurven 4, 5, 6 und 7 den Orientierungswinkel für den 25., 40., 67. und 132. Tag der Reifung. Nachdem die Dithiocarbonatgruppen weitgehend abgespalten sind, beginnen sich die Cellulosemolekeln zu grossen Aggregaten zusammenzulagern. Diese müssen grössenordnungsmässig mindestens 10, eventuell mehr als 100 Glukoseketten umfassen, wie aus dem steilen Anstieg der Orientierungswinkelkurve bei kleinen Gradienten erschlossen werden kann. Auch nach 132 Tagen sind noch längst nicht alle Molekeln zu den Aggregaten vereinigt, was daran zu sehen ist, dass der Orientierungswinkel nicht asymptotisch gegen 90° ansteigt, sondern nach dem Erreichen von etwa 65° wieder nach unten umbiegt (Kurve 7 der Fig. 3).

Diagramm V der Fig. 1 zeigt die Stärke der Doppelbrechung ($n_\gamma - n_\alpha$) der Viskoselösung im Verlauf der Reifung bei den Strömungsgradienten 3020 (Kurve 1), 6750 (Kurve 2), 11370 (Kurve 3) und 15650 (Kurve 4). Die Bildung der Aggregate vom 12. Tage ab zeigt sich in einem allmählichen Abfall der optischen Anisotropie. Eine Inversion der Kurven tritt nicht auf, in Übereinstimmung mit

---

ments. The molecules of cellulose and cellulose derivatives are filamentous, and consist of simple glucose chains without branching. The results indicate that the molecules are slightly folded or undulated."

Diese Untersuchung bestätigt die von dem einen von uns seit längerer Zeit auf Grund von Strömungsdoppelbrechungsmessungen vertretene Auffassung, wonach die Fadenmolekeln in der ruhenden Lösung nicht geknäuelt, sondern vorwiegend gestreckt vorliegen. (Vgl. *R. Signer*, Trans. Faraday Soc. **32**, 296 (1936)). Dort wurde auch schon versucht, eine Erklärung für die Entknäuelung in der ruhenden Lösung zu geben.

[1]) Vgl. *Ch. Sadron*, J. Phys. Rad. [7] **9**, 381 (1938): Biréfringence dynamique des colloïdes. Influence de la dispersité; *Ch. Sadron* und *H. Mosimann*, J. Phys. Rad. [7] **9**, 384 (1938): Biréfringence dynamique des colloïdes. Etude expérimentale de quelques systèmes polydispersés; *Feitknecht*, *Signer*, *Berger*, Koll. Z. **101**, 12 (1942): Über kolloides Nickelhydroxyd; *Snellmann* und *Björnstähl*, Koll. Beih. **52**, 403 (1941): Einige Untersuchungen über Strömungsdoppelbrechung.

der Theorie der Strömungsdoppelbrechung zweikomponentiger Lösungen.

In den ersten 13 Tagen der Reifung nimmt die Doppelbrechung bei jedem Gradienten zu, trotzdem der Orientierungsgrad durch oxydativen Kettenabbau und Abspaltung der Dithiocarbonatgruppen verringert wird. Dies ist nur verständlich, wenn die Eigenanisotropie des Einzelteilchens stark ansteigt, was sich folgendermassen experimentell leicht beweisen lässt.

Eine Ramiefaser wird wie bei der Herstellung des Cellulosexanthogenates mit 18,5-proz. Natronlauge behandelt, der Laugeüberschuss abgepresst und die Faser in gestrecktem Zustand Schwefelkohlenstoffdämpfen ausgesetzt. Sie verwandelt sich hiebei unter Erhaltung der Faserform und Faserstruktur in etwa 6 Stunden in Cellulosexanthogenat, ohne ihren Querschnitt merklich zu vergrössern. Die Doppelbrechung der Faser sinkt von 0,0107 auf 0,0034. Die Xanthogenatmolekeln haben also im Faserverband eine viel geringere optische Anisotropie als die Alkalicellulose oder die Cellulose selbst.

Hieraus ergibt sich, dass beim Abspalten der Dithiocarbonatgruppen von den gelösten Xanthogenatmolekeln auch ihre Eigenanisotropie stark zunimmt und somit die Strömungsdoppelbrechung der Lösung bei konstantem Gradienten steigen muss. Dies steht in bester Übereinstimmung mit der Beobachtung.

Der Anstieg der Strömungsdoppelbrechungswerte ($n_\gamma - n_\alpha$) während der Reife lässt sich sogar in noch feineren Einzelheiten deuten. Die Abspaltung der Dithiocarbonatgruppen ist zu Beginn am stärksten, wie aus dem Diagramm I der Fig. 1 zu ersehen ist. Danach müsste der Doppelbrechungsanstieg gleich zu Beginn der Reifung am steilsten sein, was mit der Beobachtung (Diagramm V der Fig. 1) nicht übereinstimmt. Die Erklärung liegt in der Kettenverkürzung durch Oxydation, die ja ebenfalls zu Beginn der Reifung am intensivsten verläuft (Diagramm II der Fig. 1). Der Doppelbrechungsabfall durch Kettenverkürzung und der Doppelbrechungsanstieg durch Hydrolyse der Dithiocarbonatgruppen wirken sich also im Beginn der Reife entgegen, ja sie kompensieren sich in den ersten 2—3 Tagen nahezu, so dass die beobachtete Strömungsdoppelbrechung in dieser Zeitspanne fast konstant bleibt. Diese Verhältnisse sind in Fig. 4 für den Strömungsgradienten 6750 noch etwas quantitativer ausgewertet. Die Kurve 1 stellt die beobachtete Doppelbrechung dar. Aus dem Diagramm II der Fig. 1 entnehmen wir, dass der oxydative Abbau nach etwa 4 Tagen beendet ist. Der γ-Wert ist in diesem Zeitpunkt 20. Er sinkt in weiteren 8 Tagen um 13,5 Einheiten, nämlich auf 6,5, während die Doppelbrechung um $0{,}168 \times 10^{-6}$ zunimmt, nämlich von $0{,}749 \times 10^{-6}$ auf $0{,}917 \times 10^{-6}$. Dieser Anstieg ist allein auf die Abspaltung von Dithiocarbonatgruppen zurückzuführen, da die Kettenlänge in diesem Zeitintervall ja praktisch konstant ist. γ-Wert und Eigendoppelbrechung der Molekeln stehen ohne Zweifel in einer nahezu linearen Beziehung. Deshalb kann man ungefähr berechnen,

wie gross die Strömungsdoppelbrechung der Viskose am Anfang bei dem γ-Wert 44,5 gewesen wäre, sofern die Molekeln schon zu Beginn der Reifung den gleichen niedrigen Polymerisationsgrad von 450 wie nach 4 Tagen aufgewiesen hätten. Man hat vom Doppelbrechungswert des 4. Tages den Betrag $(n_\gamma - n_\alpha) = 0{,}306 \times 10^{-6}$ abzuziehen, der sich nach der Proportion $(0{,}917 - 0{,}749) \times 10^{-6} : (20{,}0 - 6{,}5) = x : (44{,}6 - 20{,}0)$ berechnet. Die Werte $0{,}917 - 0{,}749 = 0{,}168$ und x sind in Fig. 4 durch kräftige Linienstücke eingetragen. Kurve 2 der Fig. 4 stellt also ungefähr den Gang der Strömungsdoppelbrechung einer Viskose dar, die schon am Anfang den Durchschnittspolymerisationsgrad ca. 450 aufwiese und bei der Reifung keine Kettenverkürzung durchmachen würde. Die Kurve 3 wäre ungefähr zu erwarten, wenn der Anfangspolymerisationsgrad ca. 610 erhalten bliebe.

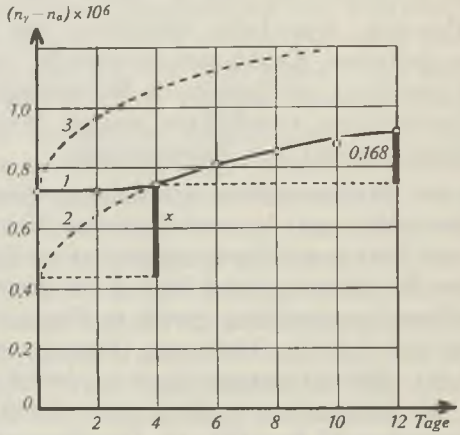


Fig. 4.
Doppelbrechungskurven beim Strömungsgradienten 6750.
Kurve 1 beobachtet; Polymerisationsgrad von 610—450 abfallend.
„ 2 berechnet; „ konstant = 450.
„ 3 „ „ „ = 610.

Die Art der Aggregation der Cellulosemolekeln nach weitgehender Abspaltung der Dithiocarbonatgruppen, wie sie durch die Strömungsdoppelbrechung erfasst werden kann, ist sehr stark abhängig von der Temperatur der Lösung, der Konzentration der Viskose an Cellulose, der Kettenlänge der Cellulosemolekeln und anderen Faktoren. Orientierende Versuche hierüber finden sich in der Dissertation von *W. Meyer*[1]).

Universität Bern, Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie.

[1]) Diss. *W. Meyer*, Bern 1943, S. 45—65.

40. Indolin aus o-Amino-phenäthylamin

(55. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyclen[1]).

von **Paul Ruggli, H. Steiger** und **P. Schobel.**

(6. II. 45.)

Nach der bekannten Synthese von *A. Ladenburg*[2]) geht Tetramethylen-diamin beim Erhitzen seines Hydrochlorids unter Abspaltung von Ammoniumchlorid in Pyrrolidin über. Vor einigen Jahren wurde in unserm Laboratorium[3]) versucht, eine ähnliche Reaktion zur gleichzeitigen Angliederung von zwei hydrierten Pyrrolringen an einen Benzolkern in linearer Anordnung (Formel II) durchzuführen. Untersucht wurde das 2,5-Diamino-phenylen-1,4-diäthylamin (I), dessen Tetrahydrochlorid sich aber durch Erhitzen nicht zum Ring II schliessen liess.

In der Literatur fanden wir keinen Hinweis, dass die *Ladenburg*-sche Reaktion in ihrer Originalform zur Angliederung eines Pyrrolinkerns an einen Benzolkern benutzt worden wäre, obwohl einige nahestehende Synthesen, die unter Abspaltung von Halogenwasserstoff, Wasser oder Ammoniak verlaufen, zur Darstellung von Indolin oder Indol bekannt sind[4]). Wir haben daher die Anwendung der *Ladenburg*-Reaktion am einfachen Fall des o-Amino-phenäthylamins (VIII) untersucht und Indolin (IX) erhalten.

Das o-Amino-phenäthylamin (VIII) ist von *A. Jaenisch*[5]) aus der Nitroverbindung durch Reduktion mit heisser Jodwasserstoffsäure und Phosphor als Hydrojodid, Hydrochlorid, Pikrat und Benzoylderivat erhalten worden. Das erforderliche o-Nitro-phenäthylamin stellte er aus o-Nitro-hydrozimtsäure-amid durch *Hofmann*'schen Abbau dar. Schon *T. B. Johnson* und *H. H. Guest*[6]) hatten das Nitroamin in wenig günstiger Weise aus Acylderivaten des Phenäthylamins durch Nitrierung und Trennung der Isomeren erhalten. Auch *Barger* und *Walpole*[7]) sowie *Goss*, *Hanhart* und *Ingold*[8]) haben diese Nitrierung

---

[1]) Letzte Mitteilung, Helv. **27**, 1464 (1944).

[2]) B. **20**, 442 (1887); **23**, 2727 (1890); *J. Tafel* und *A. Neugebauer*, B. **23**, 1546 (1890); *M. Konowalow* und *S. Wojnitsch-Sjanoshenski*, C. **1905**. II. 830.

[3]) *P. Ruggli* und *W. Müller*, Helv. **20**, 189 (1937).

[4]) *R. A. Weerman*, D. R. P. 213 713, C. **1909**, II. 1096, erhielt aus o-Nitro-styryl-amino-ameisensäure-ester durch Reduktion mit Eisen oder Zink und Essigsäure mit nachfolgendem Zusatz von Alkali Indol. *E. Ferber*, B. **62**, 188 (1929), stellte aus o-Amino-phenäthylchlorid Indolin dar. Das D. R. P. 606 027 der *J. G. Farbenindustrie AG.*, C. **1935**, I. 3047, beschreibt die Umwandlung von o-Amino-phenäthylalkohol durch kondensierende Dehydratisierung und Dehydrierung in Indol und Indolin. *G. M. Bennett* und *M. M. Hafez*, Soc. **1941**, 288, verwendeten ebenfalls o-Amino-phenäthylalkohol, verwandelten ihn in das entsprechende Chlorid und erhielten durch Destillation Indolin.

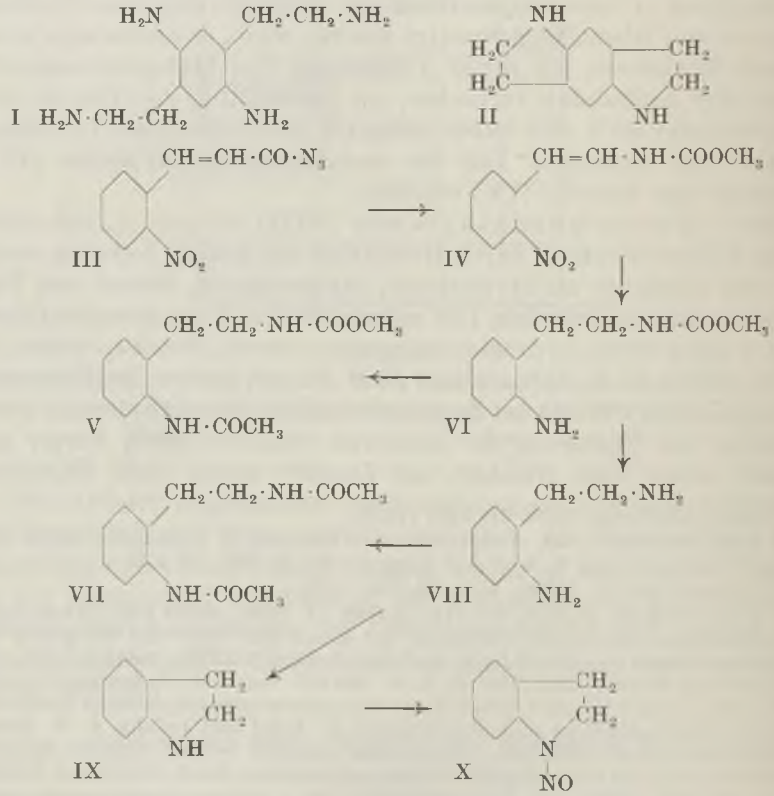
[5]) B. **56**, 2449 (1928). Ein Trimethylderivat des o-Amino-phenäthylamins wurde von *J. v. Braun* dargestellt, B. **51**, 99 (1918).

[6]) Am. **43**, 310 (1910). [7]) Soc. **95**, 1720 (1909). [8]) Soc. **1927**, 252.

unter verschiedenen Bedingungen bearbeitet und festgestellt, dass die präparative Trennung der Nitrokörper nicht befriedigend verläuft.

Da auch die Darstellung der o-Nitro-hydrozimtsäure etwas umständlich ist, haben wir ein anderes Verfahren ausgearbeitet. Die aus o-Nitrobenzaldehyd und Malonsäure leicht einheitlich darstellbare o-Nitro-zimtsäure wird über ihr Säurechlorid in o-Nitro-zimtsäure-azid (III) übergeführt, das durch Verkochen in Benzol und nachfolgende Umsetzung mit Methanol in das Methyl-urethan des o-Nitrostyrylamins (IV) übergeht[1]). Dieses wird durch gleichzeitige katalytische Hydrierung der Nitrogruppe und der Seitenkette direkt in o-Amino-phenäthyl-methylurethan (VI) übergeführt, das durch Salzsäure zum Di-hydrochlorid des o-Amino-phenäthyl-amins (VIII) verseift wird; von diesem wurde ein Di-acetylderivat (VII) dargestellt.

Durch kurzes Erhitzen des Di-hydrochlorids von VIII auf 300° erhielten wir mit 40% Ausbeute Indolin (IX), das abdestilliert werden konnte oder durch direkte Nitrosierung in Form des krystallisierten N-Nitroso-indolins (X) isoliert und gewogen wurde.



[1]) Dieses Urethan wurde von *A. Weerman* durch Abbau von o-Nitro-zimtsäure-amid erhalten; A. **401**, 10 (1913).

Experimenteller Teil.

o-Nitro-zimtsäure.

Wir benutzten die einfachste Darstellung aus o-Nitro-benzaldehyd und Malonsäure nach *S. Duff*[1]) bzw. *P. N. Kurien, K. C. Pandya* und *V. R. Surange*[2]) mit kleinen Abänderungen. 43,6 g o-Nitro-benzaldehyd und 30 g Malonsäure (1 Mol : 1 Mol) werden mit 30 cm³ Pyridin verrührt und zwei Stunden auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach erfolgter Lösung tritt heftige Kohlendioxydentwicklung ein, so dass man den Kolben zeitweilig vom Wasserbad entfernen muss. Nach Erkalten und Stehen über Nacht wird die feste Krystallmasse mit 50 cm³ Benzol verrieben und abgesaugt, Ausbeute 45,2 g. Aus dem Filtrat erhält man weitere 4,5 g, zusammen 89% der Theorie. Die Nitro-zimtsäure kann aus schwach ammoniakalischer Lösung mit Salzsäure umgefällt werden.

Das Säurechlorid wurde durch Kochen von 19,3 g Säure (0,1 Mol) mit 23,6 g Thionylchlorid (0,2 Mol) unter Rückfluss dargestellt. Sobald die Gasentwicklung beendet und die flüssige Masse homogen war, wurde das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abdestilliert und der beim Erkalten entstehende braune Krystallkuchen (21 g vom Smp. 59—61°) direkt weiterverarbeitet.

o-Nitro-zimtsäure-azid (III)

Das Säurechlorid reagiert mit käuflichem Natriumazid überhaupt nicht. Letzteres muss nach *Nelles*[3]) aktiviert werden und darf nur kurz im Vakuumexsikkator getrocknet werden, da es schon nach Stehen über Nacht seine Aktivität wieder verliert. 12,2 g käufliches Natriumazid wurden mit 0,6 cm³ Hydrazinhydrat verrieben, über Nacht stehengelassen und darauf nach Lösen in 30 cm³ Wasser mit 200 cm³ Aceton gefällt. Das abgesaugte Präparat wurde 4 Stunden im evakuierten Exsikkator getrocknet, Ausbeute 8,1 g. (Aus dem Filtrat konnten durch Abdestillieren, Lösen und Fällen weitere 2,4 g zurückgewonnen werden). 3,9 g aktiviertes Natriumazid wurden mit einer Lösung von o-Nitro-zimtsäurechlorid (aus 9,7 g Nitro-zimtsäure) in 50 cm³ absolutem Benzol unter Zusatz von Glaskugeln über Nacht geschüttelt. Will man das Azid (III) isolieren, so kann man es absaugen und durch Verdunsten des Benzols den Rest gewinnen. Durch Umkrystallisieren aus Benzol erhält man schwach gelbliche Krystalle vom Smp. 89° unter Zersetzung.

1,562; 1,574 mg Subst. gaben 0,350; 0,354 cm³ N_2 (16,8°, 736 mm; 16,2°, 736 mm)
$C_9H_6O_3N_4$ Ber. N 25,68 Gef. N 25,56; 25,71%

o-Nitro-styryl-methyl-urethan (IV).

Zur weitern Verarbeitung braucht das Azid nicht isoliert zu werden; vielmehr wird seine Suspension drei Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei unter Stickstoffentwicklung offenbar das Isocyanat entsteht. Nun setzt man 20 cm³ absolutes Methanol hinzu, kocht weitere 45 Minuten und filtriert das anorganische Salz ab. Aus dem Filtrat krystallisieren beim Einengen 7,5 g gelbes Urethan (IV) vom Rohsmp. 140—143°, entsprechend 67% der Theorie bezogen auf o-Nitro-zimtsäure. Das Urethan wird aus der 6-fachen Menge heissem Alkohol oder der 7-fachen Menge Methanol in Gegenwart von Tierkohle umkrystallisiert; Smp. 146—147,5°. Dieses Urethan wurde bereits von *R. A. Weerman*[4]) aus dem Amid durch *Hofmann*'schen Abbau dargestellt; Smp. 149°.

o-Amino-phenäthyl-methyl-urethan (VI).

5 g o-Nitro-styryl-methyl-urethan (IV) werden in 100 cm³ Alkohol gelöst und mit *Raney*-Nickel und Wasserstoff bei Zimmertemperatur geschüttelt. Innert 5 Stunden wurden 1960 cm³ aufgenommen, während sich für 8 Wasserstoffatome 2020 cm³ berechnen. Nach Absaugen des Katalysators wird der Alkohol unter vermindertem Druck bei

[1]) J. Indian Chem. Soc. **1**, 298 (1925); C. **1925**, II, 1853.
[2]) J. Indian Chem. Soc. **11**, 823; C. **1935**, I. 894, 3925.
[3]) B. **65**, 1345 (1932). [4]) A. **401**, 10 (1913).

etwa 30° abdestilliert, wobei man eine Filtration einschalten kann, falls salzartige Verunreinigungen vorhanden sind. Das verbleibende Öl wog ungefähr 5 g.

Analysiert wurde das krystallisierte Hydrochlorid, welches durch Lösen in Äther, Kühlung und Einleiten von Chlorwasserstoffgas mit 93% Ausbeute erhalten wurde; farblose Krystalle vom Smp. 167°.

2,230 mg Subst. gaben 0,238 cm³ N_2 (15,0°, 735 mm)
0,3170 g Subst. gaben 0,1922 g AgCl

$C_{10}H_{14}O_2N_2$, HCl Ber. N 12,15 Cl 15,37%
Gef. „ 12,23 „ 15,0 %

Aus der wässrigen Lösung des Hydrochlorids kann das voluminöse Pikrat gefällt werden, das aus Alkohol gelbe Krystalle vom Smp. 180—181° bildet.

Das Acetylderivat (V) wird aus dem öligen o-Amino-phenäthyl-methyl-urethan (VI) mit Essigsäure-anhydrid erhalten und bildet aus Benzol umgelöst Krystalle vom Smp. 107°. Es kann durch Kochen mit konz. Salzsäure gleichfalls zum nachfolgenden Körper verseift werden, ähnlich, wie dies nun für die freie Verbindung beschrieben wird.

2,490 mg Subst. gaben 0,261 cm³ N_2 (16,2°, 730 mm)

$C_{12}H_{16}O_3N_2$ Ber. N 11,86 Gef. N 11,88%

o-Amino-phenäthylamin (VIII) als Di-hydrochlorid[1]).

Etwa 5 g öliges o-Amino-phenäthyl-methyl-urethan (VI), wie es im vorigen Versuch erhalten wurde, wurde zur Verseifung vier Stunden mit 50 cm³ reiner konz. Salzsäure unter Rückfluss gekocht, zum Schluss unter Zusatz von Tierkohle. Dann wurde das nunmehr hellgelbe Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet, wobei vollständige Krystallisation eintrat; Ausbeute 3,7 g oder 79% bezogen auf o-Nitro-styryl-methyl-urethan (IV). Das oberflächlich braun gefärbte Di-hydrochlorid konnte durch Verreiben mit absolutem Alkohol gereinigt werden. Smp. 205—210° (höher als bei *Jaenisch*).

4,939; 2,594 mg Subst. gaben 0,571; 0,304 cm³ N_2 (16,4°, 746 mm; 16,0°, 746 mm)
0,2184 g Subst. gaben 0,2972 g AgCl

$C_8H_{12}N_2$, 2 HCl Ber. N 13,40 Cl 33,91%
Gef. „ 13,39; 13,59 „ 33,66%

Aus der mit Natriumhydrogencarbonat neutralisierten Lösung wurde ein Pikrat, Perchlorat und Oxalat krystallin erhalten.

Das Diacetylderivat (VII) wurde aus dem Di-hydrochlorid von VIII mit Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid erhalten; Smp. 143—144°.

3,589; 3,579 mg Subst. gaben 8,577; 8,533 mg CO_2 und 2,289; 2,325 mg H_2O
1,850; 2,348 mg Subst. gaben 0,213; 0,267 cm³ N_2 (17,7°, 727 mm; 16,7°, 728 mm)

$C_{12}H_{16}O_2N_2$ Ber. C 65,42 H 7,32 N 12,72%
Gef. „ 65,22; 65,06 „ 7,14; 7,27 „ 12,93; 12,83%

Ringschluss zu Indolin (IX).

0,5 g o-Amino-phenäthylamin-dihydrochlorid (VIII) wurde im Luftbad 10 Minuten lang auf 300° erhitzt[2]), wobei man die Entstehung einer destillierbaren Flüssigkeit (Indolin IX) bemerkte. Nach Erkalten wurde in 10 cm³ 10-proz. Salzsäure gelöst, filtriert und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 0,4 g Natriumnitrit versetzt. Die gebildeten Krystalle von N-Nitroso-indolin (X) wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus dem Rohprodukt (0,2 g) erhielt man nach Umlösen aus Petroläther 0,14 g oder 39,5% Nitroso-indolin vom Smp. 82—83° (Lit. 83—84°). Die Mischprobe mit einem Präparat aus Indolin, das durch Elektroreduktion von Indol dargestellt war[3]), ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

---

[1]) Vgl. *A. Jaenisch*, B. **56**, 2449 (1928).

[2]) Arbeiten im Vakuum erwies sich als unzweckmässig.

[3]) *J. von Braun* und *W. Sobecki*, B. **44**, 2159 (1911).

In einem weitern Versuch wurden vor dem Erhitzen 0,5 g Zinkchlorid zugesetzt. Die analoge Aufarbeitung ergab 0,15 g umkrystallisiertes Nitroso-indolin (X) oder 42% der Theorie.

3,895; 3,625 mg Subst. gaben 9,281; 8,655 mg CO_2 und 1,816; 1,688 mg H_2O
1,453; 1,678 mg Subst. gaben 0,245; 0,279 cm³ N_2 (15,7°, 723 mm; 16,1°, 729 mm)

$C_8H_8ON_2$	Ber. C 64,85	H 5,44	N 18,91%
	Gef. „ 65,02; 65,16	„ 5,22; 5,21	„ 18,97; 18,83%

In einem andern Versuch wurde 0,5 g Ausgangsmaterial (VIII) mit 0,5 g Zinkchlorid 30 Min. auf 200° erhitzt. Die Aufarbeitung und Nitrosierung ergab in diesem Falle gelbliche Nadeln vom Smp. 155—157°, die sich in Wasser lösten und sowohl beim Erwärmen mit Salzsäure wie beim trockenen Erhitzen auf dem Spatel eine plötzliche Gasentwicklung zeigten. Vermutlich wurde das Ausgangs-Amin bei der mässigen Temperatur von 200° durch Zinkchlorid als Komplex stabilisiert und durch die Nachbehandlung in eine Diazoaminoverbindung übergeführt.

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.

---

41. Recherches sur l'électrolyse avec le courant ondulé. IV. Observations sur le comportement des anodes de platine poli dans l'électrolyse de solutions utilisées en vue de la préparation du perborate

par **E. Briner** et **E. Löwy.**

(8 II 45)

Dans les précédentes recherches[1]) sur l'électrolyse des solutions d'acide sulfurique en vue de la production d'ozone, on a établi les conditions dans lesquelles la superposition d'un courant alternatif au courant continu (courant ondulé) exerce une action favorable sur les rendements. Il faut, pour cela, que l'intensité maximum du courant alternatif soit telle que le changement de polarité de l'anode ne se produise pas ou ne se produise que pendant une faible durée[2]). Dans ces mémoires, on a souligné aussi les variations très marquées que subissent les rendements suivant l'état de l'anode de platine.

C'est ainsi que la formation d'une pellicule rouge-brun constituée, comme l'avait déjà reconnu *Ruer*[3]), par un mélange de sulfate et de peroxyde de platine, coïncide avec une forte diminution et même un arrêt de la production d'ozone. Dans cette publication[2]), l'effet de la pellicule avait été rapproché de la forte atténuation — découverte et étudiée par *E. Müller*[4]) — de l'action réductrice à la cathode lorsque celle-ci est recouverte d'une pellicule d'oxyde de chrome, no-

[1]) *E. Briner, H. Paillard* et *R. Haefeli*, Helv. **26**, 913 (1943); *E. Briner* et *A. Yalda*, Helv. **26**, 1162 et 1829 (1943).

[2]) *E. Briner* et *A. Yalda*, Helv. **26**, 1162 (1943).

[3]) Z. physikal. Ch. **44**, 81 (1903).

[4]) Z. El. Ch. **5**, 469 (1899) et **8**, 909 (1902).

tamment dans l'électrolyse des chlorures alcalins en vue de la production des hypochlorites et des chlorates. Rappelons encore que le courant alternatif, agissant seul, donne lieu, plus ou moins rapidement, au dépôt, sur le platine poli, d'une couche de noir de platine, qui est également défavorable à la production d'ozone. Des constatations semblables de diminution de rendement et d'arrêt du phénomène chimique ont été également observées[1]) dans l'étude d'une réduction cathodique: celle de la nitro-urée en semicarbazide, lorsque, dans certaines conditions expérimentales, on superpose au continu un courant alternatif d'une intensité suffisante.

Que se passe-t-il alors quand on opère avec une anode de platine poli dans une électrolyse en solution alcaline? Comme sujet d'études, nous avons choisi, en raison de son intérêt pratique, l'électrolyse de solutions de carbonate de sodium et de borate de sodium, selon la composition préconisée par *Arndt*[2]) pour l'obtention de perborate, ce corps se formant — ainsi qu'on l'admet — à partir de l'eau oxygénée. Des essais ont également été faits avec un courant ondulé sur un électrolyte contenant de l'acide borique et de la soude caustique aux concentrations utilisées par *Bürgin*[3]) et *Klemenc*[4]) dans leurs recherches portant également sur l'emploi de courants ondulés.

Notre étude a consisté à comparer les rendements du courant en oxygène actif en employant soit du courant continu seul, soit du courant continu auquel on a superposé un courant alternatif à 11, 33, 50 et 1800 cycles/seconde. Nous avons utilisé, pour la plupart des essais, le dispositif à deux électrodes décrit dans les mémoires antérieurs et dont les caractéristiques seront rappelées plus loin. Mais, d'autres auteurs ayant eu recours à un montage avec 3 électrodes: une cathode et deux anodes, nous avons aussi procédé à quelques mesures avec cette disposition.

Les résultats de nos essais, qui seront exposés plus loin dans la partie expérimentale, ont montré que, contrairement à ce qui avait été constaté dans la production de l'ozone, la superposition d'un courant alternatif au courant continu ne donne lieu, en aucun cas, à une amélioration du rendement mesuré sur le continu. Les rendements diminuent d'abord faiblement avec l'accroissement de l'intensité maximum du courant alternatif superposé, puis, dès que celle-ci est supérieure à l'intensité continue — ce qui signifie que l'anode devient cathode pendant une partie de la période du courant alternatif — le rendement diminue fortement; il s'annule même, tout au

---

[1]) *E. Briner* et *H. Hoefer*, Helv. **26**, 913 (1943).

[2]) Z. El. Ch. **28**, 263 (1922).

[3]) Thèse Berlin (1911).

[4]) Z. El. Ch. **49**, 141 (1943); *G. Heinrich* et *A. Klemenc*, Z. El. Ch. **49**, 471 (1943); *A. Klemenc* et *G. Heinrich*, Z. El. Ch. **49**, 493 (1943).

moins aux basses fréquences, lorsque l'intensité maximum de l'alternatif dépasse suffisamment l'intensité continue. D'autre part, de même qu'on l'a constaté dans les recherches faites sur la production de l'ozone, le fort abaissement du courant et son annulation coïncident avec l'apparition, sur l'anode, d'une pellicule rouge-brun; l'étude de celle-ci, dans le cas de la production de l'ozone, a d'ailleurs fait l'objet d'une recherche spéciale[1]). Cependant, nous avons reconnu que ces fortes diminutions du rendement, de même que la formation de la pellicule sur l'anode, exigent une intensité du courant alternatif d'autant plus forte que la fréquence est plus élevée. C'est ainsi qu'à la fréquence 1800 cycles/seconde, même à une intensité maximum du courant alternatif trois fois supérieure à celle du courant continu, on n'a enregistré qu'une diminution modérée du rendement, sans apparition de la pellicule anodique. Dans le cas de la formation d'ozone[2]), on avait fait une constatation semblable pour cette même fréquence de 1800 cycles/seconde.

Dans tous ces phénomènes, on doit admettre que le facteur temps nécessaire à l'accomplissement des processus doit jouer un rôle; c'est d'ailleurs en partie pour l'étude de l'action de ce facteur que des recherches méthodiques sur l'électrolyse avec courant ondulé ont été entreprises dans ce laboratoire. En effet, comme le montre la discussion des résultats exposés dans la partie expérimentale, tout se passe comme si une inversion de polarité de l'anode était nécessaire à l'intervention d'un phénomène entravant la production de l'oxygène actif. Dans les présents essais, comme dans ceux relatifs à la formation de l'ozone, ce phénomène est le dépôt d'une pellicule sur l'anode de platine poli.

Les durées d'inversion de la polarité, établies par les graphiques dont il sera question plus loin, diminuent avec la fréquence, mais elles augmentent avec l'intensité du courant alternatif superposé. Ainsi, pour atteindre une certaine durée d'inversion, le courant alternatif doit être d'autant plus intense que la fréquence est plus élevée; c'est bien le sens de nos observations. Néanmoins, comme il ressort de nos mesures, l'intensité du courant alternatif ne compense que partiellement l'élévation de la fréquence, qui exerce par elle-même une action favorable sur la production de l'oxygène actif en entravant la formation du dépôt pelliculaire.

Nos observations ont mis en évidence, une fois de plus, le rôle prépondérant joué par la nature de l'électrode. En effet, en se servant d'une anode de zinc, les phénomènes sont tout à fait différents, ainsi que l'ont montré les auteurs qui ont été cités plus haut *(Bürgin, Klemenc)*. Ils ont constaté en effet que les rendements en oxygène

[1]) *E. Briner* et *A. Yalda*, Helv. **26**, 1829 (1943).
[2]) *E. Briner* et *A. Yalda*, loc. cit.

actif s'améliorent lorsqu'on augmente l'intensité du courant alternatif superposé; et, d'autre part, la formation d'une pellicule brun-noir sur l'anode est en rapport avec cette amélioration, comme l'a plus spécialement montré *Klemenc*, qui insiste beaucoup sur l'intervention de cette pellicule qui, selon lui, est un oxyde de zinc[1]).

Dans quelques électrolyses faites sur des solutions fortement alcalines de borate de sodium, nous avons pu reconnaître aussi, de notre côté, l'influence favorable d'un accroissement de l'intensité du courant alternatif superposé, associée avec la production de la pellicule signalée et étudiée par *Klemenc*.

Les observations exposées dans ce mémoire, ainsi que les commentaires qui les accompagnent, montrent la grande complexité que peuvent revêtir, dans bien des cas, les processus électrochimiques aux électrodes.

Partie expérimentale.

Le dispositif expérimental destiné à l'obtention des courants ondulés et à l'électrolyse avec ces courants a été décrit dans les mémoires précédents cités au début de cet article. Comme dans les recherches antérieures, nous avons opéré avec le courant continu seul ou avec superposition d'un courant alternatif à fréquence 11, 33, 50 et 1800 cycles/sec. La fréquence 50 est fournie par le réseau, les fréquences 11, 33 et 1800 par des alternateurs. Le schéma du dispositif électrique figure ci-dessous, avec une légende explicative.

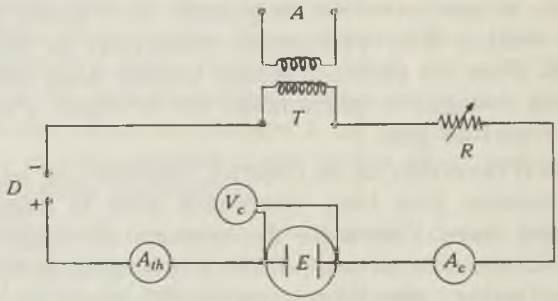


Fig. 1.

D = dynamo, A = alternateur, T = transformateur, A_c = ampèremètre, courant continu, A_{th} = ampèremètre thermique, E = électrolyseur, V_c = voltmètre, courant continu, R = résistance.

Nous rappelons que nous employons, comme source de courant continu, une petite dynamo (indiquée par D dans la figure) à la place d'une batterie d'accumulateurs, le passage dans celle-ci d'un courant alternatif superposé au continu provoquant à la longue une diminution d'adhérence des masses actives des plaques; il a été reconnu d'ailleurs que les effets produits en utilisant le courant de la dynamo étaient identiques.

---

[1]) Sur l'importance, au point de vue des processus anodiques, de la formation et des caractères des couches d'oxyde de zinc formées sur l'anode, nous renvoyons aux importants mémoires consacrés à cette question par *K. Huber*, Helv. **26**, 1037 et 1253 (1943) et **27**, 1442 (1944).

Dans quelques essais, nous avons aussi eu recours à un dispositif avec trois électrodes dans l'électrolyseur (une cathode et deux anodes, entre lesquelles circule le courant alternatif), semblable à celui utilisé par certains des auteurs cités plus haut.

Tous les essais ont été faits dans un électrolyseur immergé dans un bain de glace additionné de sel. Un serpentin en verre parcouru par un courant d'eau froide était placé dans l'électrolyte. Dans ces conditions, la température du bain n'a pas varié par trop au cours de l'électrolyse.

Nous avons utilisé comme anode une lame de platine poli de 4,5 × 1,5 cm. et comme cathode une lame de nickel de 17,5 × 5,1 cm. Dans tous ces essais, la densité de courant à l'anode a été de 20 amp./dm². L'électrolyte, d'un volume de 250 cm³, avait la composition suivante, préconisée par *Arndt*[1]: 30 gr. borax, 324 gr. $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$, 0,1 gr. $K_2Cr_2O_7$ par litre. L'oxygène actif a été dosé par titrage au permanganate. Les principaux résultats enregistrés sont consignés dans le tableau ci-après. Dans celui-ci, t désigne les températures (valeurs extrêmes) de l'électrolyte; E les tensions totales (valeurs extrêmes) aux bornes de l'électrolyseur; I_c l'intensité du courant continu; I_{tot} l'intensité totale; I_a l'intensité efficace du courant alternatif; I_m l'intensité maximum du courant alternatif. Toutes ces densités étant données en ampères, I_a, I_c et I_m sont reliés par:

$$I_{tot} = \sqrt{I_a^2 + I_c^2} \quad \text{et} \quad I_m = I_a \sqrt{2}\ ^{2)}$$

C désigne le rendement en oxygène actif en gr./litre; R_c le rendement du courant en %; n la fréquence en cycles/sec.

Les séries d'essais ont été faites avec du courant continu ou avec des courants ondulés, en faisant varier l'intensité du courant alternatif. La durée de chaque électrolyse a été de 2 heures, temps qui a été reconnu nécessaire pour obtenir un bon rendement en travaillant avec le courant continu seul.

Comme on le voit par ces résultats, les rendements du courant obtenus avec le courant ondulé (les rendements du courant sont calculés sur le courant continu) sont toujours inférieurs à ceux qui ont été atteints avec le courant continu seul. Toutefois, la superposition de l'alternatif au continu a déterminé une diminution marquée de la tension du continu aux bornes de l'électrolyseur.

Le tableau montre d'une façon nette les particularités[3]) mentionnées dans la première partie de cet article, à savoir la diminution pouvant aller jusqu'à l'annulation du rendement de production en oxygène actif, dès que le courant alternatif comporte une intensité maximum (I_m) supérieure à celle du continu (I_c). Dans ces conditions, l'anode devient cathode pendant un temps d'autant plus long que I_m dépasse davantage I_c.

Tout se passe dans ces essais comme si un phénomène, lié avec la superposition du courant alternatif au continu et entravant finalement la production d'oxygène actif, avait besoin, pour s'accomplir, d'une certaine durée en rapport avec celle de l'inversion de polarité de l'anode. Si, en effet, la durée d'inversion, pour une intensité maximum donnée de l'alternatif, diminue bien avec la fréquence, elle augmente en revanche, pour une fréquence donnée, avec I_m. L'accroissement de I_m est donc bien de nature à compenser l'élévation de fréquence. C'est bien ce qui a été observé dans nos mesures, puisque l'annulation de la production d'oxygène actif nécessite une intensité I_m plus forte lorsqu'on élève la fréquence. Mais cette compensation n'est que partielle, car les durées absolues d'inversion sont plus faibles aux fréquences élevées, même aux intensités accrues du courant alternatif superposé.

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Voir, pour la justification de ces formules, *E. Briner* et *H. Hoefer*, Helv. **26**, 913 (1943).

[3]) Ce qui nous dispense de publier les courbes que nous avons tracées sur ces résultats et qui mettent ces particularités graphiquement en évidence.

Tableau I.

t	E	I_c	I_m	I_{tot}	C	R_c	Observations
			courant continu seul				
9 —10	8,6—8,9	1,35	—	—	1,114	34,56	
9,5—10,5	8,5—9	1,35	—	—	1,098	34,06	
			courant alternatif, n = 11				
12 —15	7,5—7,7	1,35	0,529	1,4	0,984	30,52	
11 —17	7,3—8,5	1,35	0,928	1,5	0,972	30,15	
11 —17,5	7,0—7,7	1,35	1,340	1,65	0,062	1,92	
11,5—17	7,1—7,8	1,35	1,680	1,8	0	0	
			courant alternatif, n = 33				
11 —14	7,4—7,9	1,35	0,529	1,4	1,080	33,50	
8,5—11	7,7—7,9	1,35	0,928	1,5	1,016	31,51	
11 —16,5	7,4—8,2	1,35	1,340	1,65	0,974	30,21	
9 —11	8,5—8,1	1,35	1,51	1,72	0,640	19,85	apparit. d'une couche brune sur les bords de l'anode
11,5—17,5	7,5—8,2	1,35	1,68	1,8	0,254	7,88	couche brune plus marquée
11 —13	8,1—7,5	1,35	2,81	2,4	0	0	couche brune très marquée
			courant alternatif, n = 50				
10 —12,5	8,6—7,9	1,35	0,529	1,4	1,010	31,33	
12 —14,5	8 —7,6	1,35	0,529	1,4	0,994	30,83	
11 —14	7,5—7,9	1,35	0,928	1,5	1,057	32,79	
10 —17	7,9—7,2	1,35	1,34	1,65	1,034	32,07	
11 —18	8,1—7,1	1,35	1,68	1,8	0,382	11,85	apparit. de la couche brune
15 —18	7,6—8	1,35	2,81	2,4	0	0	couche brune marquée
			courant alternatif, n = 1800				
14 —15,5	7,8—7,6	1,35	0,529	1,4	0,988	30,65	
14 —17	7,6—7,1	1,35	0,928	1,5	0,994	30,83	
12,5—16,5	7,9—7,5	1,35	1,34	1,65	1,032	32,01	
13 —16	8,0—7,7	1,35	1,68	1,8	1,024	31,76	
10 —16	8,1—7,1	1,35	2,46	2,2	0,914	28,35	
12 —13,5	7,8—7,7	1,35	3,31	2,7	0,950	29,47	
17 —18	8,0—7,7	1,35	4,72	3,6	0,756	23,45	

Pour évaluer ces durées, nous avons construit des graphiques semblables à celui figurant dans un précédent mémoire déjà cité[1]). A l'aide de ces graphiques, on a évalué la fraction de la période durant laquelle il y a l'inversion de polarité à l'anode. Ainsi, pour l'intensité $I_m = 1{,}68$, la fraction de la période durant laquelle l'anode est cathode est de $^1/_5$; la durée absolue d'inversion pour la fréquence n = 11 est alors de $^1/_5 \times {}^1/_{11} = {}^1/_{55}$ de seconde. Dans ces conditions, d'intensité et de fréquence, l'électrolyse n'a plus donné d'oxygène actif. Mais en portant la fréquence à n = 50, aux mêmes valeurs de I_c et de I_m, la durée d'inversion étant toujours $^1/_5$ de période, la durée absolue d'inversion est de $^1/_5 \times {}^1/_{50} = {}^1/_{250}$ de seconde. Or, ici, on a enregistré encore la formation d'oxygène actif. malgré la brièveté de l'inversion. Pour arrêter cette formation, il a fallu élever l'intensité I_m jusqu'à 2,8, ce qui correspond à une durée d'inversion de $^1/_3$ de période, soit à une durée absolue d'inversion de $^1/_{150}$ de seconde. En portant la fréquence à n=1800, même

[1]) *E. Briner* et *H. Hoefer*, Helv. **26**, 913 (1943), p. 919.

en élevant considérablement l'intensité I_m, il n'a pas été possible de réaliser l'annulation de la production d'oxygène actif.

Ainsi, à côté de la durée d'inversion, qui joue un certain rôle, l'élévation de fréquence a son effet propre dans ce sens que, si elle est assez forte, elle fait obstacle au phénomène qui provoque la cessation de production de l'oxygène actif.

Quant à ce phénomène, on est en droit d'admettre qu'il s'agit du dépôt d'une pellicule rouge-brun sur l'anode. En effet, comme on l'a noté dans le tableau, l'apparition, puis le développement de cette pellicule, est bien en parallèle avec la forte diminution, puis l'annulation de la production d'oxygène actif.

Ainsi qu'on l'a rappelé plus haut, des constatations du même ordre — elles ne sont cependant pas complètement identiques — ont déjà été faites pour la production de l'ozone au moyen du courant ondulé[1]). Là encore, la formation d'un dépôt pelliculaire est concomitante avec l'arrêt de production de l'ozone. Mais, en élevant la fréquence, le dépôt ne se manifeste plus et l'on enregistre encore la production d'ozone.

Essais avec l'electrolyseur à trois électrodes.

En nous servant du dispositif indiqué plus haut, comportant trois électrodes, une cathode et deux anodes de platine (4,5 × 1,5 cm.), nous avons fait deux essais, l'un à la fréquence n = 50, l'autre à la fréquence n = 1800. Les résultats sont consignés dans le tableau II.

Tableau II.

n	t	E	I_c	I_m	C	R_c
50	4,5—8	6,5—7,6	1,35	1,34	0,142	4,41
1800	8 —12	7,6—8	1,35	1,34	0,818	25,37

On voit qu'à n = 50, les rendements sont passablement plus faibles que ceux observés avec le dispositif à deux électrodes; dans cet essai, l'anode de platine s'est recouverte d'une légère pellicule brune. A la fréquence n = 1800, les rendements, tout en étant toujours inférieurs à ceux obtenus précédemment, en sont cependant plus rapprochés; dans ces conditions, il n'a pas été observé de dépôt sur l'anode.

Essais avec anode de zinc.

Ce sujet ayant été traité d'une manière approfondie par d'autres auteurs déjà cités plus haut et aux mémoires desquels nous renvoyons, nous nous sommes limités à quelques essais, destinés à nous fournir des éléments de comparaison. Ils ont été effectués avec les dispositifs à deux ou trois électrodes, le bain ayant la composition indiquée par *Bürgin*[2]): 5 mol. NaOH + 1 mol. H_3BO_3 (c'est-à-dire 200 gr. NaOH + 62 gr. H_3BO_3) dans 1 litre.

Les résultats de ces essais nous ont montré que, comme il a été reconnu dans les travaux auxquels il vient d'être fait allusion, la production d'oxygène actif est associée à la formation d'une pellicule brune-noire (qui est de l'oxyde de zinc, selon *Klemenc*) sur l'anode; c'est donc le contraire de ce que nous avons constaté en nous servant d'anodes de platine poli, pour lesquelles le dépôt pelliculaire est défavorable. Pour les anodes de zinc, nous avons reconnu la nécessité, pour obtenir de l'oxygène actif, d'opérer avec des intensités alternatives suffisamment élevées.

Nous avons enregistré aussi, avec le dispositif à trois électrodes, des rendements meilleurs qu'avec deux électrodes, alors que nous avions observé le contraire dans nos essais avec des anodes de platine poli.

---

[1]) Voir *E. Briner* et *A. Yalda*, loc. cit.

[2]) Loc. cit.

RÉSUMÉ.

Faisant suite aux recherches précédentes sur la production de l'ozone par électrolyse de solutions d'acide sulfurique avec du courant ondulé, on a étudié — toujours en utilisant des électrodes de platine poli — la formation d'oxygène actif dans des solutions alcalines de composition propre à la préparation de perborate.

Contrairement à ce qui a été constaté pour la production de l'ozone, la superposition d'un courant alternatif au courant continu n'a pas donné lieu à des améliorations de rendement. En revanche, en augmentant, au-dessus de la valeur correspondant à l'inversion de polarité de l'anode, l'intensité maximum du courant alternatif, on a relevé, comme dans les essais sur la formation de l'ozone en solution acide, une diminution, voire même une annulation du rendement, associée à la formation d'une pellicule sur l'anode.

Ainsi, l'action des pellicules sur les anodes de platine poli se manifeste en sens contraire de ce qui a été reconnu par d'autres auteurs ayant opéré aussi avec du courant ondulé et en se servant d'anodes de zinc; dans ce dernier cas, le dépôt pelliculaire s'est montré indispensable à la production d'oxygène actif dans de bonnes conditions de rendement.

Laboratoires de Chimie technique, théorique
et d'Electrochimie, Université de Genève.

---

42. Über Gallensäuren und verwandte Stoffe.

33. Mitteilung[1]).

Derivate der Cholsäure

von **R. Grand** und **T. Reichstein.**

(19. I. 45.)

Vor einiger Zeit wurden vereinfachte Methoden zur Bereitung verschiedener Ester der Desoxycholsäure beschrieben[2]), die auch zur Gewinnung entsprechender Derivate der Nor-[3]), Bisnor-[4]) und Ätiodesoxycholsäure[5]) brauchbar sind. Wir haben in gleicher Weise auch Abkömmlinge der Cholsäure bereitet. Da diese Versuche zeitweilig

[1]) 32. Mitteilung vgl. *J. von Euw, T. Reichstein*, Helv. **27**, 1851 (1944).

[2]) *T. Reichstein, M. Sorkin*, Helv. **25**, 797 (1942).

[3]) Vgl. eine später erscheinende Mitteilung von *Lardon* und *Reichstein*.

[4]) *A. Lardon, T. Reichstein*, Helv. **27**, 713 (1944).

[5]) *A. Lardon, T. Reichstein*, Helv. **26**, 607 (1943); *V. Wenner, T. Reichstein*, Helv. **27**, 965 (1944).

unterbrochen werden mussten und analoge Reaktionen inzwischen auch von *Plattner* und *Heusser*[1]) beschrieben wurden, geben wir die vorläufigen Resultate bekannt.

Cholsäure-methylester (II)[2])[3])[4])[5])[6]) entsteht aus Cholsäure (I) bei 16-stündigem Stehen mit 1-proz. methanolischer Salzsäure[7]) in ausgezeichneter Ausbeute und hoher Reinheit. Energische Acetylierung liefert das Triacetat (III)[8])[1]), das beim Stehen mit 1-proz. HCl in Methanol in den schwer krystallisierenden 3α-Oxy-7α,12β-diacetoxy-cholansäure-methylester (IV)[1]) übergeht. Dehydrierung mit CrO_3 gibt 3-Keto-7α,12β-diacetoxy-cholansäure-methylester (VII), aus dem sich durch Reduktion nach *Wolff-Kishner* (Erhitzen mit Hydrazin und Na-Äthylat) leicht 7α,12β-Dioxy-cholansäure[9])[10])[11]) gewinnen lässt. Durch partielle Acetylierung wird aus (I) der gut krystallisierende 3α-Acetoxy-7α,12β-dioxy-cholansäure-methylester (V)[1]) in ca. 50% Ausbeute erhalten, der durch Dehydrierung mit CrO_3 3α-Acetoxy-7,12-diketo-cholansäure-methylester (VI)[12]) liefert. Dieser gibt bei der *Wolff-Kishner*-Reduktion leicht Lithocholsäure (X), für deren Herstellung diese Reaktionsfolge den billigsten Weg darstellen dürfte[13]). Der Diketo-ester (VI) geht beim Erwärmen mit Br_2 in Eisessig in ein krystallisiertes Bromderivat über, das gegen kochendes Pyridin beständig ist. Bei leichtem Erwärmen von (V) mit Tosylchlorid in Pyridin wird in mässiger Ausbeute ein Stoff der Formel $C_{27}H_{42}O_5$ erhalten, der also aus (V) durch Abspaltung von 1 Mol Wasser entstanden ist. Wir nehmen vorläufig an, daß ihm Formel (VIII) zukommt, was später noch bewiesen werden soll. Durch vorsichtige Dehydrierung mit CrO_3 entsteht ein krystallisierter Neutralstoff (wahrscheinlich (IX)), woraus hervorgeht, dass (VIII) noch eine HO-Gruppe enthält. Sowohl (VIII) wie (IX) geben mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung. Dass die HO-Gruppe in 7-Stellung abgespalten

---

[1]) *Pl. A. Plattner, H. Heusser*, Helv. **27**, 748 (1944).

[2]) *F. Hoppe-Seyler*, J. pr. **89**, 272 (1863).

[3]) *C. Schotten*, Z. physiol. Ch. **10**, 175 (1886).

[4]) *Z. Uraki*, Z. physiol. Ch. **207**, 20 (1932).

[5]) *F. von Werder*, Diss. München 1927.

[6]) *H. Morsman, M. Steiger, T. Reichstein*, Helv. **20**, 3 (1936).

[7]) *T. Reichstein, M. Sorkin*, Helv. **25**, 797 (1942).

[8]) *H. Wieland, W. Kapitel*, Z. physiol. Ch. **212**, 269 (1932).

[9]) *W. Borsche, E. Feske*, Z. physiol. Ch. **176**, 109 (1928).

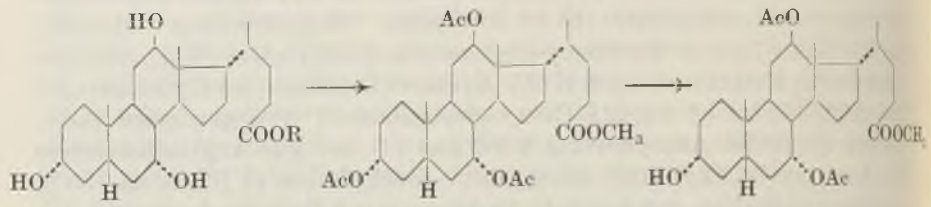
[10]) *H. Wieland, E. Dane*, Z. physiol. Ch. **210**, 268 (1932).

[11]) Wir geben den Hydroxylgruppen dieselben Indices, wie dies für Cholsäure üblich ist, wobei der Beweis, dass durch die energische Alkalibehandlung keine Isomerisierung eingetreten ist, noch aussteht. Immerhin spricht die spez. Drehung der Säure dafür, dass eine solche Isomerisierung nicht eingetreten ist.

[12]) Den analogen 3-Carbäthoxy-ester beschreibt *W. Borsche*, B. **57**, 1620 (1924).

[13]) Zur Bereitung von Lithocholsäure aus freier Redukto-dehydrocholsäure vgl. *W. Borsche, W. Hallwass*, B. **55**, 3324 (1922); *L. Ruzicka, M. W. Goldberg*, Helv. **18**, 668 (1935).

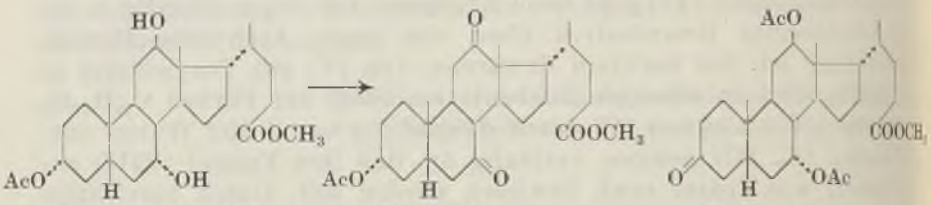
worden ist, schliessen wir daraus, dass wir bei Derivaten der Desoxycholsäure die Abspaltung der 12-ständigen Hydroxylgruppe unter so milden Bedingungen bisher nie beobachten konnten. Andererseits fanden *Wintersteiner* und *Moore*[1]), dass 3β-Acetoxy-7β-oxycholestan[2]) beim Erwärmen mit Tosylchlorid in Pyridin leicht in 3β-Acetoxycholesten-(7) (γ-Cholesterin-acetat) und isomere Produkte übergeht. Die Untersuchung wird gelegentlich fortgesetzt.



I (R = H) F. 197° [+37 A][3])
II (R = CH_3)
F. 115°/157° bzw. 141° [+30][4])

III F. 90° [+77 Chf][5])

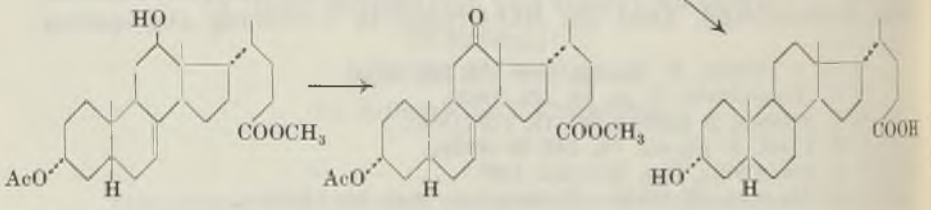
IV F. 57° [+64 Chf][5])



V F. 149° [+48 Chf]

VI F. 163°

VII F. 203°



VIII (?) F. 172°

IX (?) F. 140°

X F. 185°

Die Zahlen in eckigen Klammern geben die auf ganze Grade auf- oder abgerundete spez. Drehung in Chloroform an.

---

[1]) *O. Wintersteiner, M. Moore,* Am. Soc. **65**, 1503, 1507 (1943).

[2]) Die 7-ständige Hydroxylgruppe in 3β,7β-Dioxy-cholesterin hat trotz der bisher verschiedenen Bezeichnungsart räumlich dieselbe Lage in bezug auf das Ringsystem wie die entsprechende HO-Gruppe in der Cholsäure. Vgl. [1]) und [5]).

[3]) *S. Miyazi, T. Kimura,* J. Biochem. **26**, 337 (1939); C. **1939**, II, 2240.

[4]) *Z. Uraki,* Z. physiol. Ch. **207**, 16 (1932).

[5]) *Pl. A. Plattner, H. Heusser,* Helv. **27**, 748 (1944).

Experimenteller Teil.

(Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze ± 2°. Die Substanzproben zur Analyse wurden, wenn nichts anderes erwähnt, 2 Stunden im Hochvakuum bei 80° getrocknet.)

Cholsäure-methylester (II).

50 g Cholsäure (I) werden in 200 cm³ 1-proz. HCl in Methanol unter leichtem Erwärmen gelöst und 16 Stunden bei 20° stehengelassen. Falls keine Krystallisation eingetreten ist, wird geimpft und die rasch eintretende Abscheidung durch 1-stündiges Stehen bei 0° beendigt. Abnutschen, Waschen mit Methanol und Trocknen im Vakuum gab 50 g Ester vom Doppelschmelzpunkt 110—115°, dann 156—158°. Aus der Mutterlauge durch starkes Einengen noch 3 g. Der Rest lässt sich auch durch Ausschütteln mit Äther und Neutralwaschen gewinnen. Zur Bereitung von wasser- und methanolfreiem Ester wird in der eben erforderlichen Menge absolutem Benzol heiss gelöst, im Vakuum bei 80° rasch eingedampft, der verbleibende Schaum sofort in absolutem Äther gelöst und geimpft. Zum Impfen ist eine geschmolzene und bei ca. 130—140° wieder erstarrte Probe der aus Methanol gewonnenen Krystalle geeignet. Das aus Äther erhaltene und mit Äther gewaschene Krystallpulver schmilzt bei 141—142°.

3α-Acetoxy-7α,12β-dioxy-cholansäure-methylester (V)[1]).

Um eine gute Ausbeute zu erzielen, ist es unumgänglich, reinsten, trockenen (am besten wie oben beschrieben aus Benzol-Äther rekrystallisierten) Cholsäure-methylester (II) zu verwenden. 8,8 g davon wurden in 25 cm³ absolutem Benzol unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und durch den Kühler innerhalb von 30 Minuten die Mischung von 6,6 cm³ Essigsäure-anhydrid (= 3,36 Mol) und 10 cm³ absolutem Benzol zugetropft. Dann wurde noch 2 Stunden unter Rückfluss gekocht, im Vakuum völlig eingedampft und der Rückstand in warmem Äther gelöst[2]). Die mit Sodalösung und Wasser gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung wurde auf ca. 30 cm³ eingeengt und mit Petroläther nicht ganz bis zur Trübung versetzt. Nach einigem Stehen, sofort beim Impfen, trat Krystallabscheidung ein. Nach Abnutschen, Waschen mit Äther und Trocknen im Vakuum wogen die Krystalle 3,85 g und schmolzen bei 148—150°. Die Mutterlauge gab nach Einengen noch 0,9 g derselben Reinheit. Ausbeute total 4,75 g (= 51%). Umkrystallisieren aus viel Äther durch Einengen oder aus Aceton-Äther liefert das analysenreine Produkt vom Smp. 149—150°.

3,743 mg Subst. gaben 9,564 mg CO_2 und 3,195 mg H_2O

$C_{27}H_{44}O_6$ (464,35) Ber. C 69,79 H 9,55%
Gef. „ 69,73 „ 9,55%

Aus den Mutterlaugen kann ein weiterer Rest durch Chromatographie gewonnen werden. Einfacher ist es, diese Gemische zur Bereitung des Triacetats (III) zu verwenden oder sie durch alkalische Verseifung wieder in Cholsäure (I) überzuführen.

3α-Acetoxy-7,12-diketo-cholansäure-methylester (VI) aus (V).

4,75 g 3α-Acetoxy-7α,12β-dioxy-cholansäure-methylester (V) in 30 cm³ Eisessig[3]) wurden unter Kühlung auf 15° langsam mit 83 cm³ 2-proz. CrO_3-Eisessiglösung versetzt und 16 Stunden stehen gelassen. Nach Eindampfen im Vakuum wurde mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit verdünnter H_2SO_4, Sodalösung und Wasser gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung gab nach starkem Einengen Krystalle, deren Abscheidung durch Zugabe von Petroläther vervollständigt wurde.

---

[1]) *Pl. A. Plattner, H. Heusser*, Helv. **27**, 748 (1944).

[2]) Häufig tritt hier bereits Abscheidung von Krystallen ein, die dann direkt abfiltriert werden; sie stellen fast reines Mono-acetat (V) dar.

[3]) Über CrO_3 destilliert.

Einmaliges Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther gab 3,76 g farblose Plättchen vom Smp. 163—164°.

3,768 mg Subst. gaben 9,730 mg CO_2 und 3,02 mg H_2O *(Ciba)*
$C_{27}H_{40}O_6$ (460,31) Ber. C 70,39 H 8,76%
Gef. „ 70,46 „ 8,97%

Lithocholsäure (X) aus (VI).

0,1 g 3α-Acetoxy-7,12-diketo-cholansäure-methylester, 0,5 cm³ Hydrazinhydrat und die Lösung von 0,1 g Natrium in 2,5 cm³ absolutem Alkohol wurden im Bombenrohr 18 Stunden auf 175° erhitzt. Die übliche Aufarbeitung gab 70 mg Lithocholsäure vom Smp. 185—187° (Mischprobe). Zur weiteren Identifizierung wurde das Methylesteracetat[1]) bereitet, das bei 129—131° schmolz; Mischprobe ebenso.

3α-Acetoxy-x-brom-7,12-diketo-cholansäure-methylester.

In einem Rundkolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler wurden 2,3 g 3α-Acetoxy-7,12-diketo-cholansäure-methylester (VI) vom Smp. 164° in 10 cm³ Eisessig[2]) gelöst, mit 2 Tropfen 33-proz. HBr-Eisessiglösung versetzt, bei 75° unter Umschwenken innerhalb von 2 Stunden 0,8 g Brom in 10 cm³ Eisessig eingetropft und die Mischung noch weitere 3 Stunden bei 75° gehalten. Dann wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Äther gelöst und mit eiskalter Sodalösung ausgeschüttelt. Die beim Ansäuern der Sodaauszüge reichlich ausfallenden Säuren wurden in ätherischer Lösung mit Diazomethan kurz methyliert und mit der neutralen Ätherlösung vereinigt. Nach Waschen mit verdünnter HCl, Sodalösung und Wasser wurde über Na_2SO_4 getrocknet, stark eingeengt, mit Petroläther versetzt und angeimpft. Die ersten Impfkrystalle wurden durch Chromatographie einer Probe erhalten. Die so gewonnenen 1,8 g Rohkrystalle gaben aus Aceton-Äther farblose Plättchen vom Smp. 178—180°.

3,586 mg Subst. gaben 7,960 mg CO_2 und 2,387 mg H_2O
3,466 mg Subst. gaben 1,220 mg AgBr
$C_{27}H_{39}O_6Br$ (539,50) Ber. C 60,11 H 7,29 Br 14,81%
Gef. „ 60,58 „ 7,45 „ 14,98%

Nach mehrstündigem Kochen des Stoffes mit Pyridin war die Hauptmenge unverändert. Sogar nach 3-stündigem Kochen mit Collidin war ein Teil unzersetzt, der Rest in braune, nicht krystallisierende und immer noch bromhaltige Produkte übergegangen. 2-stündiges Kochen mit Dimethylanilin führte unter Entbromung zu (VI).

3-Keto-7α,12β-diacetoxy-cholansäure-methylester (VII) aus (III).

2 g 3α,7α,12β-Triacetoxy-cholansäure-methylester (III) wurden in 10 cm³ 1-proz. methanolischer HCl gelöst und 20 Stunden bei 18° stehengelassen. Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Äther, Waschen mit Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen lieferte 1,9 g rohen Ester (IV), der nur schwer krystallisiert[3]) und für die Bereitung von (VII) direkt mit 0,38 g CrO_3 in 25 cm³ Eisessig[2]) bei 18° dehydriert wurde. Die übliche Aufarbeitung gab 1,8 g neutrales Rohprodukt. Umkrystallisieren aus Aceton-Äther lieferte 1,3 g Prismen vom Smp. 203—204°.

3,812 mg Subst. gaben 9,646 mg CO_2 und 2,993 mg H_2O
$C_{29}H_{44}O_7$ (504,34) Ber. C 69,02 H 8,79%
Gef. „ 69,06 „ 8,79%

---

[1]) *S. Bergström, G. A. D. Haslewood*, Soc. **1939**, 540.
[2]) Über CrO_3 destilliert.
[3]) Vgl. *Pl. A. Plattner, H. Heusser*, Helv. **27**, 748 (1944).

7α,12β-Dioxy-cholansäure (Iso-desoxy-cholsäure) aus (VII).

Die Reduktion von 0,4 g 3-Keto-7α,12β-diacetoxy-cholansäure-methylester (VII) nach *Wolff-Kishner*, genau wie bei (X) aus (VI) beschrieben, gab 0,16 g reine Iso-desoxy-cholsäure[1])[2]) vom Smp. 210—211° (aus Äther).

3α-Acetoxy-12β-oxy-cholen-(7)-säure-methylester (VIII) (?) und 3α-Acetoxy-12-keto-cholen-(7)-säure-methylester (IX) (?).

2 g 3α-Acetoxy-7α,12β-dioxy-cholansäure-methylester (V) vom Smp. 149—150° wurden in 2,5 cm³ absolutem Pyridin gelöst, mit 1,5 g Tosylchlorid (= 1,8 Mol) versetzt und unter H_2O-Ausschluss 7 Stunden auf 50° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde 1 cm³ Wasser zugegeben, 1 Stunde bei 20° stehengelassen, dann im Vakuum eingedampft, mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit HCl, Sodalösung und Wasser gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung hinterliess beim Eindampfen (bei 50°) 2,51 g im Vakuum getrockneten Rückstand, der über 60 g Al_2O_3 chromatographisch getrennt wurde.

Die mit Benzol sowie Benzol-Äther (1 : 1) eluierbaren Anteile (1,375 g) lieferten aus Äther-Petroläther 0,476 g Rohkrystalle (VIII) vom Smp. 168—172°. Die Mutterlauge war S-haltig. Aus den mit Äther eluierbaren Fraktionen (0,56 g) liessen sich 0,48 g Ausgangsmaterial gewinnen. Äther-Methanol eluierte noch 0,23 g amorphes Material.

Die Rohkrystalle lieferten aus viel Äther durch Einengen farblose Blättchen vom Smp. 172—175°.

3,815 mg Subst. gaben 10,129 mg CO_2 und 3,26 mg H_2O

$C_{27}H_{42}O_5$ (446,34) Ber. C 72,61 H 9,48%
Gef. „ 72,46 „ 9,56%

Die Einheitlichkeit der Substanz ist unsicher, sie gibt in wenig $CHCl_3$ mit Tetranitromethan eine starke Gelbfärbung. Vorsichtige Dehydrierung mit der eben erforderlichen Menge[3]) CrO_3 in Eisessig lieferte ein Neutralprodukt (IX) (?), das nach Umkrystallisieren aus Äther bei 140—141° schmolz. Ein gleich schmelzendes Produkt, das bei der Mischprobe jedoch eine geringe Schmelzpunktserniedrigung gab, wurde in folgender Weise erhalten:

4 g (V) wurden durch Abdampfen mit Benzol getrocknet und in 5 cm³ absolutem Pyridin mit 3 g Tosylchlorid 3 Tage bei 18° stehengelassen. Das erhaltene rohe Neutralprodukt (4,08 g) enthielt (VIII), das bei der Chromatographie eines Teiles davon isoliert werden konnte. Die Hauptmenge (3,4 g) des Rohprodukts wurde mit 1 Mol CrO_3 in Eisessig dehydriert und das neutrale Dehydrierungsprodukt (2,85 g) mit 5 cm³ Collidin 5 Stunden gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung wurden die neutralen Teile chromatographisch getrennt. Die mit Benzol-Petroläther eluierbaren Anteile gaben aus Äther Krystalle vom Smp. 140—141°.

3,766 mg Subst. gaben 10,017 mg CO_2 und 2,975 mg H_2O

$C_{27}H_{40}O_5$ (444,31) Ber. C 72,94 H 9,07%
Gef. „ 72,59 „ 8,84%

Die Identität der beiden Krystallisate ist unsicher. Im letztgenannten Versuch wurden aus den mit Benzol und Benzol-Äther eluierbaren Anteilen noch reichliche Mengen (VI) erhalten.

Die Mikroanalysen wurden, wenn nichts anderes erwähnt, im mikroanalytischen Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich (Leitung *W. Manser*), ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

---

[1]) *W. Borsche, E. Feske*, Z. physiol. Ch. **176**, 173 (1928).
[2]) *H. Wieland, E. Dane*, Z. physiol. Ch. **210**, 268 (1932).
[3]) Vgl. *A. Lardon, T. Reichstein*, Helv. **27**, 713 (1944).

43. Untersuchungen über Organextrakte.

(7. Mitteilung[1])).

Über die Isolierung von Chimyl-alkohol (*d*-α-Hexadecyl-glyceryl-äther) aus Schweinemilz

von **V. Prelog** und **H. C. Beyerman.**

(8. II. 45).

In einer früheren Mitteilung[2]) wurde über Untersuchungen der unverseifbaren Lipoide aus Schweinemilz berichtet. Neben anderen Verbindungen konnte daraus der Batyl-alkohol (*d*-α-Octadecyl-glyceryl-äther) isoliert werden. Bei der Fortsetzung dieser Untersuchungen gelang es nun, auch das niedrigere Homologe des Batyl-alkohols, den Chimyl-alkohol (*d*-α-Hexadecyl-glyceryl-äther) in analysenreiner Form abzuscheiden.

Das Vorkommen des Chimyl-alkohols in Testes-Extrakten wurde unlängst[3]) in unserem Laboratorium festgestellt. Die Verbindung wurde damit zum ersten Male im Säugetierkörper aufgefunden. Als regelmässige Bestandteile vieler Fischöle sind die beiden α-Glyceryl-äther, der Batyl-alkohol und der Chimyl-alkohol schon längere Zeit bekannt. In Lipoiden der Säugetiere kommen sie jedoch nur in geringen Mengen vor und sind deshalb bis vor kurzem übersehen worden.

Bei sorgfältiger Aufarbeitung der Lipoide aus verschiedenen Säugetierorganen wurden die α-Glyceryl-äther in unserem Laboratorium regelmässig gefunden[4]), was auf ihre allgemeine Verbreitung hinweist. Die Trennung der beiden Verbindungen, die sich in ihren Eigenschaften nur wenig unterscheiden, ist jedoch mit Schwierigkeiten verbunden, da gewöhnlich nur kleine Mengen zur Verfügung stehen. Meistens gelingt es deshalb nur, eines der Homologen in analysenreinem Zustand zu fassen, wobei die Schmelzpunkte oft noch immer um einige Grade niedriger liegen als diejenigen der reinsten synthetischen Präparate. Bei der Untersuchung der unverseifbaren Lipoide der Schweinemilz ist es nun zum ersten Male gelungen, aus einem Säugetierorgan sowohl den Batyl-alkohol als auch den Chimyl-alkohol in annähernd reinem Zustand zu erhalten.

Der *Rockefeller Foundation* in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

---

[1]) 6. Mitt. Helv. **27**, 674 (1944).

[2]) *V. Prelog, L. Ruzicka* und *P. Stein*, Helv. **26**, 2222 (1943).

[3]) *V. Prelog, L. Ruzicka* und *F. Steinmann*, Helv. **27**, 674 (1944).

[4]) Aus arteriosklerotischen Aorten des Menschen: Helv. **26**, 2205 (1943); aus Schweinemilz: Helv. **26**, 2222 (1943) und diese Abhandlung; aus Stiertestes und Schweinetestes: Helv. **27**, 674 (1944); in letzter Zeit konnten wir den Chimyl-alkohol auch aus Hypophysenvorderlappen der Rinder erhalten (unveröffentlichte Versuche); aus gelbem Knochenmark der Rinder wurde der Batyl-alkohol schon früher von *H. N. Holmes* und Mitarb. isoliert, Am. Soc. **63**, 2607 (1941).

Experimenteller Teil[1]).

Die vereinigten öligen Fraktionen A 90—A 95 (3 g), deren Herstellung in der früheren Mitteilung[2]) beschrieben worden ist, wurden in 100 cm³ Benzol gelöst an 90 g Aluminiumoxyd (Aktivität III—IV) chromatographiert. Fraktionen von je 100 cm³ Eluat wurden dabei getrennt aufgefangen.

Nr.	Eluierungsmittel	Eluat mg	
1—6	Benzol	210	ölig
7—14	Benzol-Äther 9:1 . . .	Spuren	—
15—16	Äther	270	ölig
17—20	Äther	450	teilweise krystallisiert
21—23	Äther	Spuren	—
24—25	Äther-Methanol 99:1 .	Spuren	—
26—28	Äther-Methanol 9:1 .	460	krystallisiert
29—31	Äther-Methanol 9:1 .	Spuren	—
32—40	Methanol	1300	ölig, dunkel gefärbt

Die Fraktionen 17—20 des Chromatogramms wurden sechsmal aus Aceton umkrystallisiert. Die farblosen Blättchen, welche bei 63—63,5° schmolzen, wurden zur Analyse 24 Stunden bei 45—50° im Hochvakuum getrocknet.

3,660 mg Subst. gaben 9,749 mg CO_2 und 4,112 mg H_2O

$C_{21}H_{44}O_3$ (Batyl-alkohol)	Ber. C 73,20	H 12,87%
$C_{19}H_{40}O_3$ (Chimyl-alkohol)	Ber. ,, 72,10	,, 12,77%
	Gef. ,, 72,69	,, 12,57%

Es lag demnach wahrscheinlich ein Gemisch von Batyl- und Chimyl-alkohol vor.

Die Fraktionen 26—28 des Chromatogramms wurden zuerst mehrmals aus Petroläther und dann aus Aceton umkrystallisiert. Die erhaltenen farblosen Blättchen schmolzen bei 60,5—61°[3]). Zur Analyse wurde 48 Stunden bei 45° im Hochvakuum getrocknet.

$[\alpha]_D^{16} = +3^0 \pm 1^0$ (c = 1,16 in Chloroform)

3,702 mg Subst. gaben 9,812 mg CO_2 und 4,186 mg H_2O

$C_{19}H_{40}O_3$	Ber. C 72,10	H 12,77%
	Gef. ,, 72,33	,, 12,65%

Es liegt demnach ein praktisch reiner Chimyl-alkohol vor.

Aus einem Teil des Präparates wurde das Di-(phenyl-urethan) hergestellt. 17 mg Substanz wurden mit 5 Tropfen Phenylisocyanat eine Stunde auf 80° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde einmal aus Petroläther und dreimal aus Methanol umgelöst, wonach es bei 98—99° schmolz. Zur Analyse wurde 90 Stunden bei 60—70° im Hochvakuum getrocknet.

3,378 mg Subst. gaben 8,834 mg CO_2 und 2,710 mg H_2O

$C_{35}H_{54}O_5N_3$ [Batyl-alkohol-di-(phenyl-urethan)]	Ber. C 72,13	H 9,34%
$C_{33}H_{50}O_5N_2$ [Chimyl-alkohol-di-(phenyl-urethan)]	,, ,, 71,44	,, 9,09%
	Gef. ,, 71,37	,, 8,98%

Durch eine analoge Aufarbeitung der Fraktionen A 96—A 104[4]) erhielten wir eine weitere Menge des Chimyl-alkohols.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn *W. Manser* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

[1]) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. [2]) Helv. **26**, 2231 (1943).

[3]) *E. Baer* und *H. O. L. Fischer*, J. Biol. Chem. **140**, 407 (1941), geben für den synthetischen *d*-α-Hexadecyl-glyceryl-äther an: Smp. 62,5—63,5°, $[\alpha]_D = +3{,}0^0$ (c = 1,16 in Chloroform); Di-(phenyl-urethan) Smp. 97,5—98°. [4]) Helv. **26**, 2231 (1943).

44. Beitrag zur Oxydbestimmung in Reinaluminium

von J. E. Boner.

(10. II. 45.)

Einleitung.

Bei der im letzten Dezennium erreichten Reinheit des Rohaluminiums (99,6—99,9 % Al) kommt neben den bisherigen Hauptbegleitelementen (Si, Fe, Cu, Zn, Ti) dem Aluminiumoxyd als ständiger „Verunreinigung" erhöhte Bedeutung zu. Bei Raffinade-Aluminium kann sogar der Fall eintreten, dass der Oxydgehalt die Summe der übrigen Fremdstoffe um ganze Zehnerpotenzen übertrifft. Auch bei der Verarbeitung von Reinaluminium auf Feinbleche und Folien kann der Oxydgehalt sowie der mit diesem bis zu einem gewissen Grad in Zusammenhang stehende Gasgehalt des Metalls von Bedeutung sein. Für die einwandfreie Bestimmung des Oxydgehaltes sind schon zahlreiche Methoden in den verschiedensten wissenschaftlichen und technischen Laboratorien ausgearbeitet worden. Wenn wir uns trotzdem dazu entschliessen, eine weitere „Werkmethode" bekanntzugeben, geschieht dies in der Meinung, dass die Bestimmungen auf diese Weise mit den einfachsten Hilfsmitteln und billigen, auch heute noch gut erhältlichen Chemikalien nach einem bisher wenig beachteten Prinzip von gewissenhaften Laboranten ausgeführt werden können.

Bisherige Methoden und deren Ergebnisse.

Die durch Publikationen bekanntgewordenen Oxydbestimmungsverfahren lassen sich in drei prinzipiell verschiedene Gruppen einteilen:

A) Verflüchtigen des metallischen Aluminiums in absolut trockenen Gasströmen bei erhöhter Temperatur:

1. Mit Salzsäuregas: *G. Jander* und Mitarbeiter, Z. angew. Ch. **35**, 224 (1922); **36**, 587 (1923); **40**, 488 (1927); **41**, 702 (1928); *S. A. Pogodin*, durch C. **1930**, I, 713; *W. D. Treadwell, A. Märki* und *M. Villat; Villat*, Diss. E.T.H. 1942.

2. Mit Chlorgas: *F. L. Hahn*, Z. anal. Ch. **80**, 192 (1930); *H. Löwenstein*, Z. anorg. Ch. **199**, 48 (1931); *A. M. Schandorow*, durch C. **1930**, II, 1407.

3. Mit Salzsäure-Wasserstoff-Gemisch: *G. B. Broock* und *A. G. Waddington*, J. Inst. Metals **61**, Pap. Nr. 772 (1937). (Besonders für Krätze-Analysen geeignet.)

B) Auflösen des metallischen Aluminiums in wasserfreien Agentien:

1. Absoluter Methylalkohol mit Brom oder Jod: *O. Werner*, Z. anal. Ch. **121**, 385 (1941); *K. Steinhäuser*, Aluminium **24**, 176 (1942).

2. Absoluter Äther und trockene Salzsäure: *W. D. Treadwell* und *A. Obrist*, Helv. **24**, 998 (1941); **26**, 1816 (1943).

C) Auflösen des metallischen Alumininms in schwachsauren bzw. gepufferten Reagenzien, wie teilweise hydrolysierte Schwermetallhalogenide oder höhermolekulare organische Säuren:

1. Mit Kupfer(II)-chlorid oder Kupfer(II)-ammoniumchlorid: *W. Ehrenberg*, Z. anal. Ch. **91**, 1 (1932); *J. Klyacho*, Legkije Metally **2** (1933); *N. J. Metwejew*, Zvetny Metally (1934); *B. Grashtchenko*, *V. Darovsky* und *A. Kandjian*, Legkije Metally **5** (1936); *T. Nukamura* und *S. Yamazaki*, J. Soc. Chem. Ind. Japan **42**, 296 (1939) (durch C. **1940**, I, 1936.)

2. Mit Weinsäure und Quecksilber(II)-nitrat: *W. P. Ochotin* und *N. N. Subarewa*, Sawodskaja Laboratorija **1933**, 18 (durch C. **1935**, I, 2414).

D) Auflösen des Aluminiums mit Salzsäure (1 : 1) und zentrifugieren:

Y. A. Klyacho und *J. J. Gurevich*, Zav. Lab. **6**, 1187 (1937) (durch C. **1939**. II, 1341).

Obige Zusammenstellung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit; immerhin ergibt sich aus dem Studium der erwähnten Arbeiten ein klares Bild über den gegenwärtigen Stand der Oxydbestimmungsverfahren. Es soll somit kurz über die Erfahrungen, die mit den erwähnten Methoden gemacht worden sind, berichtet werden sowie deren Eigenschaften erwähnt werden, welche sie als „Betriebsmethoden" ungeeignet erscheinen lassen.

ad A) Die „Gasstrom-Methoden" erfordern eine besondere Apparatur und die dabei zu erfüllenden Versuchsbedingungen (absolute Trockenheit) können von Laboranten wohl kaum strikte genug befolgt werden. Die verschiedenen Methoden haben auch z. T. stark voneinander abweichende Resultate ergeben, was bis zu einem gewissen Grad seinen Grund darin hat, dass bei den von einzelnen Autoren angewandten Arbeitsbedingungen das feindisperse Al_2O_3 teilweise mit dem Metall verflüchtigt bzw. weggeführt worden ist, wie dies auch von *Treadwell* (l. c.) befürchtet wurde. Bei der von *Treadwell* und *Villat* (l. c.) ausgearbeiteten Methode treten diese Störungen jedoch nicht auf.

ad B) Die von *O. Werner* vorgeschlagene und von *K. Steinhäuser* nachgeprüfte Methode arbeitet zuverlässig, kommt aber als Betriebsmethode für Serienanalysen nicht in Frage wegen der erforderlichen Mengen absoluten Alkohols und des teuren und heute schwer erhältlichen Broms. Die von *Treadwell* und *Obrist* entwickelte Methode erfordert je gleichzeitig auszuführender Bestimmung eine besondere, nur für diesen Zweck verwendbare Glasapparatur sowie absoluten Äther und trockenes Salzsäuregas. Mit dieser Methode sind bis jetzt vorwiegend Oberflächenschichten untersucht worden, wobei zusammenhängende Rückstände erhalten worden sind. Bei feindispersem Oxyd besteht aber die Gefahr, dass dieses z. T. von den öligen Reaktionsprodukten durch die Sulfatschicht und den Filterboden weggeführt wird und so der Bestimmung entgehen kann.

ad C) Die Methoden mit wässerigen Lösungsmitteln geben unter sich gut übereinstimmende Resultate und entsprechen auch teilweise den Ergebnissen, wie sie mit den andern obenerwähnten Methoden erhalten worden sind. Von diesen Methoden ist während mehreren Jahren wohl die Kupfer(II)-chloridmethode mit verschiedenen Variationen am häufigsten gebraucht worden. Als Nachteil dieser Methoden ist einmal deren grosser Verbrauch an Kupferchlorid (etwa 60 g $CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$ auf 3 g Al) bemerkenswert. Ferner bilden sich leicht schwerlösliche basische Cu-Al-Komplexe, die sehr störend wirken können und bei Nichtbeachtung zu Überbefunden führen. Bei den Methoden, welche organische Säuren mit einem Quecksilbersalz als Lösungsbeschleuniger verwenden, scheidet sich das Quecksilber in mehr oder weniger disperser Form ab. Dessen Entfernen erfordert besondere Massnahmen und stellt somit eine unerwünschte Komplikation dar.

ad D) Die Methode der Abschätzung des abzentrifugierten salzsäureunlöslichen Rückstandes dürfte wegen seines Gehaltes an graphit. Si nicht besonders zuverlässig sein.

Eine ausführliche Besprechung der bisher vorgeschlagenen Methoden enthält die Diss. *A. U. Obrist*, ETH. 1944.

Die soeben erwähnten Nachteile können nun vermieden werden, wenn man Aluminium in einer Lösung eines seiner Salze, vorzugsweise im Chlorid, auflöst, wobei leichtlösliche, hinreichend stabile, basische Verbindungen entstehen. Auf diese noch wenig bekannte Reaktion ist in der Literatur schon mehrfach hingewiesen worden[1]). Es soll zunächst noch über die Ergebnisse, die mit den bisher benutzten Methoden erhalten worden sind, berichtet werden. In Verbindung mit makroskopischen und mikroskopischen Untersuchungen haben die bisher ausgeführten Oxydbestimmungen eine gewisse Klärung des Oxydproblems herbeizuführen vermocht. Durch eigene Versuche und Beobachtungen konnten u. a. die Angaben von *V. Fuss*[2]) bestätigt werden.

Man wird zweckmässigerweise zwei Arten von Oxyd zu unterscheiden haben:

1. Grobdisperse Phase, unregelmässig in geringer Tiefe unter der Oberfläche von Gussblöcken verteilt. Es handelt sich dabei um Bruchstücke des Oxydschlauches vom Giess-Strahl oder der Oxydhaut von der Metalloberfläche, die namentlich beim Zusammentreffen des Strahles mit dem Metallspiegel in der Kokille dort infolge der an dieser Stelle immer vorhandenen Wirbelbildung leicht abgelöst werden und dann in das Metall gelangen. Diese Erscheinung tritt vorwiegend bei Unregelmässigkeiten (Unachtsamkeit oder Störungen)

---

[1]) *W.D. Treadwell* und *O.T. Lien*, Helv. **14**, 473 (1931); *W.D. Treadwell* und *J.E. Boner*, Helv. **17**, 782 (1934).

[2]) *V. Fuss*, Metallographie des Al und seiner Leg., S. 182 ff.

beim Giessen in bemerkenswertem Ausmass auf. Solche Oxydhautfetzen werden dann meistens durch das noch in Bewegung befindliche Metall zusammengerollt und bleiben dann irgendwo an der primären Krystallschicht, also nahe der Kokillenwand, hängen. Diese Art des Oxydes wird erst während des Fräsens der Walzbarren sichtbar und kann beim Abnehmen einer Schichtstärke von meistens 2—3 mm entfernt werden. Bei ungenügendem Fräsen kann diese Oxydgattung makroskopisch wahrgenommen werden in Form unregelmässig verteilter Linien oder Flecken; mikroskopisch werden auch oxydhaltige Poren sichtbar, wie sie durch das lose Zusammenballen von Oxydhäuten entstanden sind. Es ist somit einleuchtend, dass Walzbarren, die auf Feinbleche und Folien verarbeitet werden sollen, durch Fräsen von solchen Oxydeinschlüssen befreit werden müssen, ansonst durch das Auswalzen dieser Fehlstellen mit grossem Ausschuss gerechnet werden muss. Aus all diesen Darlegungen geht hervor, dass diese grobdispersen Oxydbildungen durch eine analytische Oxydbestimmung nicht erfasst werden können.

2. Feindisperse Phase, meist ungleich, aber gesetzmässig im Guss-Stück verteilt. Es handelt sich hierbei um äusserst fein verteiltes Oxyd, wie es nur bei auf Hochglanz polierten Probestücken mit starker mikroskopischer Vergrösserung wahrgenommen werden kann. Diese Oxydart kommt schon im Rohmetall vor, und ihr Gehalt kann bei unsachgemässem Umschmelzen (feuchte Umschmelzöfen, feuchter Koks oder feuchte Tiegel) auf ein Mehrfaches des ursprünglichen Wertes ansteigen, wobei gleichzeitig eine starke Gasaufnahme durch das Metall bewirkt wird. Dadurch werden die Giessbarkeit und die Festigkeit des Metalles nachteilig beeinflusst. Durch Verwenden von geeigneten Flussmitteln und hinreichend langem Abstehenlassen des geschmolzenen Metalles können Oxyd- sowie Gasgehalt wieder auf normale Werte zurückgeführt werden.

Im Anschluss an diese allgemeinen Bemerkungen zeigt nachstehende Zusammenstellung die in den obenerwähnten Literaturangaben gefundenen Ergebnisse sowie Resultate, die nach der im folgenden beschriebenen neuen Bestimmungsmethode erhalten worden sind.

Metallqualität	Literaturangaben	Eigene Ergebnisse
Rohmetall (99,4—99,8%)	0,01—0,04% Al_2O_3	0,02—0,05% Al_2O_3
Umschmelzmetall:		
1. Schmelzung	0,02—0,06%	eigenes Metall: 0,02—0,05% Al_2O_3 fremdes Metall: 0,03—0,05%
2. Schmelzung	0,09—0,12%	0,08—0,13%
Überhitztes Metall . . .	bis 0,27%	0,21—0,22%

Ferner wurde in sauber gefrästen Randpartien von Walzbarren 0,00—0,04 % Al_2O_3, in der Blockmitte 0,07—0,10 % Al_2O_3 und in Durchschnittsmustern von ganzen Querschnitten 0,04—0,05 % Al_2O_3 festgestellt. Es dürfte damit erwiesen sein, dass beim Erstarren des Metalles ein beträchtlicher Teil des feindispersen Oxydes von den nach innen wachsenden Krystallverbänden vor sich hergeschoben wird und dass auf diese Weise gegen die Blockmitte hin eine Anreicherung an Oxyd erfolgt.

Wie aus der Zusammenstellung entnommen werden kann, beträgt der durchschnittliche Oxydgehalt für normale Handelsqualität 0,02—0,06 % Al_2O_3. Ein weiter ansteigender Oxydgehalt bewirkt rasch starke Verschlechterung der mechanischen Festigkeit des Metalles.

Grundlage der neuen Oxydbestimmungsmethode.

Wie schon bei früher ausgeführten Versuchen (l. c.) festgestellt worden ist, vermag eine kochende 0,1-molare Lösung von $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ 0,2 Grammatome Al aufzulösen, wobei also ein atomares Verhältnis von Al:Cl = 1:1 erhalten wird. Solche hochbasische, jedoch leichtlösliche Aluminiumverbindungen sind so stabil, dass sie schwaches, nicht zu lange andauerndes Kochen noch vertragen. Es war zunächst beabsichtigt, für die Analysen die Metallproben ebenfalls nur in $AlCl_3$-Lösung aufzulösen. Um jedoch nicht mit allzu grossen Flüssigkeitsvolumina operieren zu müssen, wurden zunächst orientierende Versuche mit molarer Konzentration durchgeführt. Auf diese Weise können mit nur 18 g $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ in 75 cm³ Wasser 2,0 g feine Aluminiumspäne bei schwachem Kochen in einem Rundkolben mit Rückflusskühler in 8—12 Stunden in Lösung gebracht werden bei Metallqualitäten von 99,3—99,7 % Al[1]). Bei diesen Versuchen wurde die Beobachtung gemacht, dass technisches $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ mit etwa 0,6% $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ gleichfeine Aluminiumspäne rascher aufzulösen vermag als reines $AlCl_3$ (für analytische Zwecke). Das technische Chlorid ist aber schwieriger von seinen unlöslichen, feindispersen Verunreinigungen zu befreien als das reinere Produkt. Als besonders zweckmässiger Lösungsbeschleuniger kommt ein geringer Kupfer(II)-chloridzusatz in Frage (0,5 cm³ 0,1-m. $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ auf obenerwähntes Volumen).

Zahlreiche Beobachtungen haben ergeben, dass das im Reinaluminium enthaltene Silicium (maximaler Gehalt 0,4% Si) zum grössten Teil in fester Lösung bzw. als Mischkrystalle vorhanden ist, denn der Gehalt an graphitischem Silicium erreicht dabei nur Beträge von 0,01—0,05% in bezug auf das Metall. Die schon lange bekannte Erscheinung, dass im Metall gelöstes Silicium beim Auflösen in Salzsäure unter Ausschluss von Sauerstoff und Oxydationsmitteln sich in Form von Silanen verflüchtigt, ist in letzter Zeit von *Treadwell* und *Wiegner*[2]) erneut bestätigt und genauer untersucht worden. Beim Auflösen von Aluminium in $AlCl_3$-Lösung mit kleinem Reaktionsgefäss und Rückflusskühler sind nun die Verhältnisse für die Verflüchtigung des gelösten Siliciums besonders günstig, indem der zu Beginn der Reaktion reichlich entwickelte Wasserstoff zunächst die Luft aus dem Kolben verdrängt und hernach die bei der Reaktion entstehenden Silane mit sich wegführt.

Besondere Untersuchungen haben denn auch ergeben, dass der Rückstand, wie er direkt nach dem Lösen von Metall in $AlCl_3$ vorliegt, aus Tonerde, elementarem (graphit.) Silicium sowie fein verteiltem Kupfer, und bei längerem Kochen auch noch aus etwas Tonerdehydrat besteht. Letzteres entsteht vorwiegend durch Zersetzung von $AlCl_3$-

---

[1]) Dabei wird ein atomares Verhältnis Al : Cl = 2 : 3 erreicht.

[2]) Helv. **15**, 1025 (1932) und Diss. *A. Wiegner*, ETH., 1930; ferner: Diss. *R. Walti*, ETH., 1942.

Spritzern auf die obere Kolbenwandung und den untern Kühlerstutzen. Wird nun nach vollständigem Lösen des Metalls unter Schwenken 100 cm³ kochende Salzsäure (1:1) zugegeben und noch 5 Minuten schwach gekocht, so gehen die Kupferflocken und in den meisten Fällen auch das $Al(OH)_3$ in Lösung, während das graphit. Si und das Al_2O_3 des Metalles nicht verändert werden. Die Lösung wird also etwas klarer, und die anfangs farblose Flüssigkeit nimmt durch teilweise Oxydation des Eisen(II)-chlorides zu Eisen(III)-chlorid eine ziemlich starke Gelbfärbung an. Die heisse Flüssigkeit wird durch Weissbandfilter filtriert, wobei dieses infolge der stark sauren Lösung rasch etwas aufquillt und so die feine Suspension sicher zurückhält, aber das nachfolgende Auswaschen mit heissem, schwach saurem Wasser etwas beeinträchtigt. Nach Veraschen des Filters im Platintiegel und Abrauchen mit $HF + HNO_3 + H_2SO_4$ bleibt schliesslich das im Metall enthalten gewesene Oxyd zurück, gelegentlich noch mit etwas Fe_2O_3 verunreinigt. Für orientierende Untersuchungen kommt man mit der direkten Auswage aus. Für präzisere Bestimmungen muss natürlich der Rückstand aufgeschlossen und dann das Al oder Fe nach den üblichen kolorimetrischen Methoden ermittelt werden.

Wenn auch auf diese Weise bei handelsüblichen Rein-Al-Qualitäten (99,4—99,8%) schon brauchbare Ergebnisse erhalten worden sind, so musste noch darnach getrachtet werden, die Unsicherheit, welche durch das gelegentliche Auftreten von unlöslichem Hydrat noch vorhanden war, zu beseitigen. Die Unzulänglichkeit des ursprünglichen Verfahrens ist besonders augenfällig geworden, als versucht worden war, den Oxydgehalt von Raffinal[1]) zu ermitteln. 2 g äusserst feine Feil- oder Frässpäne lösen sich bei schwachem Kochen erst in 20 Stunden vollständig auf; dabei entsteht aber eine so grosse Menge unlösliches Tonerdehydrat, dass ganz unbrauchbare Werte erhalten werden.

Diese Schwierigkeit konnte auf einfache Weise dadurch beseitigt werden, dass das $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ nicht in Wasser, sondern in einem gleichen Volumen 1,0-n. Salzsäure gelöst wird, so dass also als Lösungsmittel eine wässerige Flüssigkeit vorliegt, deren Konzentration in bezug auf $AlCl_3$ wie auch in bezug auf Salzsäure 1,0-molar ist. Mit diesem Reagens ist es nun möglich, bei schwachem Kochen 2 g handelsübliches Reinaluminium in 3—4 Stunden und Raffinal in 4—5 Stunden zu lösen ohne Hydratabscheidungen befürchten zu müssen. Deshalb kann nun auch die nachträglich zuzusetzende Säure von so geringer Konzentration gewählt werden, dass sie zur Auflösung der Kupferflocken ausreicht. Da nun aber kein Quellen des Filters mehr auftritt, ist man genötigt, durch Blaubandfilter zu filtrieren, und die Filter lassen sich jetzt auch leichter auswaschen.

Ausführungsvorschrift des Verfahrens.

Wie sich bei der Ausarbeitung der Methode gezeigt hat, ist für ein möglichst rasches Auflösen der Metallproben deren Beschaffenheit von grosser Bedeutung. Am besten eignen sich sehr feine Fräs-, Säge- oder Feilspäne, wie solche mit raschlaufenden Nutenfräsern, feingezahnten Metallsägen oder mit einer Spezialfeile für Leichtmetalle erhalten werden bei geringem Vorschub beim Fräsen bzw. schwachem Druck beim Sägen oder Feilen. Wenn von einer Schmelze ein guter Durchschnitt angestrebt wird, sollen nach sorgfältigem Umrühren derselben Schöpfproben von ca. 100 g entnommen werden. Die prismatischen oder zylindrischen Probestücke werden dann im Laboratorium 2—4mal durchsägt oder durchfräst, so dass für jede in Aussicht genommene Bestimmung gut 2 g anfallen. Durchschnitte von grösseren Querschnitten müssen nach dem Entzweisägen der Stücke von der ganzen Schnittfläche durch gleichmässiges Abfeilen oder Schaben gewonnen werden, da die dabei anfallenden Sägespäne meist zu grob und in zu grosser Menge anfallen bzw. das Feinsägen zu lange dauern würde. Soll die lokale Verteilung des Oxydes in einem grossen Querschnitt bestimmt werden, so werden die betreffenden Stellen desselben mit einem Schaber bearbeitet, bis genügend Material beisammen ist. Es könnte nun angenommen werden, dass infolge des ungünstigen Verhältnisses der Oberfläche dieses feinen Probematerials zur Masse desselben Überbefunde zu erwarten wären, wegen der auf der gesamten Oberfläche sich bildenden Oxydhaut. Wenn jedoch die Späne

[1]) Muster vom Erftwerk zur Verfügung gestellt.

innerhalb einer Stunde nach ihrer Herstellung in das Lösungsmittel eingebracht und sofort aufgelöst werden, tritt die befürchtete Störung nicht ein. Dies kann daraus geschlossen werden, dass ganz frische Späne sich etwa doppelt so rasch auflösen wie solche, die erst nach einigen Tagen Liegenlassen zur Analyse gelangen. Die Bildung der primären Oxydschicht dürfte somit in trockener Luft eine gewisse Zeit beanspruchen. Diese Erkenntnis ist auch von praktischer Bedeutung für die Elektrotechnik bei der Herstellung von guten Klemmverbindungen an Stromleitern aus Aluminium.

Als Gefässe zum Auflösen des Metalles werden am zweckmässigsten Jenaer Enghalsrundkolben von 250 cm^3 Inhalt verwendet, auf welche mittelst Gummistopfen *Allihn*'sche Kugelkühler mit 4—6 Kugeln aufgesetzt werden. Es ist darauf zu achten, dass die Rücklaufstutzen ausserhalb des Kühlermantels höchstens 50 mm lang, schief abgeschnitten und die Schnittflächen gut abgeschmolzen sind. Das obere Ende der Kühler wird mit Wattebauschen verschlossen, um das Hineinfallen von Staub zu verhindern sowie den Luftzutritt während der Auflösung zu vermindern. Kolben und Kühler werden mittels Stativen und Klammern auf regulierbaren elektrischen Heizplatten montiert. In unserem Falle werden rechteckige Heizplatten von 180 × 330 mm mit abgestufter Heizleistung zu 130, 260 und 520 Watt verwendet. Es können somit je zwei Kolben mit ihren Kühlern mit einem Stativ und zwei Klammern zu einer Einheit zusammengestellt werden. Die Rundkolben werden direkt auf die Heizplatten gestellt. Zwecks besserer Wärmeübertragung auf die untern Kolbenteile und Vermeidung von Überhitzungen der obern Kolbenwandungen wird je Heizplatte eine 4 mm dicke Asbestplatte von 200 × 350 mm mit je 2 runden Löchern zu 72 mm ⌀ als Strahlungsschutz verwendet. Indem zunächst je zwei Metallringe (Al oder Fe) von 80 mm ⌀, 20 mm Höhe und 1—2 mm Wandstärke auf die Heizplatten gelegt werden, ergeben diese Ringe mit der darauf gelegten Asbestplatte für jeden Kolben ein separates Luftbad.

Für jede Analyse werden nun 18,0 g $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ in 75 cm^3 1,0-n. Salzsäure gelöst und 0,5 cm^3 0,1-m. $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$-Lösung zugegeben. Diese Lösung, sowie die später zuzugebende Salzsäure und auch das salzsaure Waschwasser sind vor ihrer Verwendung unbedingt durch dichte Faltenfilter zu filtrieren und es ist streng darauf zu achten, dass nur vollkommen klare Lösungen verwendet werden. Die erforderliche Menge $AlCl_3$-Lösung ist stets am Tag der Verwendung herzustellen. Nach oben erwähntem Ansatz erhält man ca. 84 cm^3 filtriertes Flüssigkeitsvolumen je Analyse. Nachdem die unbesetzten Heizplatten betriebsbereit gemacht sind, d. h. mit voller Stärke aufgeheizt worden sind, werden genau je 2,0 g ganz frische Metallspäne in die Rundkolben eingebracht und mit je ca. 84 cm^3 $AlCl_3$-Lösung versetzt. Man lässt zunächst noch ca. 2 Minuten in der Kälte „ziehen", dann setzt man die Kolben mit ihren Rückflusskühlern auf die Heizplatten. Nach etwa 10 Minuten kann die Heizung bereits auf die Mittelstufe reduziert werden, wo sie bis zur völligen Auflösung des Metalls belassen wird. Trotz nur schwachem Kochen tritt zunächst noch starkes Schäumen auf bis die Hauptmenge des Metalles gelöst ist. Gegen das Ende des Lösevorganges wird der Kolben samt Kühler einige Male angehoben und die Lösung umgeschwenkt, um an den Wandungen emporgestiegene Metallteilchen wieder in die Lösung zu bringen. Das Ende des Lösens wird am beginnenden Stossen erkannt; dieses soll jedoch nur schwach sein und tritt nach 3—4 Stunden auf. Es ballt sich dann ein brauner Bodensatz zusammen, über dessen Bestandteile bereits weiter oben berichtet worden ist.

Wenn nun das Metall vollständig oder bis auf einige winzige Körnchen gelöst ist, wird zunächst die elektrische Heizung ganz abgestellt, die Kühler von den Kolben ein wenig abgehoben und das untere Ende der Kühler samt Gummistopfen mit heissem Wasser in die Kolben abgespühlt. Nun werden die Rundkolben von den Heizplatten weggenommen und auf Metallringe (Al oder Fe) von 55 mm ⌀, 10 mm Höhe (1 mm Stärke) gestellt und aus Bechergläsern je 100 cm^3 zum Sieden erhitzte Salzsäure (30 cm^3 HCl konz. auf 100 cm^3 verdünnt) mittelst eines Glasstabes vorsichtig zugegeben, in der Weise, dass man mit dem Glasstab ständig dem innern Umfang des Kolbenhalses entlang fährt, so dass die obere Kugelhälfte des Kolbens von der heissen Salzsäure gründlich abgespülr

wird. Die heisse Säure wird in mehreren Anteilen zugegeben; dazwischen wird jedes Mal vorsichtig umgeschwenkt, wobei allfällig nicht gelöste Metallteilchen in die Flüssigkeit gelangen. Bei allzu brüskem Umschwenken kann ein Überschäumen eintreten. Nach dem letzten Umschwenken stellt man die Kolben mit Siedestäben versehen und mit ihren Metallringen auf Asbestdrahtnetze, erhitzt über mittelgrossen Bunsenflammen bis zum Kochen, stellt dann die Flamme so ein, dass deren Spitzen die Drahtnetze noch schwach berühren. Die Flüssigkeit soll dann eben schwach weiterkochen. Es treten dabei die schon oben erwähnten Veränderungen hinsichtlich Färbung und Trübung ein.

Wenn allfällige letzte Metallteilchen sowie Kupferflocken gelöst sind, was nach 5—10 Minuten der Fall ist, beginnt man durch *Schleicher* und *Schüll* Blaubandfilter von 9 cm ⌀ zu filtrieren. Die Filter müssen tadellos (d. h. völlig blasenfrei) in Analysentrichtern (ohne Rippen!) mit kurzen Röhren sitzen und zuvor mit heisser Salzsäure (1:9) gut angefeuchtet werden. Es ist unbedingt darauf zu achten, dass die Trichterrohre nicht leer laufen, oder beim Aufgiessen wieder anziehen, ansonst die Filtration übermässig in die Länge gezogen wird. Vor Beginn werden die Gasflammen auf eine leuchtende Spitze von ca. 15 mm Höhe eingestellt zum Warmhalten der zu filtrierenden Lösungen; oder die Kolben können während der Filtration auch auf die inzwischen wieder auf die unterste Wärmestufe eingeschalteten Heizplatten zurückgestellt werden. Die ersten zwei Filterfüllungen lässt man ablaufen und gibt sie wieder in ihre Kolben zurück; nachher wird mit nahezu vollgehaltenen Filtern filtriert; wenn etwa noch $^1/_5$ der Flüssigkeit sich in den Kolben befindet, werden dieselben von ihren Wärmequellen entfernt. Zum verlustfreien Umgiessen der Lösungen bedient man sich der Siedestäbe und zum Anfassen der heissen Kolbenhälse zieht man aufgeschlitzte Gummischlauchabschnitte über die Fingerspitzen. Die ganze Filtration soll nicht länger als 20 Minuten dauern. Gewaschen wird ausschliesslich mit heisser, verdünnter Salzsäure (1:9). Um die Rückstände vollständig auf die Filter zu bringen, wird zwischen das nach unten gerichtete Ende des Syphonrohres der Spritzflasche und die Spitze ein spitzwinklig umgebogenes Rohrstück eingesetzt, so dass die Spitze nach oben gerichtet wird. Die leeren Kolben werden nun zweimal mit dem Hals nach unten über 250 cm³ *Griffin*-Bechern kräftig ausgespühlt, dann gibt man diese Spülflüssigkeit auf die Filter und wäscht die Bechergläser wieder mit der normalen Spitzenstellung der Waschflasche gründlich nach. Nachher werden die Filter noch vier mal vorsichtig mit dem heissen, salzsauren Waschwasser ausgewaschen durch Aufspritzen auf einen Glasstab, der längs der obern Filterränder entlang geführt wird bis zur nahezu vollständigen Füllung der Filter und jedesmaligem völligen Ablaufenlassen der Flüssigkeit. Ein direktes Aufspritzen der heissen Waschsäure soll vermieden werden, um zu verhindern, dass feine Teilchen über die Ränder der Filter hinausgeschwemmt werden und mit der ablaufenden Flüssigkeit verloren gehen. Ein Nachwaschen mit destilliertem Wasser ist unbedingt zu unterlassen, denn es könnte unter Umständen beim Erreichen des Neutralpunktes bis über die Hälfte der Rückstände als kaum wahrnehmbare Trübungen durch die Filter laufen.

Die Filter werden nach dem gänzlichen Abfliessen der letzten Waschung vorsichtig aus ihren Trichtern genommen und nach Zusammenfalten in sauberen tarierten Platintiegeln langsam nass verbrannt und nach schwachem Glühen gewogen, wenn der Gehalt an freiem Silicium auch bestimmt werden soll, oder sonst ohne Wägen direkt mit kleinen Mengen $HF + HNO_3 + H_2SO_4$ versetzt, abgeraucht, stark geglüht und nochmals gewogen. Falls der Rückstand ganz oder nahezu weiss erscheint entspricht dessen Gewicht dem Oxyd der angewandten Metallmenge. Bei allfälliger stärkerer Verunreinigung der Rückstände (vorwiegend Fe_2O_3) sind dieselben mit Pyrosulfat aufzuschliessen und, wie oben bereits erwähnt, zu untersuchen.

Nach beendeter Lösungsoperation müssen die Rückflusskühler sofort gereinigt werden durch mehrmaliges Hindurchgiessen von je ca. 50 cm³ heisser Salzsäure (1:4), wobei die Kühlmäntel vorher natürlich zu entleeren sind. Dann folgt Ausbürsten der untern Kühlerteile mit einer Reagensglasbürste und gutes Nachspühlen mit destilliertem Wasser. Auf gleiche Weise sind auch die Rundkolben zu reinigen, besonders die obern

Teile der Wandungen, die sich im Dampfraum befanden. Die zur Reinigung verwendete Säure kann nach jeweiliger Filtration mehrere Male verwendet werden.

Diese Reinigungsoperationen, welche zur Zeit der Ausarbeitung der Methode als unbedingt notwendig erachtet worden waren, sind nun aus Gründen der Sicherheit beibehalten worden, obwohl bei der gegenwärtigen Arbeitsweise keine Hydratabscheidungen mehr aufgetreten sind.

Einige Ergebnisse der neuen Methode.

Wie schon aus der oben angeführten tabellarischen Zusammenstellung hervorgeht, kann eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den mit den bisher bekannten Methoden erhaltenen Ergebnissen und den Resultaten der neuen „Werkmethode" festgestellt werden. Die Methode hat uns denn auch gute Dienste geleistet bei der Untersuchung der Wirksamkeit verschiedener Flussmittel, sowie bei der Beurteilung verschiedener Massnahmen zur Verbesserung von Schöpf- und Giessverfahren.

Im folgenden möchten wir noch einige Ergebnisse mitteilen, die von allgemeinem Interesse sein dürften:

1. Oxydgehalt von Raffinal: Beim Arbeiten nach obiger Ausführungsvorschrift löst sich Raffinal in 4—5 Stunden und die Oxydbestimmung kann einwandfrei ausgeführt werden. Es sind zwei Proben desselben Raffinals untersucht worden:

Probe A, direkt aus der Raffinationszelle;
Probe B, nach dem Schöpfen, aus dem Giesstiegel.

Vom Erftwerk sind für diese Proben folgende Analysenresultate mitgeteilt worden:

Si	0,0020%	0,0032%
Fe	0,0007%	
Cu	0,0005%	
Al (Δ)	99,9968%	

Oxydgehalt nach unserer „Werkmethode":

	Probe A	Probe B
1. Bestimmung	0,03% Al_2O_3	0,02% Al_2O_3
2. Bestimmung	0,02% Al_2O_3	0,02% Al_2O_3
Mittel . . .	0,025% Al_2O_3	0,020% Al_2O_3

Die Werte sind als durchaus normal anzusehen, in Anbetracht der Gewinnungsart des Raffinals nach der Dreischichtenschmelzelektrolyse, wobei geschmolzenes Metall über dem Elektrolyten abgeschieden wird. Das Schöpfen scheint mit grösster Sorgfalt ausgeführt worden zu sein, da nach dieser Operation keine Zunahme des Oxydgehaltes festgestellt werden konnte. Der Oxydgehalt erreicht somit im vorliegenden Fall rund das 7-fache der Summe aller übrigen „Verunreinigungen" und müsste eigentlich bei Angabe der Metallqualität berücksichtigt werden.

2. Dicke von Oxydhäuten, wie sie bei Giess- und Schmelzvorgängen entstehen. Die Dicke von oxydischen Deckschichten, wie sie sich auf „natürlichem Wege" auf Al-Gegenständen bilden, sowie diejenige von künstlichen Schutzschichten sind schon mehrfach untersucht worden[1]), während über die Oxydhautbildung bei Schmelz- und Giessoperationen wenig bekannt ist. Deshalb soll nun versucht werden, in dieser Richtung einige Anhaltspunkte zu ermitteln.

A. Dicke von Gusshäuten: Die Dicke der oxydischen Gusshaut von Walzbarren wird am zweckmässigsten aus dem scheinbaren Oxydgehalt der Fräs-Späne ermittelt, welche beim Abfräsen von Folienbarren erhalten werden. Frische Späne ergaben einen „scheinbaren" Oxydgehalt von 0,035% Al_2O_3 (Mittelwert aus 4 nur wenig unterschied-

[1]) z. B. *W. D. Treadwell* und *A. Obrist*, Helv. **24**, 998 (1941); Helv. **26**, 1816 (1943).

ichen Einzelbestimmungen). Die Späne hatten einen nahezu rechteckigen Querschnitt; aus einer grösseren Messreihe wurden folgende Dimensionen festgestellt: Höhe 1,022 mm, Breite 0,344 mm; für eine Einwage von 2,0 g ergibt sich dann die gesamte Spanlänge zu 2104 mm. Da nun die Höhe der abgefrästen Schicht 1,0 mm betrug, kommt für die ursprüngliche Oberfläche der Gusshaut nur eine Schmalseite der Späne und die Gesamtlänge in Betracht: also $0{,}344 \times 2104 = 724$ mm². Bei 2,0 g Einwage beträgt die Oxydmenge 0,0007 g, welche zunächst als ganz in der Haut eingelagert angenommen wird. Setzt man nun eine Dichte von 3,3—3,4 für das Oxyd in Rechnung, wie dies verschiedene Autoren vorschlagen[1]), so erhält man für die Gusshaut eine Dicke von $2{,}83 \times 10^{-5}$ cm als maximalen Grenzwert; wird jedoch dem Spänematerial ein eigentlicher maximaler Oxydgehalt von 0,01% Al_2O_3 zugestanden, wie er für primäre Erstarrungsschichten zulässig ist, dann bleibt für die Oxydhaut 0,0005 g Al_2O_3 und daraus erhält man die Stärke der Gusshaut von $2{,}02 \times 10^{-5}$ cm als minimalen Grenzwert.

B. Dicke der Oxydschicht bei stark oxydierten Oberflächen: Von den unter A erwähnten Fräs-Spänen wurde ein gewisser Anteil auf die Schmelzbrücke eines elektrischen Herdschmelzofens gelegt bis zum beginnenden Erweichen (Dauer $10^1/_2$ Minuten bei ca. 950° C Deckentemperatur). Der Oxydgehalt betrug alsdann 0,215% Al_2O_3. Wird angenommen, dass sich die bereits auf einer Schmalseite der Späne vorhanden gewesene Oxydschicht nicht mehr wesentlich verändert hat, so kommt die Zunahme des Oxydgehaltes von 0,180% Al_2O_3 auf die Oxydation der übrigen drei Seitenflächen der Späne. Bei 2,0 g Einwage beträgt diese Fläche 4990 mm² und die Oxydmenge 0,0036 g. Wird für die Dichte der Oxydschicht derselbe Wert angenommen, wie unter A, so erhält man für die Oxydschichtdicke $2{,}10 \times 10^{-5}$ cm.

Diese Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmung, denn es war zu erwarten, dass die Gusshaut auf Metall von ca. 720° C Giesstemperatur etwas dicker anfällt, als die Haut auf den Spänen, welche 650° C kaum erreicht hatten. Auch mit den Resultaten von *A. Steinheil* besteht Übereinstimmung. Dieser Autor hat Al-Folien „ausgeschmolzen" und auf diese Weise schlauchartige Doppelhäutchen von 4×10^{-5} cm erhalten. Die eigentliche Oxydschicht ist also bei diesen Versuchen nur von halber Stärke und beträgt somit ebenfalls $2{,}0 \times 10^{-5}$ cm.

Vergleichen wir nun die Stärke dieser Oxydschichten mit den andern bisher untersuchten Oberflächenfilmen auf Aluminium[2]), so ergibt sich, dass „normale" Oxydschichten auf Al-Gegenständen im täglichen Gebrauch rund 10mal schwächer, und auf chemischem oder elektrochemischem Wege erzeugte Schutzschichten ca. 100mal stärker sind als die von uns untersuchten Schmelz- und Gusshäute. Letztere vermögen aber bereits beim Einschmelzen von feinteiligem Material (Späne, Folienabfälle) ein Zusammenfliessen des geschmolzenen Materials in erheblichem Masse zu verhindern und dadurch einen übermässig grossen Abbrand zu verursachen, wenn nicht besondere Massnahmen zur Verhinderung dieser Schichtenbildung oder zur rechtzeitigen Entfernung von bereits vorhandenem Oxyd getroffen werden.

Zusammenfassung.

Einleitend werden die bisher am meisten ausgeübten Verfahren zur Bestimmung des Oxydgehaltes in Rein-Aluminium kritisch betrachtet und die damit erhaltenen Ergebnisse erwähnt. Anschliessend wird ein neues Verfahren beschrieben und einige Ergebnisse von allgemeinem Interesse mitgeteilt.

Laboratorium der *Aluminiumfabrik Martigny A.-G.*
Martigny-Bourg.

---

[1]) *Treadwell* und *Obrist*, l. c. und *A. Steinheil*, Ann. Phys. [5] **19**, 465 (1934).
[2]) Vgl. vorangehende Fussnoten.

45. Zur Kenntnis der Thiazol-4-carbonsäure und der Thiazol-4-essigsäure

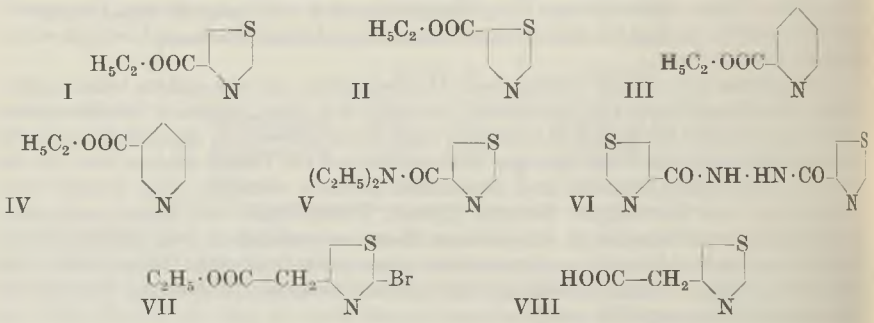
von **H. Erlenmeyer** und **Ch. J. Morel.**

(10. II. 45.)

In einer vorangegangenen Mitteilung[1]) wurde die Synthese der Thiazol-4-carbonsäure beschrieben und gezeigt, dass diese Säure identisch ist mit der durch eine Decarboxylierungsreaktion aus der Thiazol-4,5-dicarbonsäure zu erhaltenden Monocarbonsäure[2]). Auf Grund dieser Entstehungsweise aus der Dicarbonsäure kann eine Beziehung der Thiazol-4-carbonsäure mit der in der entsprechenden Reaktion aus der Pyridin-2,3-dicarbonsäure zu gewinnenden Pyridin-3-carbonsäure abgeleitet werden.

Von den Eigenschaften der Thiazol-4-carbonsäure sei noch erwähnt, dass sie ein schwerlösliches, dunkelblaues Kupfer(II)-salz gibt, dass hingegen die von *M. Skraup*[3]) angegebene für alle α-Pyridincarbonsäuren charakteristische Farbreaktion mit Fe(II)-salzen fehlt.

Im folgenden werden noch einige Derivate der Thiazol-4-carbonsäure beschrieben.



Thiazol-4-carbonsäure-äthylester I.

6 g 2-Brom-thiazol-4-carbonsäure-äthylester werden in 30 cm³ Alkohol gelöst und 2 g Diäthylamin zugegeben, um den sich bildenden Bromwasserstoff zu binden. Die Entbromung wird mit *Raney*-Nickel als Katalysator durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung vom Katalysator befreit und Alkohol und überschüssiges Diäthylamin abdestilliert. Der Ester wird mit 30 cm³ Äther aufgenommen und durch Filtration vom festen Diäthylamin-hydrobromid befreit. Dasselbe wird noch zweimal mit je 10 cm³ Äther ausgewaschen und von den vereinigten Lösungen auf dem Wasserbad der Äther abdestilliert. Der braungelbe Rückstand, der erst nach längerem Stehen erstarrt, wird der Destillation im Vakuum unterworfen. Bei 130—131° und 12 mm geht

[1]) *H. Erlenmeyer* und *Ch. J. Morel*, Helv. **25**, 1073 (1942).
[2]) *H. Erlenmeyer* und *H. v. Meyenburg*, Helv. **20**, 204 (1937).
[3]) M. **1**, 800 (1880).

der Thiazol-4-carbonsäure-äthylester als farbloses Öl über, das bei 57° erstarrt. Er ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich. Ausbeute 80%.

3,299; 3,735 mg Subst. gaben 0,256; 0,296 cm³ N_2 (23°, 747 mm; 20°, 743 mm)

$C_6H_7O_2NS$ Ber. N 8,92 Gef. N 8,80; 9,03%

Stellt man die Siedepunkte der Äthylester der „α- und β"-Säuren aus der Thiazol- und der Pyridin-Reihe zusammen, so zeigt sich, dass hier die beiden Ringsysteme durchaus ähnlich sind.

Thiazol-5-carbonsäure-äthylester II . . .	Sdp.$_{12\,mm}$ 103,5—104,5°
Thiazol-4-carbonsäure-äthylester I	Sdp.$_{12\,mm}$ 130—131°
Nicotinsäure-äthylester IV	Sdp.$_{17\,mm}$ 107—108°
Picolinsäure-äthylester III	Sdp.$_{13\,mm}$ 122—122,5°

Übereinstimmung herrscht auch in bezug auf die Löslichkeit der Äthylester in Wasser. Picolinsäure-äthylester und Thiazol-4-carbonsäure-äthylester lösen sich leicht in Wasser im Gegensatz zum Nicotinsäure-äthylester und Thiazol-5-carbonsäure-äthylester.

Thiazol-4-carbonsäurechlorid.

2,5 g Thiazol-4-carbonsäure werden in ca. einem fünffachen Überschuss der berechneten Menge an Thionylchlorid 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Anschliessend wird das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum entfernt. Das Thiazol-4-carbonsäurechlorid lässt sich aus Petroläther umkrystallisieren. Smp. 85°, weisse Nadeln. Es zersetzt sich beim Stehen an der Luft.

Thiazol-4-carbonsäure-amid.

2 g Thiazol-4-carbonsäurechlorid werden in 15 cm³ Benzol gelöst und in die Lösung während 10 Minuten Ammoniak eingeleitet. Das sich abscheidende Gemisch von Ammoniumchlorid und Säureamid wird abgetrennt und in Wasser gelöst. Beim Abkühlen scheiden sich Nadeln aus. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Wasser wird das Thiazol-4-carbonsäure-amid rein erhalten. Smp. 150°. Die Ausbeute beträgt ca. 80%.

2,680; 2,012 mg Subst. gaben 0,502; 0,390 cm³ N_2 (13,5°, 743 mm; 20°, 742 mm)

$C_4H_4ON_2S$ Ber. N 21,87 Gef. N 21,82; 22,05%

Thiazol-4-carbonsäure-diäthylamid V.

Das Thiazol-4-carbonsäurechlorid wird in Benzol gelöst und Diäthylamin zugegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 1 Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluss erwärmt und dann vom ausgeschiedenen Diäthylamin-hydrochlorid abfiltriert. Das Benzol wird abdestilliert und das zurückbleibende gelbliche Öl im Vakuum destilliert. Unter einem Druck von 14 mm geht das Thiazol-4-carbonsäure-diäthylamid bei der Temperatur von 155° als farbloses Öl über.

4,569; 3,825 mg Subst. gaben 0,604; 0,508 cm³ N_2 (19°, 738 mm; 19°, 739 mm)

$C_8H_{12}ON_2S$ Ber. N 15,22 Gef. N 15,01; 15,10%

Die biologische Prüfung ergab für das Thiazol-4-carbonsäure-diäthylamid eine analeptische Wirksamkeit von der gleichen Stärke wie sie beim Diäthylamid der Thiazol-5-carbonsäure beobachtet wurde[1]). Das Ergebnis zeigt demnach, dass in der Thiazolreihe sowohl die 5- wie die 4-Säure analeptisch gut wirksame Diäthylamidderivate ergeben, während in der Pyridinreihe die 3-Säure ein bedeutend stärker wirksames Diäthylamid gibt.

Thiazol-4-carbonsäure-hydrazid.

1 g Thiazol-4-carbonsäure-äthylester wird mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad erhitzt. Der Ester schmilzt, und nach kurzer Zeit vermischen

---

[1]) Für die biologische Prüfung der Verbindung möchten wir auch an dieser Stelle der *Gesellschaft für chemische Industrie* verbindlichst danken.

sich die beiden Phasen. Beim Abkühlen scheidet sich Thiazol-4-carbonsäure-hydrazid aus. Umkrystallisiert aus Alkohol, zeigen die Krystalle den Smp. 144°. Das Hydrazid ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich.

1,820; 1,771 mg Subst. gaben 0,472; 0,463 cm³ N_2 (22°, 741 mm; 22°, 740 mm)
$C_4H_5ON_3S$ Ber. N 29,37 Gef. N 29,32; 29,46%

symm. Di-4-thiazoloyl-hydrazin VI.

Man versetzt 1 g Thiazol-4-carbonsäurechlorid, gelöst in 20 cm³ Äther, mit 0,7 g Hydrazinhydrat. Unter Wärmeentwicklung tritt sofort die Reaktion ein. Der Krystallbrei wird nach der Filtration in Wasser gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich das symm. Di-4-thiazoloyl-hydrazin in feinen gelben Nadeln aus. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Wasser kann es leicht rein erhalten werden. Smp. 218—219°.

1,379; 1,993 mg Subst. gaben 0,263; 0,374 cm³ N_2 (12,5°, 742 mm; 13°, 743 mm)
$C_8H_6O_2N_4S_2$ Ber. N 22,04 Gef. N 22,3; 21,92%

Abschliessend beschreiben wir noch die Darstellung der Thiazol-4-essigsäure, die, entsprechend wie die Thiazol-4-carbonsäure, ausgehend von der bereits von *M. Steude*[1]) beschriebenen 2-Amino-thiazol-4-essigsäure erhalten wurde.

2-Brom-thiazol-4-essigsäure-äthylester VII.

10,8 g 2-Amino-thiazol-4-essigsäure-äthylester, erhalten durch Kondensation von Thioharnstoff und γ-Brom-acet-essigester nach den Angaben von *M. Steude*, werden in 60 cm³ Phosphorsäure (d = 1,7) gelöst, auf —10° abgekühlt, mit 17,5 cm³ Salpetersäure (d = 1,4) versetzt und mit 5,7 g Natriumnitrit, gelöst in 9 cm³ Wasser, nach der gleichen Methode, wie sie beim 2-Bromthiazol-4-carbonsäure-äthylester beschrieben wurde, diazotiert[2]). In einem 1-Liter-Becherglas wird nun zu 6 g frisch bereitetem Kupfer 150 cm³ Bromwasserstoffsäure (48-proz.) zugegeben, auf —5° gekühlt und unter gutem Rühren mit der Diazoniumsalzlösung versetzt. Nachdem die Stickstoffentwicklung vollständig aufgehört hat, wird mit Natriumcarbonat neutralisiert. Da der 2-Brom-thiazol-4-essigsäure-äthylester flüssig ist, hat es sich am vorteilhaftesten erwiesen, das Gemisch der Salze dreimal mit Äther auszuschütteln. Die vereinigten Ätherlösungen werden mit Calciumchlorid getrocknet, der Äther abdestilliert und der Ester der Destillation im Vakuum unterworfen. Bei der Temperatur von 145—147° und einem Druck von 11 mm geht er als farbloses Öl über. Die Ausbeute beträgt 60%.

6,666; 5,923 mg Subst. gaben 0,339; 0,330 cm³ N_2 (21°, 748 mm; 21°, 748 mm)
$C_7H_8O_2NSBr$ Ber. N 5,60 Gef. N 5,82; 5,79%

2-Brom-thiazol-4-essigsäure.

2 g 2-Brom-thiazol-4-essigsäure-äthylester werden mit 5 cm³ Alkohol versetzt und zur Verseifung 0,25 g Kaliumhydroxyd, gelöst in 5 cm³ Alkohol, zugegeben. Nach kurzer Zeit fällt das Kaliumsalz aus und wird abfiltriert. Dasselbe wird in 10 cm³ Wasser gelöst und die Lösung mit konz. Salzsäure vorsichtig bis zur kongosauren Reaktion angesäuert. Nach einigem Stehen fällt die 2-Brom-thiazol-4-essigsäure in schönen weissen Krystallen aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, besitzt sie einen Smp. von 133°.

3,128; 3,034 mg Subst. gaben 0,180; 0,174 cm³ N_2 (21°, 742 mm; 21°, 736 mm)
$C_5H_4O_2NSBr$ Ber. N 6,32 Gef. N 6,52; 6,45%

Thiazol-4-essigsäure-äthylester.

3,5 g 2-Brom-thiazol-4-essigsäure-äthylester werden in 20 cm³ Alkohol gelöst und mit 2 g Diäthylamin versetzt. Mit *Raney*-Nickel als Katalysator wird entbromt, wobei

---

[1]) A. **261**, 22 (1891).

[2]) Einzelheiten über die Diazotierungsmethode siehe Diss. *H. Ueberwasser*, Basel 1940 und Helv. **25**, 515 (1942).

die berechnete Menge von 310 cm³ Wasserstoff aufgenommen wird. Die Lösung wird durch Filtration vom Katalysator befreit und Alkohol und überschüssiges Diäthylamin abdestilliert. Der Ester wird mit 20 cm³ Äther aufgenommen und vom ausgeschiedenen Diäthylaminhydrobromid abfiltriert. Dasselbe wird noch zweimal mit je 10 cm³ Äther gut ausgewaschen. Der Äther wird auf dem Wasserbad abdestilliert und das gelbliche Öl der Destillation im Vakuum unterworfen. Bei der Temperatur von 122—123° und dem Druck von 11 mm geht der Thiazol-4-essigsäure-äthylester als farbloses Öl über.

5,420; 5,657 mg Subst. gaben 0,382; 0,404 cm³ N_2 (21°, 743 mm; 18°, 740 mm)
$C_7H_9O_2NS$ Ber. N 8,19 Gef. N 8,00; 8,15%

Thiazol-4-essigsäure VIII.

2 g Thiazol-4-essigsäure-äthylester werden zur Verseifung mit 0,7 g Kaliumhydroxyd, gelöst in 10 cm³ Alkohol, versetzt. Nach einigem Stehen scheidet sich das Kaliumsalz aus. Dasselbe löst man in 10 cm³ Wasser und versetzt vorsichtig mit konz. Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion. Nach kurzer Zeit krystallisiert die Thiazol-4-essigsäure in schönen farblosen Krystallen aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigt sie einen Smp. von 139°.

3,611; 3,075 mg Subst. gaben 0,322; 0,273 cm³ N_2 (24°, 743 mm; 23°, 741 mm)
$C_5H_5O_2NS$ Ber. N 9,79 Gef. N 10,01; 9,98%

Thiazol-4-essigsäure wird sowohl beim Erhitzen über den Schmelzpunkt als auch in wässriger saurer Lösung über 70° decarboxyliert.

Universität Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

---

46. Über eine neue *l*-Aminosäure-oxydase (Ophio-*l*-aminosäure-oxydase)

2. Mitteilung

von **E. A. Zeller** und **A. Maritz.**

(10. II. 45.)

In der ersten Mitteilung dieser Untersuchungsreihe[1]) wurde ein im Gift der Juraviper (Vipera aspis) vorkommendes Ferment beschrieben, das die Oxydation fast aller bisher untersuchten *l*-Monoamino-monocarbonsäuren, des *l*-Arginins und *l*-Histidins katalysiert. Die *l*-Iminosäuren (Proline), *l*-Diamino-monocarbonsäuren, *l*-Monoamino-dicarbonsäuren, *d*-Aminosäuren und *l*-Peptide werden in Gegenwart des als Ophio-*l*-aminosäure-oxydase — abgekürzt Ophio-oxydase — bezeichneten Enzyms nicht angegriffen.

Wie in der ersten Mitteilung angedeutet und in der vorliegenden näher ausgeführt wird[2]), findet sich die Ophio-oxydase in sehr verschiedenen Schlangengiften und zeigt in diesen allen eine Aktivität,

---

[1]) *E. A. Zeller* und *A. Maritz*, Helv. **27**, 1888 (1944), im folgenden mit I bezeichnet.

[2]) Die Ergebnisse der Untersuchungen über das Vorkommen der Ophio-oxydase in verschiedenen Schlangengiften wurde am 3. September 1944 an der 124. Tagung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft (*E. A. Zeller* und *A. Maritz*, Verhandl. Schweiz. med.-biologischen Gesellschaft und Verh. Schweiz. Naturf. Ges., im Druck) vorgetragen.

die weit über alles hinaus geht, was die bisher bekannten *d*- und *l*-Aminosäure-oxydasen leisten. Diese hohe Oxydationsgeschwindigkeit, die die Aminosäuren erleiden, verbunden mit einer im Vergleich zu den tierischen Zellen oder Zellextrakten grossen Einfachheit der Zusammensetzung der Gifte, macht das System Schlangengift-Aminosäure geradezu zu einem Modell für das Studium der natürlichen Aminosäuren, das möglicherweise für die Untersuchung der analogen Fermente in den tierischen Zellen herangezogen werden kann[1]).

Um weitere Einblicke in die Bindung zwischen Ferment und Substrat zu erhalten, wurden mit Hilfe weiterer Aminosäuren und Aminosäurederivaten die Eigenschaften näher festgelegt, die eine Verbindung besitzen muss, um von der Ophio-oxydase abgebaut werden zu können. Dem gleichen Zwecke diente die Analyse verschiedener Hemmungsreaktionen, deren Mechanismus im Gegensatz zu dem der entsprechenden Versuche an Aminosäure-oxydasen tierischer Organe leichter aufklärbar ist.

1. Abbau von l-Aminosäuren durch verschiedene Schlangengifte.

Es war für uns wichtig, zu erfahren, ob die Ophio-oxydase nur im Aspisgift und im Gift einiger nahverwandter Arten, oder ob sie im ganzen Bereich der Giftschlangen nachzuweisen sei. Aus naheliegenden Gründen ist die gegenwärtige Zeit für solche Untersuchungen nicht günstig. Immerhin standen uns im ganzen 5 (in der Tabelle 1 zusammengestellte) Gifte zur Verfügung, die sich, wenn auch ungleichmässig, auf die beiden Hauptgruppen der Giftschlangen verteilen.

Tabelle 1.

Die zu den untersuchten Giften gehörigen Schlangenarten.

Familie	Genus und Art		Herkunft
Colubridae	Naja,	Brillenschlange, Cobra	
Viperidae	Bothrops atrox *L.*,	Lanzenschlange	Südamerika
	Vipera aspis *L.*,	Juraviper	Schweizer Jura, Tessin, Alpen
	Vipera latastei *Boscà*,	Stülpnasen-Otter	Iberische Halbinsel
	Vipera libetina *L.*,	Levante-Viper	Kykladen

Neben der Substratspezifität wurden — soweit das Material ausreichte — einige charakteristische Eigenschaften des in Frage stehenden Enzyms geprüft.

[1]) Nach einem Referat von *A. Maritz* und *E. A. Zeller* an der 26. Tagung (27. Januar 1945) des Schweiz. Vereins der Physiologen und Pharmakologen (Helv. physiol. pharmacol. acta 3, (1945), im Druck) wurde in der Lunge und Leber von Ringelnattern ein Ferment mit den Eigenschaften der Ophio-oxydase nachgewiesen.

I. Spezifität der Ophio-oxydasen verschiedener Herkunft.

Alle 5 untersuchten Giftarten bauen in gleicher Weise die *l*-Aminosäuren ab. Die Monoamino-monocarbonsäuren *l*-Leucin, *l*-Methionin, *l*-Phenylalanin, *l*-Tyrosin und *l*-Tryptophan werden nicht nur durch Aspisgift, sondern auch durch die übrigen Gifte am raschesten angegriffen, während *l*-Histidin mit einer sehr viel geringeren und *l*-Alanin nur dann mit einer messbaren Geschwindigkeit oxydiert wird, wenn die Substratkonzentration um das Vielfache erhöht wird[1]) oder wenn das Ferment eine sehr grosse Aktivität aufweist (Vipera libetina). *l*-Prolin, *l*-Glutaminsäure und *l*-Lysin wurden von keinem der Gifte abgebaut, obwohl natürlich von vornherein die Möglichkeit bestand, dass neben der Ophio-oxydase etwa ein *l*-Prolin oder ein Dicarbonsäuren oxydierendes System aufträte.

Tabelle 2.

Oxydation von *l*-Aminosäure durch verschiedene Schlangengifte.

Gift je 0,25 mg, Substrat 3,3-milli-m., Gesamtvolumen: 3,0 cm³. Ermittlung von Q_{O_2} (Zahl der verbrauchten Kubikmillimeter Sauerstoff pro mg Trockengift und pro Stunde) innerhalb von 5—30 Minuten, für die Substrate ein und desselben Giftes zu gleicher Zeit. Die Werte für Vipera aspis sind zu Vergleichszwecken von Tabelle 9 der 1. Mitteilung entnommen. Die Konzentration des *l*-Alanins betrug bei diesen 33-milli-m., die der übrigen Aminosäuren 3,3-milli-m.

	V. aspis	V. libetina	V. latastei	Bothrops	Cobra
l-Alanin	30	96	1	10	0
l-Leucin	612	1570	624	678	176
l-Methionin . . .	390	1489	376	496	192
l-Phenylalanin. .	780	1503		432	208
l-Tyrosin	402	1552	400	472	192
l-Tryptophan . .	540	1610	120	588	136
l-Histidin	78	272	24	36	4

Die Quotienten zwischen den einzelnen Q_{O_2} eines Schlangengifts für die verschiedenen Aminosäuren sind von Gift zu Gift ziemlich ähnlich. Abweichungen, wie das kleine Q_{O_2} für das *l*-Tryptophan beim Gift der Vipera latastei und der Cobra, könnten dadurch bedingt sein, dass die Oxydation des Tryptophans häufig über den Verbrauch von 2 Atomen Sauerstoff hinausgeht. Es wirken somit weitere Faktoren ausser der Ophio-oxydase und des von dieser gebildeten Peroxyds[2]) mit, die von Giftart zu Giftart wechseln könnten. Weiterhin muss mit ähnlichen Unterschieden gerechnet werden, wie sie beispielsweise

[1]) Nach den Ergebnissen der 1. Mitteilung (S. 1898) wird bei der oxydativen Desaminierung des *l*-Alanins durch die Aspis-Oxydase das zehnfache der üblichen Substratkonzentration benötigt, um eine gut messbare Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen.

[2]) I, S. 1891.

zwischen den krystallisierten Pepsinen, die von nicht nahe verwandten Säugerarten stammen, bestehen.

Ausser den bisher angeführten Substraten wurden noch einige weitere herangezogen, die wegen der geringen Giftmenge nicht bei allen Ophio-oxydasen geprüft wurden. Glücklicherweise konnte gerade das einzige Colubridengift, das Cobratoxin, in dieser Hinsicht genauer untersucht werden. Von diesem wurden *l*-Dijodtyrosin (Q_{O_2} 112), *l*-Dioxy-phenylalanin (Q_{O_2} 84)[1]), Cystein (Q_{O_2} 53)[1]) und *l*-Arginin (Q_{O_2} 48) abgebaut, hingegen Glycyl-*l*-tyrosin, *d*,*l*-Serin und Kynurensäure nicht. Es besteht somit zwischen Aspis- und Cobragift, hinsichtlich der Spezifität, eine völlige Übereinstimmung, die sich auch auf das Glykokoll erstreckt, das weder vom Gift der Vipera latastei, Vipera aspis, Bothrops atrox noch der Cobra oxydiert wird.

Schliesslich wurde *d*-Leucin, Cadaverin (mit Ausnahme von Vipera latastei) und Tyramin (nur bei Vipera aspis und Cobra) der Einwirkung der angeführten Schlangengifte unterworfen, ohne dass unter den üblichen Bedingungen ein Abbau festgestellt wurde. In diesen Schlangengiften sind somit keine wesentlichen Mengen von *d*-Aminosäure-oxydase, Mono- und Diamin-oxydase nachweisbar.

Bei einer Reihe von Ringelnattern (Tropidonotus natrix *L.*[2])) wurden die als giftig geltenden Speicheldrüsen, die den Giftdrüsen der eigentlichen Giftschlangen entsprechen, auf das Vorhandensein der Ophio-oxydase geprüft, ebenso das Gift der Bienen[2]) und eines Skorpions (mehrere Exemplare von Euscorpio germanicus, *C. L. Koch*, aus dem Tessin), ohne dass es bisher gelang, einen Abbau der zugesetzten *l*-Aminosäuren zu erkennen.

II. Eigenschaften der Ophio-oxydasen verschiedener Herkunft.

Wie die Aspis-oxydase setzen auch die *l*-Aminosäure-oxydasen der andern Gifte aus *l*-Aminosäure Ammoniak frei. Auch in diesen Fällen braucht es immer mindestens ein Atom Sauerstoff, um eine Molekel Ammoniak abzuoxydieren. Das Verhältnis der Zahl der verbrauchten Atome Sauerstoff zu der Zahl der gebildeten Molekeln Ammoniak liegt meistens zwischen 1 und 2, in einzelnen Fällen über 2. Als Beispiel sei das Bothropsgift (in Tabelle 3) angeführt.

Der einzige Vertreter der Gifte der Colubriden, das Cobragift, zeigt für den Abbau von Aminosäuren die gleiche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration wie das Aspisgift: Nach Erreichung einer maximalen Reaktionsgeschwindigkeit

[1]) Der durch die Substrate bedingte Sauerstoffverbrauch bei Abwesenheit des Gifts subtrahiert.

[2]) Für die Überlassung von Ringelnattern, Bienen und Skorpionen danken wir den Herren Prof. Dr. *H. Hediger*, P.-D. Dr. *O. Morgenthaler* (Bern-Liebefeld), *P. Seiler*, *C. Stemmler-Morath* und Dr. *E. Undritz*.

nimmt diese mit weiter zunehmender Substratkonzentration wieder ab. Für beide Gifte liegt das Optimum bei der gleichen Leucinkonzentration (6,7-milli-m.[1])). Beim Cobragift ist das Optimum schärfer als beim früher untersuchten Gift ausgeprägt. Für die Cobra-oxydase kann somit ebenfalls auf eine doppelte Bindung zwischen Enzymteilchen und Substrat geschlossen werden[2]).

Tabelle 3.

Ammoniakbildung aus *l*-Aminosäuren durch das Gift von Bothrops atrox. Gleiche Bedingungen wie die Versuche von Tabelle 2. Ammoniakbildung nach 940 Minuten Inkubationsdauer gemessen.

	NH_3–N in % der zugesetzten Aminosäure	verbrauchte Atome O / gebildete Molekel NH_3
l-Alanin	17%	1,06
l-Methionin . . .	111%	1,55
l-Leucin	71%	2,48
l-Phenylalanin. .	92%	2,09
l-Tyrosin	105%	1,85
l-Tryptophan . .	80%	1,15
l-Histidin	2%	2,62
l-Lysin	0%	—
l-Glutaminsäure .	0%	—
l-Prolin	0%	—

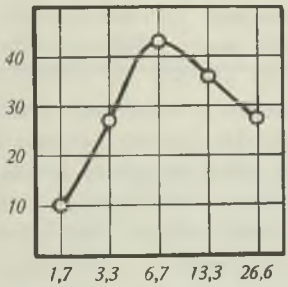


Fig. 1.

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Leucinkonzentration. Cobragift 0,5 mg, Gesamtvolumen 3,0 cm³, Versuchsdauer 30 Minuten. Abszisse: Logarithmus der milli-molaren Leucinkonzentration. Ordinate: Q_{O_2}.

Die Ophio-oxydase lässt sich weiterhin durch aromatische Sulfosäuren, einer neuen, in der ersten Mitteilung behandelten Gruppe von Inhibitoren, charakterisieren. Wie aus der Tabelle 4 hervorgeht, wird bei gleicher Konzentration vom Substrat und Inhibitor sowohl die Aspis- wie auch die Bothrops-oxydase zu ungefähr 75 % gehemmt.

[1]) I, Fig. 3. [2]) I, S. 1895.

Tabelle 4.

Hemmung der Oxydase von *l*-Leucin durch 4-Nitro-2-toluolsulfosäure. Giftmenge 0,25 mg, Versuchsdauer 30 Minuten.

Gift	Konzentration von Substrat und Inhibitor	Q_{O_2}	$Q_{O_2}^{Inhib.}$	Hemmung
Vipera aspis . . .	3,0-milli-m.	1970	408	79%
Bothrops atrox . .	3,3 „	756	144	75%

Unter den gleichen Bedingungen wird der Abbau von Leucin durch Cobragift nur um 29% gehemmt. Es wurden deshalb die Versuche wiederholt, indem das Cobragift mit frisch gewonnenem Aspis- und Libetinagift verglichen wurde. Da die letzteren viel aktiver als das erstere waren, von dem uns nur ein mehrere Jahre altes Präparat zur Verfügung stand, wurde von Aspis- und Libetinagift viel weniger den Fermentlösungen zugesetzt, um den Unterschied des Sauerstoffverbrauchs nicht zu gross werden zu lassen.

Tabelle 5.

Hemmung der Oxydation von *l*-Leucin durch 4-Nitro-2-toluolsulfosäure. Konzentration von Leucin und Inhibitor 3,3-milli-m., Gesamtvolumen 3,0 cm³. Versuchsdauer 30 Minuten.

Gift	Giftmenge	Q_{O_2}	$Q_{O_2}^{Inhib.}$	Hemmung
Cobra . . .	0,5 mg	68	40	41%
Aspis . . .	0,1 mg	800	240	70%
Libetina . .	0,1 mg	2020	540	76%

Auch in diesem Versuch erweist sich also die Cobra-oxydase viel weniger beeinflussbar als die beiden andern Oxydasen, obwohl das Ausmass der Hemmung eher zu gross herauskam, da die kleinere Aktivität unter sonst gleichen Bedingungen zu einer stärkeren Hemmung führen müsste. Dieser einzige deutliche Unterschied zwischen den Ophio-oxydasen verschiedener Herkunft genügt in Anbetracht der übrigen Befunde nicht, um die Cobra-oxydase von den andern Ophio-oxydasen abzugrenzen. Diese Abweichung, die vielleicht nicht zufälligerweise das einzige Colubridengift betrifft, ist wohl eher ein Ausdruck der Tatsache, dass die Oxydasen von weit auseinanderliegenden Arten stammen. Das Fermenteiweiss nimmt, wie das schon seit einiger Zeit für krystallisierte Proteinasen des Verdauungskanals bewiesen wurde[1]), an der Artspezifität teil und ist für die Affinität, für Hemmungsreaktionen, die auf einer „competitive inhibition" beruhen, und für die Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich. Ein Unterschied der Hemmbarkeit des gleichen, aber von weit ausein-

[1]) *C. Ten Broeck*, J. Biol. Chem. **106**, 729 (1934).

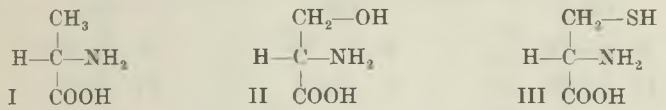
anderliegenden Arten stammenden Ferments bei Hemmungsversuchen ist deshalb verständlich. In analoger Weise wurde früher die verschiedene Hemmbarkeit der s-Cholinesterase von Menschen- und Pferdeserum durch verschiedene Inhibitoren gedeutet[1]).

In allen 5 untersuchten Schlangengiften tritt somit ein Ferment auf, das alle Eigenschaften der im Aspisgift genauer charakterisierten Ophio-*l*-aminosäure-oxydase aufweist.

2. *Zur Spezifität der Ophio-l-aminosäure-oxydase.*

I. *d,l*-Serin.

Unter den Ergebnissen der ersten Mitteilung fällt die Nichtangreifbarkeit des *d,l*-Serins (II) durch die Ophio-oxydase auf, da die nahe verwandten Aminosäuren *l*-Cystein (III) und *l*-Alanin (I)



abgebaut werden. Das letztere besitzt allerdings, wie im vorhergehenden Abschnitt dargelegt wurde, eine äusserst geringe Affinität zur Ophio-oxydase. Die Anwesenheit der *d*-Form wird kaum einen ungünstigen Einfluss auf die Oxydation des *l*-Serins ausüben, weil eine solche Konkurrenz der beiden optischen Antipoden von Aminosäuren um die Ophio-oxydase bisher nicht festgestellt werden konnte[2]). Wahrscheinlicher war die Annahme einer noch geringeren Affinität des *l*-Serins als des *l*-Alanins. Es musste deshalb die Substratkonzentration nochmals erhöht werden.

Durch die Steigerung der Serinkonzentration auf das Vierhundertfache (1,33-m.) und des Aspisgiftes auf das Achtfache (2 mg pro Ansatz) konnte eine gut messbare Oxydationsgeschwindigkeit registriert werden (26 mm³ O_2 pro Stunde), die aber auch unter diesen extremen Bedingungen im Vergleich mit denjenigen von andern Aminosäuren immer noch klein blieb ($Q_{O_2} = 10$). Wie bei allen Versuchen wurden auch hier die entsprechenden Kontrollansätze mitgeführt. Bei der Libetina-oxydase, die eine viel grössere Affinität zum *l*-Alanin als die Aspis-oxydase aufweist (Tabelle 2), konnte mit einer nur zehnfachen Zunahme der Serinkonzentration (0,25 mg Gift pro Ansatz, *d, l*-Serin 33-milli-m.) eine eben noch erkennbare Oxydation und Desaminierung wahrgenommen werden.

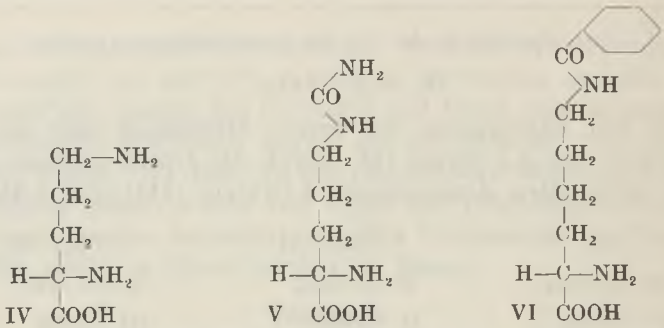
Serin zeichnet sich somit vor den andern *l*-Aminosäuren durch eine ungewöhnlich geringe Affinität zur Ophio-oxydase aus. Mit dem erzwungenen Serinabbau ist es nun gelungen, alle bisher untersuchten *l*-α-Monoamino-monocarbonsäuren, die ein asymmetrisches α-Kohlenstoffatom besitzen, anzugreifen.

---

[1]) *E. A. Zeller*, Helv. physiol. pharmacol. acta 2, C 24 (1944).
[2]) I, S. 1899.

II. *l*-Citrullin.

Diamino-monocarbonsäuren, wie das *l*-Ornithin (IV) und Lysin, werden von der Ophio-oxydase nicht oxydiert[1]). Aus naheliegenden Gründen kann auf eine ungünstige Wirkung der endständigen, verhältnismässig stark basischen Aminosäuregruppen ($p_{K'}$ = 10,53) auf die Bildung des Fermentsubstratkomplexes geschlossen werden. Wenn daher die Reaktionsfähigkeit dieser Gruppe herabgesetzt würde,



müsste *l*-Ornithin in ähnlicher Weise wie eine Monoamino-monocarbonsäure abgebaut werden. Das ist tatsächlich der Fall, wenn diese endständige Amino- durch eine Ureidogruppe ersetzt wird, d. h. wenn an Stelle des *l*-Ornithins (IV) das *l*-Citrullin (V) tritt.

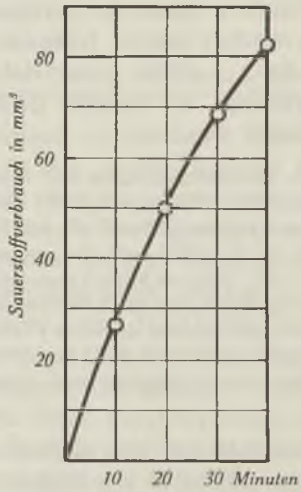


Fig. 2.

Oxydation von *l*-Citrullin in Gegenwart von Aspisgift.

Pro Ansatz 0,25 mg Aspisgift, Citrullin 10^{-5} Mol, Gesamtvolumen 3,0 cm³. Nach 16 Stunden betrug der Sauerstoffverbrauch 222 mm³ (Theorie 224 mm³) und die Ammoniakbildung 145 γ N (Theorie 140 γ N).

---

[1]) I, S. 1898.

Die Oxydationsgeschwindigkeit (für den in Fig. 2 dargestellten Versuch $Q_{O_2} = 500$) ist von der gleichen Grössenordnung wie die von *l*-Leucin, *l*-Phenylalanin usw.

Für das System Citrullin/Ophio-oxydase fand sich als Besonderheit ein Substratoptimum, das nach einer sehr geringen Citrullinkonzentration verschoben war. Schon der Übergang von der 1,7-milli-molaren Citrullinkonzentration auf die übliche 3,3-milli-molare führt zu einer deutlichen Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit (Tabelle 6).

Tabelle 6.

l-Citrullinkonzentration und Oxydationsgeschwindigkeit.

Getrocknetes Aspisgift 0,25 mg. Gesamtvolumen 3,0 cm³. Bestimmung von Q_{O_2} nach 12 Minuten.

Konzentration des Citrullins	Q_{O_2}
1,7-milli-m.	740
3,3 ,,	400
6,7 ,,	300
13,3 ,,	140

Trotz der nahen Beziehung zum nichtoxydierbaren *l*-Ornithin gehört das *l*-Citrullin zu den am raschesten durch die Ophio-oxydase angreifbaren Aminosäuren. Eine in diesem Ausmass erfolgende enzymatische Oxydation des *l*-Citrullins scheint in der Literatur bisher nicht bekannt geworden zu sein.

III. ε-Benzoyl-*l*-lysin.

Ähnliche Überlegungen wie für das Citrullin gelten für den Übergang von *l*-Lysin in ε-Benzoyl-*l*-lysin (VI). Durch Verwandlung der endständigen Amino- in eine Säureamidgruppe verhält sich das Lysin der Ophio-oxydase gegenüber wie eine Monoamino-monocarbonsäure.

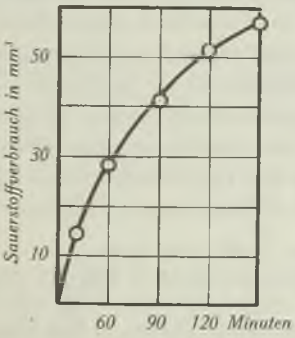


Fig. 3.

Oxydation von ε-Benzoyl-*l*-lysin durch Aspisgift.

Getrocknetes Aspisgift 0,25 mg, ε-Benzoyl-*l*-lysin $0{,}5 \times 10^{-5}$ Mol, Gesamtvolumen 3,0 cm³.

Die Oxydation des ε-Benzoyl-*l*-lysins erfolgt mit mässiger bis mittlerer Geschwindigkeit (Q_{O_2} = 148 für den in Figur 3 dargestellten Versuch). In einem andern Versuch waren von den zugesetzten $0{,}5 \times 10^{-5}$ Mol des Benzoyl-lysins 51% nach 2 Stunden oxydiert (Q_{O_2} = 336) und 53% des Ammoniaks in Freiheit gesetzt.

Vor kurzem wurde mit *d*-Aminosäure-oxydasen[1] [2]) ein analoges Resultat erhalten[3]). Diese Fermente oxydierten ε-Benzoyl-*d*-lysin, aber nicht das freie *d*-Lysin. Ebenso soll nach einer persönlichen Mitteilung von *Green* an die zitierten Autoren[3]) die *l*-Aminosäure-oxydase, die von *Green*[4]) kürzlich beschrieben wurde, wohl ε-Acetyl-*l*-lysin, aber nicht das *l*-Lysin angreifen.

3. Weitere Inhibitoren der Ophio-l-aminosäure-oxydase.

Es wurden mehrere Verbindungen auf ihre Fähigkeit, als Inhibitoren der Ophio-oxydase zu dienen, geprüft, um die Vergleichsmöglichkeiten mit den entsprechenden Fermentsystemen der tierischen Organe zu erweitern. Auch Stoffe, die die ungünstige Wirkung von Schlangenbissen verhindern, wurden zu diesen Versuchen herangezogen. Schliesslich sollte der Mechanismus des Hemmungsvorganges und damit gleichzeitig die zwischen Enzym und Substrat sich abspielenden Vorgänge — soweit als möglich — aufgeklärt werden.

I. Sulfanilamide.

Entsprechend dem in der ersten Mitteilung zur Darstellung gebrachten Modell der Ophio-oxydase[5]) müssen elektronegative Gruppen mit den Aminosäuren um das Ferment konkurrieren können. Das ist beispielsweise bei mehreren aromatischen Sulfosäuren der Fall, die deshalb eine sehr starke Hemmung ausüben[5]). Diese neue Gruppe von Inhibitoren ist auch vorzüglich geeignet, die Ophio-oxydase und verwandte Fermente zu charakterisieren.

Ausser den Sulfosäuren sind auch die entsprechenden Sulfonamide von ausgeprägter elektronegativer Natur. Von der grossen Zahl der gegenwärtig als Therapeutica zur Verfügung stehenden Sulfonamide wählten wir u. a. die in Tabelle 7 angeführten aus.

Der Grundkörper der Sulfanilamide, das p-Aminobenzol-sulfonsäure-amid, lässt, im Gegensatz zu mehreren seiner Abkömmlinge, in der angegebenen Konzentration keine Hemmung erkennen. Neben der Elektronegativität der Amide spielen offenbar bei dieser Reaktion auch die übrigen Teile der Inhibitormolekel eine Rolle, da sehr nahe verwandte Stoffe sehr abweichende Effekte auslösen[6]).

---

[1]) *H. A. Krebs*, Biochem. J. **29**, 1620 (1935).

[2]) *E. Negelein* und *H. Broemel*, Bioch. Z. **300**, 225 (1939).

[3]) *A. Neuberger* und *F. Sanger*, Biochem. J. **38**, 119 (1944).

[4]) *D. E. Green*, *V. Nocito* und *S. Ratner*, J. Biol. Chem. **148**, 461 (1943).

[5]) I, S. 1896.

[6]) Über die Wirkung der Sulfanilamide auf die Ophio-oxydase werden wir in einer späteren Mitteilung ausführlicher berichten.

Tabelle 7.

Hemmung der *l*-Leucin-oxydation durch Sulfanilamide.
Trockenes Aspisgift 0,25 mg, Leucin 10^{-5} Mol., Gesamtvolumen 3,0 cm³.
Ermittlung von Q_{O_2} nach 30 Minuten.

Inhibitor	Konzentration des Inhibitors	Q_{O_2}	$Q_{O_2}^{Inhib.}$	Hemmung
H_2N–⟨⟩–$SO_2 \cdot NH_2$	3,3-milli-m.	696	728	– 4%
H_2N–⟨⟩–$SO_2 \cdot NH-CO-CH=C(CH_3)_2$	3,3 ,,	696	320	46%
H_2N–⟨⟩–$SO_2 \cdot NH-C(=NH) \cdot NH_2$	33,3 ,,	480	160	67%
	3,3 ,,	480	360	25%
	0,3 ,,	480	472	2%

Zusammen mit den Ergebnissen der ersten Mitteilung geben die vorliegenden einen wohl eindeutigen Beweis, dass die aromatischen Sulfosäuren und die Sulfanilamide mit den Aminosäuren um die Enzymteilchen konkurrieren. Damit liegt ein einfaches Modell für das Studium des Mechanismus von Antibiotica vor, in denen Carboxyl- durch Sulfonsäure- und Sulfonsäure-amidgruppen ersetzt worden sind.

II. Carbonsäuren.

Wenn die Elektronegativität der Sulfonsäuren und deren Amide die wesentliche Voraussetzung für ihre Funktion als Inhibitoren ist, müssen auch die Carbonsäuren die gleiche Wirkung ausüben. Die in Tabelle 8 dargestellten Versuche bestätigen diese Annahme.

Tabelle 8.

Hemmung der Phenylalanin-oxydation durch Carbonsäuren.
(Variation der Inhibitorkonzentration.)
Trockenes Aspisgift 0,25 mg, *l*-Phenylalanin 10^{-5} Mol, Gesamtvolumen 3,0 cm³.
Ermittlung des Q_{O_2} nach 30 Minuten.

Inhibitor	Konzentration des Inhibitors	Q_{O_2}	$Q_{O_2}^{Inhib.}$	Hemmung
Benzoesäure	3,3-milli-m.	248	96	61%
	0,3 ,,	248	232	7%
Salicylsäure	3,3 ,,	488	192	61%
	0,3 ,,	488	512	– 5%
Jodessigsäure	3,3 ,,	488	256	47%
	0,3 ,,	488	376	23%

Es besitzen nicht nur die aromatischen Säuren, sondern auch die aliphatische Jodessigsäure eine gut messbare Affinität zur Ophio-

oxydase. Je höher die Inhibitorkonzentration steigt, desto grösser ist die Hemmung. Es kann aber auch durch Zunahme der Substratkonzentration die Hemmung verkleinert werden[1]).

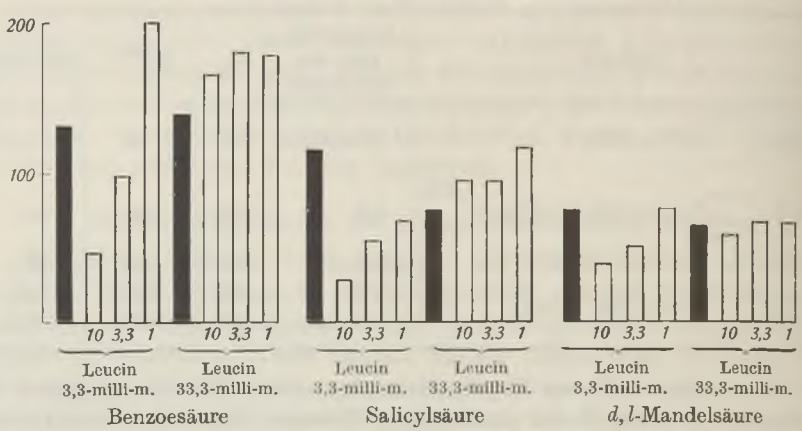


Fig. 4.

Hemmung des Leucinabbaues durch aromatische Carbonsäuren. (Variation der Substrat- und Inhibitorkonzentration.)

Trockenes Aspisgift 0,25 mg, Leucin 10^{-5} Mol (linke Seite) resp. 10^{-4} Mol (rechte Seite). Versuche ohne Inhibitor sind durch schwarze, Versuche mit Inhibitor durch weisse Stäbe dargestellt. Die Höhe der Stäbe gibt den Sauerstoffverbrauch in Kubikmillimetern nach 60 Minuten Versuchsdauer an. Unter den weissen Stäben ist die Konzentration des Inhibitors angegeben (milli-m.)

Mit einem Blick auf die Fig. 4 ist zu erkennen, dass die Hemmung bei der kleinen Leucinkonzentration viel stärker ist, und dass sie bei der grössern Leucinmenge sogar in eine Aktivierung umschlagen kann. Die gleichen Versuche wurden mit demselben Ergebnis für das Phenylalanin durchgeführt. Diese Resultate stimmen mit denen überein, die mit Benzoesäure für den Abbau von *l*-Aminosäuren durch Nierenschnitte erhalten wurden[2]). Bei diesen Versuchen hemmte eine 2,5-milli-molare Benzoesäurelösung die Oxydation einer 2,5-milli-molaren *l*-Leucinlösung um 50 %. Auch hier fand sich die gleiche Abhängigkeit der Inhibitorwirkung von der Substratkonzentration wie bei der Ophio-oxydase. Nur ist bei dieser die Hemmung durch Benzoesäure unter den gleichen Bedingungen wesentlich grösser.

Anorganische elektronegative Gruppen, wie Cl', F', N_3', H_2PO_4', HPO_4'', üben mit den in den vorstehenden Versuchen angewandten Konzentrationen keine Hemmung aus. Es ist also eine elektronegative Gruppe und ein organischer Rest notwendig, damit eine Molekel die *l*-Aminosäure von der Ophio-oxydase verdrängen kann.

---

[1]) Vgl. auch I, Tabelle 8.

[2]) *B. Hernes*, Acta physiol. Scand. **8**, Suppl. XXIII (1944).

III. *l*-Tyrosin-äthylester.

Das früher entwickelte Modell der Ophio-oxydase verlangt nicht nur die Existenz elektronegativer, sondern auch elektropositiver Inhibitoren. Zur Prüfung dieser Frage schienen uns Aminosäure-ester passende Stoffe zu sein, weil bei diesen die negativ geladene Gruppe durch Esterbildung eliminiert ist und nur die positive übrigbleibt. Die Molekel als Ganzes scheint geeignet zu sein, die Bildung des Inhibitor-Enzym-Komplexes zu begünstigen. Wir wählten den *l*-Tyrosin-äthylester, weil dieser imstande ist, bei Applikationen der zweifachen tödlichen Dosis von Habugift[1]) den Tod des Versuchstieres zu verhindern[2]).

Tabelle 9.

Hemmung des *l*-Leucinabbaues durch *l*-Tyrosin-äthylester.
Getrocknetes Aspisgift 0,25 mg, Leucin 10^{-5} Mol, Gesamtvolumen 3,0 cm³. Bestimmung von Q_{O_2} nach 20 Minuten.

l-Leucin	Konzentration Tyrosin-ester	Q_{O_2}	Hemmung
3,3-milli-m.	0 -milli-m.	672	
0 ,,	3,3 ,,	208	
3,3 ,,	3,3 ,,	416	53%
0 ,,	16,7 ,,	264	
3,3 ,,	16,7 ,,	312	67%

Der *l*-Tyrosin-äthylester wird während des Versuchs hydrolytisch gespalten und das freiwerdende Tyrosin oxydiert. Die in 20 Minuten gebildete Menge ist verhältnismässig klein und erhöht die Gesamtmenge der vorhandenen freien Aminosäure (Leucin plus Tyrosin) nicht derart, dass es zu einer Hemmung durch überoptimale Konzentration kommt[3]). Es muss sich deshalb um eine echte Hemmung handeln, wenn in den Ansätzen mit Leucin und Tyrosin-ester die Umsatzgeschwindigkeit viel kleiner ist, als die Summe der Umsatzgeschwindigkeiten von Leucin plus teilweise hydrolysiertem Tyrosin-ester ausmacht. Dabei ist noch zu berücksichtigen, dass im Zeitpunkt der Ablesung ein Teil des Esters schon hydrolysiert ist und somit nicht mehr als Inhibitor wirkt. Die äusserst kleinen Mengen des in Freiheit gesetzten Alkohols beeinflussen die Fermentreaktion nicht.

Die Versuche mit *l*-Tyrosin-äthylester bilden eine weitere Bestätigung des aufgestellten Modells der Ophio-oxydase und bieten möglicherweise eine Erklärung für die erwähnte günstige therapeutische Wirkung gegen Schlangengift. Da weder $K^{\cdot}$ noch $Na^{\cdot}$ den Amino-

---

[1]) Lachesis flavoviridis *Hallow.*
[2]) Zitiert nach *Th. A. Maas*, Tab. Biol. IX, S. 138.
[3]) I, Tabelle 10.

säureabbau hemmend beeinflussen, muss auch hier zu der positiven Ladung noch ein geeigneter organischer Rest hinzukommen, damit die Aminosäuren von der Ophio-oxydase verdrängt werden können.

Experimentelles.

Die Gifte[1]) von Vipera aspis (grössere Zahl von Exemplaren), Vipera latastei (1 Exemplar) und Vipera libetina (2 Exemplare) wurden in üblicher Weise frisch gewonnen und nach Trocknung im Vakuumexsikkator verwendet. Das Bothropsgift stammte von einem in Basel befindlichen Tier und war mehrere Monate alt. Das Cobragift wurde aus Melbourne erhalten und war mehrere Jahre alt.

l-Leucin, *l*-Phenylalanin, *l*-Tyrosin und *l*-Lysin wurde aus Eiweiss in bekannter Weise isoliert. Das ε-Benzoyl-*l*-lysin wurde aus l-Lysin über das Kupfersalz desselben gewonnen[2]). Das $Cu^{\cdot\cdot}$ blockiert die α-ständigen Aminogruppen durch Chelatbildung, so dass bei der Benzoylierung mit Benzoylchlorid nur die endständige Gruppe reagiert. Smp.: 240°—243°, nach *J. C. Eck* und *C. S. Marvel*[3]) 240° und nach *A. C. Kurtz*[2]) 247—260°. Das *l*-Tyrosin-äthylester-hydrochlorid wurde aus Tyrosin in üblicher Weise mit Salzsäure und Alkohol dargestellt. Smp.: 162°—164°, nach *F. Röhmann*[4]) 166°, Stickstoff nach *Kjeldahl*: 6,05% (Theorie 5,72%). Die übrigen Aminosäurepräparate bezogen wir von der Firma *Hoffmann-La Roche*, Basel.

4-Nitro-2-toluolsulfosaures Natrium wurde uns von der Firma *J. R. Geigy*, Basel, geliefert und zur Reinigung aus Wasser mit Tierkohle umkrystallisiert. Von der gleichen Firma erhielten wir Sulfanilamid und N-Dimethylacroyl-p-aminosulfonsäure-amid (Irgamid)[5]).

Wir führten die Versuche in der in der ersten Mitteilung skizzierten Weise[6]) durch. Neue Substrate wurden kontrolliert, ob und wie weit sie ohne Fermentzusatz einen Sauerstoffverbrauch oder eine Ammoniakbildung verursachten, ebenso die Inhibitoren und andern Zusätze.

Der Inhalt der Manometergefässe wurde am Ende des Versuchs in *Conway*-Schalen pipettiert und zur Kontrolle eine Ammoniakbestimmung angeschlossen. Die auf diese Weise erzielten Ergebnisse bestätigen diejenigen, die wir mit den *Warburg*-Manometern erhielten; trotzdem wurden sie nur zu einem kleinen Teil angeführt, weil sie nichts Neues boten, und weil uns vor allem der Verlauf der Reaktion in den ersten 10—60 Minuten interessierte.

Zusammenfassung.

1. Auf verschiedene Weise konnte gezeigt werden, dass in den Giften von Naja, Bothrops atrox, Vipera aspis, Vipera latastei und Vipera libetina das in der ersten Mitteilung als Ophio-*l*-aminosäure-oxydase (Ophio-oxydase) bezeichnete Ferment auftritt. Geringe Unterschiede gehen nicht über die auch sonst bei Fermenten bekannten artspezifischen Eigentümlichkeiten hinaus.

2. *d,l*-Serin weist eine sehr geringe Affinität zur Ophio-oxydase auf. Ein Abbau konnte nur unter extremen Versuchsbedingungen erzwungen werden.

---

[1]) Wir danken den Herren Prof. Dr. *H. Hediger*, *C. Stemmler-Morath*, *P. Seiler* und *J. Schweizer* für die freundliche Überlassung der Giftpräparate.

[2]) *A. C. Kurtz*, J. Biol. Chem. **140**, 705 (1941).

[3]) *J. C. Eck* und *C. S. Marvel*, J. Biol. Chem. **106**, 387 (1934).

[4]) *F. Röhmann*, B. **30**, 1979 (1897).

[5]) Wir danken Herrn Dr. phil. Dr. med. h. c. *P. Läuger* für die beiden uns zur Verfügung gestellten Präparate. [6]) I, S. 1901.

3. Im Gegensatz zu den Diamino-monocarbonsäuren, *l*-Ornithin und *l*-Lysin, wird *l*-Citrullin und ε-Benzoyl-*l*-lysin durch die Ophio-oxydase oxydativ desaminiert.

4. Abkömmlinge des p-Amino-benzolsulfonsäure-amids, Benzoesäure, *d*,*l*-Mandelsäure, Salicylsäure, Jodessigsäure und *l*-Tyrosin-äthylester, hemmen die Ophio-oxydase. Es wird damit die Oxydation aller der bisher untersuchten α-Monoamino-monocarbonsäuren mit asymmetrischem α-Kohlenstoffatom durch die Ophio-oxydase katalysiert. In allen Fällen handelt es sich um eine „competitive inhibition". Die Verbindung von organischem Rest und elektrischer Ladung (positiv und negativ) scheint für die Inhibitorwirkung günstig zu sein.

5. Die Gesamtheit der bisherigen Versuche führt zu einer exakteren Vorstellung über die Eigenschaften, die eine Molekel besitzen muss, um als Substrat von der Ophio-oxydase angegriffen zu werden. Neben der freien Carboxyl- und α-Aminogruppe in der üblichen *l*-Konfiguration kann noch eine weitere schwach elektronegative Gruppe, wie die Säureamidgruppe (Citrullin, ε-Benzoyl-*l*-lysin) oder phenolische Hydroxyle (*l*-Tyrosin, *l*-Dioxyphenyl-alanin) vorhanden sein, während eine sehr ausgeprägt elektropositive (*l*-Lysin, *l*-Ornithin) oder elektronegative Gruppe (Monoamino-dicarbonsäuren) das Zustandekommen oder den Zerfall des Ferment-Substrat-Komplexes verhindert.

Errata.

E. A. Zeller und *A. Maritz*, Helv. **27**, 1888 (1944):

S. 1897, Tabelle 7, zweitunterste Linie: statt „α-Chlortoluol-4-sulfosäure" lies „o-Chlortoluol-4-sulfosäure".

S. 1901, Zusammenfassung, Abschnitt 3: statt „die Sauerstoffproduktion" lies „der Sauerstoffverbrauch".

Aktiengesellschaft Aligena,
Wissenschaftliche Laboratorien, Basel.

47. Zur Kenntnis der Triterpene.

(95. Mitteilung [1])).

Überführung der Sumaresinolsäure in Abbauprodukte des Hederagenins

von L. Ruzicka, J. Norymberski und O. Jeger.

(10. II. 45.)

Vor kurzem[2]) teilten wir einige Beobachtungen mit, welche für die Sumaresinolsäure die Formel einer Oxy-oleanolsäure wahrscheinlich machten. Für die zweite Hydroxylgruppe der Sumaresinolsäure kam nur die Stellung 7 oder 8 im Oleanolsäure-Gerüst in Frage. Für die Identität des Kohlenstoffgerüstes der Sumaresinolsäure mit jenem der Oleanolsäure hatten wir damals allerdings noch keinen endgültigen Beweis. Die Übereinstimmung einiger typischer Reaktionen — besonders der Dien-dion-Bildung — sowie der optischen Drehungen analoger Derivate in der Oleanolsäure- und Sumaresinolsäure-Reihe sprachen aber mit grosser Wahrscheinlichkeit für die Zusammengehörigkeit dieser Triterpensäuren. Die besondere Reaktionsträgheit der funktionellen Gruppe im Ring B verwehrte die schematisch einfach scheinende Umwandlung der Sumaresinolsäure in die Oleanolsäure. Es ist uns jetzt gelungen, durch oxydative Entfernung der C-Atome 1, 7, 23 und 24, ausgehend von Sumaresinolsäure und Hederagenin[3]), zu identischen 27 und 26 C-Atome enthaltenden Abbausäuren zu gelangen. Dabei gemachte Beobachtungen erlaubten nicht nur den Beweis der Identität der Kohlenstoff-Gerüste beider Triterpensäuren, sondern auch die endgültige Festlegung des zweiten Hydroxyls der Sumaresinolsäure am C-Atom 7. Unsicher bleibt dagegen noch die Übereinstimmung der Konfiguration am C-Atom 6. Der Sumaresinolsäure kommt somit die schon in unserer letzten Abhandlung als wahrscheinlich bezeichnete Formel I zu.

Bei der Oxydation des in einigen Reaktionsstufen aus Hederagenin (X) zugänglichen C_{27}-Pyro-keto-lactons[4]) (XI) mit Chromsäure in Gegenwart von Schwefelsäure wird nach Veresterung des sauren Oxydationsproduktes das schon bekannte C_{27}-Oxy-tetrasäure-trimethylester-lacton[5]) VII erhalten. Bei der Durchführung dieser Oxyda-

---

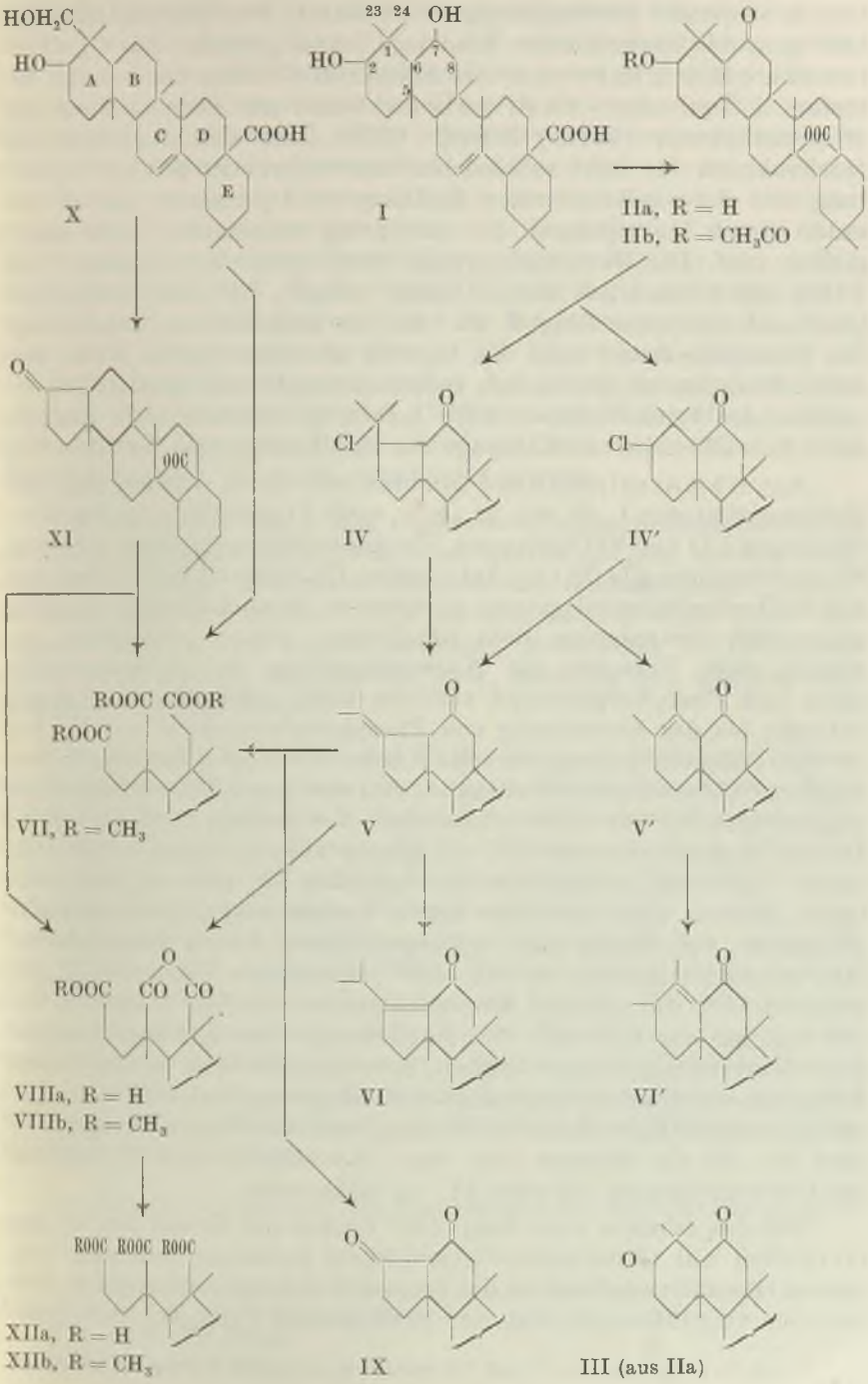
[1]) 94. Mitt. Helv. **28**, 209 (1945).

[2]) Helv. **26**, 2283 (1943).

[3]) Über den Identitätsbeweis des Kohlenstoffgerüstes von Hederagenin und Oleanolsäure vgl. Helv. **19**, 1136 (1936); **20**, 299 (1937).

[4]) Helv. **27**, 1185 (1944).

[5]) *Z. Kitasato*, Acta Phytoch. **9**, 59 (1937); **10**, 204 (1937); vgl. auch Helv. **26**, 2242 (1943).


HOH2C
HO
A
B
C
D
E
COOH
X
23 24 OH
HO
1
2
3
6
7
8
COOH
I
RO
O
OOC
IIa, R = H
IIb, R = CH3CO
O
OOC
XI
Cl
O
IV
Cl
O
IV′
ROOC COOR
ROOC
VII, R = CH3
O
V
O
V′
O
ROOC CO CO
VIIIa, R = H
VIIIb, R = CH3
O
VI
O
VI′
ROOC ROOC ROOC
XIIa, R = H
XIIb, R = CH3
O
O
IX
O
O
III (aus IIa)

tion in siedender Eisessiglösung ohne Zusatz von Schwefelsäure erhält man das nächstniedere homologe Abbauprodukt, das C_{26}-Oxytetrasäure-lacton in Form seines Anhydrids (VIIIa), das bei der Titration 1 Äquivalent Alkali verbraucht und mit Diazomethan den Monomethylester (VIIIb) liefert. VIIIb lässt sich unzersetzt im Hochvakuum bei 220° sublimieren und verbraucht bei der Verseifung mit 0,5-n. alkoholischer Kalilauge 3 Äquivalente Alkali, da unter diesen Bedingungen der Lactonring bekanntlich nicht angegriffen wird. Die Methylestergruppe wird schon beim Kochen von VIIIb mit 0,1-n. alkoholischer Lauge verseift. Die Anhydridgruppe leitet sich also vom Ring B ab. Bei der präparativen Ausführung der Verseifung erhält man das C_{26}-Oxy-tetrasäure-lacton XIIa, das durch Titration als dreibasisch befunden wurde und das mit Diazomethan den Trimethylester XIIb liefert, in welchem beim Kochen mit 0,5-n. alkoholischer Kalilauge nur eine Estergruppe verseift wird.

Aus Sumaresinolsäure konnten wir durch Entfernung der Kohlenstoffatome 1, 23 und 24 (bzw. noch 7) gleichfalls zu den Verbindungen VII und VIII gelangen. Um dieses Ziel zu erreichen, war eine Wasserabspaltung beim Oxy-keto-lacton IIa beabsichtigt. Dabei war eine Retropinakolinumlagerung zu erwarten, wonach die ursprüngliche quaternäre Gruppierung dem oxydativen Abbau zugänglich geworden wäre. Versuche zur Wasserabspaltung mit Jodwasserstoffsäure und Phosphorpentoxyd verliefen nicht befriedigend. Dagegen entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf IIa bei 20° eine Chlorverbindung, die beim Kochen mit 5-proz. methanolischer Kalilauge Chlorwasserstoff abspaltet und eine gegen Tetranitromethan ungesättigte, bei 183—184° schmelzende Verbindung $C_{30}H_{44}O_3$ liefert. Dieses Präparat weist im U.V. ein Absorptionsmaximum bei 260 mμ, log $\varepsilon = 2{,}7$[1]) auf, enthält also nur ungefähr 5% eines α,β-ungesättigten Ketons, lässt sich aber durch Kochen mit Chlorwasserstoff-Essigsäure vollständig zum α,β-ungesättigten Keton isomerisieren. Das dabei entstandene, bei 271—272° schmelzende Isomere $C_{30}H_{44}O_3$ weist im U.V. die typische Absorptionsbande mit dem Maximum bei 260 mμ, log $\varepsilon = 4{,}02$ auf. Die Entstehung einer α,β-ungesättigten Keto-Gruppierung ist nur möglich, wenn eine der eben beschriebenen Reaktionsstufen unter Retropinakolinumlagerung verlaufen war. Für die α,β-ungesättigte Keto-Verbindung sind die Formulierungen VI oder VI′, für das Isomere vom Smp. 183—184° V oder V′, und für die Chlorverbindung IV oder IV′ zu diskutieren.

Für das Isomere vom Smp. 183° konnte auf Grund des bei der Oxydation mit Chromsäure-Schwefelsäure isolierten neutralen und sauren Oxydationsproduktes die Formel V sichergestellt werden. Das neutrale Oxydationsprodukt der Bruttoformel $C_{27}H_{38}O_4$ stellt gelb-

[1]) Die U.V.-Spektra von V und VI wurden in alkohol. Lösung aufgenommen.

grünliche Krystalle vor, die nach kurzem Schmelzen oder Sublimieren in Hochvakuum[1]) mit Eisen(III)-chlorid eine Violettfärbung geben und daher eine enolisierbare β-Diketo-Gruppierung enthalten müssen. Das saure Oxydationsprodukt aus V erwies sich mit dem früher aus Hederagenin bereiteten C_{27}-Oxy-tetrasäure-trimethylester-lacton[2]) (VII) als identisch. Die Anwesenheit des Essigsäure-Restes in dieser Verbindung, die den C-Atomen 7 und 8 des ursprünglichen Gerüstes entspricht, ist ein eindeutiger Beweis für die Stellung 7 der zweiten Hydroxylgruppe der Sumaresinolsäure. Daraus folgt für das vorhin erwähnte β-Diketon $C_{27}H_{38}O_4$ Formel IX, für das ungesättigte Ketolacton vom Smp. 183° Formel V und für das Isomere mit der α,β-ungesättigten Ketogruppierung Formel VI. Ungewiss bleibt noch, ob die Retropinakolinumlagerung schon bei der Chlorierung von IIa oder erst bei der nachfolgenden Chlorwasserstoff-Abspaltung stattgefunden hat. Für diese Chlorverbindung kann daher zwischen den Formeln IV oder IV′ nicht entschieden werden.

Die Oxydation von V mit Chromsäure (ohne Schwefelsäure) in siedender Eisessiglösung führt zu einer Säure $C_{26}H_{36}O_7$, die sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem oben beschriebenen C_{26}-Oxytetrasäure-anhydrid-lacton VIIIa als identisch erweist. Auch die Identität der aus den Säuren bereiteten Methylester VIIIb konnte durch Schmelzpunkt, Mischprobe, spez. Drehung und Analyse einwandfrei bewiesen werden.

Die Abbauprodukte VII und VIII erfassen 27 Kohlenstoffatome der Sumaresinolsäure, geben aber keine Auskunft über die Konfiguration der Hydroxylgruppe in Stellung 2 und der Verknüpfungsstelle der Ringe A/B am C 6. Für die Hydroxylgruppe im Ringe A konnte auf folgendem Wege die gleiche Konfiguration wie bei allen Vertretern der Oleanolsäuregruppe wahrscheinlich gemacht werden. Das durch Oxydation von IIa mit Chromsäure hergestellte Diketo-lacton III liefert nämlich bei der katalytischen Hydrierung mit Platin in Eisessiglösung ausschliesslich die Verbindung IIa, die als solche und als Acetat (IIb) charakterisiert wurde. Da wir früher beobachteten, dass unter den gleichen Bedingungen aus β-Amyron ausschliesslich β-Amyrin[3]) entsteht, so ist wohl für das Hydroxyl am C-Atom 2 bei der Sumaresinolsäure gleichfalls die in der Oleanolsäure-Reihe normale Konfiguration anzunehmen.

Der *Rockefeller Foundation* in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

---

[1]) Es wurde in unserem Laboratorium wiederholt beobachtet, dass manche α-, bzw. β-Diketone erst nach dem Erhitzen enolisieren.

[2]) Helv. **26**, 2242 (1943).

[3]) Helv. **24**, 248 (1941).

Experimenteller Teil[1]).

A. *Hederagenin-Reihe.*

Oxydation des C_{27}-Pyroketons (XI) mit Chromsäure in Gegenwart von Schwefelsäure.

Zu einer Lösung von 108 mg des Ketons[2]) in 5 cm³ Eisessig wird 0,1 cm³ konz. Schwefelsäure und eine Lösung von 60 mg Chromtrioxyd in 0,5 cm³ Eisessig gegeben. Nach 24-stünd. Stehen wird Methanol zugesetzt, die Lösung in Wasser gegossen und der ausfallende Niederschlag in Äther aufgenommen. Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Sodalösung werden 90 mg saure Produkte ausgezogen, die mit Diazomethan verestert wurden. Beim Umlösen des rohen Esters aus Methanol erhält man Nadeln vom Smp. 199°—200°. Zur Analyse wurde bei 190° im Hochvakuum sublimiert.

1,710 mg Subst. gaben 4,194 mg CO_2 und 1,327 mg H_2O

$C_{30}H_{46}O_8$	Ber. C 67,39	H 8,67%
	Gef. „ 66,93	„ 8,68%

Nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit einem früher[3]) dargestellten Präparat liegt das C_{27}-Oxy-tetrasäure-trimethylester-lacton (VII) vor.

Oxydation des C_{27}-Pyroketons (XI) mit Chromsäure in siedender Eisessiglösung.

170 mg Substanz werden in 5 cm³ Eisessig gelöst, mit einer Lösung von 300 mg Chromtrioxyd in 0,3 cm³ Wasser und 2,5 cm³ Eisessig bei Siedehitze versetzt und noch $1^1/_2$ Stunden am Rückfluss gekocht. Die überschüssige Chromsäure wird mit Methanol zerstört, das Gemisch in angesäuertes Wasser gegossen und der ausgeschiedene Niederschlag in Äther aufgenommen. Die Hauptmenge (110 mg) des Reaktionsproduktes wird mit verdünnter Sodalösung ausgezogen. Die rohe Säure krystallisiert aus Aceton-Hexan in Nadeln oder Blättchen vom Smp. 245—246°. Beim Schmelzen beobachtet man keine Gasentwicklung, doch bildet sich direkt oberhalb der Schmelze ein farbloser Belag. Mit Tetranitromethan, konz. Schwefelsäure und Eisen(III)-chlorid gibt die Substanz keine Farbreaktionen. Zur Analyse wurde im Hochvakuum über Nacht bei 130° getrocknet.

3,555 mg Subst. gaben 8,823 mg CO_2 und 2,521 mg H_2O
5,534 mg Subst. wurden in 5 cm³ Alkohol gelöst und mit 0,01-n. Kalilauge kalt titriert. Verbraucht wurden 1,256 cm³ 0,01-n. KOH.

$C_{26}H_{36}O_7$	Ber. C 67,80	H 7,88%	Mol.-Gew. 460,55
	Gef. „ 67,73	„ 7,94%	Äqu.-Gew. 440,6

Es liegt das C_{26}-Oxy-tetrasäure-anhydrid-lacton (VIIIa) vor.

Methylester (VIIIb). 50 mg der Säure werden in Chloroform gelöst und mit Diazomethan verestert. Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol ergibt bei 254,5—255° schmelzende Blättchen, die mit Tetranitromethan, konz. Schwefelsäure bzw. Eisen(III)-chlorid keine Färbungen geben. Zur Analyse wurde bei 220° im Hochvakuum sublimiert.

---

[1]) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. Die spez. Drehungen wurden in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge bestimmt.

[2]) Helv. **26**, 2249 (1943).

[3]) Vgl. Helv. **26**, 2242 (1943).

3,646; 3,705 mg Subst. gaben 9,131; 9,288 mg CO_2 und 2,651; 2,680 mg H_2O
3,922 mg Subst. verbr. nach *Vieböck* und *Brecher* 2,341 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$.
9,790 mg Subst. verbr. bei 14-stünd. Kochen mit 0,5-n. alkohol. Kalilauge 0,624 cm³ 0,1-n. KOH
8,501 mg Subst. verbr. bei 20-stünd. Kochen mit 0,1-n. alkohol. Kalilauge 0,540 cm³ 0,1-n. KOH.

$C_{27}H_{38}O_7$	Ber. C 68,33	H 8,07	1 OCH_3 6,54%	Mol.-Gew. 474,574
	Gef. „ 68,34; 68,41	„ 8,13; 8,09	OCH_3 6,17%	Äqu.-Gew. 156,9; 157,4

$[\alpha]_D = \pm 0^0$ (c = 1,02)

Alkalische Verseifung des C_{26}-Oxy-tetrasäure-anhydrid-methylester-lactons (VIIIb).

75 mg Substanz werden mit einer Lösung von 560 mg Kaliumhydroxyd in 20 cm³ 80-proz. Alkohol über Nacht am Rückfluss gekocht. Die rohe Säure krystallisiert aus Aceton-Hexan in kleinen Blöckchen, die bei 208⁰ sintern, dann wieder erstarren und schliesslich bei 245—246⁰ scharf schmelzen. Die Verbindung gibt mit dem Oxy-tetrasäure-anhydrid-lacton VIIIa gemischt keine Schmelzpunktserniedrigung. Zur Analyse wurde im Hochvakuum 14 Stunden bei 135⁰ getrocknet.

3,750 mg Subst. gaben 9,009 mg CO_2 und 2,764 mg H_2O
5,892 mg Subst. wurden in 5 cm³ Alkohol gelöst und mit 0,01-n. Kalilauge kalt titriert. Verbrauch 3,444 cm³ 0,01-n. KOH.

$C_{26}H_{38}O_8$	Ber. C 65,52	H 8,00%	Mol.-Gew. 478,56
	Gef. „ 65,56	„ 8,25%	Äqu.-Gew. 171,1

Es liegt das C_{26}-Oxy-tetrasäure-lacton XIIa vor.

Trimethylester. 40 mg Säure werden in Methanol gelöst und mit Diazomethan verestert. Aus wässerigem Methanol erhält man bei 139⁰ schmelzende Blättchen. Zur Analyse wurde über P_2O_5 im Hochvakuum 4 Tage bei 95⁰ getrocknet.

3,764 mg Subst. gaben 9,216 mg CO_2 und 2,874 mg H_2O
3,171 mg Subst. verbr. nach *Vieböck* und *Brecher* 5,516 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$
20,555 mg Subst. verbr. bei 20-stünd. Kochen mit 0,5-n. alkohol. Kalilauge 0,460 cm³ 0,1-n. KOH.

$C_{29}H_{44}O_8$	Ber. C 66,90	H 8,52	3 OCH_3 17,88%	Mol.-Gew. 520,64
	Gef. „ 66,82	„ 8,54	3 „ 17,99%	Äqu.-Gew. 446,8

$[\alpha[_D = -29,6^0$ (c = 0,844)

Es liegt das C_{26}-Oxy-tetrasäure-trimethylester-lacton (XIIb) vor.

B. *Sumaresinolsäure-Reihe.*

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das 13,28-Lacton der 2,13-Dioxy-7-oxo-oleanan-28-säure[1]) (IIa).

500 mg Substanz werden mit 2,5 g Phosphorpentachlorid in 10 cm³ Tetrachlorkohlenstoff über Nacht geschüttelt. Das Reaktionsgemisch wird in Äther aufgenommen und mit Wasser und verdünnter Natronlauge gewaschen. Nach Umlösen des Rohproduktes aus Chloroform-Methanol oder Aceton erhält man Blättchen, die bei 208—210⁰ schmelzen[2]). Gegen Tetranitromethan ist die Verbindung gesättigt. Zur Analyse wurde 15 Stunden bei 80⁰ im Hochvakuum getrocknet.

---

[1]) Helv. **26**, 2295 (1943).

[2]) Der Schmelzpunkt ist scharf, schwankt aber von Bestimmung zu Bestimmung innerhalb einiger Grade.

3,696 mg Subst. gaben 9,978 mg CO_2 und 3,070 mg H_2O
5,170 mg Subst. gaben 1,520 mg AgCl

$C_{30}H_{45}O_3Cl$ Ber. C 73,66 H 9,27 Cl 7,25%
Gef. „ 73,68 „ 9,29 „ 7,27%

$[\alpha]_D = \pm 0^0$ (c = 0,767)

Es liegt IV bzw. IV′ vor.

Alkalische Behandlung. 1 g der Chlorverbindung werden mit 75 cm³ 5-proz. methanolischer Kalilauge 3 Stunden am Rückfluss gekocht; die nun klare Lösung wird mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Es krystallisieren in Rosetten angeordnete Prismen aus, die nach nochmaligem Umlösen aus Methanol-Wasser konstant bei 183—184° schmelzen. Die Substanz ist halogenfrei und gibt mit Tetranitromethan eine schwach braune Färbung. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 180° sublimiert.

3,723 mg Subst. gaben 10,846 mg CO_2 und 3,248 mg H_2O

$C_{30}H_{44}O_3$ Ber. C 79,60 H 9,80%
Gef. „ 79,50 „ 9,76%

$[\alpha]_D = -19,1^0$ (c = 0,68)

Es liegt die Verbindung V vor.

Isomerisierung. 200 mg V werden in 15 cm³ Methanol mit 1,5 cm³ konz. Salzsäure 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Aufarbeitung und Krystallisation aus Methanol erhält man Blättchen, die bei 271—272° (Hochvakuum) schmelzen und mit Tetranitromethan eine sehr schwach gelbe Färbung geben, die wohl auf Spuren des nicht isomerisierten V zurückzuführen ist. Zur Analyse wurde bei 210° im Hochvakuum sublimiert.

3,723 mg Subst. gaben 10,865 mg CO_2 und 3,308 mg H_2O

$C_{30}H_{44}O_3$ Ber. C 79,60 H 9,80%
Gef. „ 79,64 „ 9,94%

$[\alpha]_D = +86,2^0$ (c = 0,65)

Es liegt die Verbindung VI vor.

Oxydation des Lactons (V) mit Chromsäure in siedender Eisessiglösung.

500 mg Substanz werden in 20 cm³ Eisessig heiss gelöst und mit einer Lösung von 900 mg Chromtrioxyd in 1 cm³ Wasser und 10 cm³ Eisessig versetzt. Nach 1-stünd. Kochen wird die überschüssige Chromsäure mit Methanol zerstört, die Lösung in angesäuertes Wasser gegossen und der ausgefallene Niederschlag in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird nacheinander mit Wasser, 10-proz. Kaliumhydrogencarbonat-Lösung, verdünnter Sodalösung (das dabei ausgefallene schwer lösliche Natriumsalz wird mit der wässerigen Schicht abgetrennt) und mit verdünnter Natronlauge geschüttelt.

Das Neutralprodukt (120 mg) ist amorph und wurde nicht näher untersucht. Das aus dem Kaliumhydrogencarbonat-Auszug gewonnene saure Produkt wurde mit Diazomethan verestert, doch konnte der Ester, auch nach chromatographischer Reinigung nicht zur Krystallisation gebracht werden. Mit Natronlauge werden keine sauren Anteile mehr ausgezogen.

Aus dem Soda-Auszug gewinnt man 270 mg Säure, die aus Aceton-Hexan in Nadeln vom Smp. 245—246° krystallisiert. Die Farbreaktionen mit Tetranitromethan, konz. Schwefelsäure oder Eisen(III)-chlorid sind negativ. Zur Analyse wurde 40 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,654 mg Subst. gaben 9,096 mg CO_2 und 2,596 mg H_2O

$C_{26}H_{36}O_7$ Ber. C 67,80 H 7,88%
Gef. „ 67,93 „ 7,95%

Nach Schmelzpunkt und Mischprobe ist die Substanz mit dem oben beschriebenen durch Oxydation des Pyro-ketons (XI) mit Chromsäure gewonnenen C_{26}-Oxy-tetrasäureanhydrid-lacton (VIIIa) identisch.

Methylester (VIIIb). 70 mg der Säure (VIIIa) werden in Chloroform gelöst und mit ätherischer Diazomethan-Lösung verestert. Aus Chloroform-Methanol erhält man Blättchen vom Smp. 254—254,5°, die mit Tetranitromethan, konz. Schwefelsäure oder Eisen(III)-chlorid keine Farbreaktionen geben. Zur Analyse wurde bei 220° im Hochvakuum sublimiert.

3,651 mg Subst. gaben 9,133 mg CO_2 und 2,656 mg H_2O
4,058 mg Subst. verbr. nach *Vieböck* und *Brecher* 2,647 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$.
9,110 mg Subst. verbr. bei 14-stünd. Kochen mit 0,5-n. alkohol. Kalilauge 0,513 cm³ 0,1-n. KOH

$C_{27}H_{38}O_7$	Ber. C 68,33	H 8,07	1 OCH_3 6,54%	Mol.-Gew. 474,57
	Gef. „ 68,27	„ 8,14	1 „ 6,77%	Äqu.-Gew. 177,6

$[\alpha]_D = -2^0$ (c = 0,86)

Nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spez. Drehung ist die Verbindung mit dem oben beschriebenen C_{26}-Oxy-tetrasäure-anhydrid-methylester-lacton (VIIIb) identisch.

Oxydation des Lactons (V) mit Chromsäure in Gegenwart von Schwefelsäure.

Zu einer Lösung von 250 mg Substanz (V) in 10 cm³ Eisessig werden 0,2 cm³ konz. Schwefelsäure und dann eine Lösung von 250 mg Chromtrioxyd in 3 cm³ Eisessig gegeben, Nach 20-stünd. Stehen bei Zimmertemperatur wird wie bei der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Oxydationsvariante aufgearbeitet.

Aus dem neutralen Produkt der Oxydation (140 mg) erhält man nach wiederholtem, verlustreichem Umlösen aus Chloroform-Methanol grüngelb schimmernde quadratische Blättchen vom Smp. 260—262° [1]). Mit Tetranitromethan geben sie keine Farbreaktion, mit konz. Schwefelsäure Gelbfärbung, mit Eisen(III)-chlorid Violettfärbung, aber nur nachdem die Substanz sublimiert oder geschmolzen worden ist. Zur Analyse wurde bei 210° im Hochvakuum sublimiert.

2,264 mg Subst. gaben 6,309 mg CO_2 und 1,820 mg H_2O

$C_{27}H_{38}O_4$	Ber. C 76,02	H 8,98%
	Gef. „ 76,05	„ 9,00%

Es liegt das β-Diketon IX vor.

Die bei zwei Ansätzen gewonnenen sauren Anteile des Kaliumhydrogencarbonat-Auszuges (130 mg) werden mit Diazomethan verestert und der rohe Ester in benzolischer Lösung über eine Säule aus 4 g Aluminiumoxyd (Aktivität I) chromatographiert. Mit Benzol-Äther (1:1) werden 20 mg Substanz eluiert, die aus wässrigem Methanol in langen Nadeln krystallisiert. Nach mehrmaligem Umlösen steigt der Smp. auf 201—202°. Zur Analyse wurde bei 180—190° im Hochvakuum sublimiert.

1,850 mg Subst. gaben 4,580 mg CO_2 und 1,396 mg H_2O
1,428 mg Subst. verbr. nach *Vieböck* und *Brecher* 2,403 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$

$C_{30}H_{46}O_8$	Ber. C 67,39	H 8,67	3 OCH_3 17,40%	
	Gef. „ 67,56	„ 8,44	3 „ 17,40%	

$[\alpha]_D = -27,4^0$ (c = 0,62)

Die Verbindung ist nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spez. Drehung mit dem früher aus Hederagenin[2]) bereiteten C_{27}-Oxy-tetrasäure-trimethylester-lacton (VII) identisch.

---

[1]) Bei wenig veränderten Bedingungen der Bestimmung schwankt der Smp. um einige Grade.

[2]) Vgl. Helv. **26**, 2242 (1943). Wir haben dort für das Tetrasäure-ester-lacton (VII) $[\alpha]_D = -16,6^0$ gefunden; eine nun an reinem Produkt wiederholt bestimmte spez. Drehung ergab $[\alpha]_D = -28,6^0$ (c = 0,56); *Kitasato* fand für dieselbe Verbindung $[\alpha]_D = -23,9^0$.

Oxydation des 13,28-Lactons der 2,13-Dioxy-7-oxo-oleanan-28-säure (IIa)[1]) mit Chromsäure zu III.

215 mg Substanz werden in 10 cm³ Eisessig gelöst, bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 49 mg Chromtrioxyd in 7 cm³ Eisessig versetzt und 14 Stunden stehen gelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man aus Chloroform-Methanol prismatische Nadeln vom Smp. 310—311° (Hochvakuum). Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 230° sublimiert.

3,612 mg Subst. gaben 10,156 mg CO_2 und 3,024 mg H_2O

$C_{30}H_{44}O_4$ Ber. C 76,88 H 9,46%
Gef. ,, 76,73 ,, 9,37%

$[\alpha]_D = -18,8^0$ (c = 0,43)

Katalytische Hydrierung der Diketoverbindung III zu IIa. 70 mg Substanz vom Smp. 310—311° werden in 35 cm³ Eisessig gelöst und in Anwesenheit von 50 mg vorreduziertem Platinoxyd hydriert. Nach zweimaligem Umlösen aus Chloroform-Methanol erhält man 25 mg Nadeln, die bei ca. 360° (Hochvakuum) schmelzen und nach der Mischprobe mit IIa identisch sind.

Acetylierung. Die erste und die zweite Mutterlauge der eben erwähnten Krystallisation von IIa werden getrennt zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Acetanhydrid-Pyridin acetyliert. Nach der Aufarbeitung erhält man aus beiden Ansätzen aus Chloroform-Methanol Nadeln, die bei 322—324° (Hochvakuum) schmelzen. Nach der Mischprobe und der spez. Drehung liegt reines IIb vor[2]).

$[\alpha]_D = +8,7^0$ (c = 0,75)

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den Herren *W. Manser* und *W. Ingold* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

---

[1]) Helv. **26**, 2283 (1943).
[2]) Helv. **26**, 2295 (1943).

48. Über Steroide und Sexualhormone.

(112. Mitteilung[1])).

Über gesättigte Lactone der Digoxigenin-Reihe

von Pl. A. Plattner, L. Ruzieka und J. Pataki.

(10. II. 45.)

Vor kurzem wurde über eine Synthese des 12-Epi-14-desoxy-digoxigenins (VIII) berichtet[2]). Es ist uns nun gelungen, dieses synthetische Produkt mit dem natürlichen Digoxigenin zu verknüpfen und damit die heute angenommene Konstitution des letzteren weiter zu stützen.

Wird das bereits von *S. Smith*[3]) hergestellte Anhydro-digoxigenin (I) mit Platin in Eisessig hydriert, so entsteht ein weitgehend einheitliches Tetrahydro-anhydro-digoxigenin (II), das, wie sich zeigte, inbezug auf die Konfiguration am C-Atom 20 der normalen Reihe angehört[4]). Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig erhält man daraus das bereits von *Tschesche* und *Bohle*[5]) beschriebene Tetrahydro-anhydro-digoxigenon (IV).

Dieses Diketon der Digoxigenin-Reihe liess sich nun auch aus dem synthetischen 12-Epi-14-desoxy-digoxigenin (VIII) erhalten. Bei der Hydrierung des letzteren entsteht zuerst ein Gemisch der beiden an C 20 isomeren Dioxy-lactone (V) und (VI). Da sich die beiden Verbindungen nicht trennen liessen, so wurde dieses Gemisch direkt mit Chromsäure oxydiert. Das Oxydationsprodukt konnte dann in zwei isomere Tetrahydro-anhydro-digoxigenone (III) und (IV) aufgeteilt werden. Das eine der Isomeren erwies sich als identisch mit dem aus natürlichem Digoxigenin in der oben beschriebenen Weise hergestellten Präparat (IV). Im zweiten liegt die entsprechende 20-Iso-Verbindung vor. Die Zugehörigkeit der letzteren zur Iso-Reihe liess sich in folgender Weise ermitteln.

Wir haben früher[6]) bei der Hydrierung des $\Delta^{20,22}$-3α,12β,21-Trioxy-nor-cholensäure-lactons-(23 $\rightarrow$ 12) unter teilweiser Eliminierung der Hydroxyl-Gruppe an C 21 ein Gemisch von 2 gesättigten Lactonen (VII und VIIa) erhalten. Das Dioxy-säure-lacton (VIIa) erwies sich dabei als verschieden von dem entsprechenden aus Nor-desoxy-cholsäure erhältlichen Produkt und gehört demnach der 20-Iso-Reihe an. Man ist deshalb wohl berechtigt anzunehmen, dass auch das

---

[1]) 111. Mitt., Helv. **28**, 250 (1945).

[2]) *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner* und *J. Pataki*, Helv. **27**, 988 (1944).

[3]) *S. Smith*, Soc. **1930**, 2479.

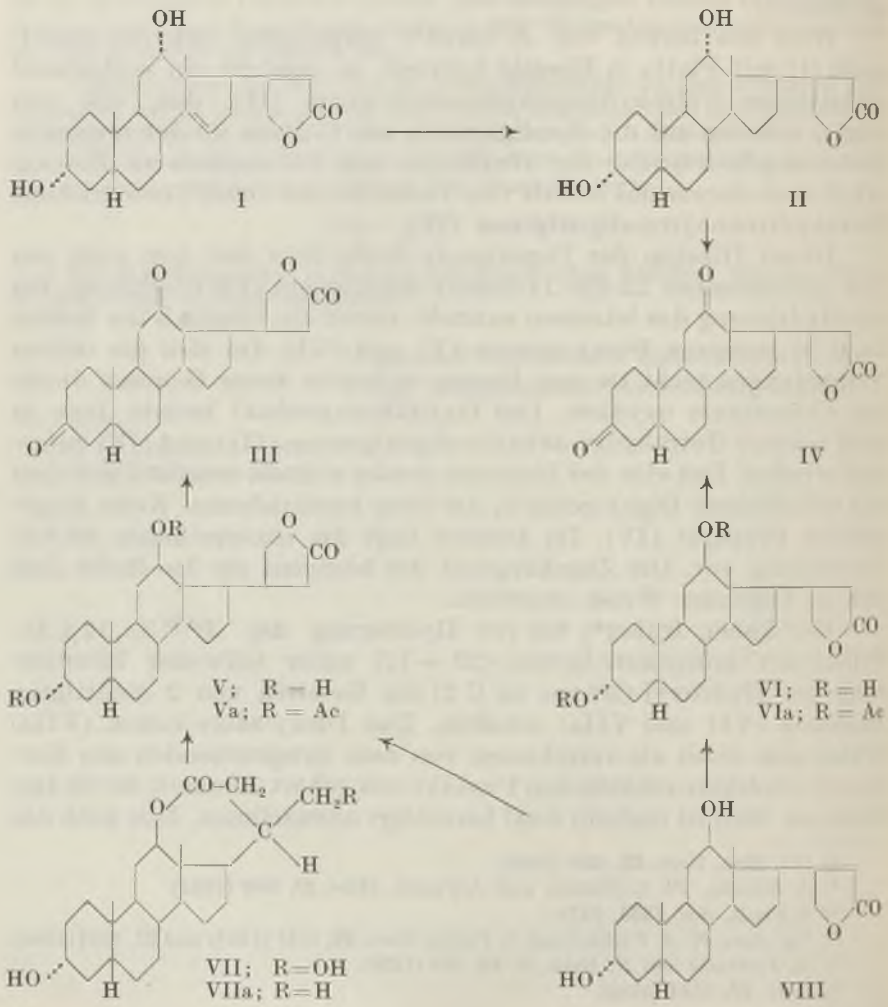
[4]) Vgl. dazu *Pl. A. Plattner* und *J. Pataki*, Helv. **26**, 1241 (1943) und **27**, 1544 (1944).

[5]) *R. Tschesche* und *K. Bohle*, B. **69**, 795 (1936).

[6]) Helv. **27**, 1544 (1944).

Trioxy-säure-lacton (VII), bei welchem die Hydroxyl-Gruppe an C 21 während der Hydrierung nicht eliminiert wurde, der 20-Iso-Reihe angehört. Nun liess sich das 23 → 12-Lacton (VII) in ein isomeres 23 → 21-Lacton (V) überführen, dem mithin an C 20 ebenfalls die Iso-Konfiguration zukommen muss. Bei der Oxydation dieses letzteren (V) mit Chromsäure erhält man, wie erwartet, das oben beschriebene Isomere (III) des Tetrahydro-anhydro-digoxigenons (IV).

Zusammenfassend ergibt sich demnach folgendes Bild: Aus Anhydro-digoxigenin (I) wurde ein einheitliches, der normalen Reihe angehörendes Tetrahydro-anhydro-digoxigenon (IV) erhalten. Das synthetische 12-Epi-14-desoxy-digoxigenin (VIII) lieferte ein Gemisch der beiden an C 20 isomeren Tetrahydro-anhydro-digoxigenone



(III und IV), während aus dem mit (VIII) isomeren $\Delta^{20,22}$-3 α, 12 β, 21-Trioxy-norcholensäure-lacton-(23 → 12) wieder ein einheitliches 20-Isotetrahydro-anhydro-digoxigenon (III) entstand.

Anschliessend liess sich dann auch das als Hydrierungsprodukt des 12-Epi-14-desoxy-digoxigenins (VIII) entstehende Gemisch über die Diacetate (Va und VIa) in die beiden an C 20 isomeren Dihydro-lactone (V und VI) aufspalten, von denen (V) sich als identisch erwies mit der früher[1]) durch Isomerisierung des 23→12-Lactons (VII) erhaltenen Verbindung. Die obigen Resultate wurden durch diesen Befund erneut bestätigt und gesichert.

Ausser den an C 20 isomeren Paaren der Norsäuren[2]) sind jetzt mithin auch verschiedene Paare von hydrierten Lactonen mit derartiger Isomerie bekannt. Eine Reihe solcher Isomerer sind in der Tabelle zusammengestellt. Bei den Verbindungen der Zeilen 1—5 handelt es sich um Säuren bzw. Säure-Derivate, deren relative Konfiguration an C 20 feststeht. Die 23 → 21-Lactone der Zeilen 6, 7 und 8 sind untereinander und durch die oben beschriebenen Versuche auch mit den isomeren Nor-desoxy-cholsäuren (Zeile 5) verknüpft, so dass die angegebene Konfigurationszuteilung als sehr wahrschein-

Tabelle.

Zusammenstellung einiger inbezug auf C-Atom 20 isomerer Verbindungen.

		Normale Reihe		20-Iso-Reihe	
		Smp.	$[\alpha]_D$	Smp.	$[\alpha]_D$
1	3β-Oxy-nor-allocholansäure[3])	226°	+22,9°(A)	265°	+18° (A)
2	Methylester von (1)[3]).	158°	+19,1°	171°	+16,4°
3	Methylester-acetat von (1)[3])	163°	+11,6°	137°	+ 8,2°
4	$\Delta^{5,6}$-3β-Oxy-nor-cholensäure[3]) . . .	245°	−41,2°(A)	264°	−44,7°(A)
5	Nor-desoxy-cholsäure[4])[5])	212°	+57,7°(A)	233°	+51,3(A)°
6	3α, 12β, 21-Trioxy-norcholansäure-lacton-(23→21) (V und VI)[6]) . .	225°	+62,8°	243°	+56,8°
7	Diacetat von (6) (Va und VIa) . . .	188°	+122°	209°	+116°
8	Tetrahydro-anhydro-digoxigenon (III und IV)[6])	297°	+132°	312°	+123°
9	3β-Acetoxy-21-oxy-nor-allo-cholansäure-lacton-(23→21)[7])	204°	+19,0°	243°	+ 5,9°
10	21-Oxy-nor-allo-cholansäure-lacton-(23→21)[8])	180°	+24,3°	178°	+11,3°

Alle Drehungen, ausser den mit (A = Alkohol) bezeichneten, sind in Chloroform bestimmt.

---

[1]) Vgl. *Pl. A. Plattner* und *J. Pataki*, Helv. **27**, 1547 (1944).
[2]) *Pl. A. Plattner* und *J. Pataki*, Helv. **26**, 1241 (1943); **27**, 1547 (1944).
[3]) Helv. **26**, 1241 (1943).
[4]) *J. Kazuno* und *T. Shimizu*, J. Biochemistry, **29**, 421 (1939).
[5]) Helv. **27**, 1544 (1944).
[6]) Diese Arbeit.
[7]) *L. Ruzicka*, *Pl. A. Plattner* und *A. Fürst*, Helv. **24**, 716 (1941).
[8]) *R. Tschesche*, Z. physiol. Ch. **222**, 50 (1933).

lich betrachtet werden darf. Die Verbindungen der Zeilen 9 und 10 wurden auf Grund der spez. Drehung eingeordnet. Die 23 → 21-Lactone der Iso-Reihe besitzen demnach, wie die 20-Iso-nor-säuren, jeweils eine etwas niedrigere spez. Drehung als die Verbindungen der normalen Reihe. Die Tatsache, dass bei dieser Einteilung die Iso-Derivate fast durchwegs den höheren Schmelzpunkt besitzen und sich meist als die schwerer löslichen erweisen, kann ebenfalls zur Stützung dieser konfigurativen Zuordnung verwendet werden.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die gleiche Art von Isomerie am Kohlenstoff-Atom 20 auch bei den 21,23-Disäuren vom Typus der Digitoxan-disäure möglich ist, bei diesen Säuren aber bisher offenbar nur in einem einzigen Falle von *R. Tschesche*[1]) etwas näher untersucht wurde.

Der *Rockefeller Foundation* in New York und der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil[2]).

Anhydro-digoxigenin (I)[3]).

3 g Digoxigenin wurden in 300 cm³ 50-proz. Alkohol, die 15 g konz. Schwefelsäure enthielten, 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Die abgekühlte Lösung wurde mit der gleichen Menge Wasser versetzt und das ausgeschiedene Öl in Eissgester aufgenommen. Die mit Wasser gewaschene Lösung wurde getrocknet und auf ein kleines Volumen eingeengt. Nach längerem Stehen krystallisierten 1,63 g aus. Nach dreimaligem Umkrystallisieren lag der Smp. bei 181—182°. Zur Analyse wurde 20 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,673 mg Subst. gaben 9,949 mg CO_2 und 2,910 mg H_2O

$C_{23}H_{32}O_4$	Ber.	C 74,16	H 8,66%
	Gef.	„ 73,92	„ 8,87%

$$[\alpha]_D^{22} = +2{,}1^0 \text{ (c = 1,326 in Chloroform)}$$

Tetrahydro-anhydro-digoxigenin (II).

1,5 g Anhydro-digoxigenin (I) wurden in 15 cm³ Eisessig mit 340 mg vorreduziertem Platinoxyd hydriert. In 5 Stunden wurden 184.6 cm³ (0°, 760 mm) Wasserstoff aufgenommen, worauf die Hydrierung zum Stillstand kam (ber. für 2 H_2: 180,6 cm³). Nach Abfiltrieren des Platins wurde der Eisessig im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Essigester umkrystallisiert. Das mehrmals umkrystallisierte Produkt schmolz unscharf bei 118—120° unter Aufschäumen. Zur Analyse wurde 20 Stunden bei 75° im Hochvakuum getrocknet und anschliessend vor dem Verbrennen geschmolzen.

3,362 mg Subst. gaben 8,980 mg CO_2 und 2,938 mg H_2O

$C_{23}H_{36}O_4$	Ber.	C 73,36	H 9,64%
	Gef.	„ 72,89	„ 9,78%

$$[\alpha]_D^{24} = +19{,}5^0 \text{ (c = 1,471 in Chloroform)}$$

---

[1]) *R. Tschesche*, Z. physiol. Ch. **229**, 219 (1934).

[2]) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert und im evakuierten Röhrchen bestimmt.

[3]) *S. Smith*, Soc. **1930**, 2479.

Tetrahydro-anhydro-digoxigenon (IV)[1]).

800 mg Tetrahydro-anhydro-digoxigenin wurden in 15 cm³ Eisessig gelöst, mit 16 cm³ einer 2-proz. Lösung von Chromsäure in 95-proz. Essigsäure versetzt und 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die überschüssige Chromsäure wurde dann mit Methylalkohol zerstört. Nach Verdünnen der Lösung mit Wasser wurde das Reaktionsprodukt in Essigester aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen. Die Lösung wurde getrocknet und eingedampft. Das in annähernd quantitativer Ausbeute erhaltene Diketon wurde bis zur Schmelzpunktskonstanz aus Alkohol umkrystallisiert und schmolz dann bei 296—297°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 250° sublimiert.

3,808; 3,740 mg Subst. gaben 10,321; 10,121 mg CO_2 und 2,849; 2,933 mg H_2O

$C_{23}H_{32}O_4$ Ber. C 74,16 H 8,66%
Gef. „ 73,97; 73,85 „ 8,37; 8,78%

$[\alpha]_D^{22} = +131{,}7^0$ (c = 1,571 in Chloroform)

12-Epi-20-iso-tetrahydro-anhydro-digoxigenin-3,12-diacetat (Va).

25 mg des früher beschriebenen 12-Epi-20-iso-tetrahydro-anhydro-digoxigenins[2]) (V) wurden mit 0,5 cm³ Pyridin und 0,2 cm³ Essigsäure-anhydrid 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Nach Eindampfen zur Trockene im Vakuum wurde der Rückstand (27 mg) in Benzol gelöst und durch 200 mg Aluminiumoxyd filtriert. Das so gereinigte Produkt krystallisierte sofort und schmolz nach dreimaligem Umkrystallisieren konstant bei 208,5—209,5°. Zur Analyse wurde 20 Stunden bei 100° getrockent.

3,705 mg Subst. gaben 9,542 mg CO_2 und 2,904 mg H_2O

$C_{27}H_{40}O_6$ Ber. C 70,40 H 8,75%
Gef. „ 70,28 „ 8,77%

$[\alpha]_D^{24} = +116{,}4^0$ (c = 0,816 in Chloroform)

20-Iso-tetrahydro-anhydro-digoxigenon (III).

70 mg 12-Epi-20-iso-tetrahydro-anhydro-digoxigenin[3]) wurden in 1 cm³ Eisessig gelöst und mit 1,4 cm³ einer 2-proz. Lösung von Chromsäure in Eisessig oxydiert. Nach 2-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit Methylalkohol versetzt und wie oben aufgearbeitet. Die erhaltenen Krystalle (65 mg) schmolzen bei 308—310,5°. Wiederholtes Umkrystallisieren erhöhte den Smp. auf 311—312°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 260° sublimiert.

3,711 mg Subst. gaben 10,095 mg CO_2 und 2,919 mg H_2O

$C_{23}H_{32}O_4$ Ber. C 74,16 H 8,66%
Gef. „ 74,24 „ 8,80%

$[\alpha]_D^{22} = +122{,}7^0$ (c = 1,451 in Chloroform)

Tetrahydro-anhydro-digoxigenon (IV) und 20-Iso-tetrahydro-anhydro-digoxigenon (III) aus 12-Epi-14-desoxy-digoxigenin (VIII).

600 mg 12-Epi-14-desoxy-digoxigenin wurden in 10 cm³ Eisessig mit 100 mg vorreduziertem Platinoxyd hydriert. In 90 Minuten wurden 36,3 cm³ (0°, 760 mm) Wasserstoff aufgenommen, worauf die Hydrierung aussetzte (Ber. für 1 Mol H_2: 36 cm²). Es wurde vom Katalysator abfiltriert und der Eisessig im Vakuum verjagt. Der krystallisierte Rückstand (600 mg) schmolz bei 222,5—228,5° und stellt ein Gemisch der beiden Isomeren dar. Eine Trennung derselben gelang weder durch Chromatographieren noch

---

[1]) *R. Tschesche* und *K. Bohle*, B. **69**, 795 (1936).

[2]) Helv. **27**, 1551 (1944) als 3α, 12β, 21-Trioxy-20-iso-nor-cholansäure-lacton-(23 → 12) bezeichnet. [3]) Helv. **27**, 1551 (1944).

durch fraktionierte Krystallisation. Die Mischprobe mit 12-Epi-20-iso-tetrahydro-anhydro-digoxigenin (V) schmolz bei 228—232°.

Oxydation des Isomeren-Gemisches: 400 mg des obigen Gemisches wurden mit 8 cm³ einer 2-proz. Lösung von Chromtrioxyd in 8 cm³ Eisessig 2 Stunden bei Zimmertemperatur oxydiert. Das nach Aufarbeitung in quantitativer Ausbeute erhaltene Produkt schmolz bei 300—302°. Mit Tetrahydro-anhydro-digoxigenon gemischt zeigte es einen Smp. von 298—300°, während die Mischprobe mit 20-Iso-tetrahydro-anhydro-digoxigenon bei 300—303° schmolz. Die Zerlegung des Gemisches erfolgte durch fraktionierte Krystallisation aus Essigester.

20-Iso-tetrahydro-anhydro-digoxigenon (III): Die in Essigester schwerer löslichen Anteile, die etwas mehr als die Hälfte des Gemisches ausmachen, schmolzen bei 309—311°. Die Mischprobe mit dem früher beschriebenen 20-Iso-tetrahydro-anhydro-digoxigenon schmolz bei 310—312°.

$$[\alpha]_D^{22} = +123{,}4^0 \quad (c = 1{,}379 \text{ in Chloroform})$$

Tetrahydro-anhydro-digoxigenon (IV): Die leichter löslichen Anteile des Oxydationsproduktes zeigten einen Smp. von 296—297° und der Mischschmelzpunkt mit dem aus Digoxigenin gewonnenen Produkt lag gleich hoch.

$$[\alpha]_D^{22} = +131{,}5^0 \quad (c = 1{,}365 \text{ in Chloroform})$$

Trennung der beiden Isomeren V und VI über die Diacetate.

200 mg des bei der Hydrierung des 12-Epi-14-desoxy-digoxigenins erhaltenen Gemisches von V und VI wurden mit 1 cm³ Essigsäure-anhydrid und 2 cm³ Pyridin 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand (230 mg), der nach Zugabe von einigen Tropfen Methylalkohol krystallisierte, wurde einer fraktionierten Krystallisation aus Methylalkohol unterworfen.

12-Epi-20-iso-tetrahydro-anhydro-digoxigenin-3,12-diacetat (Va). Die bei der fraktionierten Krystallisation erhaltenen schwerer löslichen Anteile schmolzen bei 207—209°. Der Mischschmelzpunkt mit dem oben beschriebenen Produkt lag gleich hoch. Zur Analyse wurde 20 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,760 mg Subst. gaben 9,712 mg CO_2 und 2,967 mg H_2O

$C_{27}H_{40}O_6$	Ber.	C 70,40	H 8,75%
	Gef.	„ 70,48	„ 8,83%

$$[\alpha]_D^{24} = +117{,}1^0 \quad (c = 1{,}349 \text{ in Chloroform})$$

Die alkalische Verseifung des Diacetates führte zu dem bei 242—243° schmelzenden 12-Epi-20-iso-tetrahydro-anhydro-digoxigenin, das mit dem früher[1]) beschriebenen gleichen Produkt keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

12-Epi-tetrahydro-anhydro-digoxigenin-3,12-diacetat (VIa). Die nach Abtrennung des 20-Iso-diacetates zurückbleibenden leichter löslichen Anteile wurden dreimal aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert und schmolzen dann bei 187—188°. Zur Analyse wurde 20 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,780 mg Subst. gaben 9,727 mg CO_2 und 2,980 mg H_2O

$C_{27}H_{40}O_6$	Ber.	C 70,40	H 8,75%
	Gef.	„ 70,22	„ 8,82%

$$[\alpha]_D^{24} = +121{,}7^0 \quad (c = 1{,}667 \text{ in Chloroform})$$

12-Epi-tetrahydro-anhydro-digoxigenin (VI).

60 mg des bei 187—188° schmelzenden Diacetates (VIa) wurden mit 3 cm³ 5-proz. methanolischer Kalilauge 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von einigen

[1]) Helv. **27**, 1551 (1944).

Tropfen Wasser wurde der Methylalkohol im Vakuum verdampft. Dann wurde die Lösung angesäuert und kurze Zeit aufgekocht. Nach dem Abkühlen wurde das auskrystallisierte Produkt abgenutscht, mit Wasser gründlich ausgewaschen, getrocknet und aus Essigester umkrystallisiert. Das dreimal umkrystallisierte Produkt schmolz bei 224—225°. Ausbeute 47 mg. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 205° sublimiert.

3,636 mg Subst. gaben 9,772 mg CO_2 und 3,200 mg H_2O

$C_{23}H_{36}O_4$	Ber. C 73,36	H 9,64%
	Gef. „ 73,34	„ 9,85%

$[\alpha]_D^{24} = +62{,}8^0$ (c = 1,597 in Chloroform)

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den Herren *W. Manser* und *W. Ingold* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

---

49. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.

(37. Mitteilung [1]).

Über die Herstellung der Polymethylen-Kohlenwasserstoffe aus den entsprechenden Ketonen

von **L. Ruzicka, Pl. A. Plattner** und **H. Wild.**

(10. II. 45.)

Im Zusammenhang mit einer Untersuchung über die physikalischen Konstanten der Polymethylene stellte sich uns die Aufgabe, einige cyclische Kohlenwasserstoffe $(CH_2)_n$ aus den entsprechenden Ketonen in möglichst reiner Form herzustellen. Dieser Übergang lässt sich sowohl nach *Clemmensen* als auch nach *Wolff-Kishner* in einer Stufe durchführen. Beide Methoden haben sich im allgemeinen gut bewährt und werden präparativ viel verwendet. Die bei diesen Reaktionen gebildeten Kohlenwasserstoffe sind aber gewöhnlich nicht sehr rein. Sie enthalten verschiedene Nebenprodukte, deren Beseitigung erhebliche Schwierigkeiten bereiten kann, wenn eine Reinigung der reduzierten Verbindungen durch mehrfaches Umkrystallisieren nicht in Frage kommt.

Diese Gründe veranlassten uns, einen anderen Weg für die Umwandlung der cyclischen Ketone in die Polymethylene zu wählen. Wir reduzierten die Ketone zu den entsprechenden Alkoholen, führten diese in die Jodide und letztere durch katalytische Reduktion in die Kohlenwasserstoffe über. Die Reduktion der reinen Ketone zu den Alkoholen geht in Feinsprit mit *Raney*-Nickel bei geringem Wasserstoffdruck und Zimmertemperatur glatt vor sich. Die vielgliedrigen Ringalkohole schmelzen im allgemeinen einige Grade höher als die

[1]) 36. Mitt., Helv. **27**, 1570 (1944).

entsprechenden Kohlenwasserstoffe. Sie wurden zum Teil noch durch ihre Allophanate und Phenyl-urethane charakterisiert.

Um auch die weiteren Umsetzungen unter möglichst milden Bedingungen durchzuführen, versuchten wir, die p-Toluolsulfosäureester einiger Alkohole herzustellen und in diesen den p-Toluolsulfosäure-Rest mit Natriumjodid gegen Jod auszutauschen. Diese Versuche führten jedoch aus zwei Gründen nicht zum Ziele. Einerseits liessen sich die Tosylester mehrerer Ringalkohole nicht krystallisiert erhalten, und anderseits konnte der Austausch gegen Jod nicht glatt durchgeführt werden. Die für die weiteren Umsetzungen benötigten Jodide wurden deshalb mit 72-proz. Jodwasserstoffsäure hergestellt.

Der Ersatz von Halogen in aliphatischen bzw. alicyclischen Halogeniden durch Wasserstoff mit Hilfe von *Raney*-Nickel und Alkali scheint bis jetzt nur sehr selten versucht worden zu sein[1]). Die Versuche von *C. Kelber*[2]), die übrigens mit Nickelkatalysatoren anderer Art durchgeführt wurden, sind im wesentlichen auf eine analytische Verwendung abgestimmt und können nicht ohne weiteres auf präparative Aufgaben übertragen werden, da sehr grosse Katalysatormengen verwendet wurden. Bei unseren ersten Versuchen reduzierten wir die Jodide in äthylalkoholischer Kalilauge. Es wurde dabei stets nur die halbe Menge Wasserstoff verbraucht. Als Reaktionsprodukte entstanden dimere Kohlenwasserstoffe und ungesättigte Monomere, aus Cyclo-hexyl-jodid beispielsweise Dicyclo-hexyl und Cyclo-hexen[3]). Diesem Umstand kann abgeholfen werden durch Vergrösserung der Katalysatormenge oder durch Verkleinern der Konzentration des Jodides oder des Alkalis. Ohne Alkali-Zusatz wird kein Wasserstoff aufgenommen. An Stelle von Äthanol prüften wir ferner Methanol als Lösungsmittel, da das bei der Reaktion entstehende Kaliumjodid in Methanol besser löslich ist. Bei Verwendung von Äthanol fiel nämlich stets ein Teil dieses Salzes aus und umhüllte den Katalysator, so dass die Reaktion vorzeitig zum Stillstand kam. Die endgültige Versuchsanordnung war also die folgende. Das Jodid wurde mit Methanol gemischt (die höheren Jodide sind in Methanol schwer löslich, was aber für die Durchführung der Reaktion kein Nachteil ist), dazu wurde *Raney*-Nickel gegeben und unter geringem Wasserstoffdruck geschüttelt. In das Reaktionsgefäss wurde nun laufend langsam 5-proz. methanolische Kalilauge getropft. Die Reduktion ging jeweilen sehr rasch, meistens unter schwacher Selbsterwärmung, vor sich. Die Kohlenwasserstoffe

---

[1]) Vgl. z. B. *V. Prelog*, B. **74**, 1769 (1941). In der Zucker-Reihe ist das von *P. A. Levene* und *J. Compton* (J. Biol. Chem. **111**, 325 (1935)) eingeführte Verfahren von *T. Reichstein* und Mitarbeitern häufig mit gutem Erfolg verwendet worden (vgl. z. B, Helv. **21**, 251, 263, 914 (1938)).

[2]) *C. Kelber*, B. **54**, 2255 (1921). Vgl. dazu auch *M. Busch* und *H. Stöve*, B. **49**. 1063 (1916).

[3]) Über ähnliche Beobachtungen vgl. *M. Busch* und *H. Weber*, J. pr. [2] **146**, 1 (1936).

erhielten wir in sehr reiner Form. Bereits die rohen Produkte zeigten stets sehr gute Schmelzpunkte. Für die meisten Anforderungen genügte nachträglich eine einfache Umkrystallisation oder einmalige Destillation.

Über die Resultate der physikalischen Messungen wird später berichtet werden.

Experimenteller Teil[1]).

Cyclo-heptan.

Cyclo-heptanol: 20 g frisch destilliertes Cyclo-heptanon wurden mit *Raney*-Nickel aus 10 g Legierung in 100 cm³ Feinsprit bei 54° hydriert. In 14 Stunden wurden 4 Liter Wasserstoff aufgenommen (Ber. für 1 Äquiv. 4,0 Liter H_2, 760 mm, 0°). Nachdem vom Katalysator abfiltriert worden war, wurde das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand bei 14 mm destilliert. Sdp. 83—84°. Ausbeute 19,4 g. Das Cyclo-heptanol schmolz bei +2° und hatte folgende Konstanten:

$$n_D^{20} = 1{,}4705; \quad d_4^{20} = 0{,}9554; \quad M_D \text{ Gef. } 33{,}32 \quad \text{Ber. } 33{,}85.$$

Allophanat des Cyclo-heptanols: 500 mg Cyclo-heptanol wurden mit 3 cm³ einer ätherischen 30-proz. Cyansäure-Lösung versetzt und über Nacht sich selbst überlassen. Dann wurde der Äther im Vakuum abgesaugt, der Rückstand zweimal mit je 30 cm³ absolutem Benzol ausgekocht und heiss filtriert. Aus dem Filtrat krystallisierte das Allophanat mit einem Smp. von 180—181° aus. Die Schmelze war jedoch bei 189° noch trübe. Das Präparat wurde deshalb in einem *Soxhlet*-Apparat mit absolutem Benzol nochmals während 3 Stunden extrahiert. Zur Analyse wurde aus Essigester umkrystallisiert. Schmelzpunkt des reinen Allophanates 184°.

3,710 mg Subst. gaben 7,326 mg CO_2 und 2,662 mg H_2O

$C_9H_{16}O_3N_2$	Ber.	C 53,98	H 8,05%
	Gef.	„ 53,89	„ 8,03%

Cyclo-heptyl-jodid: 25 g Cyclo-heptanol wurden mit 100 g 72-proz. Jodwasserstoffsäure 6 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde auf Eis gegossen und mit Äther extrahiert. Die ätherische Schicht wurde mit Natriumhydrogencarbonat- und mit Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde im Stickstoffstrom destilliert. Sdp. $_{14\ mm}$ = 92°. Ausbeute 43,44 g.

Cyclo-heptan: 15,91 g Cyclo-heptyl-jodid wurden mit *Raney*-Nickel aus 8 g Legierung in 50 cm³ Methanol unter Wasserstoff geschüttelt. Dazu wurden im Laufe von 1½ Stunden 100 cm³ einer 5-proz. methanolischen Kalilauge getropft. Es wurden 1,59 Liter (korr.) Wasserstoff aufgenommen, was genau einem Mol entspricht. Nun wurde vom Katalysator abfiltriert und die Lösung mit Wasser versetzt. Das ausgeschiedene Cyclo-heptan wurde mit tiefsiedendem Petroläther ausgezogen und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bei 721 mm destilliert. Die zwischen 116 und 120° siedende Fraktion wurde nochmals mit einer 28 cm langen *Vigreux*-Kolonne fraktioniert. Die Hauptmenge ging bei 114,5—115° über und schmolz bei −12°.

3,940 mg Subst. gaben 12,373 mg CO_2 und 5,072 mg H_2O

C_7H_{14}	Ber.	C 85,63	H 14,37%
	Gef.	„ 85,70	„ 14,40%

Cyclo-octan.

Cyclo-octanol: Cyclo-octanon wurde mit *Raney*-Nickel in Feinsprit hydriert (vgl. Cyclo-heptanol).

Allophanat des Cyclo-octanols: Die Herstellung erfolgte analog wie beim Cyclo-heptanol. Smp. 183,5°.

---

[1]) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

3,851 mg Subst. gaben 7,909 mg CO_2 und 2,923 mg H_2O

$C_{10}H_{18}O_3N_2$	Ber. C 56,05	H 8,47%
	Gef. „ 56,05	„ 8,49%

Cyclo-octyl-jodid: Herstellung analog dem Cyclo-heptyl-jodid. Sdp.$_{11\,mm}$ = 106—107°; d_4^{21} = 1,498.

Cyclo-octan: Die Reduktion des Cyclo-octyl-jodids zu Cyclo-octan erfolgte analog wie oben beim Cyclo-heptan beschrieben. Der Schmelzpunkt des durch Ausfrieren gereinigten Kohlenwasserstoffes betrug 13,5°. Sdp.$_{24\,mm}$ = 145,5°.

3,993 mg Subst. gaben 12,505 mg CO_2 und 5,106 mg H_2O

C_8H_{16}	Ber. C 85,63	H 14,37%
	Gef. „ 85,46	„ 14,30%

Cyclo-nonan.

Cyclo-nonanol: Cyclo-nonanon wurde mit *Raney*-Nickel in Feinsprit wie beschrieben hydriert. Sdp.$_{13\,mm}$ = 112—113°; Smp. + 8°. Cyclo-nonanol besitzt einen muffigen Geruch.

3,652 mg Subst. gaben 10,172 mg CO_2 und 4,183 mg H_2O

$C_9H_{18}O$	Ber. C 75,99	H 12,76%
	Gef. „ 76,01	„ 12,82%

Phenyl-urethan des Cyclo-nonanols: 200 mg Cyclo-nonanol und 200 mg Phenyl-isocyanat wurden kurz auf 100° erwärmt und unter Feuchtigkeitsausschluss 16 Stunden sich selbst überlassen. Darauf wurde nochmals kurz auf 100° erwärmt. In der Kälte erstarrte alles zu einem Brei. Dieser wurde mit absolutem Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Extrakt mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Das dickflüssige Öl wurde dann in tiefsiedendem Petroläther gelöst. Bei – 10° krystallisierte das Phenyl-urethan mit einem Schmelzpunkt von 47° aus. Zur Analyse wurde aus Petroläther umkrystallisiert und bei 0,01 mm getrocknet.

3,625 mg Subst. gaben 9,757 mg CO_2 und 2,866 mg H_2O

$C_{16}H_{23}O_2N$	Ber. C 73,53	H 8,87%
	Gef. „ 73,45	„ 8,85%

Beim Eindunsten der Mutterlauge des Analysenpräparates krystallisierte das Phenyl-urethan des Cyclo-nonanols bei Zimmertemperatur mit einem Smp. von 54° aus (Dimorphie).

Allophanat des Cyclo-nonanols: Die Herstellung und Reinigung erfolgte wie vorne beschrieben. Smp. 177°.

3,586 mg Subst. gaben 7,594 mg CO_2 und 2,791 mg H_2O

$C_{11}H_{20}O_3N_2$	Ber. C 57,87	H 8,83%
	Gef. „ 57,80	„ 8,71%

Cyclo-nonyl-jodid: 9,10 g Cyclo-nonanol wurden in der Kälte mit 33 g 70-proz. Jodwasserstoffsäure versetzt und 3 Tage stehen gelassen. Anschliessend wurde noch 40 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde auf Eis gegossen und mit Äther extrahiert. Die ätherische Schicht wurde mit Natriumhydrogencarbonat- und Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Stickstoffstrom destilliert. Es wurden 14,15 g farbloses Jodid von folgenden Konstanten gewonnen: Sdp.$_{0,3\,mm}$ = 81—82°; $d_4^{16,2}$ = 1,486.

Cyclo-nonan: Die Reduktion des Cyclo-nonyl-jodids geschah in der beschriebenen Weise. Smp. +9,7°; Sdp.$_{14\,mm}$ = 69°; $d_4^{15,2}$ = 0,8534.

3,778 mg Subst. gaben 11,873 mg CO_2 und 4,820 mg H_2O

C_9H_{18}	Ber. C 85,63	H 14,37%
	Gef. „ 85,76	„ 14,28%

Cyclo-tridecan.

Cyclo-tridecanol: Cyclo-tridecanon wurde mit *Raney*-Nickel in Feinsprit analog wie Cyclo-heptanon hydriert. Cyclo-tridecanol krystallisiert in schönen Nadeln und schmilzt bei 58,5°. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Zur Analyse wurde eine Probe bei 0,02 mm und 55° sublimiert.

3,701 mg Subst. gaben 10,674 mg CO_2 und 4,392 mg H_2O

$C_{13}H_{26}O$ Ber. C 78,72 H 13,21%
Gef. „ 78,71 „ 13,28%

Cyclo-tridecyl-jodid: 1,60 g Cyclo-tridecanol wurden mit 11 cm³ einer Lösung von 15 cm³ Eisessig und 7,5 cm³ Jodwasserstoffsäure (d = 1,96) 24 Stunden stehen gelassen und dann noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde mit Eis versetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 2,03 g Jodid erhalten.

Cyclo-tridecan: Das rohe Cyclo-tridecyl-jodid wurde direkt mit *Raney*-Nickel und Wasserstoff in Methanol unter Zusatz von Kalilauge analog wie das Cyclo-heptyl-jodid reduziert. Das Cyclo-tridecan schmolz bei 23,5° und siedete bei 128° (20 mm).

3,623 mg Subst. gaben 11,383 mg CO_2 und 4,628 mg H_2O

$C_{13}H_{26}$ Ber. C 85,63 H 14,37%
Gef. „ 85,74 „ 14,29%

Cyclo-tetradecan.

Cyclo-tetradecanol: Cyclo-tetradecanon wurde mit *Raney*-Nickel reduziert. Das reine Cyclo-tetradecanol schmolz nach Umkrystallisieren aus verdünntem Methanol bei 79,5°.

3,770 mg Subst. gaben 10,920 mg CO_2 und 4,452 mg H_2O

$C_{14}H_{28}O$ Ber. C 79,18 H 13,29%
Gef. „ 79,05 „ 13,21%

Cyclo-tetradecan: Cyclo-tetradecyl-jodid wurde wie beim Cyclo-tridecyl-jodid beschrieben hergestellt. Das rohe Jodid wurde analog wie das Cyclo-heptyl-jodid reduziert. Das Cyclo-tetradecan schmolz bei 53,5—54° und siedete bei 131° (11 mm). Zur Analyse wurde aus Methanol krystallisiert.

3,570 mg Subst. gaben 11,193 mg CO_2 und 4,590 mg H_2O

$C_{14}H_{28}$ Ber. C 85,63 H 14,37%
Gef. „ 85,56 „ 14,39%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den Herren *W. Manser* und *W. Ingold* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

(Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten Werke.)

Livres reçus par la Rédaction:

(La rédaction ne s'engage pas à publier des analyses des ouvrages qui lui sont soumis.)

Die Vitamine. Vitamin-Vademecum „*Roche*", Sondernummer 1, 87 Seiten. F. Hoffmann-La Roche & Cie. A.G., Basel, 3. Auflage, 1945.

Réactifs pour l'analyse qualitative minérale. Deuxième rapport de la Commission Internationale des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux de l'Union Internationale de Chimie. Rédaction *P. Wenger* et *R. Duckert*, Genève. Format 25 × 17,5 cm, XVI, 288 pages, 3 figures, broché frs. 25.—, relié toile frs. 28.—. B. Wepf & Cie., éditeurs, Bâle, 1945.

Errata.

Helv. **27,** 1229 (1944), Abhandlung No. 145 von *H. Rupe*, Geschichte der Schweizerischen chemischen Gesellschaft von 1901–1941, Zeile 22 von oben: füge an die letzte Zahl, 1936, eine Fussnote 1) an: von 1932–1936 redigiert von Dr. *A. Georg*, Genève.

Helv. **27,** 1243 (1944), dieselbe Abhandlung, Zeile 11 von oben, lies als Datum des Hinschieds von Prof. *Amé Pictet:* 11. März 1937, statt 3. Juni 1937.

Helv. **28,** 20 (1945), Mémoire no. 2, par *Emile Cherbuliez* et *Marcel Mori*, ligne 11 du haut (sous-titre), lire «1) Acide 2-hydroxymercuri-4-amino-benzoïque et dérivés» au lieu de «1) Acide 2-hydroxy-4-amino-benzoïque et dérivés».

Helv. **28,** 234 (1945), Mémoire no. 27, par *O. T. Rotini*, lire $k \times 10^3$ au lieu de $k \times 10^4$ (fig. 1, p. 235; table 1, p. 236; table 3, p. 238–247).