1280

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, A. BUZÁGH, T. ERDEY-GRÚZ, Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECS, GY. HARDY, Á. KISS, M. KORACH, S. LENGYEL, F. NAGY, K. POLINSZKY, J. PROSZT, E. SCHULEK, Z. SZABÓ, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 19. FASCICULUS 1.

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1959

ACTA CHIM. HUNG.

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI
CSŰRÖS ZOLTÁN

TECHNIKAI SZERKESZTŐ
FINÁLY ISTVÁN
BUDAPEST XI., MAGYARI ISTVÁN U. 10

Az Acta Chimica német, angol, francia és orosz nyelven közöl értekezéseket a kémiai tudományok köréből.

Az Acta Chimica változó terjedelmű füzetekben jelenik meg, több füzet alkot egy kötetet.

A közlésre szánt kéziratok a technikai szerkesztő címére küldendők.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi levelezés. A szerkesztőség kéziratokat nem ad vissza.

Az Acta Chimica előfizetési ára kötetenként belföldre 80 Ft, külföldre 110 Ft. Megrendelhető belföld számára az „Akadémiai Kiadó"-nál (Budapest V., Alkotmány utca 21. Bankszámla 05-915-111-44), külföld számára pedig a „Kultúra" Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest VI., Népköztársaság útja 21. Bankszámla: 43-790-057-181), vagy külföldi képviseleteinél és bizományosainál.

Die Acta Chimica veröffentlichen Abhandlungen aus dem Bereiche der chemischen Wissenschaften in deutscher, englischer, französischer und russischer Sprache.

Die Acta Chimica erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. Mehrere Hefte bilden einen Band.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind an folgende Adresse zu senden:

Acta Chimica
Budapest, 62, Postafiók 440.

An die gleiche Anschrift ist auch jede für die Redaktion bestimmte Korrespondenz zu richten.

Abonnementspreis pro Band: 110 Forint. Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Aussenhandels-Unternehmen »*Kultura*« (Budapest VI., Népköztársaság útja 21. Bankkonto No. 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, A. BUZÁGH, T. ERDEY-GRÚZ, Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECS, GY. HARDY, Á. KISS, M. KORACH, S. LENGYEL, F. NAGY, K. POLINSZKY, J. PROSZT, E. SCHULEK, Z. SZABÓ, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 19.

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1959

INDEX

Acta Chim. Hung.
Tomus 19.

ÁDÁM, L. and LENGYEL, T.: Experiences Made during Investigations on Radioactivity of Atmospheric Precipitations 111
BÁCSKAI, R.: Synthesis of Polyvinylpyrrolidone and of Its Analogues 1
BÁN, M. I.: Vibration Symmetries of Tetracyano Nickel(II) Ion (Preliminary Communication) 35
BÁN, M. I.: Absorption Spectra of Inorganic Co-ordination Complexes, II. Electronic Structure of the Tetracyano Nickel(II) Ion 459
BARABÁS, J. s. TÖRÖK, T. 51
BEKE, D., HARSÁNYI, K. und KORBONITS, D.: Eine neue Isochinolin-Ringschlußreaktion III. Die Reaktion des Kotarnons mit aromatischen Aminen 259
BEKE, D., HARSÁNYI K. und KORBONITS, D.: Eine neue Isochinolin-Ringschlußreaktion, IV. Die Reaktion des Kotarnons mit aliphatischen Aminen 267
BOGNÁR, J.: Analytische-chemische Untersuchungen im ultravioletten Licht, I. Magdalarot als Fluoreszenzindikator bei Fällungstitrationen 433
BOGNÁR, J. und SÁROSI, Sz.: Über eine indirekte merkurimetrische Bestimmungsmethode des Cadmiums, Kobalts, Nickels und Zinkes durch ihre Pyridin-Rhodanidkomplexe 41
BOGNÁR, R.: Géza Zemplén (1883—1956). Nachruf 121
BOGNÁR, R. s. ZEMPLÉN, G. 285
Book Review 117
BORSY, J. s. TOLDY, L. 273
Buchbesprechung 117
BURGER, K. s. SCHULEK, E. 453
CSŰRÖS, Z. and DEÁK, GY.: Investigations on Catalysts, XXVIII. Anomerization of Pentaacetyl-D-glucose Catalyzed by Boron Trifluoride, I. Anomerization in Acetic Acid and in Acetic Anhydride 165
CSŰRÖS, Z., DEÁK, GY. and VARSÁNYI, GY.: Investigations on Catalysts, XXIX. Anomerization of Pentaacetyl-D-glucose Catalyzed by Boron Trifluoride, II. Anomerization in Chloroform 181
CSŰRÖS, Z., GROSZMANN, M., GÉCZY, I. und JUHÁSZ, K.: Rheologische Untersuchungen makromolekularer Stoffe, IV. Rheologische Untersuchungen von PVC-Pasten, II. Über die Einwirkung der Temperatur auf PVC-Pasten 65
CSŰRÖS, Z. and PETRÓ, J.: Investigations on Catalysts, XXX. Investigations with Nickel Catalysts on Carrier, II. Possibilities of Increasing the Activity and the Effectiveness of Nickel-magnesium Oxide Catalysts Prepared from Formates 221
CSŰRÖS, Z. and PETRÓ, J.: Investigations on Catalysts, XXXI. Investigations on Raney-nickel Catalysts, VI. Investigation of the Changes in the Activity and Effectiveness of Raney-nickel on the Addition of Acids 379
DEÁK, GY. s. CSŰRÖS, Z. 165, 181
DŐRY, I.: Untersuchungen von Verbindungen mit Sterangerüst, III. Dehalogenieren von Cholesterindibromidestern mit Trialkylphosphiten 253
DŐRY, I. und SZABÓ, G.: Untersuchungen von Verbindungen mit Sterangerüst, II. Über die Struktur von Ergosteron-Isomeren 243
EGYED, J. s. GERECS, Á. 195

ERDEY-GRÚZ, T., KUGLER, E. und HIDVÉGI, J.: Über den Wanderungsmechanismus der Wasserstoff- und Hydroxylionen, III. Die Wirkung der Zusammensetzung von Äthanol—Wasser-Gemischen auf die Leitfähigkeit und Viskosität von gelöster HCl, KOH, KF und KCl, bei Temperaturen von 5° C und 25° C 89
ERDEY-GRÚZ, T., KUGLER, E. und HIDVÉGI, J.: Über den Wanderungsmechanismus der Wasserstoff- und Hydroxylionen, IV. Die Wirkung der Zusammensetzung von Glykol—Wasser-Gemischen auf die Leitfähigkeit und Viskosität von gelöster HCl, KOH, KF und KCl, bei Temperaturen von 5° und 25° C 363
FARKAS, L. und SZÁNTHÓ, V.: Untersuchungen der Glykoside von *Baptisia tinctoria L.*, I. Eine vereinfachte Synthese des Pdseudobaptigenins 217
FARKAS, L. s. ZEMPLÉN, G. 277
FEHÉR, Ö. s. VARGHA, L. 307
FODOR, J.: Quick Determination of the Phosphorus Content in Steel during Manufacture, with the Use of the Isotope Dilution Method 13
FODOR, J.: Determination of the Tungsten Content in Alloyed Steels by the β, γ-Reflection Method 327
FÖLDI, Z.: A Novel Reaction of Alkyl-pyridines 205
GÉCZY, I. s. CSŰRÖS, Z. 65
GERECS, Á. und EGYED, J.: Synthesen aus Tetrahydrofurfurylalkohol, IV. Über das 2-Oxy-3-chlor-tetrahydropyran 195
GROSZMANN, M. s. CSŰRÖS, Z. 65
HAIDEGGER, E., KÁROLYI, J. und ZALAI, A.: Herstellung von Fettalkoholen durch katalytische Hochdruckhydrierung 23
HARSÁNYI, K. s. BEKE, D. 259, 267
HIDVÉGI, J. s. ERDEY-GRÚZ, T. 89, 363
JUHÁSZ, K. s. CSŰRÖS, Z. 65
KÁROLYI, J. s. HAIDEGGER, E. 23
KASZTREINER, E. s. VARGHA, L. 295
KEGLEVICH, L.: A Method for Evaluating the Probability Distribution of X-ray Intensities in the Case of Non-ideally Statistical Substances (Short Communication) 469
KORBONITS, D. s. BEKE, D. 259, 267
KUGLER, E. s. ERDEY-GRÚZ, T. 89, 363
LENDVAI, S. s. VARGHA, L. 307
LENGYEL, T. s. ÁDÁM, L. 111
MAROS, L.: Beiträge zur Analytik von Formaldehydbisulfit und Formaldehydsulfoxylat (Rongalit) 57
MAROS, L. s. SCHULEK, E. 473
MOLNÁR, F. and TÓTH, GY.: Separation of Thorium, Zirconium and Niobium as Sulphates by Anion Exchange 75
OCSKAY, GY. s. VARGHA, L. 143
PETRÓ, J. s. CSŰRÖS, Z. 221, 379
POLINSZKY, K.: József Varga (1891—1956). Nachruf 317
PONGOR, G. s. ZEMPLÉN, G. 285
SÁROSI, SZ. s. BOGNÁR, J. 41
SCHULEK, E. und BURGER, K.: Beiträge zur Untersuchung und Deutung der halogenierenden Wirkung des Jodbroms 453
SCHULEK, E. und MAROS, L.: Beiträge zur Analytik der Aldehyde, II. Jodometrisches Verfahren zur unmittelbaren Bestimmung von Glyoxal über seine Bisulfitverbindung 473
SCHULLER, N. s. ZEMPLÉN, G. 277
SIMONYI, I. s. TOKÁR, G. 83
SOMASUNDARAM, K. M. s. SURYANARAYANA, C. V. 337
SURYANARAYANA, C. V. and SOMASUNDARAM, K. M.: Dielectric Contribution to Miscibility in the Phenolwater System 337
SURYANARAYANA, C. V. and VENKATESAN, V. K.: Development of a New Theory of Conductance of Concentrated Solutions of Strong Electrolytes 441
SZABÓ, G. s. DŐRY, I. 243
SZÁNTHÓ, V. s. FARKAS, L. 217
TOKÁR, G. und SIMONYI, I.: Über die Reaktion des Benzaldehydes mit Chloraluminiumisopropylat 83
TOLDY, L., VARGHA, L., TÓTH, I. und BORSY, J.: Über Untersuchungen von Promethazin, I. 273
TOLDY, L. s. VARGHA, L. 295

Tóth, Gy. s. Molnár, F. 75
Tóth, I. s. Toldy, L. 273
Török, T. und Barabás, J.: Spektroskop für Materialprüfung 51
Török, T. s. Weszprémy, B. 357
Vargha, L., Fehér, Ö. und Lendvai, S.: Über die Synthese neuer Zuckerderivate mit potentieller cytostatischer Wirksamkeit, IV. Über 2-Dichlordiäthylaminoderivate einiger Monosaccharide 307
Vargha, L. and Ocskay, Gy.: Stereospecific Conversions in the Furyl-2-ketoxime Series 143
Vargha, L., Toldy, L. und Kasztreiner, E.: Über die Synthese neuer Zuckerderivate mit potentieller cytostatischer Wirksamkeit, III. Über 2-Halogenäthylamino- und Äthylenimino-Derivate von Zuckeralkoholen 295
Vargha, L. s. Toldy, L. 273
Varsányi, Gy. s. Csűrös, Z. 181
Venkatesan, V. K. s. Suryanarayana, C. V. 441
Weszprémy, B. und Török, T.: Über die spektralanalytische Bestimmung des Bors im Aluminium 357
Zalai, A. s. Haidegger, E. 23
† Zemplén, G., Bognár, R. and † Pongor, G.: Attempts to Synthesize Salicyloyl-Populin and Salicyloyl-Salicin. A New Way of Formation of Levoglucosan Triacetate 285
† Zemplén, G., Farkas, L. und Schuller, N.: Über eine neue Synthese des Genisteins 277

СОДЕРЖАНИЕ

Acta Chim. Hung.
Tom. 19

АДАМ, Л. и ЛЕНДЕЛ, Т.: Опыты, полученные в процессе изучения радиоактивности атмосферных осадков 111
БАН, М.: Симметрии колебания комплексного иона тетрацианида никеля (Предварительное сообщение) 35
БАН, М.: Спектр поглощения неорганических координационных комплексов, II. Электронное строение иона тетрацианида никеля 459
БАРАБАШ, Й. см. ТЁРЁК, Т. 51
БАЧКАИ, Р.: Синтез поливинилпирролидона и аналогов поливинилпирролидона 1
БЕКЕ, Д., ХАРШАНИ, К. и КОРБОНИЧ, Д.: Новая реакция замыкания изохинолинового кольца, III. Реакция котарнона с ароматическими аминами 259
БЕКЕ, Д., ХАРШАНИ, К. и КОРБОНИЧ, Д.: Новая реакция замыкания изохинолинового кольца, IV. Реакция котарнона с алифатическими аминами 267
БОГНАР, Я.: Аналитико-химические исследования в уф-свете, I. «Магдалакрасный» как флюоресцирующий индикатор при осадочных титрованиях 433
БОГНАР, Я. и ШАРОШИ, С.: Косвенное меркуриметрическое определение кадмия, кобальта, никеля и цинка с помощью их пиридиновых-роданидовых комплексов 41
БОГНАР, Р.: Геза Земплен (1883—1956) 121
БОГНАР, Р. см. ЗЕМПЛЕН, Г. 285
БОРШИ, Й. см. ТОЛЬДИ, Л. 273
БУРГЕР, К. см. ШУЛЕК, Э. 453
ВАРГА, Л. и ОЧКАИ, Дь.: Стереоспецифические превращения в ряду фурил-2-кетоксимов 143
ВАРГА, Л., ТОЛЬДИ, Л. и КАСТРЕЙНЕР, Э.: Синтез новых производных сахара потенциального цитостатического действия, III. 2-галогенэтиламино- и этиламинопроизводные многоатомных спиртов 295
ВАРГА, Л., ФЕХЕР, Э. и ЛЕНДВАИ, Ш.: Синтез новых производных сахара потенциального цитостатического действия, IV. 2-дихлор-диетиламино-производные моносахаридов 307
ВАРГА, Л. см ТОЛЬДИ, Л. 273
ВАРШАНИ, Дь. см. ЧЮРОШ, З. 181
ВЕНКАТЕСАН, В. К. см. СУРИЯНАРАЯНА, Ц. В. 441
ВЕСПРЕМИ, Б. и ТЁРЁК, Т.: Определние бора в алюминии спектральным анализом 357
ГЕЦИ, И. см. ЧЮРЁШ, З. 65
ГЕРЕЧ, А. и. ЭДЬЕД, Я.: Синтезы из тетрагудрофурфрилового спирта, IV. 2-Окси-3-хлор-тетрагидропиран 195
ГРОСМАНН, М. см. ЧЮРОШ, З. 65
ДЕАК, Дь. см. ЧЮРОШ, З. 165, 181
ДЭРИ, И.: Исследования в области соединений со стерановым скелетом, III. Дегалогенирование эфиров дибромхолестерина триалкилфосфитами 253
ДЭРИ, И. и САБО, Г.: Исследования в области со соединений стерановым скелетом, II. О строенни изомеров эргостерона 243
ЗАЛАИ, А. см. ХАИДЕГГЕР, Э. 23

† ЗЕМПЛЕН, Г., Р. БОГНАР и † Г. ПОНГОР: Опыты в связи с синтезом салицилоил-популина и сагицилоил-салицина. О новом методе получения триацетил-лево-глюкозана 285
† ЗЕМПЛЕН, Г., ФАРКАШ, Л. и ШУЛЛЕР, Н.: Новый синтез генистеина 277
КАРОЛИ, Й. см. ХАЙДЕГГЕР, Э. 23
КАСТРЕЙНЕР, Э. см. ВАРГА, Л. 295
КЕГЛЕВИЧ, Л.: Метод для оценки распределения интенсивности рентгеновской дифракция неидеально статистических веществ (краткое сообщение) 469
КОРБОНИЧ, Д. см. БЕКЕ, Д. 259, 267
КУГЛЕР, Э. см. ЭРДЕЙ-ГРУЗ, Т. 89, 363
ЛЕНДВАИ, Ш. см. ВАРГА, Л. 307
ЛЕНДЕЛ, Т. см. АДАМ, Л. 111
МАРОШ, Л.: Данные к аналитике формальдегид-бисульфита и сульфоксилата формальдегида (Ронгалита) 57
МАРОШ, Л. см. ШУЛЕК, Э. 473
МОЛЬНАР, Ф. и ТОТ, Дь.: Отделение тория, циркония и ниобия из сульфатной среды с помощью ионообмена 75
ОЧКАЙ, Дь. см. ВАРГА, Л. 143
ПЕТРО, Й. см. ЧЮРОШ, З. 221, 379
ПОЛИНСКИ, К.: Йожеф Варга (1891—1956) 317
† ПОНГОР, Г. см. † ЗЕМПЛЕН, Г. 285
Рецензия книг 117
САБО, Г. см. ДЭРИ, И. 243
САНТО, В. см. ФАРКАШ, Л. 217
СУРИЯНАРАЯНА, Ц. В. и ВЕНКАТЕСАН, В. К.: Развитие новой теории проводимости крепких растворов сильных электролитов 441
СУРИЯНАРАЯНА, Ц. В. и СОМАСУНДАРАМ, К. М.: Диэлектрические показатели смешиваемости системы фенол—вода 337
СОМАСУНДАРАМ, К. М. см. СУРИЯНАРАЯНА, Ц. В. 337
ТЁРЁК, Т. и БАРАБАШ, Я.: Спектроскоп для испытания материалов 51
ТЁРЁК, Т. см. ВЕСПРЕМИ, Б. 357
ТОКАР, Г. и ШИМОНИ, И.: Реакция бензальдегида с изопромилатом хлористого алюминия 83
ТОЛЬДИ, Л., ВАРГА, Л., ТОТ, И. и БОРШИ, И.: Исследования с прометазином, I. 273
ТОЛЬДИ, Л. см. ВАРГА, Л. 295
ТОТ, Дь. см. МОЬЛНАР, Ф. 75
ТОТ, И. см. ТОЛЬДИ, Л. 273
ФАРКАШ, Л. и САНТО, В.: Изучение глюкозидов *Baptisia tinctoria* L., I. Упрощенный синтез псевдобаптигенина 217
ФАРКАШ, Л. см. †ЗЕМПЛЕН, Г. 277
ФЕЛЬДИ, З.: О новой реакции алкилпиридинов 205
ФЕХЕР, Э. см. ВАРГА, Л. 307
ФОДОР, Й.: Быстрое определение содержания фосфора стали в процессе производства при помощи т. н. анализа изотопного разбавления 13
ФОДОР, Й.: Определение содержания вольфрама легированных сталей с помошью обратного рассеяния лучей бета-гамма 327
ХАЙДЕГГЕР, Э., КАРОЛИ, Й. и ЗАЛАИ, А.: Получение жирных спиртов с помощью каталитической гидрогенизации при высоком давлении, I. 23
ХАРШАНИ, К. см. БЕКЕ, Д. 259, 267
ХИДВЕГИ, Ю. см. ЭРДЕЙ-ГРУЗ, Т. 89, 363
ЧЮРОШ, З. и ДЕАК, Дь.: Исследования с катализаторами, XXVIII. Катализованная трифтористым бором аномеризация пентаацетил-D-глюкозы, I. Аномеризация в уксусной кислоте и в уксусном ангидриде 165
ЧШРОШ, З., ДЕАК, Дь. и ВАРШАНИ, Дь.: Исследования с катализаторами, XXIX. Катализованная трифтористым бором аномеризация пентаацетил-D-глюкозы, II. Аномеризация в хлороформе 181
ЧЮРОШ, З., ГРОСМАНН, М., ГЕЦИ, И. и ЮХАС, К.: Реологические исследования макромолекулярных веществ, IV. Реологические исследования полихлорвиниловых паст. Влияние температуры на полихлорвиниловые пасты 65
ЧЮРОШ, З. и ПЕТРО, Й.: Исследования с катализаторами, XXX. Исследования с никелевыми катализаторами на носителях, II. Активность и возможность повышения эффективности катализаторов состава никель-окись магния, изготовленных из формиатов 221

ЧЮРОШ, З. и ПЕТРО, Й.: Исследования с катализаторами, XXXI. Исследования с катализаторами из никеля Ренея, VI. Изучение изменения активности и эффективности никеля Ренея под влиянием добавки кислот 379
ШАРОШИ, С. см. БОГНАР, Я. 41
ШУЛЕК, Э. и БУРГЕР, К.: Данные к исследованию и пониманию галогенирующего действия иодброма 453
ШУЛЕК, Э. и МАРОШ, Л.: Данные к аналитике альдегидов, II. Иодометрический метод прямого определения глиоксала посредством его бисульфитного соединения 473
ШУЛЛЕР, Н. см. †ЗЕМПЛЕН, Г. 277
ШИМОНИ, И. см. ТОКАР, Т. 83
ЭДЬЕД, Я. см. ГЕРЕЧ, А. 195
ЭРДЕИ-ГРУЗ, Т., КУГЛЕР, Э. и ХИДВЕГИ, Й.: О механизме миграции ионов водорода и гидроксила, III. Влияние состава смесей этанола и воды на проводимость и вязкость растворенных HCl, KOH, KF и KCl при температурах 5 и 25° C 89
ЭРДЕИ-ГРУЗ, Т., КУГЛЕР, Э. и ХИДВЕГИ, Ю.: О механизме миграции ионов водорода и гидроксила, IV. Влияние состава смесей гликоля и воды на проводимость и вязкость растворенных HCl, KOH, KF и KCl при температуре 5 и 25° C 363
ЮХАС, К. см. ЧЮРОШ, З. 65

SYNTHESIS OF POLYVINYL PYRROLIDONE AND OF ITS ANALOGUES

R. BÁCSKAI

(Institute for Research in Organic Chemical Industry and in Synthetic Resins, Budapest)

Received October 2, 1956*

Of the compounds discussed in the present communication, polyvinyl pyrrolidone is already known since a decade, being extensively applied in modern therapy as a substitute for blood plasm, and in detoxification and retardation of drug effects.

In the latest years, a synthesis of pyrrolidone was evolved in this Institute which seems to be suitable for industrial uses, in particular respect to domestic initial substances. Besides, in the course of studies into water-soluble macromolecular substances, also the synthesis of compounds was carried out which proved to be physiologically equivalent to polyvinyl pyrrolidone and can be prepared in a much simpler way.

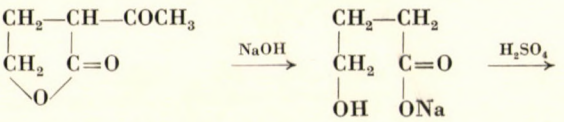
Polyvinyl pyrrolidone was first synthesized by REPPE and co-workers [1]. In order to avoid operations with high-pressure acetylene, our first experiments were initiated in a completely unknown field as at that time no other syntheses of polyvinyl pyrrolidone were known in literature.

As we presumed that any possible synthesis of polyvinyl pyrrolidone should pass over γ-butyrolactone, the problem was classified into two groups: first the synthesis of γ-butyrolactone and then, starting from this latter, the synthesis of monomer vinyl pyrrolidone.

In synthesizing γ-butyrolactone, our work was much facilitated by obtaining α-acetobutyrolactone from one of the Hungarian drug factories.

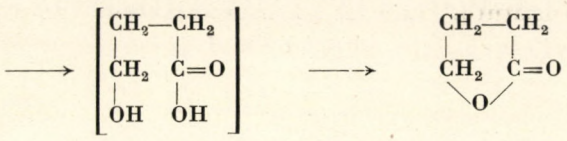
Since α-acetobutyrolactone is essentially a cyclized derivative of acetacetic ester, γ-butyrolactone was obtainable by the usual decomposition process of acetacetic ester derivatives [2, 3].

The series of reactions are shown by the scheme



α-acetobutyrolactone sodium γ-oxybutyrate

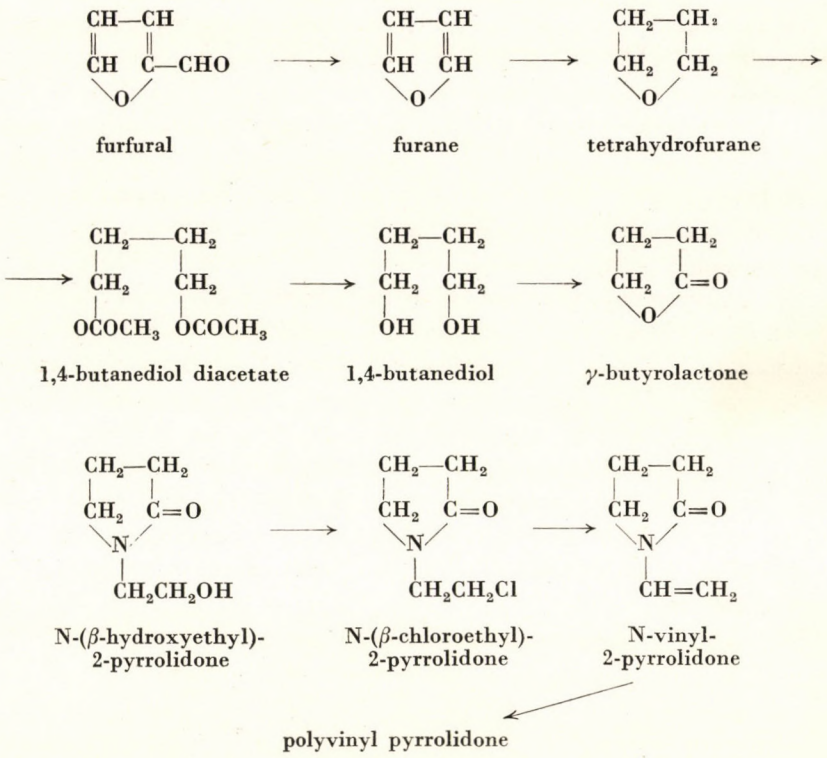
*Amended text of an address presented at the 2nd Congress of Hungarian Chemists Budapest, November 19, 1955.



γ-oxybutyric acid γ-butyrolactone

This method proved to be suitable for the laboratory preparation of γ-butyrolactone and for tentative experiments for the laboratory production of vinyl pyrrolidone. However, the industrial production of polyvinyl pyrrolidone needed a more easily available starting material which was found in furfural.

The route of the synthesis of polyvinyl pyrrolidone evolved in this Institute is disclosed by the following scheme [2] :



furfural furane tetrahydrofurane

1,4-butanediol diacetate 1,4-butanediol γ-butyrolactone

N-(β-hydroxyethyl)-2-pyrrolidone N-(β-chloroethyl)-2-pyrrolidone N-vinyl-2-pyrrolidone

polyvinyl pyrrolidone

It must be noted that the systematic investigations carried out by us started from tetrahydrofurane as the first two steps of the synthesis were already

conducted in another Institute. However, in order to study the preparation of starting materials, we also prepared furane and tetrahydrofurane, respectively.

The cleavage by acetic anhydride of the tetrahydrofurane ring was carried out in the presence of catalysts of acidic nature such as concentrated sulphuric acid, boron trifluoride, etc., and 1,4-butanediole diacetate was obtained from the reaction mixture by distillation.

1,4-Butanediol diacetate was subjected to overesterification in the presence of methanol and an acid as catalyst. In this way, an azeotropic mixture of methanol and methylacetate distilled from the reaction mixture. The end of the overesterification was indicated by the fact that the temperature of vapours attained the b. p. of pure methanol. On neutralizing, the residue of overesterification was distilled under reduced pressure, affording 1,4-butanediole in excellent yields.

β-Butyrolactone was prepared from 1,4-butanediol obtained in this way, following the REPPE method [4]. In essence, this reaction consists, according to Reppe, in leading 1,4-butanediole over a metallic copper contact. In the first step, the diol is dehydrogenated, then β-butyrolactone forms, due to an inner CANNIZZARO reaction.

On reacting γ-butyrolactone with mono-ethanolamine, a condensation reaction took place, affording N-(β-hydroxyethyl)-2-pyrrolidone. The progress of condensation is much facilitated by raising the temperature when the equilibrium between the lactone and the formed lactame shifted in favour of the lactame.

By treating N-(β-hydroxyethyl)-2-pyrrolidone with thionyl chloride, N-(β-chloroethyl)-2-pyrrolidone was obtained. Chlorination could be carried out with success both in solvents and without solvents. The halogen atom of N-(β-chloroethyl)-2-pyrrolidone proved to be extremely labile, as *e. g.* silver chloride could be separated from it by aqueous silver nitrate.

In dehydrohalogenating N-(β-chloroethyl)-2-pyrrolidone, a number of methods were tested. Treatment with a suspension of sodium hydroxide in benzene proved to be the best. Subsequent to dehydrohalogenation, N-vinyl-2-pyrrolidone was separated from the reaction mixture by filtration and vacuum distillation, respectively.

It should be mentioned that at the same time other authors [5] published an essentially similar method for the route of synthesis from γ-butyrolactone to N-vinyl-2-pyrrolidone.

The polymerization of monomeric vinyl pyrrolidone was carried out in aqueous solutions. Depending on the nature of utilization, polymers of various molecular weights were prepared by varying the concentration of hydrogen peroxide applied as catalyst. Changes in the molecular weight of polyvinyl pyrrolidone plotted against the concentration of catalyst applied are shown

in Fig. 1. (Molecular weights are characterized by the values of the FIKENTSCHER constant K).

The aforementioned synthesis, on having terminated the laboratory trials, was carried out successfully in pilot plant tests as well, with only slight modifications.

Simultaneously with evolving this synthesis, the problem arose which of the efficient groups are responsible for the plasm substituting ability of polyvinyl pyrrolidone, and to what extent the chemical structure is decisive in securing activity in this field. In the knowledge of the physiological role of proteins [6], it appeared simple to decide in this question since, according to

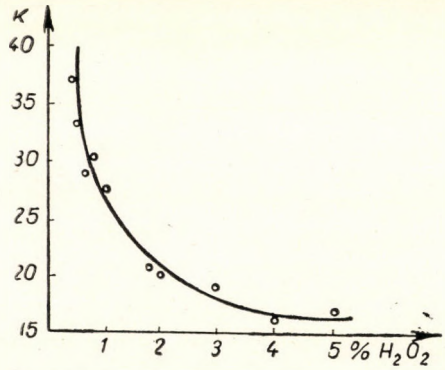


Fig. 1. Changes in the molecular weight of polyvinyl pyrrolidone, plotted against the concentration of catalyst applied

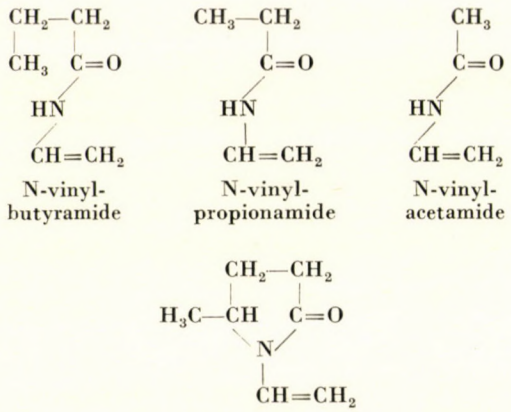
literature, the capability of substituting blood plasm is connected with certain physical properties, no particular structure being required for this purpose.

In order to secure the capability of substituting blood plasm, in the first line a substance completely soluble in water is required, the viscosity of which and the colloidal osmotic pressure of the aqueous solution of which are equal to the viscosity and colloidal osmotic pressure established by blood proteins. Besides, the substance should not be toxic, should not provoke pyrogenic effects. On infusion, the substance should durably raise the colloidal osmotic pressure of blood and, after recovery of blood proteins, it should leave the organism without any detrimental secondary symptoms.

Accordingly, simultaneously with evolving the synthesis of polyvinyl pyrrolidone, we set ourselves the aim to prepare monomers which, on polymerization, presumably follow the physical and chemical properties of polyvinyl pyrrolidone.

According to our presumption, the compounds to be synthesized should contain a hydrophil and a polymerizable group. For this purpose, the prepara-

tion of vinyl acid amides appeared to be suitable. The new monomers so far unknown which were prepared by us possess the following structure formulae:

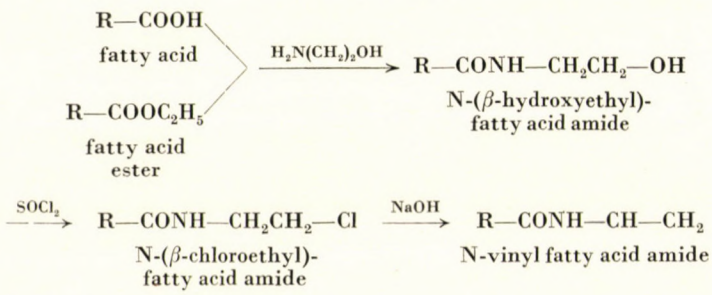


We started with preparing N-vinyl butyric amide [7] the formula of which clearly discloses its similarity to N-vinyl-2-pyrrolidone. On following the structural principle of N-vinyl butyric amide, also two of its homologues, namely, N-vinyl propionic amide and N-vinyl acetic amide [8] were synthesized.

The structural analogy is in the case of N-vinyl-5-methyl-2-pyrrolidone quite evident, making superfluous to emphasize this separately.

In N-vinyl-2-pyrrolidone and in the new monomers the acid amide entity securing the polarity and accordingly, also the solubility in water and the vinyl radical securing the polymerizability of the compounds are apparently the structural prerequisites.

The route of synthesis of N-vinyl fatty acid amides follows the scheme:



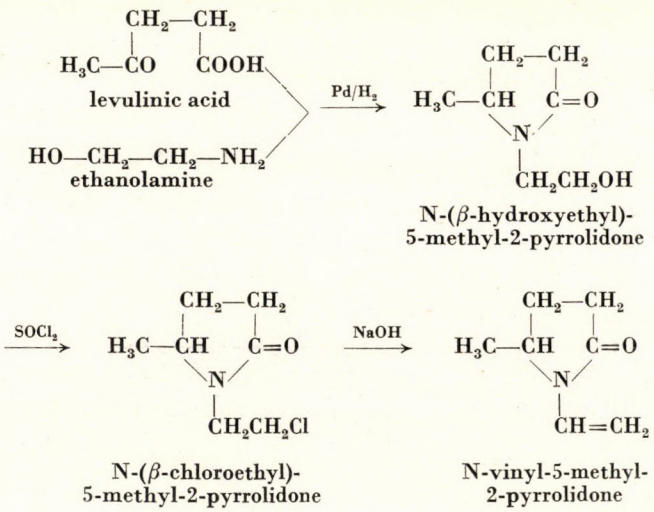
where R may be $C_3H_7^-$, $C_2H_5^-$ or CH_3^-.

In connection with the syntheses it must be noted that in the case of preparing N-vinyl-2-pyrrolidone we followed a conventional route in that first

N-(β-hydroxyethyl)-fatty acid amide was prepared, the chlorination of which yielded N-(β-chloroethyl)-fatty acid amide. The dehydrohalogenation of the latter was carried out with a suspension of sodium hydroxide in benzene, N-vinyl fatty acid amide being separated from the reaction mixture by distillation.

All N-vinyl fatty acid amides readily dissolve in water and a number of organic solvents. In the case of homologues, the graduality of physical properties is observable.

On synthesizing N-vinyl-5-methyl-2-pyrrolidone, we started from levulinic acid, *i. e.* from a carbohydrate starting material [9], carrying out the synthesis as follows.



As a first step, levulinic acid was condensated with monoethanolamin in a reductive medium, directly affording N-(β-hydroxyethyl)-5-methyl-2 pyrrolidone. From then on, we processed the mixture analogously to the syntheses described previously, *i. e.* N-vinyl-5-methyl-2-pyrrolidone was obtained by chlorination and dehydrohalogenation.

The physical and chemical properties of N-vinyl-5-methyl-2-pyrrolidone, quite as expected, are in general similar to those of N-vinyl-2-pyrrolidone.

On investigating the capability of polymerization of the newly synthesized monomers, essential differences were observed between these compounds and N-vinyl-2-pyrrolidone [10].

Whilst the polymerization of N-vinyl-2-pyrrolidone is not inhibited by the presence of air (*i. e.* of molecular oxygen), the corresponding methyl derivative does not polymerize in the presence of air below 100° C, and at higher temperatures affords strongly coloured liquid products of low polymerization

grade. However, on excluding air from the reaction medium (*e. g.* by introducing gaseous nitrogen), polymerization takes place readily already at 60—80° C, yielding white, hard, horn-like substances which, independent of their molecular weight, readily dissolve in water.

In addition, great differences were observed between the rates of polymerization of N-vinyl-2-pyrrolidone and N-vinyl-5-methyl-2-pyrrolidone as well. The former compound quantitatively polymerized in 10—15 minutes under the effect of catalysts of the peroxydic type at 100°. The methyl derivative, in turn, proved to polymerize in the presence of similar amounts of catalyst only in about 2 hours. According to our experiences, N-vinyl-5-methyl-

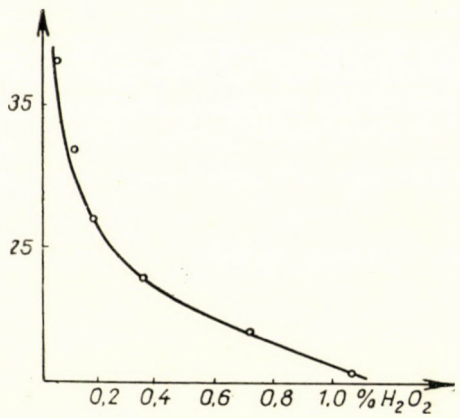


Fig. 2. Changes in the molecular weight of poly-N-vinyl-5-methyl-2-pyrrolidone, plotted against the concentration of catalyst

2-pyrrolidone is capable of polymerization under the effect of catalysts of the peroxide type and of the FRIEDEL—CRAFTS type. In this way, we succeeded in preparing polymers of different molecular weights, treating the monomer with hydrogen peroxide, cyclohexanol-1-hydroperoxide, tert. butyl-perbenzoate or boron trifluoride.

The changes in the molecular weight of poly-N-vinyl-5-methyl-2-pyrrolidone plotted against the amounts of hydrogen peroxide catalyst applied in the polymerization are disclosed in Fig. 2.

It can be seen that the correlation resembles to the corresponding correlation of polyvinyl pyrrolidone. Conditions are different with N-vinyl fatty acid amides. Under the effect of catalysts of the peroxide type only strongly coloured liquid polymers form which possess low grades of polymerization and readily dissolve in water. When, however, solid products of relatively high molecular weight are desired, polymerization must be carried out in the presence of catalysts of the FRIEDEL—CRAFTS type. Various complexes of

tin tetrachloride and boron trifluoride were applied in the present experiments with success.

By varying the concentration of catalysts applied at the polymerization, it was not possible to alter the molecular weight of polymerized products,

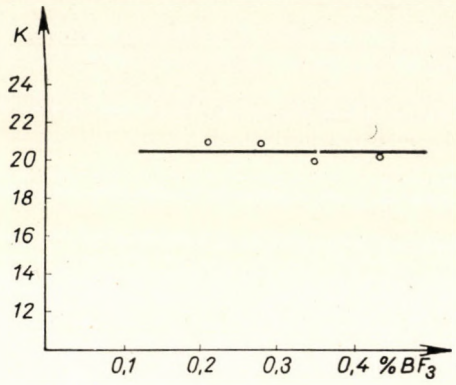


Fig. 3. Changes in the molecular weight of poly-N-vinyl acetamide, plotted against concentrations of catalyst

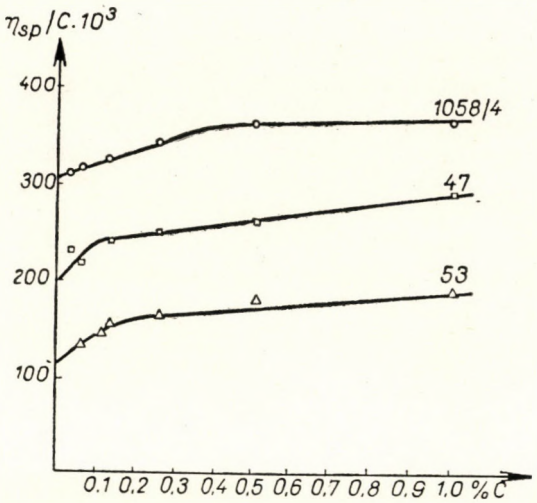


Fig. 4. Changes in the reduced specific viscosity of polyvinyl pyrrolidone, plotted against concentration

in that the molecular weight proved to be stable, independent of the concentration of the catalyst. This phenomenon is clearly visible in Fig. 3 which shows the polymerization of poly-N-vinyl acetamide at 100° in the presence of the glacial acetic acid complex of boron trifluoride.

Of the solid polymers of poly-N-vinyl fatty acid amides, poly-N-vinyl butyric amide and poly-N-vinyl propionic amide are poorly soluble in water whereas poly-N-vinyl acetamide readily dissolves in water.

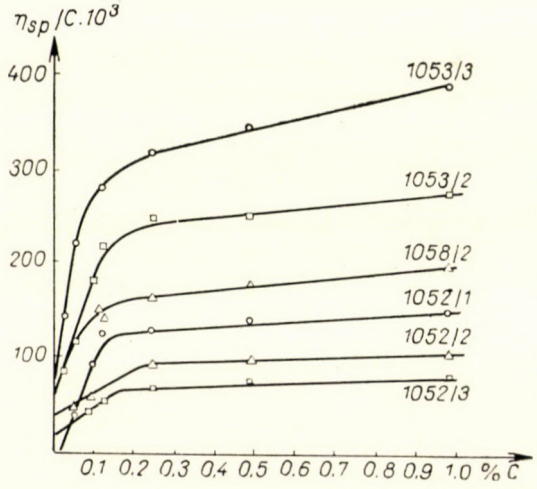


Fig. 5. Changes in the reduced specific viscosity of poly-N-vinyl-5-methyl-2-pyrrolidone, plotted against concentration

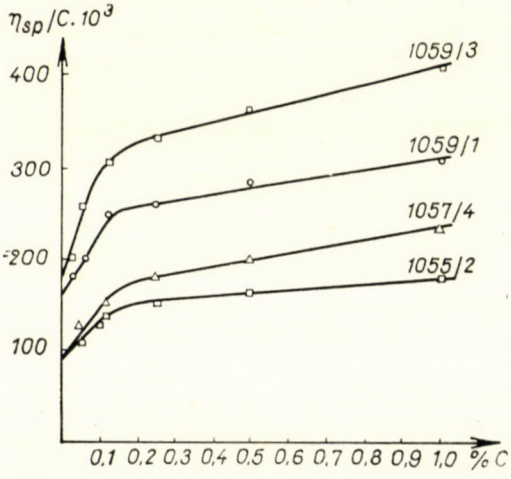


Fig. 6. Changes in the reduced specific viscosity of copolymers of polyvinyl pyrrolidone and of poly-N-vinyl-5-methyl-2-pyrrolidone, plotted against concentration

On investigating the viscosities of the dilute aqueous solutions of these water-soluble macromolecular substances, we observed the following phenomenon [10]: When the values of the reduced specific viscosity ($\eta_{sp/c}$) are plotted against concentrations, the expected linearity holds only to certain limits of concentration (Figs. 4, 5, 6 and 7).

It can be seen that sharp points of inflexion appear in each curve at a concentration of 0,1%. Consequently, difficulties are encountered on extrapolating to zero concentration. Since in these cases the extrapolation is not unambigous, the term "viscosity number" ($/\eta/ = [\eta_{sp/c}]_{c=0}$) is quite uncertain with this type of substances.

The following tentative interpretation of the correlation of reduced specific viscosity with concentration is suggested.

As in the case of polymers hydrophil colloids act, presumably polymer aggregates are present in their solutions which are coated by a number of

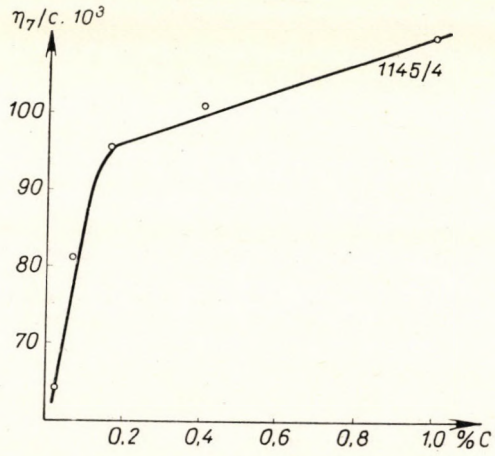


Fig. 7. Changes in the reduced specific viscosity of poly-N-vinyl acetamide, plotted against concentration

water molecules. When determining viscosity, at the formation of the inner friction effect obviously these associates (m polymer — n H_2O) are of decisive importance where both m and n are $\geqslant 1$. As long as no alterations occur in the presumed "molecular" structure of the macromolecule, a linear correlation exists between reduced specific viscosity and concentration. Points of inflexion observed with each curve at concentration value of about 0,1% point to actual changes in "molecular" structure. On the basis of experimental experiences the presumption seems to be justified that the polymer aggregate rapidly dissociates at a certain grade of dilution, particles of importance from the point of view of viscosity effect shrink to an extent much exceeding the proportion to be expected on the basis of the grade of dilution, and also the reduced specific viscosity decreases to an extent which exceeds the regular one.

Although certain authors do not suggest the existence of polymer aggregates in aqueous solutions of polyvinyl pyrrolidone or even discard the possibility of their existence [11], our experimental results seem to confirm the pre-

sence of such aggregates not only in the case of polyvinyl pyrrolidone but also in the group of this nature.

In the aforegoing it was attempted to disclose a survey of the researches carried out in this Institute in recent years in the field of synthesizing polyvinyl pyrrolidone and of other water-soluble macromolecular compounds. Although our researches into this problem are not yet finished it can be reported that certain practical results of the experiments are observable in that some of the newly synthesized compounds proved to be equivalent in all respects to polyvinyl pyrrolidone in biological tests carried out on animals [12, 13, 14].

Our further task will be the systematic investigation of the polymerization process of the new monomers and establishing the fields of application for the polymers.

SUMMARY

A new synthesis was evolved by the author for the preparation of polyvinyl pyrrolidone, starting from furfural. On using the proposed method, the REPPE process, based on the reactivity of high-pressure acetylene can be avoided.

Simultaneously to evolving the synthesis of polyvinyl pirrolidone, also some new monomers unknown in literature were prepared. The new compounds are structurally closely related to N-vinyl-2-pyrrolidone and its polymer, respectively.

By investigating the viscosity of the dilute aqueous solutions of polymers, certain conclusions were drawn as regards the inner structure of these compounds.

LITERATURE

1. BIOS Report 354.
2. Research Institute for the Industry of Plastics: Report on the Laboratory Production of Polyvinyl Pyrrolidone (in Hungarian).
3. G. HALMI, R. BÁCSKAI, L. HALMOS: Hung. Pat. 142449.
4. W. REPPE: D. Pat. 699945.
5. B. PUETZER, L. KATZ, L. HORWITZ: J. Am. Chem. Soc. **74**, 4959 (1952).
6. B. STRAUB: Biochemistry (Budapest) (in Hungarian).
7. R. BÁCSKAI, L. HALMOS: Magyar Kém. Foly. **60**, 8 (1954).
8. R. BÁCSKAI, L. HALMOS: Magyar Kém. Foly. **60**, 43 (1954).
9. R. BÁCSKAI, J. BARABÁS: Magyar Kém. Foly. **60**, 145 (1954).
10. R. BÁCSKAI: Magyar Kém. Foly. **61**, 97 (1955).
11. W. SCHOLTAN: Makromol. Chem. **7**, 209 (1951).
12. E. KOVÁCS, L. GALAMBOS, S. KOVÁCS, GY. DÉVAI: Katonaorvosi Szemle, **1955**, 348.
13. GY. DÉVAI, S. KOVÁCS, L. GALAMBOS, E. KOVÁCS: Katonaorvosi Szemle, **1955**, 414.
14. E. KOVÁCS: Private communication.

SYNTHESE VON POLYVINYLPYRROLIDON UND SEINEN HOMOLOGEN

R. BÁCSKAI

(Forschungsinstitut für die Organische Chemische Industrie und Kunststoffindustrie, Budapest)

Eingegangen am 2. Oktober 1956

Zusammenfassung

Es wurde vom Verfasser eine neue Methode für die Synthese von Polyvinylpyrrolidon aus Furfural entwickelt. Durch die Anwendung dieses Verfahrens wird die auf der Reaktivität des Hochdruck-Acetylens beruhende Reppesche Synthese umgangen.

Gleichzeitig mit der Entwicklung der Polyvinylpyrrolidonsynthese wurden auch verschiedene neue, in der Literatur bisher nicht beschriebene Monomere hergestellt, die mit N-Vinyl-2-pyrrolidon bzw. seinem Polymer in enger struktureller Beziehung stehen.

Aus den Untersuchungsergebnissen der Viscosität der verdünnten wäßrigen Lösungen der Polymere konnten gewisse Folgerungen bezüglich der inneren Struktur der Polymere gezogen werden.

СИНТЕЗ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА И АНАЛОГОВ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Р. БАЧКАИ

(Исследовательский институт органо-химической промышленности и промышленности пластмасс г. Будапешт)

Поступило 2. октября 1956 г.

Резюме

Автор разработал новый метод для получения поливинилпирролидона исходя из фурфурола. Применением данного метода исключается необходимость синтеза Реппе, основывающегося на реакционной способности ацетилена высокого давления.

Одновременно с разработкой синтеза поливинилпирролидона были также получены новые, неизвестные до сих пор в литературе мономеры. Новые соединения имеют очень близкое структурное сродство с N-винил-2-пирролидоном, и его полимерами.

Изучая вязкость разбавленных водных растворов полимеров, автору удалось сделать несколько выводов на счет их внутреннего строения.

QUICK DETERMINATION OF THE PHOSPHORUS CONTENT IN STEEL DURING MANUFACTURE, WITH THE USE OF THE ISOTOPE DILUTION METHOD*

J. FODOR

(Radioisotope Laboratory, Csepel Iron and Metal Factory, Budapest)

Received February 21, 1958**

Removal of phosphorus is one of the principal aims of processing in steel manufacture since steels over certain content of phosphorus are brittle. However, in exceptional cases the preservation of phosphorus content may be necessary. Namely, steels with high P content possess excellent casting properties, completely fill up the moulds and thus, they make possible the production of casts with extremely thin walls.

In the Siemens-Martin processing of steels, chemical analysis is unsuitable for the control and for following, respectively, the course of dephosphoration, because its accuracy is unsatisfactory and its quickness, even when rapid methods are applied, is slow in relation to the rate of dephosphoration. The requirements of a quick and accurate phosphorus determination are best met by the analysis with the isotope dilution method, the principles of which are known.

P^{32} isotope was first applied by CHIPMANN and WINKLER [1] for measuring the equilibrium phosphorus-iron under laboratory conditions. It was found by SCHWARZMANN and co-workers [2] that in the case of a slag of pure iron oxide the distribution of phosphorus in the metal and slag as a function of temperature can be described by the equation

$$\log L_P = \frac{10.900}{T} - 6{,}41$$

When a g-atom of phosphorus passes from the metal into the slag, 50 000 calories are liberated.

Analysis with the isotope dilution method is being applied in the Zaporostahl steel factory, for measuring the content of phosphorus of the slag rich in P. However, changes in the phosphorus content of steel cannot be followed by measuring the phosphorus levels of the slag.

* Presented December 19, 1958 by Z. G. SZABÓ.

** Preliminary Communication: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **10**, 83 (1958).

In clearing up this problem, the following tasks emerged :

1. choosing an adequate quantity of isotope,
2. selecting an adequate compound for introducing P^{32},
3. establishing a way for introducing the isotope,
4. preparation and measurement of samples suitable for measurements,
5. proving the reliability of the method.

ad 1. From the point of view of accuracy, it would be practical to operate with larger amounts of isotope. However, the amounts to be applied are limited by hygienic prescriptions.

P^{32} is classified by the Hungarian hygienic standards into group II of hazards, the tolerable limits being 10^{-7} μC/ml in the air and 2.10^{-4} μC/ml in the water. According to data of literature [3] the maximum amount tolerable ranges 0,1 mC of P^{32} in 1 ton of steel. This latter value was chosen as the dose to be applied.

According to our experimental results, the β-radiation of steel is minimal. Subsequent to casting the steel, slag is transferred from the plant to a closed area where contact with humans is excluded. P^{32} quickly decomposes, due to its short half-life.

ad 2. Selection of adequate compounds containing P^{32} was carried out by tests with inactive compounds of phosphorus, in an electric furnace. Phosphorus occurs in steel as phosphide and elementary phosphorus, respectively, and in slag as phosphate. Accordingly, the use of elementary red phosphorus and of phosphates, respectively, seemed to be promising.

In pilot plant tests, in contrast to experiments on an industrial scale, no slag formed since the role of slag was partly played by the lining of the furnace. A part of the phosphorus introduced is oxidized whereas the residual portion is taken up by steel or gets into the slag, *i. e.* into the lining.

Various phosphorus compounds, as ferric phosphate, tricalcium phosphate, trisodium phosphate, potassium dihydrogen phosphate and elementary red phosphorus were added to molten steel, and the quantities of P taken up by steel were determined by chemical analysis. It was found in the course of experiments that, on applying elementary red phosphorus, the introduced quantity of phosphorus is nearly quantitatively taken up by steel. Subsequently, a cast containing 0,1 mC/ton of P^{32} in form of elementary red phosphorus was prepared in order to test the measurability of this quantity and to state whether it meets hygienic requirements. The applied amount of P^{32} was homogeneously mixed with pulverized iron and a bell-shaped flask containing this mixture was quickly transferred to the bottom of molten steel to avoid the quick oxidation of P^{32} (Fig. 1).

Activity was measured both in the air of the room, in the cast and in the linings of the furnace. In both latter cases the activity was readily measur-

able, the levels ranging below the prescribed limits. The air of the room contained no detectable activity.

ad 3. On the basis of experiences gathered in pilot plant experiments, further experiments were conducted in Siemens-Martin furnaces as well. It was necessary to evolve a simple and safe technique for introducing and steadily distributing P^{32} in the molten steel. For this purpose, a conical piece of steel was applied, with a hole in its upper part for the sample of isotope (Fig. 2). The piece of steel breaks through the slag layer and sinks to a certain depth in the metal bath. When the piece melts, the isotope is distributed

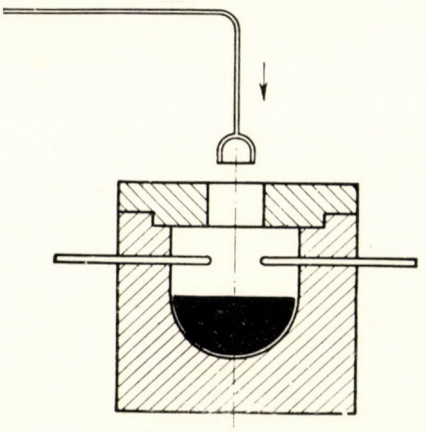


Fig. 1. Model of the pilot furnace experiment

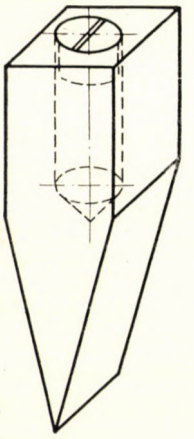


Fig. 2. Steel block for introducing P^{32} into the metal bath

homogeneously in the bath within 6 minutes. The time required for distribution was measured by throwing the isotope with the use of a shovel in the middle door of the three-door furnace, then taking samples at all three doors at intervals of two minutes. Results of our measurements are shown by Fig. 3. It can be seen that the distribution of P^{32} in the 40 tons Siemens-Martin furnace may be considered as homogeneous after 6 minutes.

ad 4. Preparation of samples in the case of chemical analysis consists of casting the sample in an ingot, forging and chipping. On dissolving the chippings, the phosphorus content is determined.

In contrast to that, anyone of the following methods can be used in the isotope dilution process:

a) on cooling the sample, activity is measured in the solid substance,

b) on dissolving the cooled sample, the activity of the solution is established,

c) on dissolving the cooled sample, phosphorus is precipitated and weighed.

However, methods under b) and c) are not quick enough, either, since chemical methods are needed to carry out the determinations and thus the time required for analysis is elongated.

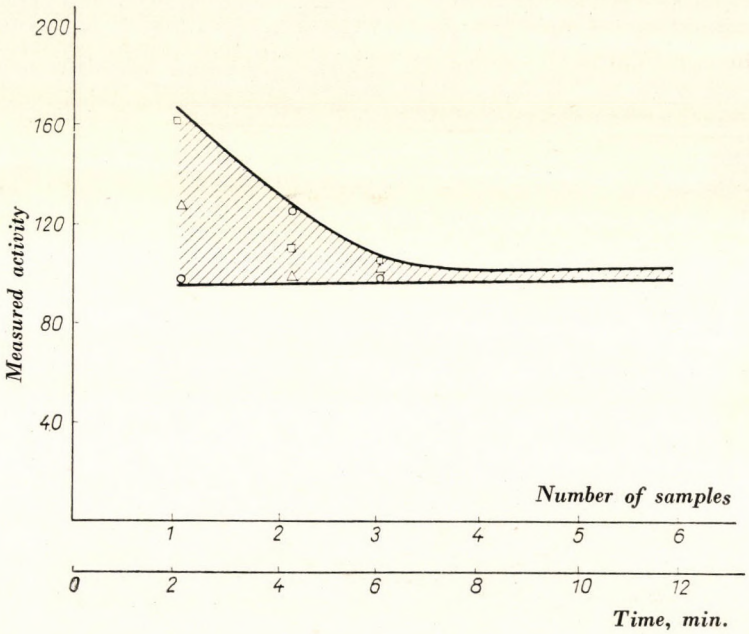


Fig. 3. Determination of the time required for the steady distribution of P^{32}
Area of scattering of measured values is indicated by shading

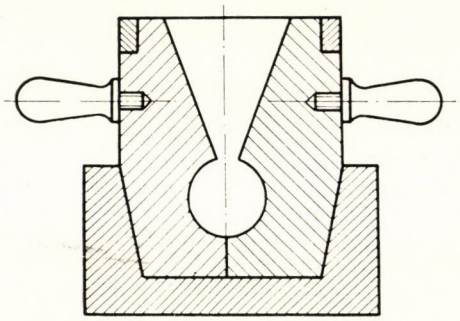


Fig. 4. Equipment for casting samples

Method under a) makes possible essentially quicker operations and may be conducted in a reproducible way by a conventional metallurgical equipment.

When taking samples, it must be considered that the content of phosphorus increases in the slowly crystallizing portion of steel, due to liquation. Therefore, quick cooling of samples is essential. This can practically best be carried out by using metal moulds. Owing to the quick cooling, however, casts should possess a thickness over that meeting the requirements of radioactivity measurements, since extremely thin casts cannot be poured into moulds. On combining the requirements of metallurgy and radiology, 9 mm thick casts were prepared. The mould applied is shown in Fig. 4. Moulds were protected against

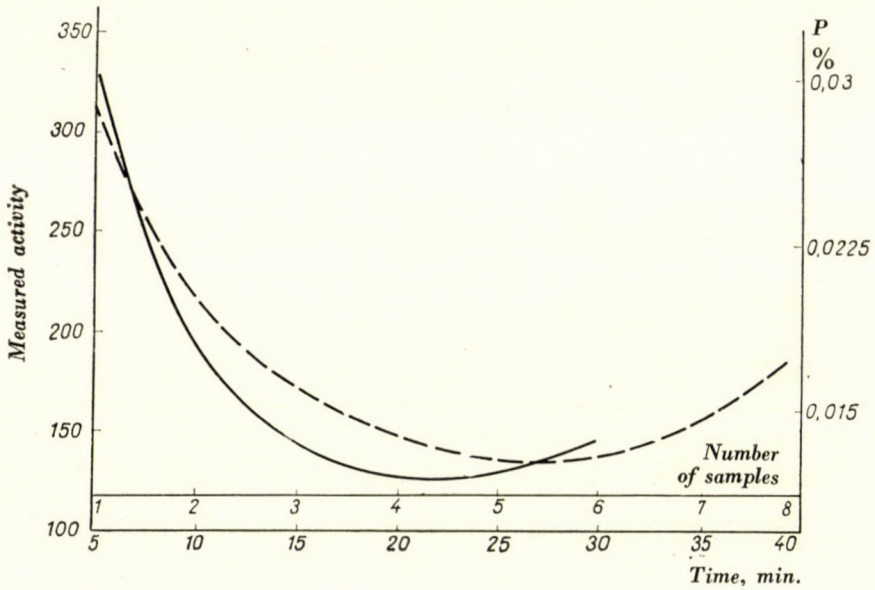


Fig. 5. With the use of the diagram, the percentage of phosphorus content can be read for any number of counts desired

the corrosive effect of molten metal by using a metal funnel. Samples taken from the furnace by means of a sampling spoon were quieted by aluminium and cast into the mould, cooled, the mould dismounted and the measurement established. By this method, the activity of casts of fixed dimensions can be measured.

According to the empirical formula of WIDDOWSON and CHAMPION [4] the maximum distance of the β-radiation of P^{32}

$$R = 0{,}536.\ E - 0{,}165$$

where R is the distance of effectiveness in g/sq. cm., E the maximum energy of β-radiation in Mev. Values obtained by this formula are over 1 Mev., in good accordance with experimental data. Considering the sp. gr. of steel [7, 2], the thickness of the "infinite" thick layer is 0,104 cm.

Measurements were carried out in a tube with an end window of 40 mm diameter. On applying 0,1 mc/ton of P^{32}, at 20% geometry and an "infinitely" thick layer of 40 mm diameter, a value of 400 imp./min. would be expected. However, the observed number of impulses ranges below the calculated one, due to self-absorption, window absorption (2 mg/sq. cm.), absorption of the air layer between the sample and the window, further the scattering of β-particles. The expected number of counts is also reduced by the fact that an appreciable portion of P^{32} migrate from the metal into the slag.

In the case of a saturated layer thickness, the changes in the number of counts are proportionate to the changes in the content of P^{32}, provided the experimental conditions can be stabilized. Using moulds for casting the samples, the geometrical dimensions of the radiation source will be equal. The distance from the G. M.-tube can also be kept stable. In this way, values of air absorption, of window absorption and of scattering of β-particles will be equal at each measurement, and changes in the content of phosphorus can reliably be followed.

In the knowledge of the number of counts/minute the relative contents of phosphorus can be given for any moment desired. When also the absolute content of phosphorus is required, chemical analysis should be carried out simultaneously to taking the first sample (Fig. 5).

Then, absolute contents of phosphorus can be obtained for any moment wanted, by a simple calculation or by graphic way.

Measurement of the phosphorus content in the slag

In order to control the changes observed in the phosphorus content of steel, also the changes in the phosphorus content of slag were established, parallel to P determinations in the steel. For this purpose, samples of slag were pulverized and screened. The fraction passing sieve No. 16 (MOSZ = = Hungarian Industrial Standards), was placed in a glass plate of 15 mm diameter and of 10 mm height and its activity measured by the method of infinitely thick layers.

The reliability of our measurements was tested by examining the effect of liquation. Namely, 1, 2 and 4 mm was ground off the sample. The values of activity of these different layers showed a scattering within the error limits of measurement. Results of measurements of changes in the phosphorus content of steel and slag are presented in Figs. 6 and 6a.

It can be seen that, in general, the content of phosphorus passes in the course of processing a minimum, then, near to the end of the refining process, phosphorus is delivered by the slag to the metal. This can be interpreted by presuming that at the end of the refining process, the rise of temperature promotes the endothermic procedure.

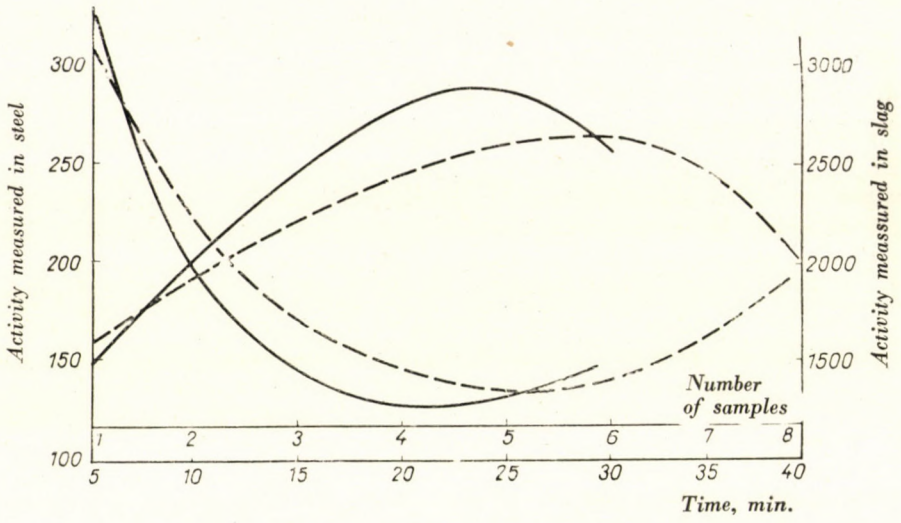


Fig. 6. Changes in the phosphorus content of steel

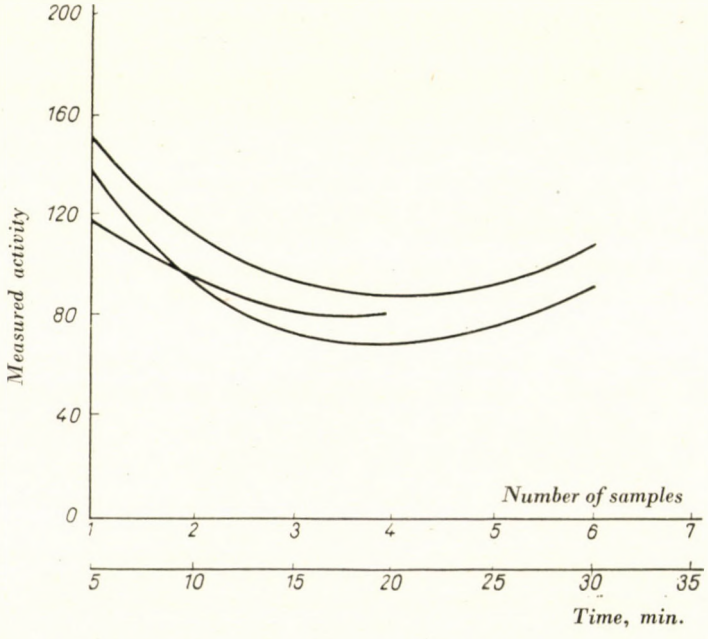


Fig. 6a. Changes in the phosphorus content of steel and slag

Accuracy of measurements

The accuracy of measurements, up to certain limits, can be raised by increasing the quantity of isotope applied.

Chemical analysis by the conventional rapid methods operates with errors of 30% (as proved by analyses of steels containing P^{32} where losses of this order of magnitude occurred) or even more, when the content of phosphorus ranges below 0,005%. Consequently, the method evolved is quite satisfactory from the point of view of foundries, exceeding the required accuracy at low values of phosphorus content. In contrast to the time required by chemical analysis (15 minutes), only 5 minutes are needed for a test. The reliability of the method was proved under industrial conditions in the Martin plant of this factory.

Thanks are due to K. VARGA, head of this Laboratory for directing these investigations, to T. JÓZSEF, my co-worker, and to all fellow workers in this Laboratory who gave assistance in carrying out the present study.

SUMMARY

With the use of the isotope dilution technique, a method was evolved by the author for the quick determination of the phosphorus content of steel during processing.

P^{32} isotope was introduced into the metal bath in a way that its steady distribution within about 5 minutes was secured. Applying samples cast in moulds, phosphorus contents could be established at any moment needed, in 5 minutes from the moment of sampling.

Under industrial conditions, the accuracy of the method attains and, in the case of low phosphorus contents, even exceeds that of chemical analysis. According to the data of measurements, the phosphorus content of steel passes a minimum during processing.

LITERATURE

1. J. CHIPMAN, T. B. WINKLER: Trans. Am. Inst. Mining Met. Engs. **13**, No. 3, 24 (1946).
2. L. A. SCHWARZMAN, P. L. GRUSIN: Probl. Metallkunde und Metallphys. 3. Bd. (Metallurgisdat) 1952 (auf russisch).
3. A. M. SAMARIN: Neue Hütte **2/3**, 69 (1957).
4. E. C. WIDDOWSON, F. C. CHAMPION: Proc. Phys. Soc. **50**, 185 (1938).

SCHNELLBESTIMMUNG DES PHOSPHORGEHALTES IM STAHL WÄHREND DER ERZEUGUNG, MIT HILFE DER ISOTOPENVERDÜNNUNGSANALYSE

J. FODOR

(Radioisotoplaboratorium der Metallwerke Csepel, Budapest)

Eingegangen am 21. Februar 1958

Zusammenfassung

Es wurde durch Anwendung der Isotopenverdünnungsanalyse ein Verfahren zur Schnellbestimmung des sich verändernden Phosphorgehaltes im Stahl während der Erzeugung entwickelt.

Das P^{32}-Isotop wird dem Metallbad in solcher Weise hinzugegeben, daß es sich dort binnen 5 Minuten verteile. Im Falle von Gußstückmustern kann der augenblickliche Phosphor-

gehalt innerhalb 5 Minuten, vom Zeitpunkt der Musterentnahme an berechnet, bestimmt werden.

Die Genauigkeit des Verfahrens erreicht unter Betriebsbedingungen die der chemischen Analyse, sie übertrifft sogar letztere bei niedrigeren Phosphorgehalten. Den Messungen des Verfassers gemäß weist der Phosphorgehalt des Stahles während der Erzeugung ein Minimum auf.

БЫСТРОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА СТАЛИ В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА ПРИ ПОМОЩИ Т. Н. АНАЛИЗА ИЗОТОПНОГО РАЗБАВЛЕНИЯ

Й. ФОДОР

(Лаборатория радиоизотопов Чепельского металлургического завода, г. Будапешт)

Поступило 21. февраля 1958 г.

Резюме

Разработан метод для быстрого определения содержания фосфора стали в процессе производства, основывающийся на применении т. н. анализа изотопного разбавления.

Изотоп P^{32} вводят в ванну металла таким образом, чтобы он в ней распределился примерно в течение 5 минут. В образцах, изготовленных отливкой, через пять минут с момента взятия пробы можно точно указать постоянное содержание фосфора.

Точность метода в производственных условиях достигает, а в случае небольшого содержания фосфора даже превышает точность химического анализа.

Согласно определениям автора, содержание фосфора стали в процессе производства проходит через минимум.

József Fodor; Budapest, I., Naphegy tér 5b.

DIE ERZEUGUNG VON FETTALKOHOLEN DURCH KATALYTISCHE HOCHDRUCKHYDRIERUNG, I.

E. HAIDEGGER, J. KÁROLYI und A. ZALAI

(Institut für Hochdruckforschung, Budapest)

Eingegangen am 12. Mai 1958.*

Die natürliche Quelle des Fettalkohols ist das Spermazetöl, welches den Fettalkohol in Form von Fettsäureestern enthält. Der Ester besteht zu 60—65% aus Fettsäure, zu 35—44% aus Fettalkohol und zu 1,4—2,5 aus Glycerid. Die Menge des aus Spermazetöl gewinnbaren Fettalkohols deckt bloß einen Bruchteil des Bedarfes.

Für die Erzeugung von Fettalkoholen im Industriemaß wurden folgende Verfahren entwickelt: Fettsäureester können durch *Reduktion mit* Na-*Metall* bei einer fast 100%igen Ausbeute zu Alkoholen reduziert werden. Das Verfahren besitzt den Nachteil, daß zum Beispiel die Reduktion von 100 kg Palmkernölfettsäure 45 kg Na-Metall benötigt, wodurch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens stark beeinträchtigt wird.

Fettalkohole können auch aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Synthesegas durch *Oxo-Synthese* erzeugt werden. Die billigeren Rohstoffe sind ein Vorteil des Verfahrens, nachteilig ist jedoch die schlechtere Waschwirkung des Produktes, da dieses in bedeutenderen Mengen auch sekundäre Alkohole enthält.

Den Rohstoff des mit *Borsäurekatalysator* arbeitenden Verfahrens bildet die bei der FISCHER—TROPSCH Synthese anfallende Kogazin-Fraktion, die durch nachträgliches Hydrieren gesättigt wird. Dieses sogenannte Mepazin wird durch Blasen mit Luft von 150—180° in Gegenwart des Borsäurekatalysators in einer Ausbeute von 50% zu Alkohol oxydiert. Gleichzeitig entstehen auch Fettsäuren, von denen der Alkohol durch Destillation getrennt werden kann. Das Fettalkoholprodukt besteht teilweise aus sekundären Alkoholen.

Auch die sich beim ZIEGLERschen *Aluminiumalkyl-Verfahren* bildenden Olefine können für die Erzeugung von Fettalkoholen herangezogen werden. Aus den Olefinen entstehen auf Einwirkung von Aluminiumtriäthyl und Wasserstoff Aluminiumalkyle, aus denen durch Oxydation mit Luft und Hydrolyse Fettalkohole erzeugt werden können.

* Vorgelegt von M. KORACH am 13. Februar 1959.

Fette, bzw. Fettalkohole können auch durch *katalytische Hochdruckhydrierung* zu Fettalkoholen reduziert werden. Die als Rohstoff Triglyceride verwendende Technologie läßt sich am leichtesten ausführen, und ist daher das meist verbreitetste Industrieverfahren. Die Reaktion verläuft in diesem Falle folgendermaßen:

$$\begin{array}{l} CH_2—O—COR \\ | \\ CH—O—COR + 6\ H_2 \longrightarrow 3\ R—CH_2OH + C_3H_7OH + 2H_2O \\ | \\ CH_2—O—COR \end{array}$$

Fettsäure läßt sich auch nach nachfolgender Reaktion zu Fettalkohol reduzieren:

$$R—COOH + 2H_2 = R—CH_2OH + H_2O$$

Der gebildete Alkohol und die unreduzierte Fettsäure kann unter Bildung von Fettsäureestern auch folgendermaßen reagieren:

$$R—COOH + R'CH_2OH \longrightarrow R—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—O—CH_2R' + H_2O.$$

Unter den sich mit der katalytischen Hydrierung von Fetten und Fettalkoholen befassenden Studien sollen folgende hervorgehoben werden:

Matsuda und Toyoda [1] hydrierten unter Druck aus Kokusöl gewonnene Fettsäuren in Gegenwart eines Katalysators bei Temperaturen von 280—340° C. Die Fettalkoholbildung verlief mit einem fast so hohen Wirkungsgrad, wie es bei der Reduktion von Estern üblich ist.

Beim Hydrieren von Fettsäuren von 11—18 Kohlenstoffatomen bediente sich Peppel [2] eines $CuCO_3 . Cu(OH)_2$ und Alkalihydroxydkatalysators in einer, auf den Rohstoff berechneten Menge von 4,2%. Von Zimmertemperatur und 115 atm Druck ausgehend, hydrierte er bei 280—285° C. Die Ausbeute an Alkohol betrug 88%.

Sämtliche Forscher verwendeten zum Hydrieren Kupferchromit als Katalysator.

Sakurai [3] hydrierte Ester in Gegenwart von 10% eines Cu-Cr-Ba-Katalysators in einem Autoklav, in dem Wasserstoff unter einem Druck von 70 atm komprimiert wurde. Bei 230—240° C setzen sich in 5 Stunden 90% des Produktes in Alkohol um.

Kome und Kulkerni [4] hydrierten in Gegenwart eines, auch Cobalt enthaltenden Kupferchromit-Katalysators für Ernährungszwecke ungeeignete, unraffinierte Öle (Kokus-, Mahuaöl usw.). Die Fettalkoholbildung verlief

mit einem schlechten Wirkungsgrad. KOMORI [5] und LAUER [6] beschäftigten sich mit der Herstellung von ungesättigten Fettalkoholen aus ungesättigten Estern. Letzterer hydrierte Baumwollsamenöl mit Hilfe eines modifizierten Kupferchromit-Katalysators, und es gelang ihm, den Linolsäuregehalt des Rohstoffes in bedeutendem Maße zu Oleinalkohol zu hydrieren.

Die Mitteilungen von WARREN [7] und BERNARD [8] befassen sich mit Problemen der Produktionstechnologie. Ersterer beschreibt den in Kalifornien im Sinne des DE NORA-Verfahrens arbeitenden Betrieb von einer Kapazität mit 5 t/Tag, und BERNARD das bei Toulouse angewandte kontinuierliche Hochdruckhydrierungsverfahren. Beide Arbeiten führen die Betriebseinrichtungen nur in großen Zügen an.

HILL und Mitarbeiter [9] vergleichen die beiden, am häufigsten angewendeten Verfahren, das Reduzieren mit Na-Metall und die Hochdruckhydrierung. Die Investitionskosten des letzteren Verfahrens gestalten sich zu 2 bis 2,5mal höher, als die des Na-Verfahrens, während die Betriebskosten beim Na-Metallverfahren höher sind. Bei der Reduktion mit Na bleiben die Doppelbindungen des Ausgangsstoffes auch in dem gebildeten Alkohol weiter erhalten, wogegen bei der Hydrierung die Doppelbindungen größtenteils gesättigt werden.

Beschreibung der Versuche

Unsere Hydrierungsversuche wurden mit Triglyceriden von Sonnenblumenöl, Kokusöl und Palmkernöl vorgenommen. Die Auswertung der Versuche erfolgte durch die Bestimmung der Säurezahl der Verseifungszahl und der Hydroxylzahl des Rohmaterials und des Produktes. In Kenntnis dieser Werte und der Molekulargewichte wurde die perzentuelle Menge der von den Produkten enthaltenen Triglyceride, Fettsäuren und Fettalkohole bestimmt. Die Menge des Isopropylalkohols und des Wassers wurde unter Berücksichtigung der, mit dem Fettalkohol äquivalenten Mengen ermittelt. Der nach Abzug der Summe dieser Komponenten von 100 verbleibende Rest wurde als Paraffin betrachtet. Obzwar eine direkte Bestimmungsmethode für Paraffin zur Verfügung steht, nach der im wesentlichen die Alkohole mit Chlorsulfonsäure zu wasserlöslichen Produkten sulfoniert werden, wodurch die Kohlenwasserstoffe mit Petroläther extrahiert werden können, nimmt die Bestimmung relativ viel Zeit in Anspruch, und ihre Genauigkeit — unserer Meinung gemäß — übertrifft nicht die der indirekten Methode.

Versuche bei unkontinuierlichem Betrieb

Die Laboratoriumsversuche wurden in einem, mit Glas ausgekleideten, aus V2A Stahl verfertigten Autoklav von 2 l Kapazität bei unkontinuierlichem Betrieb vorgenommen. Rohstoff und Katalysator wurden in den Autoklav gebracht, in den nach Evakuierung mit Hilfe eines Kompressors so lange Wasserstoff eingepreßt wurde, bis der Druck den erwünschten Wert erreichte. Dieser Druck wird in den, die Versuchsergebnisse zusammenfassenden Tabellen als »Wasserstoff-Anfangsdruck« bezeichnet. Der Autoklav wurde mit Gas auf die Reaktionstemperatur angeheizt. Jener Druck, der durch Anheizen auf die vorgeschriebene Reaktionstemperatur wahrzunehmen ist, wird im weiteren als »Druck bei Reaktionstemperatur«, und die bei Reaktionstemperatur erfolgte Druckverringerung als »Druckverringerung während der Reaktionszeit« bezeichnet. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde auch der im Autoklav herrschende Druck, der sogenannte »Kalte Enddruck« gemessen. Zu den unkontinuierlichen Autoklavversuchen wurde Sonnenblumenöl verwendet.

Es wurden Versuche durchgeführt, um festzustellen, wie weit die Zusammensetzung des Produktes durch eine Reaktionsdauer von 10 bzw. 60 Minuten beeinflußt wird. Die Resultate sind in Tabelle I und Abb. 1 angeführt. Die Versuchsbedingungen waren wie folgt: Anheizungsgeschwindigkeit 5° C/Min., Reaktionstemperatur 320° C, Reaktionsdauer 1 Stunde, Katalysator 2% Cu-Zn-Mn-Qxyd, relative Wasserstoffkonzentration 2,7 l Wasserstoff/100 g Material. Die optimale Fettalkoholausbeute wurde bei einer Reaktionsdauer von 20 Min. erreicht, und bei einer Reaktionszeit von 60 Minuten nahm sie ab. Dies wird dadurch verursacht, daß ein Teil des gebildeten Fettalkohols bei der Reaktionstemperatur zu Paraffin hydriert wird. Die Wirkung der Reaktionszeit wurde auch bei 330° C untersucht, die Ver-

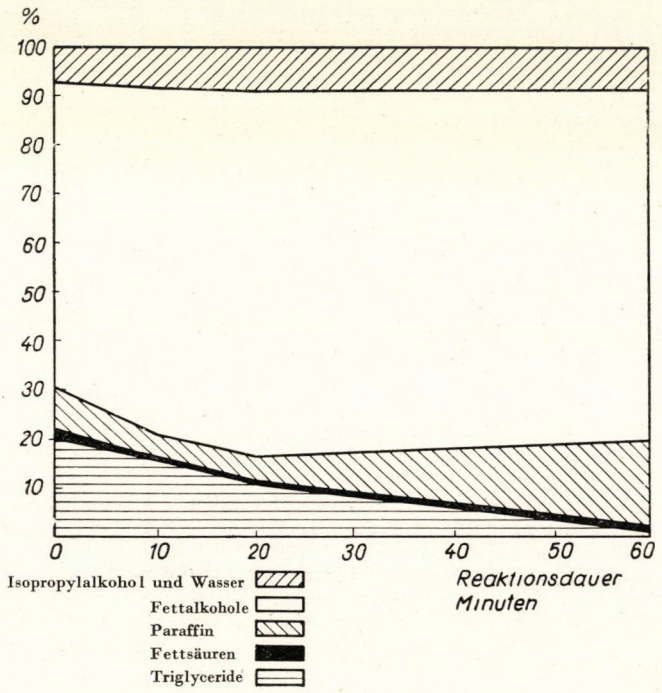


Abb. 1. Bei einer Reaktionstemperatur von 320° C während verschiedener Zeitdauer gebildete Produkte

suchsresultate sind in Tabelle II und Abb. 2 angeführt. Laut Resultate wird auch bei dieser Temperatur, bei einer Reaktionszeit von 20 Minuten, der meiste Fettalkohol gebildet.

Um den Einfluß des Verhältnisses Wasserstoff: Rohstoff zu untersuchen, wurden verschiedene Mengen von Öl in den Autoklav eingewogen und der Wasserstoff stets auf den gleichen Druck, im gegebenen Fall auf 150 atm komprimiert. Bei der Einspeisung von größeren Stoffmengen ergab sich natürlich ein kleineres Gasvolumen im Autoklav, und größere Mengen von Öl verbrauchten bei der Reaktionstemperatur mehr Wasserstoff, wodurch ein bedeutenderer Druckabfall stattfand. In dieser Versuchsreihe ist also nicht nur das Verhältnis l Wasserstoff/g Substanz, sondern auch der bei der Reaktionstemperatur gemessene Druck als verändert zu betrachten, was bei der Auswertung der Versuchsergebnisse in Betracht gezogen werden muß. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle III angeführt.

Bei diesen Versuchen betrug die Reaktionstemperatur 320° C, die Anheizungsgeschwindigkeit 5° C/Min., die Reaktionszeit 1 Stunde, die Menge des Katalysators 2% und der Anfangsdruck des Wasserstoffes 150 atm. Laut den Resultaten bildete sich in dem mit 200 g Rohstoff vorgenommenen Versuch der meiste Fettalkohol, bei dem das Verhältnis Wasserstoff: Rohstoff 1,27 l/g betrug. Wurde mehr Wasserstoff verwendet (Versuch 7),

so nahm die Menge des Paraffins ab, und bei Verwendung von weniger als der optimalen Menge (Versuche 20 u. 22) stieg das Quantum des unzersetzen Triglycerids an.

Der Einfluß der *Reaktionstemperatur* auf die Zusammensetzung des Produktes wurde bei 300, 320 und 330° C untersucht. Bei diesen Versuchen betrug die relative Wasserstoffkonzentration 2,7 l Wasserstoff/l g Substanz, die Reaktionszeit 60 Minuten und der Anfangsdruck des Wasserstoffes 150 atm. Die Versuchsergebnisse werden in Tabelle IV angeführt. Laut den Resultaten wurde der meiste Fettalkohol durch Hydrierung bei 300° C gebildet, diese Menge verringerte sich in dem bei 320° C durchgeführten Versuch auf 78,1%, und in dem bei 330° C durchgeführten auf 71,6%.

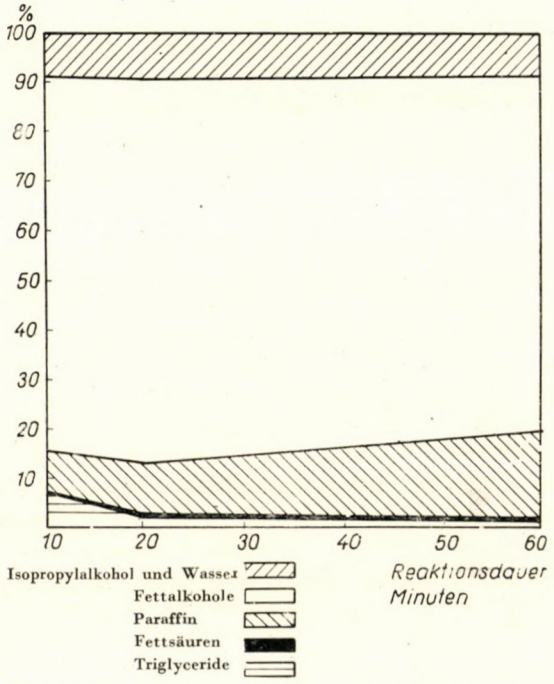


Abb. 2. Bei einer Reaktionstemperatur von 320° C während verschiedener Zeitdauer gebildete Produkte

Die Wirkung der *Druckänderung* wurde bei Reaktionstemperaturen von 300 und 320° C untersucht, indem Wasserstoff von niedrigerem und höherem Druck in den Autoklav komprimiert wurde. Qptimale Ausbeute ergab sich sowohl bei einer Reaktionstemperatur von 300° C wie auch bei 320° C mit einem kalten Wasserstoffanfangsdruck von 150 atm — wie aus Tabelle V ersichtlich — obzwar bei diesen Versuchen der an den Reaktionstemperaturen gemessene Druck eine Abweichung von 40 atm aufwies. Beim Vergleich der bei zwei verschiedenen Temperaturenerhaltenen Versuchsresultate muß noch beachtet werden, daß auch das Verhältnis Wasserstoff: Rohstoff verschieden war.

Es wurde als notwendig empfunden, den Einfluß der verwendeten *Katalysatormenge* auf den Fettalkoholgehalt des Produktes zu bestimmen. Bei diesen Versuchen betrug die Reaktionstemperatur 320° C, der Wasserstoffanfangsdruck 150 atm, die Reaktionszeit 60 Minuten und das Verhältnis Wasserstoff: Rohstoff 2,7 l/g. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle VI angeführt. Aus den Resultaten ist ersichtlich, daß eine auf den Rohstoff bezogene Katalysatormenge von 2% noch optimale Wirkung ausübt. Die Verwendung von kleineren Katalysatormengen ist nicht mehr zu empfehlen, da dadurch die Ausbeute an Fettalkohol stark herabgesetzt wird. Durch die Verwendung von größeren Katalysatormengen wird — wie dies Versuch 13 bestätigt — die Paraffinbildung begünstigt.

Tabelle I*

1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Min.	°C	atm	atm	Liter H_2/100 g Substanz	%	%	%	%	%	%
12	0	320	255	130	36	24,6	2,3	8,0	58,1	4,4	2,6
19	10	320	252	129	38	15,8	0,3	5,0	70,4	5,3	3,2
21	20	320	258	130	36	11,0	0,1	4,7	75,2	5,6	3,4
7	60	320	251	128	40	1,0	1,6	17,4	71,4	5,4	3,2

Tabelle II*

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Min.	°C	atm	atm	Liter H_2/100 g Substanz	%	%	%	%	%	%
30	10	330	268	128	40	7,0	0,2	8,8	75,0	5,6	3,4
30	20	330	262	128	40	2,0	0,5	9,6	78,5	5,9	3,5
8	60	330	259	128	40	1,5	0,1	18,2	71,6	5,4	3,2

Tabelle III*

1	13	14	5	6	7	8	9	10	11	12
	g	atm	atm	Liter H_2/100 g Substanz	%	%	%	%	%	%
7	100	252	128	40	1,0	1,6	17,4	71,4	5,4	3,2
5	200	252	100	34	3,1	0,3	8,5	78,8	5,8	3,5
20	350	222	88	27	43,1	3,3	4,6	43,7	3,3	2,0
22	500	199	60	26	59,8	7,6	14,4	13,6	1,0	0,6

Tabelle IV*

1	3	14	5	6	7	8	9	10	11	12
	°C	atm	atm	Liter H_2/100 g Substanz	%	%	%	%	%	%
33	300	262	129	38	1,8	0,1	8,5	80,0	6,0	3,6
11	320	257	129	38	3,3	0,1	9,2	78,1	5,8	3,5
8	330	239	128	40	1,5	0,1	18,2	71,6	5,4	3,2

Tabelle V*

1	15	3	14	16	5	6	7	8	9	10	11	12	17
	atm	°C	atm	atm	atm	Liter H_2/100 g Substanz	%	%	%	%	%	%	Liter H_2/1 g Substanz
32	130	300	230	22	110	36	6,2	0,3	11,1	73,6	5,5	3,3	3,7
33	150	300	262	22	129	38	1,8	0,1	8,5	80,0	6,0	3,6	2,7
36	130	320	205	20	82	40	4,9	0,5	14,8	71,3	5,3	3,2	1,27
9	150	320	225	18	100	42	2,9	0,2	12,4	75,5	5,7	3,3	1,27
16	170	320	260	14	122	41	4,7	0,1	12,4	74,0	5,5	3,3	1,27

Tabelle VI*

1	3	18	14	5	6	16	7	8	9	10	11	12
	°C	%	atm	atm	Liter H_2/100 g Substanz	atm	%	%	%	%	%	%
13	320	4	260	131	35	1	1,3	0,2	14,5	75,0	5,6	3,4
18	320	2	252	123	48	10	3,8	0,1	10,5	76,5	5,7	3,4
29	320	1	271	132	33	23	47,5	2,0	5,2	40,5	3,0	1,8

* Erklärung der in den Kopfleisten der Tabellen I—VI angeführten Ziffern:

1. Nummer des Versuches. 2. Reaktionszeit. 3. Reaktionstemperatur. 4. Druck am Ende der Reaktionszeit. 5. Kalter Enddruck. 6. Wasserstoffverbrauch. 7. Triglycerid. 8. Fettsäure. 9. Paraffin. 10. Fettalkohol. 11. Isopropylalkohol. 12. Wasser. 13. Eingewogener Rohstoff. 14. Druck bei Reaktionstemperatur. 15. Wasserstoff-Anfangsdruck. 16. Druckverringerung während der Reaktionszeit. 17. Verhältnis Wasserstoff: Rohstoff. 18. Katalysatormenge.

An Hand der im Autoklav ausgeführten Versuche bei intermittierendem Betrieb kann im allgemeinen festgestellt werden, daß das Hydrieren der Fette zu Alkoholen bei einer Temperatur von etwa 310—330° C und einem Druck von 300 atm in Gegenwart von 1—2% des Katalysators während einer Reaktionszeit von 10—60 Minuten, mit gutem Wirkungsgrad verläuft.

Kontinuierliche Versuche

Die Erzeugung von Fettalkohol aus Fettsäure oder Estern im Industriemaß läßt sich am wirtschaftlichsten bei kontinuierlichem Betrieb ausführen. Es wurden deshalb auch Versuche bei kontinuierlichem Betrieb vorgenommen, die dazu berufen waren, Auskünfte über die Menge des zirkulierenden Gases, über die Raumgeschwindigkeit und in Kenntnis dieser Daten, über die Kontaktzeit zu liefern. Im Laufe der Versuche wurden auch Probleme aus dem Bereich des Maschinenwesens und der Konstruktion aufgeworfen, so z. B. die Form des Reaktors, beziehungsweise seine innere Ausbildung, die Art der Einspeisung des pulverförmigen Katalysators und die seiner Entleerung aus dem Reaktor, ferner Probleme der Korrosion und Erosion, mit besonderer Rücksicht auf Ventile und Pumpen.

Als erste Erfahrung konrte im Laufe unserer kontinuierlichen Versuche festgestellt werden, daß die Reaktion in Reaktoren, die für die Hydrierung von Erdöl, bzw. Erdöldestil-

lationsrückständen verwendet wurden, und deren Wände durch den Schwefelgehalt des Rohstoffes sulfidiert waren, nicht in der erwünschten Richtung verlief. Für das Hydrieren von Palmkernöl wurde deshalb ein, für andere Zwecke noch nicht benützter neuer Reaktor verwendet. Das schematische Bild der Einrichtung ist aus Abb. 3 ersichtlich.

Der mit dem Katalysator vermischte Rohstoff wurde in den, an die Schale einer Wange angebrachten Speisebehälter (Sp) von 15 l Kapazität gegossen, mit Hilfe dessen die eingespeiste Menge kontrolliert werden konnte. Aus diesem Behälter wurde das Gemisch mit einer, mit doppeltem Druckventil versehenen Horizontal-Kolbenpumpe (H) in den Reaktor gespeist. Das Einleiten des Gases in den Reaktor erfolgte mit einem 5stufigen Horizontalzylinder-Kompressor (K) mit einer Leistung von 20 m³/Std. durch ein Rückschlag-

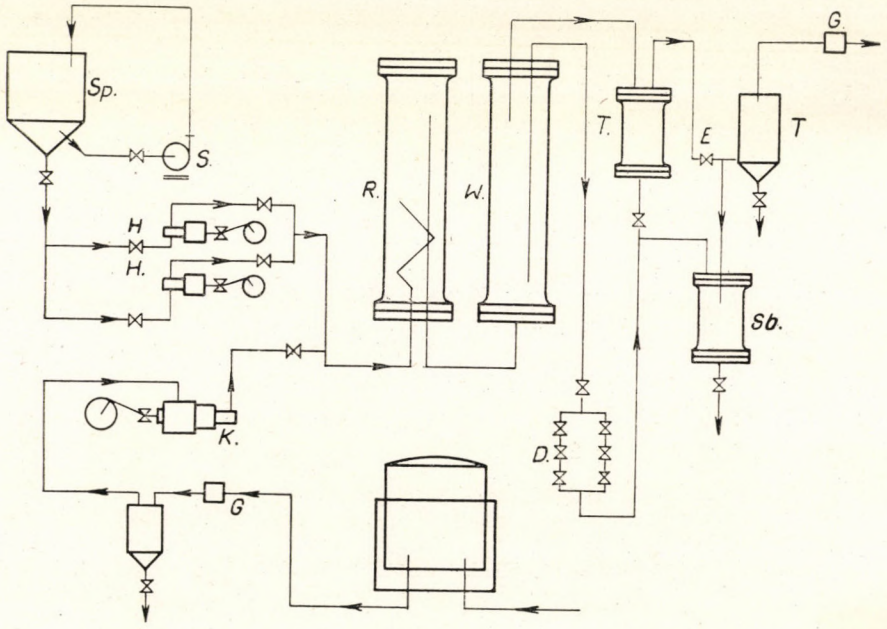


Abb. 3. Schematisches Bild der angewandten Einrichtung

ventil. Die Menge des eingeleiteten Gases wurde mit einer, in die Saugleitung des Kompressors eingebauten Gasuhr (G) gemessen. Als Reaktor (R) diente ein Hochdruckstahlrohr von 70 mm innerem und 105 mm äußerem Durchmesser aus Chrommolybdänstahl N8. Der Reaktor wurde mit elektrischem Strom beheizt. Das Reaktorrohr gliedert sich in drei Zonen: in den unteren, sogenannten Vorwärmerabschnitt, in den mittleren Abschnitt, in welchem die Reaktion tatsächlich verläuft, und in den oberen Abschnitt. Die vorgewärmte Substanz gelangt aus der unteren Zone durch einen trichterartig ausgebildeten Teil in den Reaktionsraum, in den ein zentral angebrachtes Thermoelementschutzrohr und ein Entleerungsrohr hineinreicht. Der obere Teil des Reaktors wird von einem eng anliegenden Metallzylinder ausgefüllt, um zu verhüten, daß die Substanz in die obere, kältere Zone gelange. Der longitudinale Temperaturgradient des Versuchsreaktors ist nämlich wegen seiner kleinen Dimensionen bloß in der mittleren Zone linear.

Nach Verlassen des Reaktors gelangten Gas und Flüssigkeit in den Warmabscheider (W), in dem das Gas von der Flüssigkeit bei einer Temperatur von etwa 100°C getrennt wird. Das Gas entweicht durch einen Tropfenfänger (T) und ein Expansionsventil (E) über einen Rotameter, sodann über einen weiteren Tropfenfänger und eine Gasuhr ins Freie. Die Flüssigkeit sammelt sich im unteren Teil des Warmabscheiders und gelangt durch das Druckreduzierventilsystem (D) in den Sammelbehälter (Sb). Die hier freiwerdenden, von der Flüssigkeit absorbierten Gase gelangen über den Tropfenfänger (T) in den Warmabscheider und

vereinigen sich mit dem in den Warmabscheider abgetrennten Gas. Das Einspeisen des Pulverkatalysators in den Reaktor verursachte keine besonderen Schwierigkeiten. 1—5% des Katalysators, zu dem gesamten Rohmaterial gemischt, konnte mit der Flüssigkeitspumpe, oder in Form einer 20%igen dicken Katalysatorpaste mit einer besonderen Pumpe zugesetzt werden. Die Homogenisierung des mit Katalysator versetzten Rohstoffes wurde durch eine Stoffmischpumpe (S) besorgt. Der Katalysator verließ nur dann kontinuierlich mit dem Produkt den Reaktor, wenn seine Korngröße 60 Mikronen nicht erreichte, und die Reaktionstemperatur die erlaubte nicht überschritt. Bei einer verhältnismäßig höheren Temperatur backen nämlich die im Katalysator enthaltenen Cu-Körnchen zusammen und zementieren sich in Form von Metallkupfer an die Wände des Gerätes.

Im Laufe der Versuche konnten in der Vorwärmerstufe des Reaktors Korrosionserscheinungen wahrgenommen werden. Um die sich bei gegebenen Reaktionsbedingungen abspielenden korrosiven Vorgänge studieren zu können, wurden aus verschiedenen Stoffen verfertigte Ringe in den Reaktor gelegt und ihre Gewichtsverringerung bestimmt. Während eines Versuches bei 340° C war nach 86 Stunden an den in die Reaktionszone gelegten säurefesten Stahl- und Kupferringen kein Gewichtsverlust zu beobachten, der Chrom-Molibdän-Stahlring erlitt einen Gewichtsverlust von 4%, während der Eisenring zu 24,6% korrodierte. Im unteren Teil der Reaktionszone, unmittelbar an der Stelle, wo das Rohmaterial aus der Vorwärmerzone tritt, konnte an der Reaktorwand Korrosion beobachtet werden, was wahrscheinlich den übergangsweise gebildeten Fettsäuren zuzuschreiben ist.

Spuren von Erosion konnten nur an den Expansionsventilen wahrgenommen werden, und ihr Ausmaß stand mit der Veränderung des Katalysators in Zusammenhang. Der bei höherer Reaktionstemperatur zusammengebackene, grobkörnigere, härtere Katalysator beschädigte bereits nach einer halben Stunde die Ventile, während unter günstigeren Umständen das Ventil auch mehrere hundert Betriebsstunden hindurch betriebsfähig blieb. Als Rohmaterial der Versuchsserie bei kontinuierlichem Betrieb diente ein raffiniertes (neutralisiertes) Palmkernöl, von dem mehr als 5000 kg aufgearbeitet wurden.

Wegen Mangel an reinem Wasserstoff wurde die Hydrierung mit einem, vom den Stickstoffwerken Pét zur Verfügung gestellten, 73% Wasserstoff, 27% Stickstoff und andere inerte Gase enthaltenden Synthesegas ausgeführt.

Während des Versuches waren die einzelnen technologischen Umstände folgende, bzw. änderte man zwecks Erzielung einer optimalen Konversion ihre Werte zwischen den nachstehenden Grenzen:

Druck	315 atm
Gaseinspeisung	12— 14 Nm^3/Std.
Rohstoffeinspeisung	3— 10 kg/Std.
Reaktionstemperatur	320—370° C
Katalysatormenge auf den Rohstoff berechnet	1,5—4,0 Gew.%

Der *Druck* blieb während der Versuche unverändert, da mit dem zur Verfügung stehenden Kompressor ein Druck über 315 atm längere Zeit hindurch nicht zu sichern war. Die Wirkung eines geringeren Druckes als dieser wurde deshalb nicht untersucht, da unter solchen Umständen der Partialdruck des Wasserstoffes 236 atü beträgt, und dies ist weniger, als der in den Autoklavversuchen erhaltene optimale Wert.

Die verhältnismäßig bedeutende *Gaseinleitung* von 12—14 Nm^3/Std. war deshalb nötig, weil bei diesen Versuchen das Gas nicht zirkulierte. Das für die Hydrierung verwendete Synthesegas strömte nach Beendigung des Vorganges durch Expansion ins Freie.

Die Einleitung von 12—14 Nm^3/Std. Gas ergab in dem von uns verwendeten Reaktor eine lineare Gasgeschwindigkeit von 0,7 cm/sec, ein Wert, der laut unserer Vorversuche die untere Grenze jener Gasgeschwindigkeit bildet, die für das Schweben des Katalysators von verhältnismäßig hohem spezifischen Gewicht nötig ist. Die Menge des stündlich eingespeisten Rohstoffes wurde bei unveränderter linearer Gasgeschwindigkeit innerhalb weiter Grenzen variiert, d. h. das Verhältnis Gas : Flüssigkeit war bei identischer linearer Gasgeschwindigkeit sehr verschieden.

Durch die Änderung des stündlich *eingespeisten Rohstoffes* wurde die Raumgeschwindigkeit im Reaktor zwischen 0,5 und 2,0 kg/l/Std. geändert. Im Laufe dieser Versuchsreihe konnte eine Fettalkoholbildung bis 85% im Produkt erzielt werden. Jeder Raumgeschwindigkeit kam eine sogenannte minimale Reaktionstemperatur zu, unterhalb welcher die Reaktion der Alkoholbildung nur mehr unwirtschaftlich verläuft. Der Zusammenhang zwischen dem Mindestwert der Reaktionstemperatur und der Raumgeschwindigkeit ist aus Abb. 4 ersichtlich.

Die Alkoholbildung ist oberhalb einer minimalen Reaktionstemperatur gegen *Temperatureinwirkung* unempfindlich. Auch bei einer Temperatur, die mit 20—30° C den Mindestwert überschreitet, kann ein Produkt von hohem Alkoholgehalt erhalten werden.

Die Temperatur hat auch auf die Ausbeute an gesamter Flüssigkeit einen bedeutenden Einfluß. Versuche bei einer Reaktionstemperatur von 320—330° C und 1—1,5 kg/l/Std. Raumgeschwindigkeit ergaben eine Flüssigkeitsausbeute von 97,5 Gew.%, während bei gleicher Raumgeschwindigkeit und einer Reaktionstemperatur von 350° C bloß 92—94% des Rohstoffes in der verwendeten Einrichtung zurückgewonnen werden können. Die Reaktionswärme der Hydrierung beträgt 660 kcal/kg umgesetztes Fett, was bei einer Konversion von 85%, einen Wert von 560 kcal/kg ergibt. Da die Reaktion exotherm ist, kann die Beheizung des Reaktors während des Reaktionsverlaufes bedeutend verringert werden. Laut Versuchsdaten deckte die Wärmetönung der Reaktion fast 70% der zur Anheizung theoretisch benötigten Wärmemenge.

Die *Katalysator*menge betrug bei den meisten Versuchen 2 Gew. % und es wurde stets eine Kupfer-Zink-Manganoxyd Katalysatorkombination verwendet. In einer Versuchsperiode

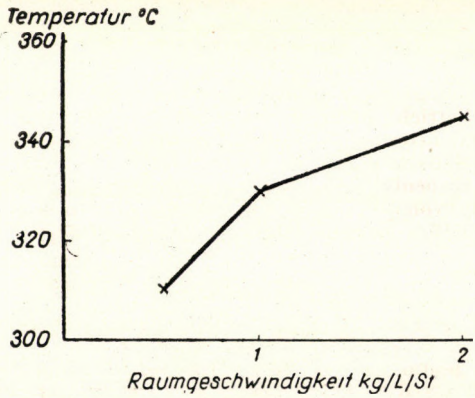


Abb. 4. Zusammenhang zwischen Raumgeschwindigkeit und sogenannter minimaler Reaktionstemperatur

wurden 3,9 Gew.% Katalysator dem System zugeführt, die Wirkung machte sich jedoch nicht durch eine höhere Alkoholausbeute bemerkbar, es entstand vielmehr auch bei einer Temperatur, die mit 10° C niedriger war als die optimale, die gleiche Menge Fettalkohol.

Die Qualität des Produktes wird an Hand von Proben untersucht, die aus drei Produktionsperioden stammen. Im Versuch mit Bezeichnung Y—11 betrug die Raumgeschwindigkeit 0,7 kg/l/Std., die Menge des eingeleiteten Gases 13—15 Nm^3/Std. und die Reaktionstemperatur 325° C.

Die Konversion is sehr hoch, doch ergeben sich in relativ hohen Mengen durch Analyse nicht faßbare Bestandteile, die aus Paraffin, Isopropylalkohol, Wasser usw. bestehen können. Gebundener Alkohol ist nur sehr wenig vorhanden. Im Falle eines Produktes von 80% Alkoholgehalt betrug die Konversion unter Berücksichtigung der gesamten Flüssigkeitsmenge — 82,6%.

In den Versuchen Y—13 wurde bei einer Raumgeschwindigkeit von 1,8 kg/l/Std. und einer Gaszufuhr von 18—20 m^3 gearbeitet. Bei 330° C wurde ein Produkt von 88,5% Alkoholgehalt erhalten.

Unter Berücksichtigung der gesamten Flüssigkeitsausbeute betrug die Konversion 93,7%.

Der Versuch Y—17 wurde bei hoher Temperatur ausgeführt. Die kleine Anfangsraumgeschwindigkeit wurde bis zu 2,0 kg/l/Std. gesteigert und die Konversion betrug bei einem Produkt mit 86% Gesamtalkohlgehalt unter Berücksichtigung der gesamten Flüssigkeitsausbeute 86%. In Tabelle VII werden jene Versuchsumstände angeführt, unter denen maximale Mengen von Fettalkohol entstanden.

Tabelle VII

Bezeichnung d. Versuches	Zeit in Std.	Freier Fettalkoholgehalt Gew.%	Temperatur °C			Raumgeschwind. kg/l/Std.	Gas m³/kg
			Eintretende	In der Mitte	Austretende		
Y—13	74—84	84,0	315	341	332	1,45	4,35
Y—13	85—97	80,6	296	338	331	1,75	3,71
Y—16	21—32	83,2	351	348	350	1,76	1,57
Y—17	8—16	85,0	350	350	354	2,10	1,58
Y—17	26—31	84,4	350	355	357	1,28	2,58
Y—17	44—55	78,1	341	353	355	2,14	1,60

ZUSAMMENFASSUNG

In den Untersuchungen war man bestrebt zuerst die optimalen Reaktionsbedingungen bei intermittierendem Betrieb, durch Versuche in einem Autoklav zu bestimmen. Es wurde der Einfluß der Reaktionstemperatur, des Druckes der Reaktionszeit, der Anheizungsgeschwindigkeit, der relativen Wasserstoffkonzentration und der Qualität und Quantität des Katalysators auf die Ausbeute von Fettalkohol bestimmt.

Bei Verwendung von 2% eines Cu-Mn-Oxyd Katalysators und einer Wasserstoffkonzentration von 1,3 lH/g Rohstoff, 320° C Reaktionstemperatur und 242 atm Wasserstoffdruck bestand das während 1 Stunde Reaktionszeit gebildete Produkt aus 79,5% Alkohol, aus der damit äquivalenten Menge von 5,9% Isopropylalkohol, und enthielt neben 3,6% Wasser 5,3% unzersetztes Glycerid sowie 0,2% freie Fettsäure. Die im Reaktor durchgeführten Versuche mit kontinuierlichem Betrieb wurden mit Synthesegas von 25 Vol.% Stickstoffgehalt vorgenommen. Unter solchen Umständen und bei einer Raumgeschwindigkeit von 2,1 kg/l/Std. bestand das Produkt zu 85% aus freiem Fettalkohol. Im Laufe der Versuche wurden 5000 kg Rohstoff aufgearbeitet, und der durchschnittliche freie, also destillierbare Fettalkoholgehalt des anfallenden Produktes betrug über 70%.

LITERATUR

1. S. MATSUDA, R. TOYODA: J. Japan Oil Chemists' Soc. **4**, 10 (1955).
2. J. PEPPEL: U. S. Pat. 2 538 034 (1951).
3. H. SAKURAI: J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. **52**, 19 (1949).
4. J. G. KOME, K. B. KULKERNI: J. Soc. Ind. Research **13**, 89 (1954).
5. S. KOMORI: J. Soc. Chem. Ind. Japan **45**, 141 (1942).
6. K. LAUER, O. PAUER, B. D. ABY GEBRIEL: Öster. Chem. Ztg. **56**, 255 (1955).
7. R. F. WARREN: Chem. Eng. **58**, No. 6. 117 (1951).
8. A. BERNARD: Chimie Industrie **72**, 919 (1954).
9. E. F. HILL, G. R. WILSON, E. G. STEINLE: Parfum-Cosmétiques-Savon **33** (1955).

PRODUCTION OF FATTY ALCOHOLS BY CATALYTIC HYDROGENATION UNDER HIGH PRESSURE, I.

E. HAIDEGGER, J. KÁROLYI and A. ZALAI

(High Pressure Research Institute, Budapest)

Received May 12, 1958

Summary

In the course of the experiments carried out by the authors, at first the optimum conditions of reaction were established in batch operations conducted in an autoclave. The effect of temperature, pressure, duration of treatment, the rate of temperature rise, the

relative concentration of hydrogen, and the nature and quantity of catalyst on the yields of fatty alkohols were examined.

The product obtained at a rate of temperature rise of 10° C/min., 320° temperature, under 242 atm. hydrogen pressure, 1 hour of processing period, 1,3 liters of H_2 per g of initial substance, in the presence of 2% of Cu-Zn-Mn oxide catalyst contained 79,5% of fatty alkohols and, in addition to 5,9% isopropylalcohol of equivalent amount, and 3,6% of water, also 5,3% of uncoverted triglyceride, 5,5% of hydrocarbon and 0,2% of free fatty acid. Experiments carried out in the reactor in a continuous operation were conducted with synthesis gas of 25% (by vol.) of nitrogen content. Under such conditions and at a space velocity of 2,1 kg/litres/hour, the product contained 85% of free fatty alcohol. In the course of the present experiments 5000 kg of initial substance were processed, the mean content of free, *i. e.* distillable fatty alcohols ranging over 70% in the obtained product.

ПОЛУЧЕНИЕ ЖИРНЫХ СПИРТОВ С ПОМОЩЬЮ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ, I.

Э. ХАЙДЕГГЕР, Й. КАРОЛИ и А. ЗАЛАИ

(Исследовательский институт высоких давлений, г. Будапешт)

Поступило 12. мая 1958 г.

Резюме

В процессе своей экспериментальной работы авторы сначала в оборудовании периодического действия, т. е. в автоклаве пытались установить оптимальные условия реакции. Изучали влияние температуры реакции, давления, времени реакции, скорости разогрева, относительной концентрации водорода, качества и количества катализатора на выход жирного спирта.

Образующийся при действии 2% катализатора окислов Cu—Zn—Mn, скорости разогрева 10° С/мин., концентрации водорода 1,3 IH/г сырья, температуры реакции 320° С, давления водорода в 242 атмосферы и 1 часового реакционного времени продукт содержал 79,5% жирного спирта и эквивалентное количество 5,9%-го изопропилового спирта, и при 3,6%-ом количестве воды 5,3%-ов непревращенного триглицерида, 5,5%-ов углеводорода и 0,2%-а свободной жирной кислоты. Опыты в реакторе поточного действия проводили с газом, содержащим 25 объемных %-ов азота. При этих условиях и пространственной скорости 2,1 кг/1 час содержание свободного жирного спирта в образующемся продукте было равно 85%-ам. В процессе опытов было переработано 5000 кг сырья, а содержание свободного, т. е. дестиллируемого жирного спирта в полученном продукте в среднем превышало 70%-ов.

Ernő HAIDEGGER
József KÁROLYI
András ZALAI

Budapest, XI., Gellért tér 4.

VIBRATIONAL SYMMETRIES OF TETRACYANO NICKEL(II) ION*

(PRELIMINARY COMMUNICATION)

M. I. BÁN

(Institute for General and Physical Chemistry of the University, Szeged)

Received May 24, 1958**

Introduction

The symmetry types of the normal vibrations of tetracyano nickel (II) ion $Ni(CN)_4^{2-}$ of planar square (D_{4h}) symmetry were established by the author in the present paper, on a group theoretical basis.

Calculation of the vibrational symmetries of the molecule

Rotational axes and planes of symmetry determining the symmetry of the molecule were considered in the way disclosed by Table I.

Table I

Symmetry operations	
Notation	Meaning
C_2	a rotation of 180° either way about axis Z
C_4	a rotation of 90° either way about axis Z
C_2'	a rotation of 180° either way about axes X, Y
C_2''	a rotation of 180° either way about the two lines joining the middle points of opposite edges
S_4	a rotation of 90° either way, followed by a reflexion in the plane of the molecule
σ_h	a reflexion in the plane of the molecule
σ_v'	a reflexion in any one of the two planes perpendicular to the plane of the molecule and passing through opposite vertices
σ_v''	a reflexion in any one of the two planes perpendicular to the plane of the molecule and passing through the middle points of opposite edges
E	the identity operation
i	a centre of inversion of the molecule

* Part of a thesis submitted as partial fulfilment of the requirements for the doctor's degree, University of Szeged, May, 1958.

** Presented February 13, 1959 by G. SCHAY

On the basis of the above elements of symmetry, the molecule can be classified into the planar square symmetry group (D_{4h}).

When calculating the symmetries of the normal vibrations, vectors x_i, y_i, z_i are attached to the atoms contained by the molecule [1]. The directions of these vectors indicate the directions of the positive axes (Fig. 1).*

Vectors of the central Ni^{2+} ion are designated by zero as index, whereas vectors of the atoms N and C are denoted by the indexes 1—4 and 1′—4′,

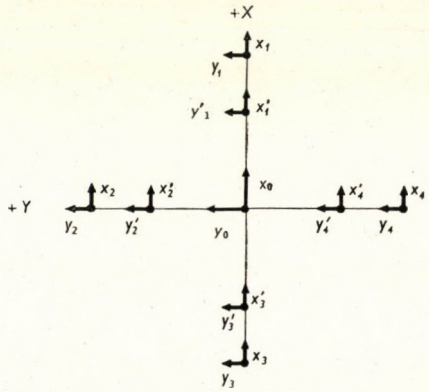


Fig. 1. Directions of the vectors belonging to the atoms of the tetracyano nickel (II) complex ion

respectively. By studying the transformation properties of the vectors, the following character system of reducible representation is obtained:

E	C_2	$2C_4$	$2C_2'$	$2C_2''$	i	σ_h	$2S_4$	$2\sigma_v'$	$2\sigma_v''$
27	—1	1	—5	—1	—3	9	—1	5	1

The 27-dimensional reducible representation can be broken up into irreducible representations using the conventional group theory methods [4]:

$$\Gamma = 2A_{1g} + 2A_{2g} + 3A_{2u} + 2B_{1g} + 2B_{2g} + 2B_{2u} + 2E_g + 5E_u. \qquad (1)$$

On subtracting the irreducible representations of the translational and rotational motions (symmetries of non-genuine normal vibrations), the sym-

* Only vectors x_i and y_i are shown by Fig. 1, since vectors z_i are perpendicular to the plane of the paper (positive direction of axis Z).

metry types of the genuine normal vibrations of the molecule are obtained* :

$$\Gamma_{vibr} = 2A_{1g} + A_{2g} + 2A_{2u} + 2B_{1g} + 2B_{2g} + 2B_{2u} + E_g + 4E_u. \qquad (2)$$

The normal modes of vibrations of the complex ion are presented in Table II.

Table II**

Type of symmetry	Normal modes of vibration**	
A_{1g}		$\pm(x_1 - x_3 + y_2 - y_4)$
A_{2g}		$\pm(y_1 - y_3 - x_2 + x_4)$
A_{2u}	$\pm z_0$	$\pm(z_1 + z_2 + z_3 + z_4)$
B_{1g}		$\pm(y_2 - y_4 + x_3 - x_1)$
B_{2g}		$\pm(x_2 - x_4 - y_3 + y_1)$
B_{2u}		$\pm(z_2 + z_4 - z_3 - z_1)$
E_g		$\pm(z_2 - z_4)$
E_u	$\pm x_0$	$\pm(x_2 + x_4)$
	$\pm y_0$	$\pm(x_1 + x_3)$

According to Table II, Fig. 2 shows the genuine normal vibrations (normal modes of vibration) whilst Fig. 3 discloses the non-genuine normal vibrations.***

* On exchanging operations C'_2 and C_2'' and, accordingly, also the planes of symmetry σ'_v and σ_v'', there appears in the reduced form $2B_{1u}$ instead of $2B_{2u}$. Similarly, the linear combinations belonging to representations B_{1g} and B_{2g} are exchanged by each other as well. As the probability of the appearance of B_{1u} and B_{2u} are identical, we also can operate in the way of introducing in term (2) $B_{1u} + B_{2u}$ in place of $2B_{2u}$ [3].

** As the vectors of C atoms are transformed in the same way as the vectors of N atoms, only the linear combinations formed from the vectors of the atoms Ni^{2+} and N are given here.

*** Only one component of each degenerated normal vibration (of type E) was given.

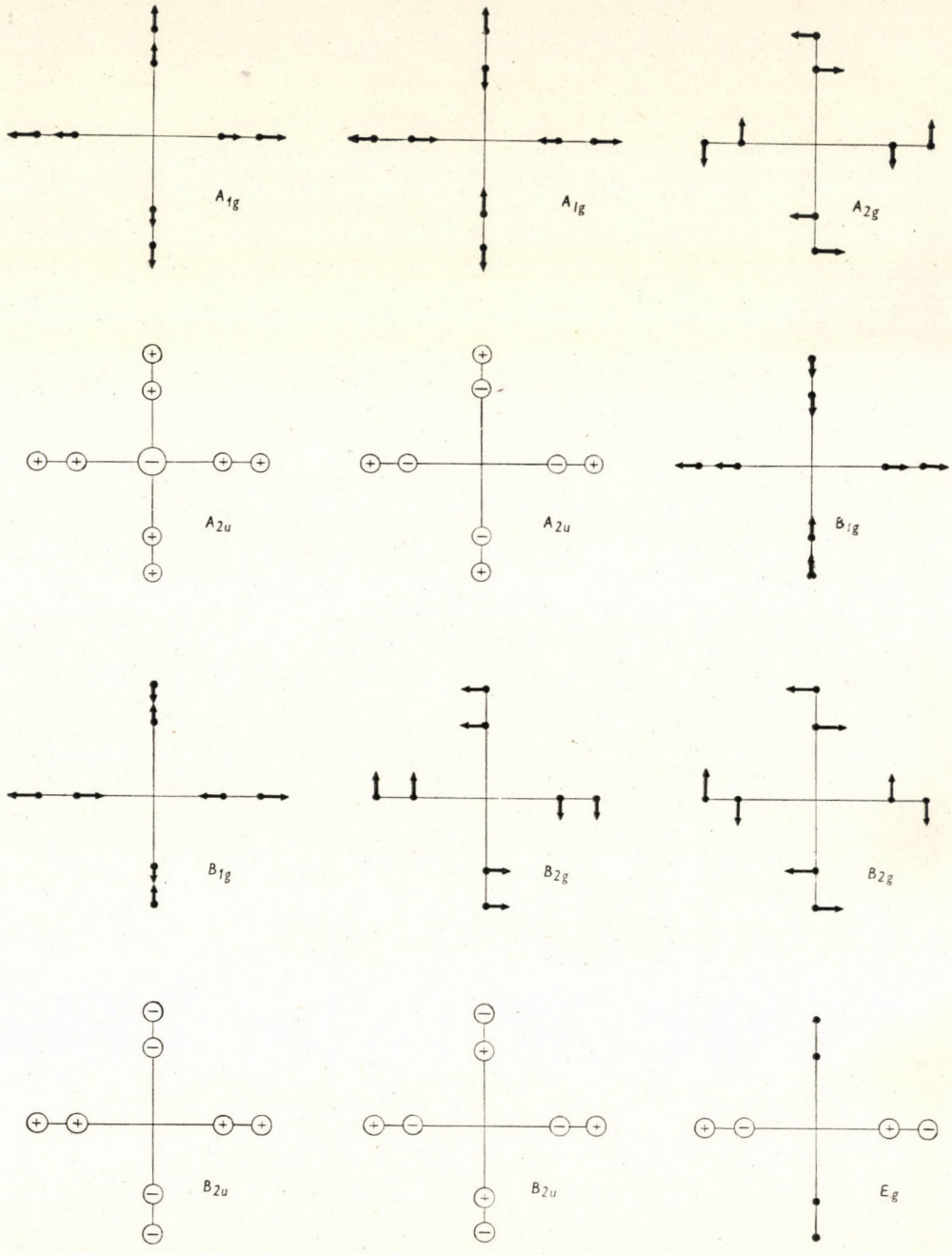


Fig. 2. Genuine normal vibrations of the complex ion. Vectors pointing to the direction of axis +Z are denoted by ⊕ and those pointing to the direction of axis —Z by ⊖

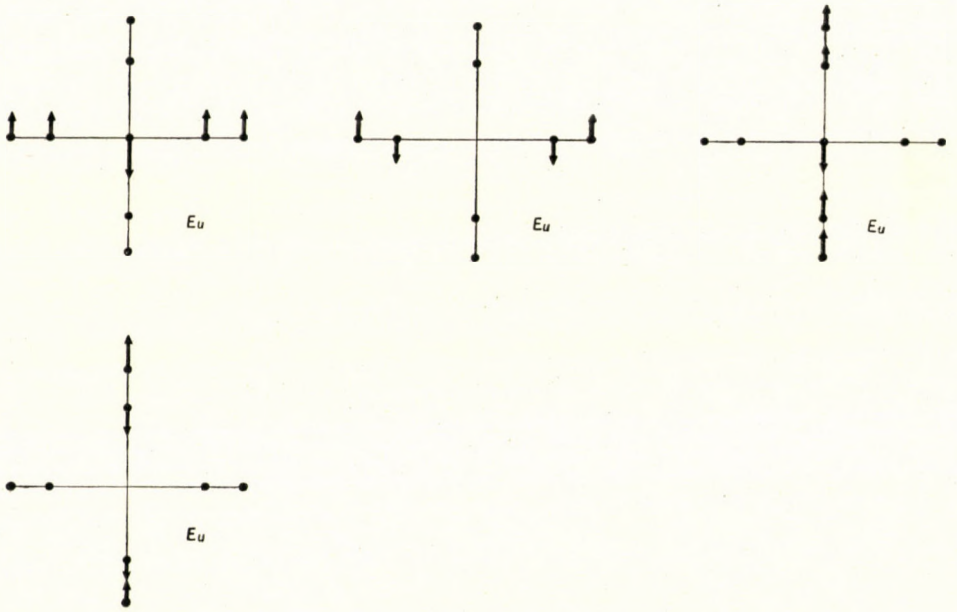


Fig. 2 (continued)

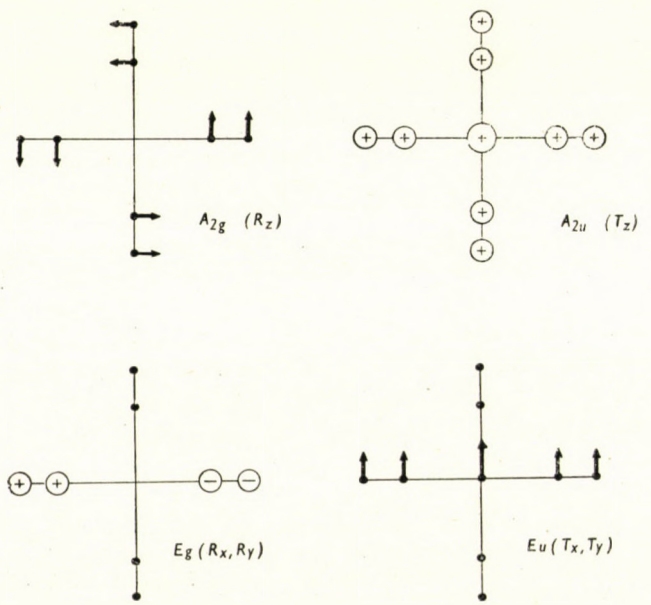


Fig. 3. Non-genuine normal vibrations of the molecule

In accordance to the selection rules [2], normal vibrations of the symmetry A_{1g}, B_{1g}, B_{2g} and E_g may appear as fundamental vibrations in the Raman spectra, whereas those of the symmetry A_{2u} and E_u in the infrared spectra.

LITERATURE

1. H. EYRING, J. WALTER, G. E. KIMBALL: Quantum Chemistry (John Wiley and Son, New York) 1944.
2. G. HERZBERG: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules (D. Van Nostrand, New York) 1945.
3. D. M. SWEENY, I. NAKAGAWA, S. MIZUSHIMA, J. V. QUAGLIANO: J. Am. Chem. Soc. **78**, 889 (1956).
4. E. WIGNER: Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren (Vieweg, Braunschweig) 1931.

Miklós I. BÁN; Szeged, Rerrich Béla tér

ÜBER EINE INDIREKTE MERKURIMETRISCHE BESTIMMUNGSMETHODE DES CADMIUMS, KOBALTS, NICKELS UND ZINKES DURCH IHRE PYRIDIN-RHODANIDKOMPLEXE

J. BOGNÁR und SZ. SÁROSI

(Lehrstuhl No. II für Chemie der Technischen Universität für die Schwerindustrie, Miskolc)

Eingegangen am 23. Juni 1958*

Vor kurzer Zeit erschienen Abhandlungen dieses Lehrstuhls [1, 2], die ein neuartiges Indikationsprinzip von merkurimetrischen Titrationen beschrieben. Das neue Verfahren übertrifft die in der Merkurimetrie bisher üblichen Indikatoren (wie Nitroprussidnatrium, Diphenylcarbazid bzw. -carbazon) hauptsächlich dadurch, daß es auch in Anwesenheit von fremden Salzen unter vorteilhaften Bedingungen und in Mineralsäuremedien von extremer Konzentration vortrefflich anwendbar ist. Somit wird das Anwendungsgebiet der mit Quecksilber(II)maßlösung durchgeführten Titrationen wesentlich erweitert.

Die neue Endpunktsanzeige beruht darauf, daß das Oxydationspotential des Cyanoferrat(III)ions in saurem Medium durch Einwirkung von Quecksilbersalzen in solchem Maße gesteigert wird, daß das Redoxpotential der Lösung das Oxydationspotential der Ceri- bzw. Permanganatlösungen erreicht. In dieser Beziehung sind jedoch nur die gut dissoziierenden Quecksilbersalze wirksam ; eben dieser Eigenschaft verdanken wir die Endpunktsanzeige bei den merkurimetrischen Titrationen der Halogene bzw. der Rhodanid- und Cyanidionen mit Hilfe des Kaliumcyanoferrats (III) und eines geeigneten Redoxindikators von hohem Umschlagspotential. Diesem Zweck entsprechen besonders die zur Gruppe der Triarylmethane gehörenden Redoxyindikatoren, welche zuerst von KNOP in die Cerimetrie bzw. Permanganometrie eingeführt wurden.

Wenn z. B. Rhodanid in einem sauren (H_2SO_4) Medium in Gegenwart von Kaliumcyanoferrat(III) bzw. einem geeigneten Triarylmethan-Indikator** mit Merkurinitrat oder -perchlorat titriert wird, so ist bei einem Überschuß an Rhodanid die »reduzierte« Farbe des Indikators wahrnehmbar, weil sich das Quecksilberion in einer Komplexbindung befindet, während das Cyano-

* Vorgelegt von E. SCHULEK am 19. Dezember 1958.

** Wie Xylenblau VS (+0,79 V), Patentblau V (+0,77 V), Azurblau S (+0,77 V), Erioglaucin A (+0,75 V), p-Xylenolsulfophthalein (?), Cyanin B (+0,77 V), Eriogrün B (+0,76 V), Cyanolechtgrün (+0,79 V), Brillantfirnblau (+0,77 V), Setopalin konz. (+0,82 V), Setoglaucin O (+0,76 V), Astrablau G (+0,72 V), Xylencyanol FF (+0,75 V), Formylviolett (?). Die auf die gesättigte Kalomelelektrode bezogenen Umschlagspotentialwerte sind in Klammern angegeben.

ferrat(III)ion über ein kleineres Oxydationspotential als das Umschlagspotential verfügt. Am Endpunkt weist jedoch das Redoxpotential der Lösung infolge des Überschusses an Quecksilber(II)ionen eine sprunghafte Erhöhung auf, die durch die Farbänderung des Indikators wahrnehmbar ist (die Triarylmethan-Indikatoren besitzen im allgemeinen eine grünlichgelbe Reduktionsfarbe und eine rote Oxydationsfarbe). Diese Art der Indikation ist reversibel.

Die als Beispiel erwähnte Rhodanidtitration ermöglichte durch Anwendung der Redoxy-Endpunktsanzeige die indirekte Bestimmung des Cadmiums, Kobalts, Nickels und Zinkes, durch ihre Pyridin-Rhodanidkomplexe.

Die komplexbildende Eigenschaft des Pyridins mit gewissen Metallrhodaniden wurde zuerst von SPACU [3] zu analytischen Zwecken verwendet. Verschiedene einfache und rasch durchführbare Verfahren wurden von SPACU und DICK für die gravimetrische Bestimmung des Kupfers [4], Kobalts [5], Nickels [6], Zinkes [7] und Cadmiums [8] entwickelt. Die Pyridin-Rhodanidkomplexe der genannten Metalle sind gut kristallisierende, aus mehreren Gesichtspunkten ideale gravimetrische Niederschläge, die in Pyridin bzw. Alkalirhodanide enthaltenden Lösungen unlöslich sind. Es ist jedoch ein wesentlicher Nachteil, daß diese Bestimmungsverfahren ein ziemlich beschränktes Anwendungsgebiet besitzen. Die leicht hydrolysierbaren Metallionen, wie z. B. Eisen(II), Eisen(III), Chrom, Aluminiumionen sind in einem, Pyridin enthaltenden Medium als Hydroxyde vollkommen ausfällbar. In Anwesenheit von Alkalien, Alkalierdmetallen, Magnesium und Quecksilber können aber diese Methoden ohne weiteres herangezogen werden.

Im Zusammenhang mit der Analytik der Pyridin-Rhodanidkomplexe begegnet man in der Literatur auch einigen Angaben über indirekte volumetrische Verfahren. Die von SPACU und Mitarbeitern entwickelten Methoden für die Bestimmung des Cadmiums [9, 10], des Kobalts [11, 12] bzw. des Zinkes [14], beruhen auf der Rücktitration des überschüssigen Rhodanids nach Trennung der Pyridin-Rhodanidniederschläge. Der Überschuß an Rhodanid wird in einem Fall indirekt (mit Eisenalaun als Indikator) nach VOLHARD [10, 12, 13], in dem anderen jedoch durch unmittelbare Titration mit Silbernitrat in Gegenwart von Diphenylcarbazid als Indikator [9, 14] bzw. durch potentiometrische Endpunktsanzeige [11] gemessen.

Bei der indirekten Bestimmung des Cadmiums, Kobalts, Nickels und Zinkes durch Merkurimetrie ging man von der Säurelöslichkeit ihrer Pyridin-Rhodanidkomplexe aus. Die bei der merkurimetrischen Rhodanidtitration angewandte Redoxy-Endpunktsanzeige ist nämlich — den Untersuchungsangaben von BOGNÁR gemäß [2] — bei jedweder Säurekonzentration bis zu 12n gut durchführbar. Die Titrationsergebnisse wurden in jedem Fall durch parallel ausgeführte gravimetrische Bestimmungen kontrolliert, indem die Niederschläge nach Wägen in Schwefelsäure aufgelöst und die Menge des Rhodanids durch merkurimetrische Titration gemessen wurde. Das Kupfer

konnte jedoch solcher Weise nicht bestimmt werden, da eben niedrige Kupferkonzentrationen auf die Redoxy-Endpunktsanzeige eine störende Wirkung ausüben [2]. Bei den nachfolgenden Titrationen wurde Xylenblau VS als Indikator verwendet.

Bestimmung des Cadmiums

1. Gravimetrisches Verfahren [8]

Wägungsform : $CdPy_2(SCN)_2$ (farblose, lange Prismen).

Durchführung : Eine Lösung von 0,5—1,0 g Ammoniumrhodanat in 50—100 ml einer Cadmiumsalzlösung wurde bis zum Sieden erwärmt* und 1 ml Pyridin dem Gemisch hinzugefügt.** Nach vollkommener Abkühlung wurde der Niederschlag auf einen Sinterglasfilter überführt, wie unten beschrieben gewaschen, in Vakuum 10 Minuten getrocknet und gewogen.

Die zum Überführen des Niederschlages auf den Filter dienende Lösung : 3 g Ammoniumrhodanat und 5 ml Pyridin in 1 Liter Wasser.

Waschflüssigkeiten : a) Rhodanid und Pyridin enthaltender 25%iger Alkohol (25 ml 95%iger Alkohol + 73 ml Wasser + 2 ml Pyridin + 0,1 g Ammoniumrhodanat), b) abs. Alkohol, 1 ml Pyridinzugabe zu je 10 ml Alkohol, c) Äther : 2 Tropfen Pyridinzugabe zu je 15 ml.

Waschen des Niederschlages : 4—5mal mit a), 1—2mal mit je 1 ml von b) und 5—6mal mit c).

Bemerkung: Wird beim Ausfällen 10—15 ml Pyridin angewandt, so besitzt der Niederschlag die Zusammensetzung $CdPy_4(SCN)_2$ und kann als solcher gemessen werden [15].

2. Titrimetrische Methode

Benötigte Reagenzien:

0,1000n Merkurinitratlösung. 10,030 g Quecksilber analytischer Reinheit werden in einem 500 ml Kjeldahlkolben in 50 ml 50% Salpetersäure auf dem Wasserbade gelöst. Nach vollkommener Beseitigung der nitrosen Dämpfe (1,5 Stunden), wird die kalte Merkurinitratlösung mit Wasser auf 1 Liter verdünnt.

$^1/_{30}$m Kaliumcyanoferrat(III)lösung : 1,10 g $K_3[Fe(CN)_6]$ in 100 ml Wasser.

Indikator: 0,1%ige Xylenblau VS-Lösung.

* In der Kälte fällt ein feinkristalliger Niederschlag von der Zusammensetzung $CdPy_4(SCN)_2$ aus.

** Ist die Cadmiumsalzlösung zu konzentriert, so fällt sofort nach Zugabe des Pyridins der Niederschlag aus. In diesem Fall verdünnt man die den Niederschlag enthaltende Lösung mit Wasser, kocht sie fast bis zum vollkommenen Lösen und kühlt erst dann ab.

Durchführung: Der nach dem gravimetrischen Verfahren ausgefällte und ausgewaschene Niederschlag wird mit 100 ml 1n Schwefelsäure auf dem Filter gelöst, sodann die Lösung nach Hinzufügen von 0,4 ml Indikatorlösung und 2 Tropfen Kaliumcyano(III)ferratlösung mit einer 0,1n Merkurinitrat Maßlösung bis zum Farbumschlag von grüngelb auf orangenrot titriert.

Tabelle I

Einwaage $3\ CdSO_4 \cdot 8\ H_2O$ g*	Gemessen $CdPy_2(SCN)_2$ g I	Verbraucht 0,1n $Hg(NO_3)_2$ ml II	Gehalt an Cd	
			aus I	aus II
			%	%
0,0689	0,1045	5,39	44,10	43,58
	0,1043	5,40	44,01	43,66
	0,1035	5,40	43,67	43,66
	0,1036	5,40	43,70	43,66
	0,1035	5,40	43,68	43,66
	0,1038	5,39	43,80	43,58
Mittelwert	0,1039	5,40	43,82	43,63
0,1391	0,2096	10,88	43,78	43,75
	0,2108	10,90	44,03	43,83
	0,2099	10,90	43,84	43,83
	0,2088	10,86	43,61	43,67
	0,2095	10,87	43,76	43,71
	0,2102	10,88	43,90	43,75
Mittelwert	0,2098	10,88	43,82	43,76
0,2750	0,4139	21,45	43,74	43,74
	0,4142	21,45	43,78	43,74
	0,4149	21,50	43,85	43,84
	0,4155	21,54	43,91	43,93
	0,4147	21,52	43,83	43,88
	0,4143	21,50	43,79	43,84
Mittelwert	0,4146	21,49	43,82	43,83

* Aus dem Mittelwert der gravimetrischen Bestimmungen berechnet.

Bemerkung: aus dem Verbrauch an Maßlösung sind 0,05 ml als Indikatorkorrektion abzuziehen [2].

1 ml 0,1000n $Hg(NO_3)_2$ zeigt 5,6205 mg Cd an.

Die Angaben unserer Kontrollanalysen sind in Tabelle I zusammengefaßt. Es muß noch erwähnt werden, daß das Ergebnis der titrimetrischen

Bestimmung vom Pyridingehalt des Komplexes unabhängig ist (Verfahren von SPACU und DICK bzw. VORNWEG).

Bestimmung des Kobaltes

Durchführung: 0,5—1,0 g Ammoniumrhodanat wird 70—100 ml einer Kobaltsalzlösung hinzugefügt, die Lösung bis zum Sieden erhitzt und das Metall durch 1—2 ml Pyridin ausgefällt. Nach vollkommener Abkühlung wird der Niederschlag auf einen Sinterglasfilter überführt und wie folgt ausgewaschen.

Die zum Überführen des Niederschlages auf den Filter dienende Lösung: 7 ml Pyridin und 5 g Ammoniumrhodanat in 1 Liter Wasser.

Tabelle II

Einwaage $CoSO_4 \cdot 7\ H_2O$ g*	Gemessen $CoPy_4(SCN)_2$ g I	Verbraucht 0,1n $Hg(NO_3)_2$ ml II	Gehalt an Co	
			aus I	aus II
			%	%
	0,1317	5,40	21,00	20,95
	0,1312	5,40	20,92	20,95
0,0753	0,1316	5,40	20,95	20,95
	0,1315	5,40	20,98	20,95
	0,1314	5,40	20,98	20,95
	0,1316	5,38	20,97	20,87
Mittelwert	0,1315	5,40	20,97	20,94
	0,2661	10,86	20,98	21,02
	0,2656	10,84	20,94	20,99
0,1522	0,2655	10,84	20,93	20,99
	0,2662	10,87	20,99	21,03
	0,2663	10,87	20,99	21,04
	0,2662	10,86	20,99	21,02
Mittelwert	0,2659	10,85	20,97	21,01
	0,5272	21,60	21,02	21,11
	0,5252	21,35	20,95	20,86
0,3009**	0,5266	21,45	21,00	20,96
	0,5265	21,48	21,00	21,03
	0,5244	21,38	20,91	20,87
	0,5247	21,35	20,93	20,86
Mittelwert	0,5258	21,43	20,97	20,95

* Aus dem Mittelwert der gravimetrischen Bestimmungen berechnet.
** Bei dieser Einwaage wurden die Niederschläge in 200 ml 1n Schwefelsäure gelöst.

Waschflüssigkeiten: a) Rhodanid und Pyridin enthaltender 10%iger Alkohol (130 ml 95%iger Alkohol, 855 ml Wasser, 15 ml Pyridin und 1,0 g Ammoniumrhodanid). b) abs. Alkohol: 2 ml Pyridinzugabe zu je 25 ml, c) Äther: 4 Tropfen Pyridinzugabe zu je 30 ml.

Auswaschen des Niederschlages: 5—6mal mit a), 1—2mal mit je 1 ml b) und 5—6mal mit c).

Des weiteren kann die Bestimmung entweder gravimetrisch [5] oder aber volumetrisch in der beim Cadmium beschriebenen Weise durchgeführt werden.

Wägungsform: $CoPy_4(SCN)_2$ (rosafarbige Prismen).

1 ml 0,1n $Hg(NO_3)_2$ zeigt 2,9470 mg Co an.

Tabelle III

Einwaage $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$ g*	Gemessen $NiPy_4(SCN)_2$ g I	Verbraucht 0,1n $Hg(NO_3)_2$ ml II	Gehalt an Ni	
			aus I	aus II
			%	%
	0,1287	5,25	21,01	20,85
	0,1275	5,25	20,82	20,85
0,0732	0,1282	5,27	20,93	20,93
	0,1272	5,27	20,77	20,93
	0,1277	5,25	20,85	20,85
	0,1284	5,28	20,96	20,97
Mittelwert	0,1280	5,26	20,89	20,90
	0,2606	10,72	20,93	21,05
	0,2598	10,70	20,86	21,01
0,1487	0,2198	10,67	20,86	20,94
	0,2601	10,68	20,89	20,97
	0,2605	10,70	20,92	21,01
	0,2605	10,70	20,92	21,01
Mittelwert	0,2602	10,69	20,89	20,99
	0,5176	21,22	20,90	20,99
	0,5174	21,22	20,89	20,99
0,2959**	0,5173	21,22	20,89	20,99
	0,5177	21,20	20,90	20,97
	0,5170	21,20	20,87	20,97
	0,5177	21,22	20,90	20,97
Mittelwert	0,5174	21,21	20,89	20,98

* Aus dem Mittelwert der gravimetrischen Bestimmungen berechnet.
**Bei dieser Einwaage wurden die Niederschläge in 200 ml 1n Schwefelsäure gelöst.

Über die erreichbare Genauigkeit geben die Daten der Tabelle II Auskunft.

Bestimmung des Nickels

Die Fällung und Bestimmung werden wie beim Kobalt bzw. Cadmium beschrieben, durchgeführt.

Tabelle IV

Einwaage $ZnSO_4 . 7\ H_2O$ g*	Gemessen $ZnPy_2(SCN)_2$ g I	Verbraucht 0,1n $Hg(NO_3)_2$ ml II	Gehalt an Zn	
			aus I	aus II
			%	%
	0,0772	4,58	22,77	22,70
	0,0772	4,58	22,74	22,70
0,0652	0,0776	4,60	22,89	22,80
	0,0768	4,58	22,71	22,70
	0,0767	4,58	22,63	22,70
	0,0769	4,58	22,69	22,70
Mittelwert	0,0771	4,58	22,73	22,71
	0,1575	9,32	22,78	22,76
	0,1577	9,32	22,81	22,76
0,1330	0,1566	9,30	22,65	22,72
	0,1571	9,30	22,71	22,72
	0,1569	9,30	22,70	22,72
	0,1573	9,30	22,75	22,72
Mittelwert	0,1572	9,31	22,73	22,73
	0,3109	18,35	22,73	22,73
	0,3110	18,35	22,74	22,73
0,2631	0,3109	18,35	22,73	22,73
	0,3111	18,34	22,74	22,73
	0,3105	18,35	22,70	22,72
	0,3109	18,35	22,73	22,73
Mittelwert	0,3109	18,35	22,73	22,73

* Aus dem Mittelwert der gravimetrischen Bestimmungen berechnet.

Die zum Überführen des Niederschlages dienende Flüssigkeit: 4 g Ammoniumrhodanid und 6 ml Pyridin in 1 Liter Wasser.

Waschflüssigkeiten [6]: a) Pyridin und Rhodanid enthaltender 35%iger Alkohol (370 ml 95%iger Alkohol, 615 ml Wasser, 5 ml Pyridin, 1 g Ammo-

niumrhodanid), b) abs. Alkohol : 0,5 ml Pyridinzugabe zu je 10 ml, c) Äther : 2 Tropfen Pyridinzugabe zu je 20 ml.

Wägungsform : $NiPy_4(SCN)_2$ (himmelblaue Prismenkristalle).

1 ml 0,1n $Hg(NO_3)_2$ zeigt 2,9345 mg Ni an.

Unsere Analysenergebnisse sind in Tabelle III dargestellt.

Bestimmung des Zinkes

Fällung: 0,5—1,0 g Ammoniumrhodanid gibt man zu 50—75 ml einer verdünnten neutralen Zinksalzlösung. Nach Lösen wird kalt 1 ml Pyridin hinzugefügt, die Flüssigkeit mit Niederschlag 15 Minuten stehen gelassen, sodann durch Sinterglasfilter filtriert.

Die zum Überführen des Niederschlages dienende Flüssigkeit : 3 g Ammoniumrhodanid und 5 ml Pyridin in 1 Liter Wasser.

Auswaschen des Niederschlages : 4mal mit a) (wie bei Kobalt), 2mal mit pyridinhaltigem abs. Alkohol (1 ml Pyridinzugabe zu je 10 ml) und 5—6mal mit c) wie unter Kobalt.

Beim gravimetrischen Verfahren [7] wird der Niederschlag bei Zimmertemperatur 15 Minuten in Vakuum getrocknet. Wägungsform : $ZnPy_2(SCN)_2$ (farblose nadelförmige Prismen).

1 ml 0,1n $Hg(NO_3)_2$ zeigt 3,269 mg Zn an.

Angaben der Kontrollanalysen sind in Tabelle IV dargestellt.

ZUSAMMENFASSUNG

Das von BOGNÁR früher entwickelte merkurimetrische Titrationsverfahren des Rhodanids wurde bei der indirekten Bestimmung des Cadmiums, Kobalts, Nickels bzw. Zinkes durch ihre Pyridin-Rhodanidkomplexe verwertet. Der erhaltene Niederschlag [von der allgemeinen Zusammensetzung $Me(Py)_{2-4}(SCN)_2$] wird in Schwefelsäure gelöst, sodann die Rhodanidionen in Gegenwart von Kaliumcyano(III)ferrat und einem geeigneten Redoxy-Indikator (wie z. B. Xylenblau VS) mit einer Merkurinitrat-Meßlösung titriert. Die Methode ist einfach und rasch. Bestimmungsdauer 20—25 Minuten.

LITERATUR

1. J. BOGNÁR, O. JELLINEK : Magyar Kém. Foly. **63**, 309 (1957); Acta Chim. Hung. **17**, 17 (1958).
2. J. BOGNÁR : Magyar Kém. Foly. **64**, 37 (1958); Acta Chim. Hung. **17**, 27 (1958).
3. G. SPACU : Z. anal. Chem. **64**, 335 (1924).
4. G. SPACU, J. DICK : Z. anal. Chem. **71**, 185 (1927).
5. G. SPACU, J. DICK : Z. anal. Chem. **71**, 97 (1927).
6. G. SPACU, J. DICK : Z. anal. Chem. **71**, 442 (1927).
7. G. SPACU, J. DICK : Z. anal. Chem. **73**, 356 (1928).
8. G. SPACU, J. DICK : Z. anal. Chem. **73**, 279 (1928).
9. G. SPACU, M. KURAS : Z. anal. Chem. **99**, 26 (1934).
10. R. RIPAN : Z. anal. Chem. **67**, 119 (1925—26).
11. G. SPACU : Z. anal. Chem. **97**, 192 (1934).
12. G. SPACU, M. KURAS : Z. anal. Chem. **99**, 437 (1934).
13. G. SPACU, R. RIPAN : C. **1923**, II. 380.
14. G. SPACU, G. GH. MACAROVICI : C. **1935**, I. 1422.
15. G. VORNWEG : Z. anal. Chem. **120**, 243 (1940).

INDIRECT MERCURIMETRIC DETERMINATION OF CADMIUM, COBALT, NICKEL AND ZINC WITH THE USE OF THEIR PYRIDINE-THIOCYANATE COMPLEXES

J. BOGNÁR and SZ. SÁROSI

(Department for Chemistry No. II, Technical University for the Heavy Industry, Miskolc)

Received June 23, 1958

Summary

The new mercurimetric method of determining thiocyanates recently evolved by BOGNÁR has been applied for the indirect determination of cadmium, cobalt, nickel and zinc, making use of the pyridine-thiocyanate complexes of these metals. The determination is carried out by preparing precipitates of the general composition $Me(Py)_{2-4}(SCN)_2$, dissolving the separated precipitates in sulphuric acid and titrating thiocyanate with a standard solution of mercury(II) nitrate in the presence of potassium iron(III) cyanide and a suitable redoxy indicator (as xyleneblue VS). The described method is simple and rapid, one determination requiring not more than 15—20 minutes.

КОСВЕННОЕ МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ, КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И ЦИНКА С ПОМОЩЬЮ ИХ ПИРИДИНОВЫХ-РОДАНИДОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

Я. БОГНАР и С. ШАРОШИ

(Кафедра химии, № II, Технический Университет тяжелой промышленности, г. Мишкольц)

Поступило 23. июня 1958 г.

Резюме

Разработанный Я. Богнаром новый меркуриметрический метод определения роданида авторы применяют для косвенного определения кадмия, кобальта, никеля и цинка, проводимого при помощи пиридиновых-роданидовых комплексов этих металлов. Согласно данному методу, осадки состава $Me(Py)_{2-4}(SCN)_2$ после их отделения растворяют в серной кислоте, а затем роданид титруют титрованным раствором нитрата ртути(II) в присутствии $K_3[Fe(CN)_6]$ и подходящего окислительно-восстановительного индикатора (например, ксиленового синего ВС). Метод является простым и быстрым; длительность одного определения — 15—20 минут.

János BOGNÁR
Frl. Szilvia SÁROSI } Miskolc, Egyetemváros.

SPEKTROSKOP FÜR MATERIALPRÜFUNG

T. Török und J. Barabás

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest und Materialprüfabteilung der Csepel Eisen- und Metallwerke, Budapest)

Eingegangen am 1. Juli 1958*

Hauptkennzeichen des Instrumentes sind folgende : 1. Das Gerät eignet sich zur Durchführung von Prüfungen ohne Probeentnahme. 2. Es sind zwei Prismen angeordnet, wodurch eine hohe Dispersion und ein hohes Auflösungsvermögen erreicht wird. 3. Das Gerät ist binokular, wodurch das Auge in hohem Maße geschont und die Zuverlässigkeit des subjektiven Verfahrens erheblich erhöht wird. 4. Es eignet sich zur Bestimmung des Intensitätsverhältnisses der Glieder der homologer Linienpaare. 5. Es besitzt eine Wellenlängenskala, die für die Stahlanalyse zugleich eine mit eingezeichneten Legierungs- und Eisenlinien versehene Eisenspektrumreproduktion enthält. 6. Es ist von einem massiven und geschlossenen Aufbau und eignet sich mit entsprechenden Ergänzungen auch zum Durchführen anderer (flammenphotometrischer, spektrophotometrischer usw.) Messungen.

Der optische Aufbau des Spektroskops ist aus Abb. 1 wahrnehmbar. Das von der Lichtquelle ausgesandte Licht gelangt durch den Spalt *1* unter Vermittlung des Totalreflexionsprismas *2* auf die vom Spalt in Brennweite befindliche Kollimatorlinse *3* in Form eines parallelen Bündels auf das Dispersionsprisma *4*. Das einmal bereits aufgelöste Licht wird durch das Totalreflexionsprisma *5* dem zweiten Dispersionsprisma *6* zugeführt. Die Richtung des, von letzterem austretenden Lichtes wird durch den Spiegel *7* unter 90° abgelenkt. Die den Spiegel verlassenden Strahlen gelangen auf das Fernrohrobjektiv *8*. Wie ersichtlich, liegen Kollimator und Fernrohr parallel zueinander, wodurch eine Verminderung der Längenabmessung des Spektroskops ungefähr auf die Hälfte, ohne Verwendung des mit hoher Streulichtintensität einhergehenden Autokollimationsprinzips ermöglicht wird. Das vom Fernrohrobjektiv *8* weitergelangende Licht wird durch das aus zwei Gliedern zusammengeklebte Prismensystem *9* in zwei Teile geteilt. Das kleine Prisma ist nämlich auf der geklebten Oberfläche mit einer Spiegeloberfläche von 50%iger Durchlässigkeit ausgerüstet. Das geteilte Licht bringt mit Hilfe der Prismen *10* und *11* vor den Okularen *12* und *13* die Spektren zustande.

* Vorgelegt von E. Schulek am 5. Dezember 1958.

Die Verschiebung des Spektrums im Fernrohr erfolgt mit Hilfe einer Abdrehung des Spiegels 7 um seine, mit den Brechungskanten der Prismen parallele Achse.

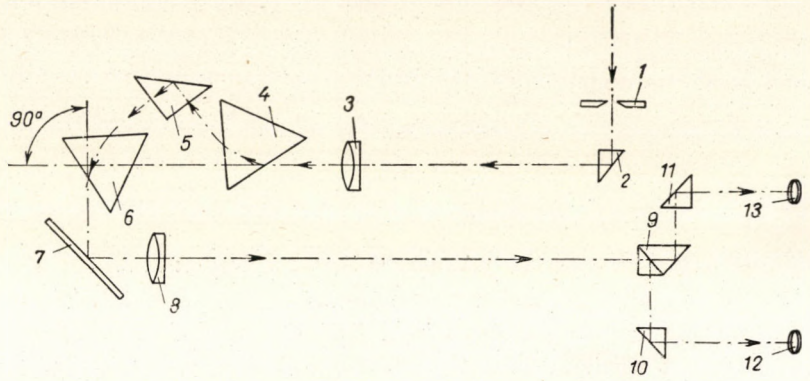


Abb. 1. Optische Anordnung

Der Spalt des Spektroskops ist von einer besonderen Konstruktion. Seinen prinzipiellen Aufbau zeigt Abb. 2. Durch entsprechende Verschiebung

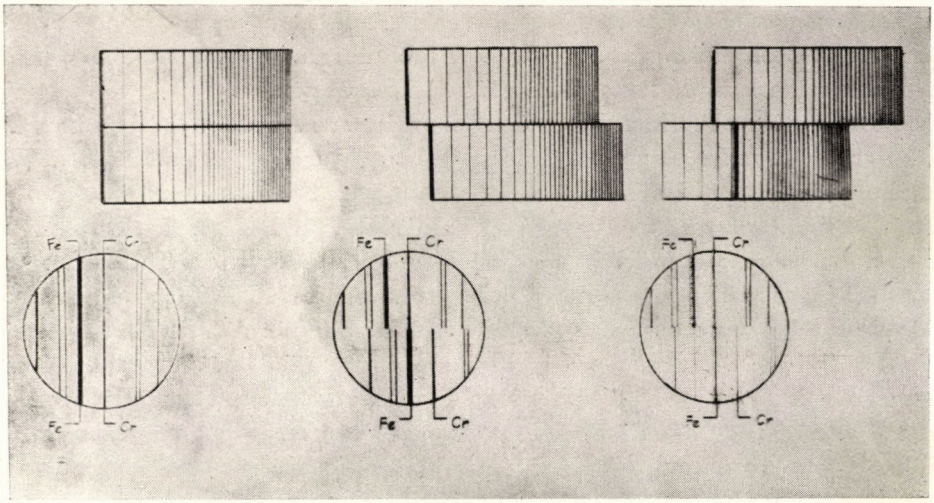


Abb. 2. Prinzipieller Aufbau des Doppelspaltes

der unteren Spalthälfte können die einzelnen Teile der homologen Linienpaare (z. B. Cr und Fe) in eine untereinander befindliche Lage geschoben werden. Mit Hilfe der vor die beiden Spalthälften einzuschiebenden Graukeile kann die intensivere Linie so lange geschwächt werden, bis ihre Intensität gleich jener der anderen Linie wird. Sollte die schwächere Linie zu einer genauen Beobach-

tung noch immer allzu intensiv sein, so müssen beide Keile benutzt werden. Die Stellung der Keile kann von der die entsprechenden ΔY-Werte (Logarithmen-Intensitätsverhältnis) unmittelbar angebenden Differenzialskala abgelesen werden.

Das Instrument (Abb. 3) ist vollkommen geschlossen, von allen Seiten umhüllt und von einer modernen Form. Die beiden, an den Enden des Gerätes vorhandenen Vertiefungen *1* (die hintere ist unsichtbar) dienen zum Anfassen des Instrumentes, bei dessen Tragen. Der Ausschnitt *2* ermöglicht das Auf-

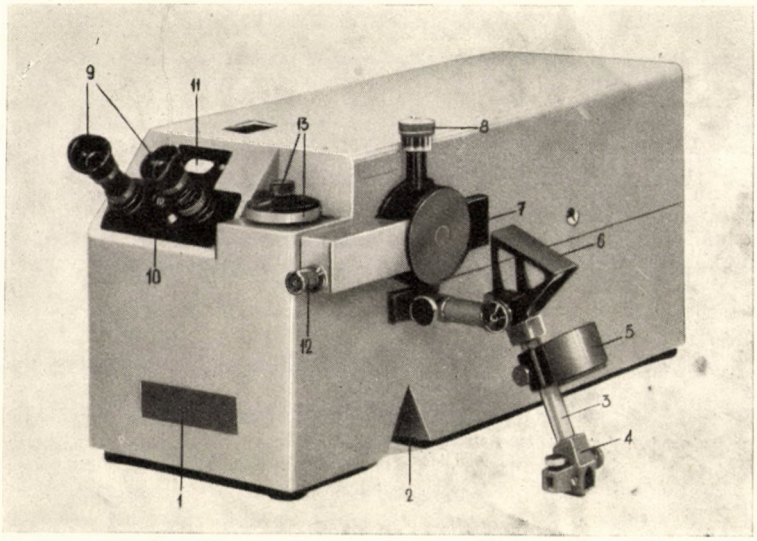


Abb. 3. Das Spektroskop

setzen des Instrumentes auf eine optische Bank. Auf der linken Seite des Instrumentes befindet sich der — auf der Abb. nicht ersichtliche — verschließbare, fächerartig ausgebildete Teil zur Aufbewahrung der Zubehörteile.

In das Glied *4* des gelenkigen Gegenelektrodenhalters *3* kann die Gegenelektrode, vor welche das zu prüfende Material gelegt wird, eingefaßt werden. Das Bild des Bogens wird mit Hilfe der Linse *5* und des Spiegels *6* in den Spalt *7* überführt. Die Spaltbreite kann mit Hilfe einer Mikrometertrommel *8* mit 1/100-Millimetereinteilung eingestellt werden. Das Spektrum ist durch die Okulare *9* zu beobachten. Der Augenachsenabstand ist mit Hilfe des Knopfes *10* einzustellen. Das Weiterziehen des Spektrums ist durch Drehen des, an der linken Seite des Gerätes vorhandenen (in der Abb. nicht ersichtlichen) großen Knopfes zu bewirken. Das Ablesen der Wellenlängenskala und das Beobachten der sich anschließenden Eisenspektrumreproduktion erfolgt durch die in das Fenster eingebaute Lupe *11*. Die Verschiebung der unteren

Spalthälfte wird durch den Knopf *12*, die Bewegung der Graukeile durch den Knopf *13* bewirkt. Auf der unteren Scheibe des letzteren ist die innerhalb der Grenze 0—2,00 in 0,02-Einheiten eingeteilte ΔY Skala angeordnet.

Die wichtigsten optischen Angaben des Gerätes sind: Brennweite der Kollimatorlinse: 270 mm, deren Lichtstärke: 1 : 8, Brennweite der Fernrohrlinse: 450 mm, deren Lichtstärke: 1 : 10, Brennweite der Okularlinse: 16 mm. Die Basenlänge der Brechungsprismen beträgt je 60 mm, die wahre Länge des Spektrums innerhalb 400—750 mμ 71 mm, die virtuale Länge 1108 mm.

ZUSAMMENFASSUNG

Das von den Verfassern entwickelte Gerät ist für zerstörungsfreie Prüfungen geeignet, es ist mit zwei Prismen versehen, binokular, es eignet sich zur Messung des Intensitätsverhältnisses der Linien, es besitzt für die Zwecke der Stahlanalyse ein eingezeichnetes Eisenspektrum, wo die Stellen der entsprechenden Wellenlängen des Analysenpaares markiert sind, und kann schließlich durch entsprechende Ergänzungen auch für andere Zwecke geeignet ausgestaltet werden. Nach einer Schilderung des prinzipiellen Aufbaus der Optik des Spaltes und der Beschreibung der wichtigeren Teile des Gerätes endet die Publikation mit der Angabe der wichtigsten optischen Daten des Gerätes.

SPECTROSCOPE FOR INVESTIGATION OF MATERIALS

T. TÖRÖK and J. BARABÁS

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest, and Department of Investigation of Materials, Csepel Iron and Metal Factory, Budapest)

Received July 1, 1958

Summary

The essential features of the spectroscope for material investigation evolved by the authors are as follows. The instrument equipped with two prisms is suitable for carrying out investigations free of interfering effects, it is binocular, it also lends itself to the measurement of intensity conditions of spectral lines. For the purposes of steel investigation, an iron spectrum is built into the instrument, equipped with a wave-length scale, on which the necessary spots of the line pairs of elements applied at the analysis are marked. By adequate supplements, the instrument can be complemented to suit other purposes as well. The principles of designing of the optics of the slit are discussed in detail, followed by a description of the essential components of the instrument and a list of the more important optical data.

СПЕКТРОСКОП ДЛЯ ИСПЫТАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Т. ТЭРЭК и Я. БАРАБАШ

(Институт неорганической и аналитической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт, и Отдел испытания материалов Чепельского металлургического завода, г. Будапешт)

Поступило 1. июля 1958 г.

Резюме

Главнейшие особенности спектроскопа для испытания материалов следующие: пригоден для проведения испытаний без всяких мешающих действий, снабжен двумя призмами, бинокулярный, применим и для измерения интенсивности спектральных линий, для испытания сталей, содержит спектр железа, на котором имеется шкала длины волн с отмеченными местами применяемой в процессе анализа пары элементов. При помощи соответствующих дополнительных деталей спектроскоп можно применять и для прочих, здесь не указанных целей. Детально приводят принципиальное построение оптики щели, а затем описывают важнейшие детали и приводят более существенные оптические данные.

Dr. Tibor Török; XI. Hamzsabégi út 32.
János Barabás; Budapest, XI. Zólyomi út 41.

BEITRÄGE ZUR ANALYTIK VON FORMALDEHYD-BISULFIT UND FORMALDEHYDSULFOXYLAT (RONGALIT)

L. MAROS

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 3. Juli 1958*

I. Jodometrische Bestimmung des Formaldehydbisulfits

Das Formaldehydbisulfit ist — seiner Struktur nach — eine Oxymethansulfonsäure [1], in der der Schwefel mit einer Bindungszahl (Oxydationszahl) von +4 zugegen ist [2]. Diese Verbindung ist in saurer Lösung durch Jod nicht oxydierbar. Nach der Methode von LEDBURY und TAYLOR [3] kann die Oxydation in alkalischer Lösung durchgeführt werden.

$$CH_2OHSO_3' + 2J_2 + 6OH' = HCOO' + SO_4'' + 4J' + 4H_2O \qquad (1)$$

Die Jodlösung wird bei der Durchführung dieser Oxydation im Überschuß verwendet. Nach entsprechender Wartezeit wird die Lösung angesäuert und der Jodüberschuß mittels Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Die Methode kann nicht verwendet werden, wenn die Lösung neben Formaldehydbisulfit auch Formaldehyd enthält. In diesem Falle wird auch der freie Formaldehyd durch das in der alkalischen Lösung entstehende Hypojodit oxydiert.

Das Formaldehydbisulfit kann aber auch neben Formaldehyd unmittelbar bestimmt werden, wenn man durch Zugabe von Kaliumcyanid sowohl den ursprünglich vorhandenen wie auch den durch die zerlegende Wirkung des Kaliumcyanids in alkalischem Milieu entstandenen Formaldehyd bindet und die freigelegte schweflige Säure in saurer Lösung jodometrisch ermittelt. Die zwischen dem Formaldehyd bzw. Formaldehydbisulfit und dem Kaliumcyanid ablaufenden Reaktionen können mit den Gleichungen (2)—(4) beschrieben werden.

$$CH_2OHSO_3' + OH' = CH_2O + SO_3'' + H_2O \qquad (2)$$

$$CH_2O + CN' + H_2O = \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{H_2C}}—CN + OH' \qquad (3)$$

$$\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{H_2C}}—CN + OH' + H_2O = \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{H_2C}}—COO' + NH_3 \qquad (4)$$

* Vorgelegt von E. SCHULEK am 5. Dezember 1958.

Während der Reaktion bildet sich das Salz der Glykolsäure und schwefliger Säure. Der Vorgang ist irreversibel; die schweflige Säure kann nach Ansäuern der Lösung mit Jodlösung titriert werden.

Zur Fernhaltung des störenden Luftsauerstoffes wird die Lösung am Laufe des Bestimmungsverfahrens mit etwas Pentan beschickt. Es muß ferner Sorge getragen werden, daß beim Ansäuern der Reaktionsflüssigkeit kein giftiger Cyanwasserstoff entweicht, da die Lösung zwecks Zerlegung des Formaldehydbisulfits in erheblicher Menge Kaliumcyanid enthält. Die Zugabe der Säure erfolgt ebendeshalb nach entsprechender Verdünnung der Lösung tropfenweise in Gegenwart von Methylrot als Indikator.

Bei der jodometrischen Titration der Lösung kann der Cyanidüberschuß — besonders bei der Bestimmung von kleineren Mengen Formaldehydbisulfit — bedeutende Menge Jod verbrauchen [4]:

$$CN' + J_2 \rightleftharpoons JCN + J' \qquad (5)$$

Dieser Fehler kann allerdings beseitigt werden, wenn man Kaliumjodid der Lösung zugibt, wodurch das Reaktionsgleichgewicht nach links verschoben wird.

Es ist vorteilhaft bei der Ausführung dieser Bestimmungen frisch ausgekochtes und schnell abgekühltes, also womöglich luftfreies Wasser zu gebrauchen. Das wird vor allem bei der Bestimmung von kleineren Mengen Formaldehydbisulfit angeraten, um die störende Wirkung des Luftsauerstoffes herabzudrücken. Unter solchen Bedingungen läßt sich die Bestimmung mit einem 0,5% nicht übersteigenden Fehler durchführen.

Beschreibung des Verfahrens I

Reagenzien:

0,1n Jodlösung
10%ige Natronlauge
50%ige Schwefelsäure
1%ige Stärkelösung (aus Kartoffelstärke, mit 0,1% Salicylsäure abgebaut bzw. konserviert)
0,2%ige alkoholische Methylrot-Lösung
KCN (analytischer Reinheit)
KJ (analytischer Reinheit)
Pentan

Etwa 0,7—0,8 g Natriumformaldehydbisulfit werden mit analytischer Genauigkeit in einen 100 ml Meßkolben eingewogen, in Wasser gelöst und bis zu Marke aufgefüllt. Hiernach werden 10,00 ml Anteile der Lösung in 200 ml Erlenmeyerkolben pipettiert. Die Kolbenwand wird mit wenig Wasser nachgespült und die Lösung danach mit 5 ml Pentan beschickt. Nach Zugabe von 2 ml 10%iger Natronlauge und 0,2—0,3 g festem KCN wird das Reaktionsgemisch behutsam umgeschwenkt, dann nach 2—3 Minuten mit frisch ausgekochtem und schnell abgekühltem Wasser auf etwa 120 ml ergänzt. Hiernach wird die Lösung mit 50%iger Schwefelsäure — in Anwesenheit von Methylrot als Indikator — tropfenweise so angesäuert, daß ein Überschuß von 2—3

Tropfen Schwefelsäure vorhanden sei. Nach Zugabe von 0,2 g festem KJ titriert man mit 0,1n Jodlösung in Anwesenheit von Stärkelösung als Indikator. Am Endpunkt schlägt die Farbe der Lösung — in Anwesenheit von Methylrot — in violett um.

Das Äquivalentgewicht von $NaHSO_3CH_2O \cdot H_2O$ beträgt bei dieser Bestimmung die Hälfte des Molgewichtes (76,055). Die Messungsergebnisse sind in Tab. I zusammengestellt.

Tabelle I

Gew. Natriumformaldehydbisulfit g/100 ml	Gemessene Lösung ml	Verbrauchte 0,1n Jodlösung ml		$NaHSO_3CH_2O \cdot H_2O$ %
		einzeln	Mittelwert	
0,7312	10,05	9,36 9,37 9,36 9,35	9,36	96,9
	5,03	4,69 4,68 4,68	4,68	96,8
	2,00	1,86 1,85 1,86	1,86	96,7
	1,00	0,93 0,93 0,93	0,93	96,8

Die Untersuchungssubstanz wurde durch alkoholische Fällung einer konzentrierten Lösung hergestellt und 3 Stunden im Luftstrom getrocknet.

II. Die Bestimmung von Formaldehydbisulfit und Formaldehydsulfoxylat (Rongalit) nebeneinander

Das Rongalit kann — im Gegensatz zu Formaldehydbisulfit — auch in saurer Lösung oxydiert werden.

$$CH_2OHSO_2' + 2\,J_2 + 2\,H_2O = CH_2O + SO_4'' + 4\,J' + 5\,H^{\cdot} \qquad (6)$$

Aus diesem Grund kann das Rongalit neben Formaldehydbisulfit bestimmt werden. Nach WOLLAK [5] wird die Oxydation bei Anwesenheit von Natriumacetat, in einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung durchgeführt. Zuerst wird Formaldehyd, danach eine bestimmte Menge von Jodlösung zur Probelösung gegeben. Der Jodüberschuß wird mit Thiosulfatlösung titriert.

Die gemeinsame Menge von Rongalit und Formaldehydbisulfit wird nach der Methode von SALKIN [6] mit einer alkalischen Jodlösung oxydiert und der Jodüberschuß nach Ansäuern, mit Thiosulfatlösung zurücktitriert. Die Menge des Formaldehydbisulfits kann aus den beiden Messungen berechnet werden.

Nach den Untersuchungen enthalten die Rongalitpräparate — im Gegensatz zu Dithionit — keine nachweisbaren Mengen von Thiosulfat. Die Rongalitlösungen werden aber an der Luft innerhalb einiger Tage in bedeutendem Maße oxydiert, während sich auch Sulfate neben dem Formaldehydbisulfit bilden.

$$2\ CH_2OHSO_2' + O_2 = 2\ CH_2OHSO_3' \qquad (7)$$

$$CH_2OHSO_2' + O_2 = CH_2O + SO_4'' + H\cdot \qquad (8)$$

Aus der Gleichung (8) ist ersichtlich, daß auch Formaldehyd während der Oxydation frei wird. Da die Bestimmung des Formaldehydbisulfits mit alkalischer Jodlösung in Anwesenheit von Formaldehyd höhere Resultate liefert, als zu erwarten ist, scheint es zweckmäßiger, zur Bestimmung des Formaldehydbisulfitgehaltes von Rongaliten die im früheren Abschnitt beschriebene Cyanidmethode anzuwenden.

Nach dieser Bestimmungsmethode läßt man das Formaldehydbisulfit enthaltende Rongalit — den im Abschnitt I Beschriebenen gemäß — in alkalischer Lösung mit Kaliumcyanid reagieren. Das Rongalit bleibt unter diesen Umständen unverändert [7], während der Formaldehyd durch das KCN gebunden wird. Nach Ansäuern können nun das Rongalit und die schweflige Säure mit Jodlösung titriert werden.

Nach unseren Versuchen ist es nicht notwendig bei der Bestimmung des Rongalits die Zurücktitrierung nach WOLLAK vorzunehmen, da auch eine direkte Titration mit Jodlösung einwandfreie Resultate ergibt.

Bei der Bestimmung werden zwei Messungen durchgeführt. Während der ersten wird ein Teil der Lösung in essigsaurem Medium in Anwesenheit von Natriumacetat und Formaldehyd mit Jodlösung titriert. Die verbrauchte Menge der Jodlösung gibt die Menge des Rongalits an. Bei der zweiten Messung wird ein neuer Teil der Lösung alkalisch gemacht, mit Kaliumcyanid versetzt und nach Ansäuern mit Jodlösung titriert. Die verbrauchte Menge der Jodlösung entspricht im letzteren Falle der gesamten Menge von Rongalit und Formaldehydbisulfit. Die Menge des Formaldehydbisulfits kann aus der Differenz beider Messungen berechnet werden.

Beschreibung des Verfahrens II

Reagenzien:

wie bei Verfahren I, weiter
20%ige Natriumacetatlösung
10%ige Essigsäure
40%ige Formaldehydlösung

Etwa 0,4 g Rongalit werden mit analytischer Genauigkeit in einen 100 ml Meßkolben eingewogen, mit frisch ausgekochtem und schnell abgekühltem Wasser gelöst und bis zur Marke ergänzt. 10,00 ml aus der vorbereiteten Lösung werden in einen 100 ml Titrierkolben pipettiert und mit Wasser auf 40 ml ergänzt. Die Lösung wird mit 0,5 ml 40%iger Formaldehydlösung, 1 ml 20%iger Natriumacetatlösung und 1 ml 10%iger Essigsäure versetzt, umgeschüttelt, dann — in Gegenwart von Stärkelösung als Indikator — mit 0,1n Jodlösung titriert.

Ein anderer 10,00 ml-Teil der Lösung wird in einen Erlenmeyerkolben pipettiert, die Kolbenwand mit wenig Wasser nachgespült und die Lösung mit 5 ml Pentan bedeckt. Nach Zugabe von 2 ml 10%iger Natronlauge und 0,2—0,3 g festem KCN wird die Lösung durch vorsichtiges Umschwenken durchgemischt, dann innerhalb 2—3 Minuten auf 120 ml ergänzt. Hiernach wird 50%ige Schwefelsäure — unter Verwendung von Methylrot als Indikator — zugeträufelt. Nach dem Farbenumschlag werden noch 2—3 Tropfen Schwefelsäure zum Ansäuern zugegeben. Nach Zugabe von 0,2 g festem KJ titriert man — in Anwesenheit von Stärkelösung als Indikator — mit 0,1n Jodlösung.

Das Äquivalentgewicht von $NaHSO_2CH_2O \cdot 2\ H_2O$ ist bei dieser Bestimmung Molgewicht/4 = 38,530.

Tabelle II

Rongalit-Lösung g/500 ml	Einwaage ml	Verbrauchte 0,1n J_2-Lösung ml						$NaHSO_2CH_2O \cdot 2\ H_2O$ %	$NaHSO_2CH_2O \cdot H_2O$ %
		auf Rongalit		auf die Summe von Rongalit und Formaldehyd bisulfit		auf Formaldehydbisulfit*			
		einzeln	M.w.	einzeln	M.w.	einzeln	M.w.		
	5,00	4,76 4,77 4,76 4,75	4,76					90,3	
2,0321	5,00			5,17 5,18 5,17 5,17	5,17	0,41 0,42 0,41 0,41	0,41		15,1

* Aus der Differenz beider Messungen berechnet.

Tabelle III

Formaldehyd-bisulfit-Lösung g/500 ml	Einwaage ml	Verbrauchte 0,1n Jodlösung, ml		$NaHSO_3CH_2O \cdot H_2O$ %
		einzeln	Mittelwert	
3,9764	10,05	10,35	10,35	98,5
		10,36		
		10,35		
		10,34		
	5,03	5,17	5,17	98,3
		5,16		
		5,17		
		5,16		

Die Untersuchungssubstanz wurde nach alkoholischer Fällung einer konzentrierten Lösung 3 Stunden im Luftstrom, dann einen Tag im Exsikkator über konz. Schwefelsäure getrocknet.

Tabelle IV

Einwaage ml		Verbrauchte 0,1n Jodlösung, ml			$NaHSO_3CH_2O \cdot H_2O$, mg	
Rongalit-Lösung (Tab. II)*	Formaldehyd-bisulfit-Lösung (Tab. III)	einzeln	Mittelwert	nach Abzug der von Rongalit verbrauchten Menge	Ber.	Gef.
5,00*	1,00	6,21	6,21	1,45	10,90	11,03
		6,20				
		6,21				
5,00*	3,02	8,28	8,28	3,52	26,70	26,77
		8,28				
		8,27				
5,00*	5,03	10,34	10,34	5,58	42,43	42,44
		10,34				
		10,33				
3,02*	5,03	8,29	8,28	5,44	41,22	41,38
		8,28				
		8,28				
1,00*	5,03	6,21	6,21	5,26	39,98	40,01
		6,21				
		6,21				

* Der Rongalit-Lösung äquivalente 0,1n Jodlösung der Reihe nach 4,76, 4,76, 4,76, 2,84, 0,95 ml.

Das Äquivalentgewicht von $NaHSO_3CH_2O \cdot H_2O$ beträgt bei diesem Bestimmung = Molgewicht/2 = 76,055.

In Tab. II sind die Versuchsergebnisse der einer Rongalitanalyse, in Tab. III die einer Formaldehydbisulfitanalyse zusammengestellt. Genau gemessene und vermischte Anteile beider Lösungen wurden nun der Analyse unterworfen und der Formaldehydbisulfitgehalt des Reaktiongemisches bestimmt. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind aus Tab. IV ersichtlich.

Herrn Prof. Dr. E. Schulek, Mitglied der Ung. Akademie der Wissenschaften, spricht Verfasser für die wertvolle Förderung der Arbeit auch an dieser Stelle seinen besten Dank aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Formaldehydbisulfit reagiert mit Cyanid unter Bildung von Glykolsäurenitril und Sulfit. Auf dieser Grundlage wurde vom Verfasser eine unmittelbare jodometrische Methode zur Bestimmung des Formaldehydbisulfits entwickelt. Die Methode kann auch in Anwesenheit von Formaldehyd verwendet werden.

Das in Vorschlag gebrachte Verfahren kann auch zur Bestimmung des Formaldehydbisulfitgehaltes von Formaldehyd enthaltenden Rongaliten herangezogen werden.

Genauigkeit der Methode: $\pm$ 0,2%.

LITERATUR

1. F. Raschig: Ber. **59**, 859 (1926).
2. E. Schulek, E. Kőrös: Magy. Kém. Foly. **61**, 321 (1955).
3. W. Ledburry, R. Taylor: Chem. Zbl. **1926**, I. 3137; J. Soc. Chem. Ind. **45**, T. 85 (1926)
4. A. Kurtenacker: Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels. (Ferdinand Enke Verl.) 1938, 151.
5. R. Wollak: Z. anal. Chem. **80**, 1 (1930).
6. B. Salkin: J. Ind. Engin. Chem. **15**, 848 (1923). Z. anal. Chem. **69**, 406 (1926).
7. K. Jellinek: Das Hydrosulfit. (Ferdinand Enke Verl.) II, 1912, 113.

CONTRIBUTIONS TO THE ANALYSIS OF FORMALDEHYDE BISULPHITE AND FORMALDEHYDE SULPHOXYLATE (RONGALITE)

L. MAROS

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received July 3, 1958

Summary

Formaldehyde bisulphite reacts with cyanide under formation of glycolic nitrile and sulphite. On the basis of this reaction, the author evolved a direct iodimetric method for the determination of formaldehyde bisulphite which can also be applied in the presence of formaldehyde.

The method lends itself to the determination of the content of formaldehyde bisulphite in rongalites containing formaldehyde as well.

By this method, the error of determinations ranges $\pm$ 0,2%.

ДАННЫЕ К АНАЛИТИКЕ ФОРМАЛЬДЕГИД БИСУЛЬФИТА И СУЛЬФОКСИЛАТА ФОРМАЛЬДЕГИДА (РОНГАЛИТА)

Л. МАРОШ

(Институт неорганической и аналитической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 3. июня 1958 г.

Резюме

Бисульфит формальдегида реагирует с цианидом при образовании нитрил-гликолевой кислоты и сульфита. На основании этого автор разработал иодометрический метод для непосредственного определения бисульфита формальдегида. Метод применим и в присутствии формальдегида.

Кроме этого, метод является подходящим для определения содержания бисульфита формальдегида в ронгалитах, содержащих формальдегид. Точность метода : ± 0,2%.

László Maros; Budapest., VIII. Múzeum körút 4*b*.

RHEOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN MAKROMOLEKULARER STOFFE, IV.*

RHEOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN VON PVC-PASTEN, II.

ÜBER DIE EINWIRKUNG DER TEMPERATUR AUF PVC-PASTEN

Z. Csűrös, M. Groszmann, I. Géczy und K. Juhász

(Institut für Organisch-Chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 10. Juli 1958**

Eine wichtige Verarbeitungsart des in großen Mengen verwendeten Polyvinylchlorids (PVC) ist die Herstellung von Pasten mittels Weichmacher. Trotz der vielseitigen Anwendung der PVC-Pasten sind in der Literatur nur wenige Angaben über die bei der Verarbeitung auftauchenden Probleme zu finden. In einer früheren Mitteilung [1] verwiesen wir darauf, daß die durch einfache Dispersion mittels Weichmacher hergestellten PVC-Pasten solche heterogene Systeme darstellen, wo die an der Oberfläche gequollenen PVC-Teilchen die disperse Phase bilden, während das Dispersionsmittel aus Weichmacher besteht, der mehr oder weniger PVC in gelösten oder gequollenem Zustand enthält.

Von den auf die rheologischen Eigenschaften der PVC-Pasten einwirkenden Faktoren untersuchten wir in vorliegender Arbeit den Einfluß der Temperatur. Über die Wirkung der Rührintensität und der Rührdauer bei der Herstellung der Paste, sowie über den Einfluß der Lagerungsdauer auch berichteten wir früher [1]. Wir stellten fest, daß durch intensiveres längeres Rühren die Quasiviskosität der Paste erhöht wird. Die weitere Viskositätszunahme während der Lagerung hängt von den vorangehenden Behandlungen ab. Sie ist geringer, als jener Zuwachs, den die Paste durch verlängertes Rühren erfährt und führt bei Zimmertemperatur im allgemeinen zu einem Gleichgewicht begrenzter Quellung.

Gelegentlich des Chemiker-Kongreßes in Pécs im Jahre 1956 berichteten wir über die thixotropen Eigenschaften der PVC-Pasten.***

Wir stellten fest, daß die während der Lagerung erfolgende Viskositätszunahme hauptsächlich einer irreversiblen Quellung und nur zum geringeren Teil einer reversiblen Thixotropie zuzuschreiben ist. Wir verwiesen darauf,

* Rheologische Untersuchungen makromolekularer Stoffe, III.: Periodica Polytechnica [Ch] **1.** 219 (1957).

** Vorgetragen von Z. Csűrös auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker am 12. Mai 1958.

*** Z. Csűrös, M. Groszmann und I. Géczy: Untersuchungen der thixotropen Eigenschaften von PVC-Pasten. Vortrag auf dem V. Kongreß des Vereins Ungarischer Chemiker am 25. August 1956 (Pécs).

daß die Viskosität durch längeres Lagern bei höherer Temperatur infolge stärkerer Quellung in erhöhtem Maße zunimmt.

EHLERS und GOLDSTEIN [2] untersuchten die Viskosität 1—2%iger PVC-Suspensionen in verschiedenen Lösungsmitteln und Weichmachern bei gleichmäßigem Erwärmen (1°/Minute).

Von den beiden Kurven der Abb. 1 zeigte Kurve I die Änderung der Viskosität abhängig von der Temperatur während des Erwärmens, Kurve II die während des Kühlens. Von Punkt T_2 an decken sich die beiden Kurven.

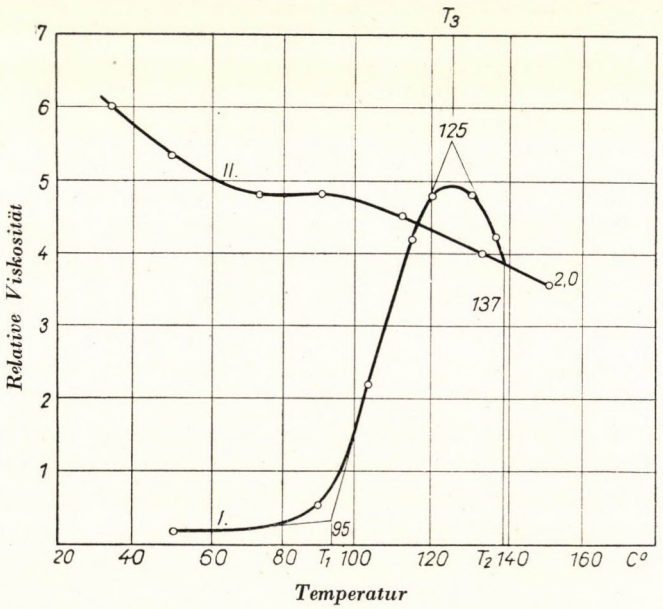


Abb. 1. Änderung der Viskosität der PVC-Suspensionen nach EHLERS und GOLDSTEIN

EHLERS und GOLDSTEIN definierten an diesen Kurven verschiedene charakteristische Punkte:

1. Den Quellungspunkt T_1, bei welchem auf weiteres Erwärmen die relative Viskosität der Suspensionen steil anzusteigen beginnt, so daß dieser Punkt als Anfangspunkt der Wechselwirkung zwischen PVC und Lösungsmittel (Weichmacher) betrachtet werden kann.

2. Den Lösungspunkt T_2, über welche Temperatur die beim Erwärmen und beim Abkühlen erhaltenen Kurven zusammenfallen. Dies ist der Endpunkt der Wechselwirkung von PVC und Weichmacher (Lösungsmittel). Weitere Erhöhung der Temperatur verursacht keine Wechselwirkung.

3. Bei T_3 zeigt die Kurve I ein Maximum, das die Verfasser so auslegen, daß sie einen Quellungszustand mittleren Dispersitätsgrades annehmen, welcher einen Übergang zur hochdispersen kolloiden Lösung darstellt.

Aus Kurve I ist auch ersichtlich, daß bei dieser verdünnten Suspension in Trikresylphosphat der Quellungspunkt T_1 bei 95° C, der Lösungspunkt T_2 bei 137° C liegt.

BERGEN und DARBY [3] untersuchten mittels eines Banbury-Labormischwalzwerkes, SCHMIDT [4] mittels eines Brabender-Plastographen den Gelatinierungsvorgang von PVC-Pasten, indem sie die Kraftaufnahme bei konstanter Rührgeschwindigkeit maßen.

HARTMANN und GLANDER [5] untersuchten die Gelatinierung von PVC-Pasten, die mit verschiedenen Weichmachern angefertigt wurden. Sie stellten fest, daß auch dichte PVC-Pasten den von EHLERS und GOLDSTEIN definierten Lösungspunkt aufweisen : bei diesem Punkt erfolgt die vollständige Gelatinierung. Der Lösungspunkt ändert sich mit der Menge und der Qualität des Weichmachers in dem Sinne, daß der Lösungspunkt mit abnehmender Menge nach tieferen Temperaturen verschoben wird.

HARTMANN [6] stellte in einer späteren Arbeit fest, daß sich der Lösungspunkt von PVC-Pasten oberhalb einer bestimmten Weichmacherkonzentration nicht mehr ändert. Weiters fand er einen Zusammenhang zwischen dem Lösungspunkt und dem durch WÜRSTLIN und WOLF festgestellten Maximum der Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors von PVC-Pasten. Hieraus zog er Folgerungen bezüglich der Wechselwirkung zwischen den PVC-Makromolekülen und den Molekülen des Weichmachers.

Aus obigem ist ersichtlich, daß sich viele Forscher mit dem Verhalten der PVC-Pasten in der Nähe des Lösungspunktes befaßten. Dagegen fanden wir keine Literaturangaben bezüglich der von EHLERS und GOLDSTEIN als Quellungspunkt definierten Temperatur, die vom Gesichtspunkt der Lagerung und des Auftragens der Pasten wesentlich ist.

Wir fanden auch keine Literaturangaben bezüglich der Änderung der Viskosität der PVC-Pasten bei, die Zimmertemperatur um weniges übersteigenden, Temperaturen.

Unsere früheren Untersuchungen zeigten jedoch, daß sich die Quasiviskosität der Pasten gerade bei 20—40° beträchtlich ändert.

Wir untersuchten daher die Temperaturabhängigkeit der Quasiviskosität von Pasten, die mit verschiedenen Weichmachern der Dialkylphthalatreihe (Dimethyl-, Diäthyl-, Dibutyl-, Diamyl- und Dioktylphthalat) und verschiedenem PVC : Weichmacher-Verhältnis (40 : 60, 50 : 50, 60 : 40) hergestellt wurden.

Die Quasiviskosität wurde mittels eines Höppler'schen Rheoviskosimeters bei Belastungen von 20, 50, 100, 200 und 250 g gemessen.

Abb. 2 zeigt eine Reihe von bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Fließkurven.

Mit anderen Weichmachern und anderen PVC-Weichmacher-Verhältnissen erhielten wir ähnliche Kurven.

Bei den ersten Versuchsreihen änderten wir die Temperatur um je 10°, während später in der Umgebung der „Viskositätsminima" bzw. der Maxima der Eindrucksgeschwindigkeiten auch in engeren Temperaturintervallen Messungen ausgeführt wurden.

Aus den Messungen ist zu ersehen, daß die Quasiviskosität der Paste bei steigender Temperatur anfänglich stets sinkt, sodann nach Durchschreiten

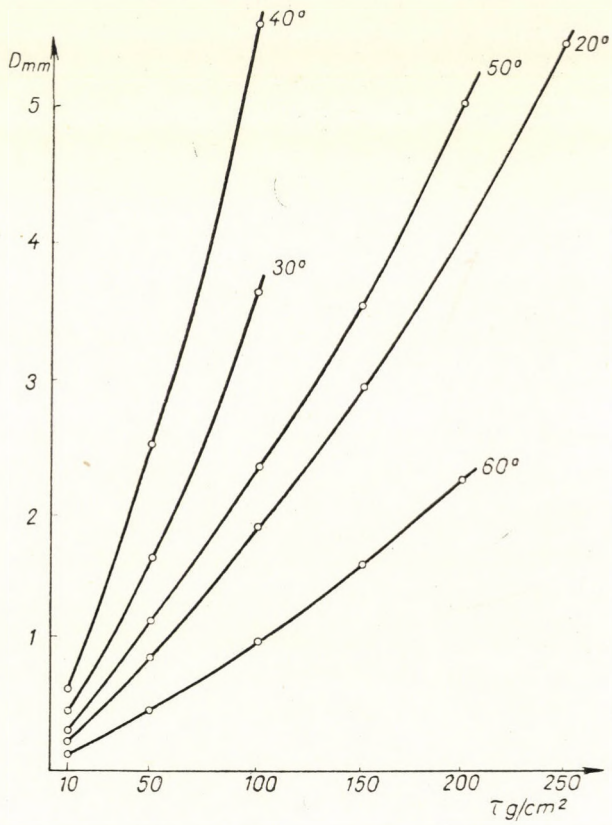


Abb. 2. Verlauf der, bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Fließkurven einer PVC »F«-DOPh Paste von der Zusammensetzung 40 : 60

eines Minimums zu steigen beginnt. Die Steilheit des Anstiegs ist vom Verhältnis Paste : Weichmacher abhängig.

Wird die bei gleichbleibender Belastung gemessene Quasiviskosität der Pasten in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt, so erhält man ähnliche Kurven, wie in Abb. 3.

Wie ersichtlich, weicht der Charakter der Kurven in Abb. 3 von den Kurven nach EHLERS und GOLDSTEIN insofern ab, als sich hier der Quellungs-

punkt als Viskositätsminimum, in Abb. 1 dagegen als Knickpunkt einer monoton ansteigenden Kurve aufweist (T_I).

Der Punkt T_I auf Abb. 3 liegt wesentlich tiefer als auf der Kurven nach EHLERS und GOLDSTEIN. Die Differenz kann der Verschiebung im Mengenverhältnis von PVC : Weichmacher zugeschrieben werden, was hier auch den Mechanismus der Quellung ändern kann.

Aus Abb. 3 läßt sich folgendes feststellen :

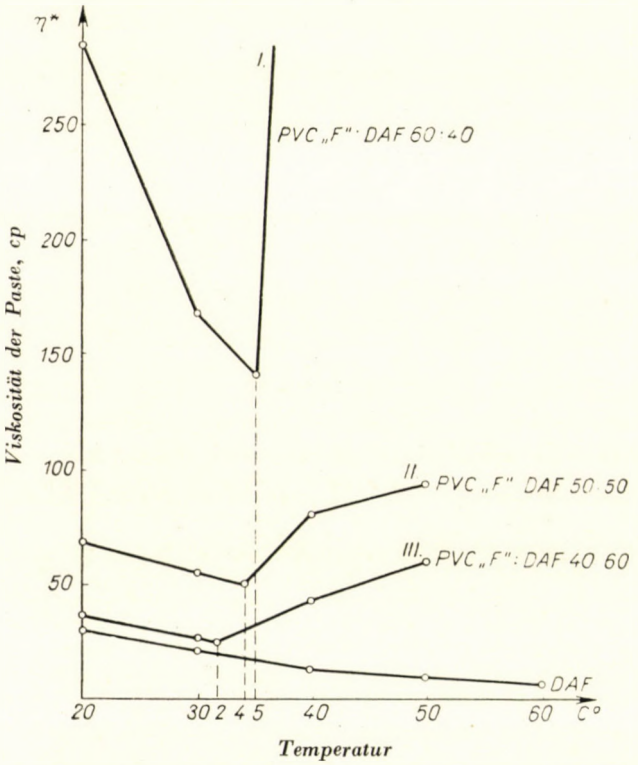


Abb. 3. Abhängigkeit der Quasiviskosität verschieden zusammengesetzter PVC»F« + DAPh-Pasten und der Viskosität von DAPh von der Temperatur (Belastung : 50 g)

1. Die Änderung des PVC-Weichmacher-Verhältnisses ändert die Temperatur der minimalen Quasiviskosität nur um 2—3°.

2. Bei Pasten mit der Zusammensetzung 40 : 60 und 50 : 50 verläuft die Abnahme der Quasiviskosität in Abhängigkeit von der Temperatur nahezu parallel zur Viskositätsabnahme des Weichmachers. Hieraus kann gefolgert werden, daß unter den angewendeten Meßbedingungen (20 Minuten dauerndes Erwärmen im Thermostat bei gegebener Temperatur)

a) eine meßbare Quellung der Paste nicht erfolgt, und

b) die Quasiviskosität der Paste durch den »freien« Weichmacher bestimmt wird, d. h. durch jenen Anteil des Weichmachers, der in Überschuß über dem die Solvathülle bildenden Weichmacher vorhanden ist, und sich außerhalb der Solvathülle befindet.

3. Bei beliebigen Temperaturen, die höher sind als die zum Viskositätsminimum gehörige Temperatur, stellt sich die Quellung während des Erwärmens im Thermostat innerhalb 20 Minuten ein. Diesem Umstand ist das rasche Ansteigen der Quasiviskosität der Paste zuzuschreiben.

4. Bei Pasten mit Zusammensetzung 60 : 40 sinkt die Quasiviskosität anfänglich viel steiler, als bei solchen, die weniger PVC und mehr Weichmacher enthalten bzw. als bei reinem Weichmacher. Dies läßt sich dadurch erklären, daß ein relativ viel größerer Anteil des Weichmachers als Solvathülle »gebunden« und nur ein viel geringerer Anteil als überflüssiger »freier« Weichmacher vorliegt.

Wird die Temperatur von Zimmertemperatur ausgehend allmählich erhöht, so sinkt die Menge des gebundenen Weichmachers bzw. dessen Orientierung, die Quasiviskosität der Paste nimmt daher rascher ab. Die Viskositätsabnahme erfolgt jedoch nur bis zu einer bestimmten Temperatur. Oberhalb der zum Viskositätsminimum gehörigen Temperatur, bei der die Quellung eintritt, steigt die Viskosität steil an. Dies kann durch die Annahme erklärt werden, daß durch die gesteigerte Wärmebewegung der PVC-Makromoleküle, sowie der Weichmachermoleküle, die bis dahin die PVC-Teilchen nur als Solvathülle umgaben, diese nun in das Innere derselben eindringen und dort ihre solvatisierende Wirkung ausüben.

Die aus der Solvathülle in die PVC-Teilchen eingedrungenen Weichmachermolekülen werden von außen, durch den bisher »freien« Weichmacher ersetzt. Im Endresultat bewirkt die Quellung eine Verminderung der bereits ursprünglich geringen Menge »freien« Weichmachers, was die plötzliche Zunahme der Quasiviskosität der Pasten von der Zusammensetzung 60 : 40 nach dem Viskositätsminimum erklärt.

Bei den, mit verschiedenen Weichmachern hergestellten Pasten entspricht der minimalen Quasiviskosität nicht dieselbe Temperatur. Je mehr Kohlenstoffatome die Alkylgruppe des Phtalatweichmachers enthält, desto höher ist die Temperatur der minimalen Viskosität. Der Zusammenhang zwischen der Kohlenstoffzahl der Alkylgruppe des Weichmachers und der Temperatur der minimalen Quasiviskosität ist nicht linear.

Die Kurve ist zwischen C_4 und C_5 am steilsten, d. h. die Differenz der Temperaturen minimaler Viskosität der benachbarten Glieder der homologen Reihe ist zwischen Dibutyl- und Diamylphthalat am größten.

Abb. 4 zeigt unmittelbar das Quellvermögen der Weichmacher gegenüber PVC und sie stimmt vollkommen mit unseren früheren [1], über das Quellvermögen der Weichmacher bei Zimmertemperatur gemachten Feststellungen

überein. Nach Angaben HARTMANNS [6] hängt der Lösungspunkt der, mit Weichmachern der Dialkylphthalatreihe hergestellten Pasten, ebenfalls von der Kohlenstoffzahl der Alkylgruppen der Weichmacher ab. Der Lösungspunkt liegt am höchsten bei den, mit Dioktylphthalat und am tiefsten bei den, mit Diamylphthalat hergestellten Pasten.

Die geringere Quellwirkung der, längere Alkylgruppen enthaltenden Phthalsäureester-Weichmacher gegenüber PVC kann dadurch erklärt werden, daß größere Moleküle schwerer zwischen die PVC-Makromoleküle diffundieren.

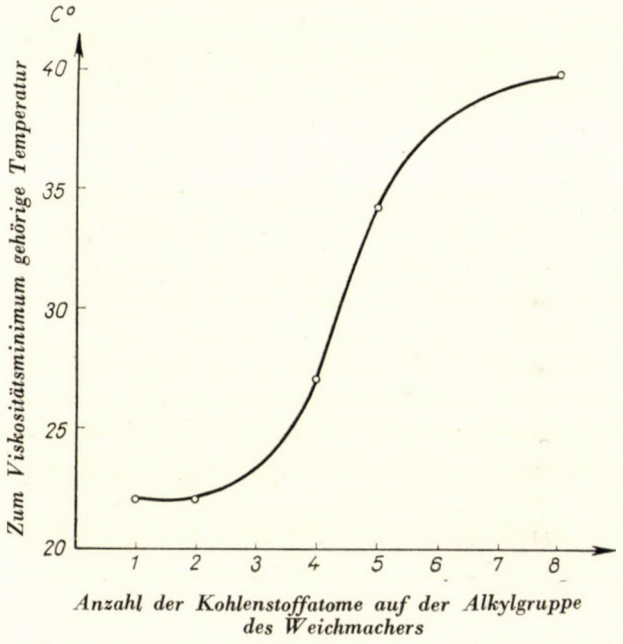


Abb. 4. Änderung der Temperatur der minimalen Viskosität in Abhängigkeit von der Kohlenstoffzahl der Alkylgruppe des Weichmachers

Außerdem nimmt die spezifische Polarität der Weichmachermoleküle mit zunehmender Länge der Alkylgruppe ab.

Die Kenntnis der Temperatur der minimalen Viskosität der PVC-Pasten ist von technologischem Gesichtspunkte für die, solche Pasten verarbeitende Industrie wichtig.

Die Ergänzung unserer früheren Arbeit durch die Untersuchungen über die Wirkung der Temperatur ermöglicht die Folgerung, daß die Temperatur der PVC-Pasten von ihrer Anfertigung bis zu ihrer Auftragung den Quellungspunkt nach EHLERS und GOLDSTEIN bestimmen, nicht übersteigen darf.

Die bei der optimalen Rührdauer — etwa 60 Minuten — hergestellten Pasten sollen bei möglichst tiefer Temperatur — 10—15° C unterhalb des Quellungspunktes — gelagert und einige Grade unterhalb dieser Temperatur

aufgetragen werden. Der Quellungspunkt der PVC-Pasten ergibt sich nämlich als die Temperatur der minimalen Viskosität, woraus folgt, daß die Paste bei jener Temperatur optimal aufgetragen werden kann, bei der sicher keine Quellung einsetzt und die Viskosität der Paste am geringsten ist.

Die Temperatur minimaler Viskosität von PVC-Pasten und die Temperatur, bei der eine bedeutende Quellung einsetzt, kann mittels des Höppler'schen Rheoviskosimeters verhältnismäßig leicht bestimmt werden. Die Methode kann daher bei der Herstellung und Verarbeitung der PVC-Pasten als Betriebskontrollmethode angewendet werden.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Verfasser untersuchten die Temperaturabhängigkeit der mit Weichmachern der Dialkylphthalatreihe angefertigten PVC-Pasten.

2. Es wurde festgestellt, daß der Quellungspunkt der PVC-Pasten tiefer liegt als der nach EHLERS und GOLDSTEIN definierte Quellungspunkt verdünnter Suspensionen, und sich als die Temperatur der minimalen Viskosität erweist.

3. Auf Grund der von den Verfassern früher dargelegten Anschauung, wonach die PVC-Paste eine heterogene Suspension sei, wurde eine theoretische Erklärung des Mechanismus der im Punkt 2 beschriebenen Erscheinung dargelegt.

LITERATUR

1. Z. CSŰRÖS, M. GROSZMANN, I. GÉCZY, K. JUHÁSZ: Periodica Polytechnica [Ch] **1**, 203 (1957).
2. J. F. EHLERS, K. R. GOLDSTEIN: Kolloid Z. **118**, 137 (1950).
3. H. S. BERGEN, J. R. DARBY: Ind. Eng. Chem. **43**, 2404 (1951).
4. P. SCHMIDT: Kunststoffe **41**, 23 (1951); **42**, 142 (1952)
5. A. HARTMANN, F. GLANDER: Kolloid Z. **137**, 79 (1954).
6. A. HARTMANN: Kolloid Z. **142**, 123 (1955).
7. F. WÜRSTLIN: Kolloid Z. **113**, 18 (1949).
8. K. WOLF: Kunststoffe **41**, 89 (1951).

RHEOLOGICAL INVESTIGATIONS OF MACROMOLECULAR SUBSTANCES, IV.

Rheological investigations of PVC-pastes, II.

Effect of temperature on polyvinylchloride (PVC) pastes

Z. CSŰRÖS, M. GROSZMANN, I. GÉCZY und K. JUHÁSZ

(Institute of Organic Chemical Technology, Technical University, Budapest)

Received July 10, 1958

Summary

1. The dependence on temperature of the quasiviscosity of PVC pastes prepared by using plasticizers belonging to the series of dialkyl phthalates was established by the authors.

2. It was found that the swelling point of PVC pastes defined according to EHLERS and GOLDSTEIN is lower than that of diluted suspensions, and this former temperature simultaneously expresses also the temperature of the minimum viscosity.

3. On the basis of their opinion presented earlier, according to which PVC pastes should be considered as heterogeneous suspensions, the authors suggest a theoretical interpretation of the mechanism of this phenomenon.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ, IV.

Реологические исследования полихлорвиниловых паст, II.

Влияние температуры на полихлорвиниловые пасты

З. ЧЮРОШ, М. ГРОСМАНН, И. ГЕЦИ и К. ЮХАС

(Институт органо-химической технологии Технического Университета, г. Будапешт)

Поступило 10. июля 1958 г.

Резюме

1. Авторы изучали температурную зависимость квазивязкость полихлорвиниловых паст, изготовленных с помощью пластификаторов, принадлежащих к ряду диалкилфталатов.

2. Установили, что точка набухания паст ПХВ определенная Элерсом и Гольдштейном, лежит ниже, чем точка набухания разбавленных суспензий, и что эта температура является одновременно и температурой минимальной вязкости.

3. На основании ранее высказанного ими мнения, согласно которому паста ПХВ представляет собой гетерогенную суспензию, приводят теоретическое объяснение механизма данного явления.

Prof. Dr. Zoltán Csűrös
Miklós Groszmann
István Géczy
Kálmán Juhász

Budapest, XI., Műegyetem

SEPARATION OF THORIUM, ZIRCONIUM AND NIOBIUM AS SULPHATES BY ANION EXCHANGE*

F. MOLNÁR and GY. TÓTH

(Department for Chemistry, Central Research Institute for Physics of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received July 12, 1958

Up to the present, KRAUSS and MOORE [1, 2, 3, 4, 5], further HUFFMAN and LILLY [6, 7] dealt with the anion exchange behaviour of thorium, zirconium and niobium. These investigations were carried out in chloride and nitrate medium, respectively.

As the mentioned elements are known to be capable of forming anionic complexes of negative charge also in a sulphate medium, it appeared hopeful to attempt their separation in a sulphate medium.

Static experiments

Distribution coefficients of thorium, zirconium and niobium were established in different sulphate solutions of various concentration, in the presence of 0,01 M of free acid.

Throughout the investigations, Mykion PA, a strongly basic resin of quaternary amine type was applied. In the static experiments, resin of particle size —45 +70 mesh, whereas in the column experiments that of particle size of —70 +140 and —140 +230 mesh, respectively, was used.

Thorium, zirconium and niobium were analyzed with the use of their radioactive isotopes Th^{234} (UX_1), Zr^{95} and Nb^{95}.

The UX_1 preparation was made from 100 g of uranyl nitrate. UX_1 was separated from the large mass of uranium by the CROOKES method [8], using ferric hydroxide, and subsequently liberated from ferric hydroxide and from traces of uranium by anion exchange [9]. The UX_1 obtained in this way was free of carrier.

Zr^{95} and Nb^{95} were prepared from a mixture of fission products. Repeated separations of Nb^{95} from Zr^{95} and incidental isolations of Zr^{95} from Nb^{95} were conducted by the adsorption of Nb^{95} on performed manganese dioxide [10]. Our Zr^{95}-preparation contained some carrier, whilst Nb^{95} was completely free of carrier.

Distribution coefficients were established by the conventional static method. On the basis of tentative tests, quantities of the resin-phase and liquid-phase were chosen so as to secure an adsorption about 50%. When equilibrium set in, the phases were separated and the activity of the liquid phase was measured. In the case of thorium and niobium, also the activity of the resin-phase was determined, subsequent to the destruction of the resin with a mixture of nitric and perchloric acids.

As Nb^{95} is a daughter-element of Zr^{95}, the Zr^{95}-preparation must always carefully be separated from traces of Nb^{95}. In order to reduce the detrimental effect of accumulating quantities of Nb^{95} the duration of the period of shaking was only four hours in the case of zirconium. Namely, this is the period in which the adsorption equilibrium practically takes place. Under the mentioned conditions (in five hours from the point of refining the Zr^{95}

*Presented December 5, 1958 by L. ERDEY

preparation), Nb^{95} is regenerated up to 0,4%. As however under the conditions of investigation, Nb^{95} is always more easily adsorbed than Zr^{95} and it is generated mainly in the resin-phase, the most part of Nb^{95} formed during the experimental period accumulates in the resin-phase. Therefore, in the case of zirconium, measurement of the radioactivity of the resin-phase was considered as inexpedient.

The distribution coefficients of thorium, zirconium and niobium plotted against concentrations of sulphate are shown in Table I and Fig. 1. Apparently

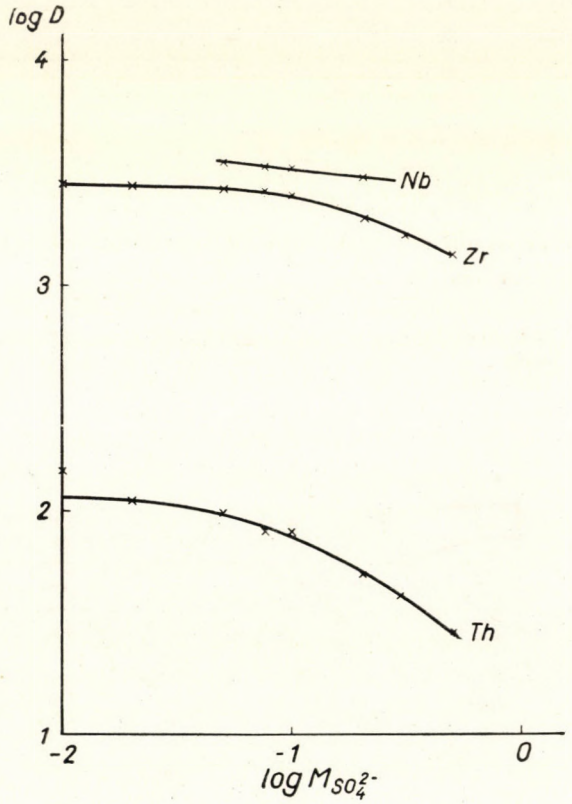


Fig. 1. Numeric values of distribution coefficients plotted against concentrations of sulphate. Resin: Mykion PA (SO_4^{2-}), —45 + 70 mesh

great differences are disclosed between the distribution coefficients of the three substances examined. However, in the case of zirconium and niobium, on raising the concentration of sulphate, the numeric values of distribution coefficients only decrease extremely slowly (radiocolloidal state !). This makes the elution of zirconium and niobium with sulphate solutions of 0,01 *M* acidity very inconvenient.

It was expected that, on decreasing the pH value of the solution, the adsorption of zirconium and niobium would be reduced. Therefore, measure-

Table I

Distribution coefficients of Th, Zr and Nb

Th		Zr		Nb	
Mso_4^{2-}	D	Mso_4^{2-}	D	Mso_4^{2-}	D
0,01	148	0,01	2750	0,05	3457
0,02	112	0,02	2800	0,075	3327
0,05	97	0,05	2640	0,10	3321
0,075	80	0,075	2600	0,20	2983
0,10	80	0,10	2505		
0,20	52	0,20	1949		
0,30	41	0,30	1641		
0,50	28	0,50	1369		

ments were also carried out as regards the adsorption of zirconium and niobium in sulphuric acid solutions. Data of this type are summarized in Table II and Fig. 2.

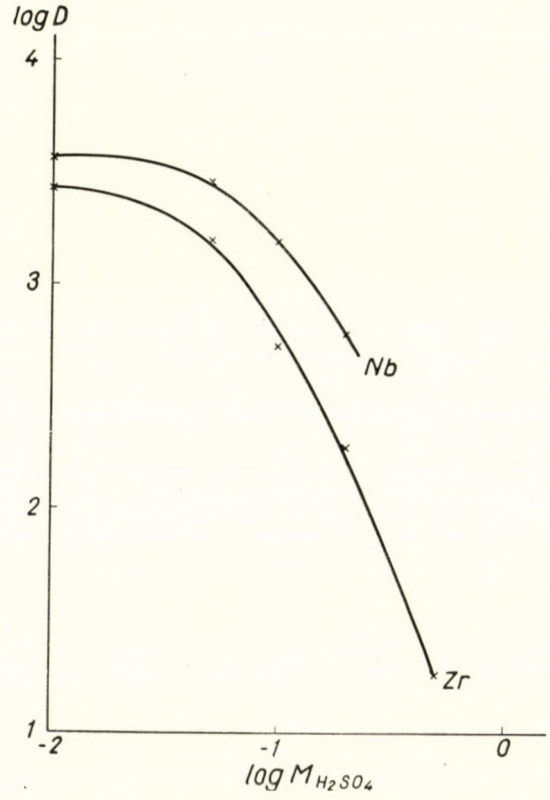


Fig. 2. Numeric values of distribution coefficients plotted against concentrations of sulphuric acid. Resin: Mykion PA ($SO_4^{2=}$), —45 + 70 mesh

Table II

Distribution coefficients of Zr and Nb

Zr		Nb	
$M h_2SO_4$	D	$M h_2SO_4$	D
0,01	2706	0,01	3610
0,05	1554	0,05	2910
0,10	530	0,10	1562
0,20	186	0,20	601
0,50	18		

Separations by columns

On the basis of experiences of our static experiments, separations by columns were conducted as well. The separation of thorium from zirconium and niobium was carried out with the use of a resin bed of 7,6 cm length and 0,8 cm diameter. The mixture Th-Zr-Nb was transferred onto the column in the form of 0,1—0,2 ml of a solution which was 0,1 *M* with respect to Na_2SO_4 and 0,03 *M* with respect to H_2SO_4. A solution of the same composition served as eluent, the rate of elution ranging 0,22 ml/sq. cm minute.

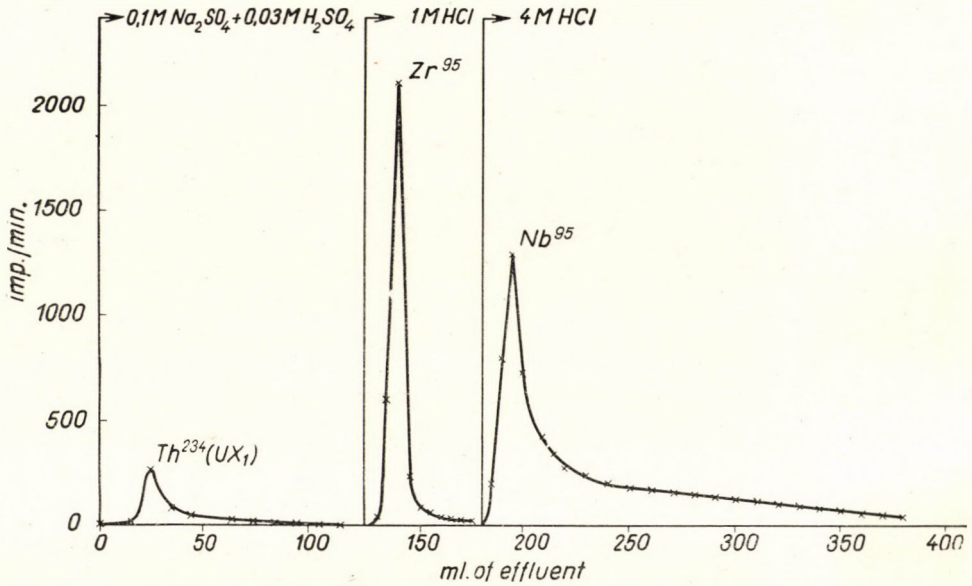


Fig. 3. Elution of thorium, zirconium and niobium. Resin : Mykion PA ($SO_4^{2=}$), —70 + 140 mesh. Column of 7,6 cm length and 0,8 cm diameter. Flow rate of eluent : 0,22 ml/sq. cm min.

In the course of the elution, thorium quickly appeared in the effluent and was quantitatively eluted with about 120 ml of the eluting agent. At the same time, no perceptible elution of zirconium and niobium took place (they presumably were adsorbed mainly in radiocolloidal state).

On separating zirconium from niobium, two methods were applied. In one of the methods, on removing thorium, elution was continued with 1 *M* hydrochloric acid. Zirconium appeared in the effluent, disclosing a sharp maximum. After eluting zirconium, the concentration of hydrochloric acid in the eluent was raised to 4 *M*, in order to remove niobium from the column (Fig. 3).

In the other method, the mixture Th—Zr—Nb was transferred to a resin-bed of 18 cm length and 0,8 cm diameter. Elution was carried out at a rate of 0,1 ml/sq. cm/minute. After the elution of thorium, as mentioned previously,

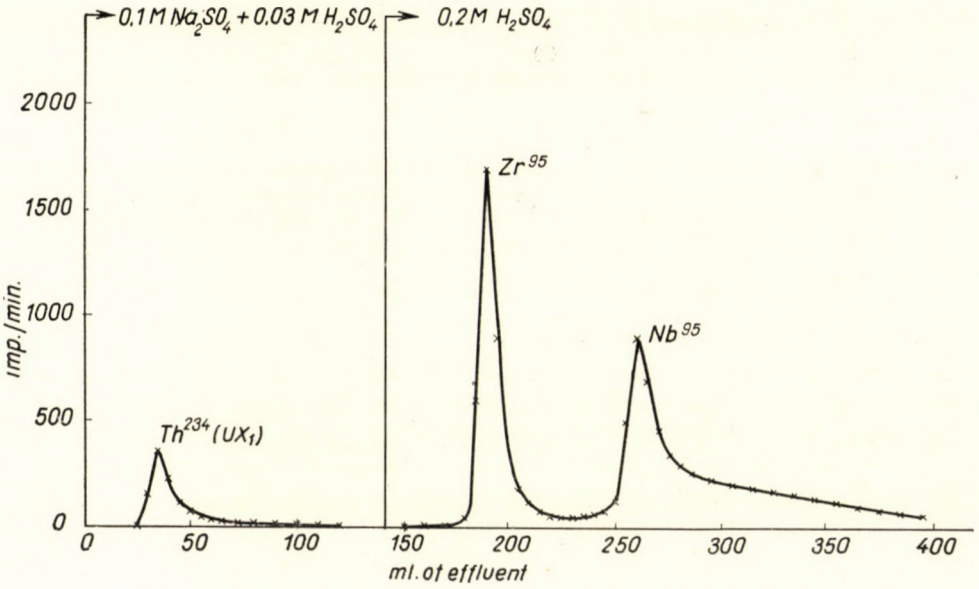


Fig. 4. Elution of thorium, zirconium and niobium. Resin : Mykion PA ($SO_4^{2=}$), —140 + 230 mesh. Column of 18 cm length and 0,8 cm diameter. Flow rate of eluent : 0,1 ml/sq. cm min.

the eluent was exchanged to 0,2 *M* H_2SO_4, when first zirconium, then niobium appeared in the effluent (Fig. 4). The results were but slightly affected by the overlap which to a small extent can be seen in Fig. 4. It indicates, however, that it is essential to maintain the prescribed conditions of separation exactly.

Of both methods mentioned, the first one is slightly quicker than the second. Therefore, the first one seems to be more suitable for separations of analytical nature, provided the procedure will be further developed for the separation of macroscopic quantities of substances.

SUMMARY

The degree of anion exchange adsorption of thorium, zirconium and niobium were investigated in sulphate solutions. Throughout the investigations, a resin of quaternary amine type of Hungarian make (Mykion PA) was applied.

It was found that the differences in the distribution coefficients of thorium, zirconium and niobium make possible the anion exchange separation of these elements in sulphate solutions.

On the basis of the results of investigations into the magnitudes of distributions the separation of thorium, zirconium and niobium by anion exchange was carried out with success.

LITERATURE

1. K. A. KRAUS, G. E. MOORE: J. Am. Chem. Soc. **71**, 3263 (1949).
2. K. A. KRAUS, G. E. MOORE: J. Am. Chem. Soc. **71**, 3854 (1949).
3. K. A. KRAUS, G. E. MOORE: J. Am. Chem. Soc. **73**, 9 (1951).
4. K. A. KRAUS, G. E. MOORE: J. Am. Chem. Soc. **73**, 2900 (1951).
5. K. A. KRAUS, G. E. MOORE: J. Am. Chem. Soc. **78**, 2692 (1956).
6. E. H. HUFFMAN, R. C. LILLY: J. Am. Chem. Soc. **71**, 4147 (1949).
7. E. H. HUFFMAN, R. C. LILLY: J. Am. Chem. Soc. **73**, 2902 (1951).
8. W. CROOKES: Proc. Roy. Soc. (London) **A 66**, 409 (1900).
9. F. MOLNÁR: Unpublished paper.
10. H. GEST, L. E. GLENDENIN: Radiochemical Studies: The Fission products (National Nuclear Energy Series, Book 1, Paper 14.)

ÜBER DIE TRENNUNG DES THORIUMS, ZIRKONS UND NIOBIUMS AUS EINEM SULFATHALTIGEN MEDIUM DURCH ANIONENAUSTAUSCH

F. MOLNÁR und GY. TÓTH

(Abteilung für Chemie des Zentralforschungsinstitutes für Physik der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 12. Juli 1958

Zusammenfassung

Es wurde das Maß der durch Anionenaustausch hervorgerufenen Adsorption von Thorium, Zirkon und Niobium aus sulfathaltigen Lösungen ermittelt. Bei den Untersuchungen wurde ein ungarisches Kunstharz von quaternärem Amin-Typ (Mykion PA) angewandt.

Es wurde festgestellt, daß die zwischen den Verteilungsquotienten des Thoriums, Zirkons und Niobiums bestehenden Unterschiede die Trennung dieser Elemente aus sulfathaltigen Lösungen durch Anionenaustausch ermöglichen.

Auf Grund der über die Verteilungsbedingungen durchgeführten Untersuchungen haben Verfasser die Trennung von Thorium, Zirkon und Niobium durch Anionenaustausch erfolgreich verwirklicht.

ОТДЕЛЕНИЕ ТОРИЯ, ЦИРКОНИЯ И НИОБИЯ ИЗ СУЛЬФАТНОЙ СРЕДЫ С ПОМОЩЬЮ ИОНООБМЕНА

Ф. МОЛЬНАР и ДЬ. ТОТ

(Химический отдел Центрального физического исследовательского института Венгерской Академии Наук, г. Будапешт)

Поступило 12. июля 1958 г.

Резюме

Авторы изучали степень анионообменной адсорпции Th, Zr и Nb из сульфатных растворов. Для исследований применяли смолу типа четвертичного амина венгерского производства (Микион ПА).

Установили, что разница, существующая между коэффициентом распределения Th, Zr и Nb позволяет провести отделение этих элементов из сульфатных растворов путем ионообмена.

На основании исследований относительно распределения, авторы провели ионообменное отделение Th, Zr и Nb.

Ferenc MOLNÁR
György TÓTH
Budapest, XII., Konkoly Thege út.

ÜBER DIE REAKTION DES BENZALDEHYDS MIT CHLORALUMINIUMISOPROPYLAT

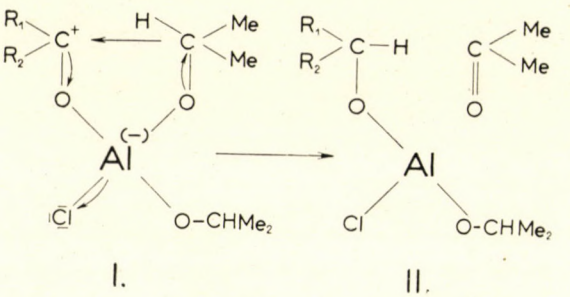
G. TOKÁR und I. SIMONYI

(Laboratorium der Vereinigten Arznei- und Nährmittelfabriken, Budapest)

Eingegangen am 24. Juli 1958*

Durch Anwendung vom Chloraluminiumisopropylat als Katalysator, konnten wir in zahlreichen Fällen die Ausbeuten der Reduktionen nach MEERWEIN—PONDORFF—VERLEY erhöhen [1—4].

Unserer Meinung gemäß besteht die Rolle des Chloraluminiumisopropylats darin, daß in seiner Gegenwart die Bildung des Aluminiumkomplexes (I), als erste Stufe des Reaktionsmechanismus viel rascher stattfindet, als wenn nur reines Aluminiumisopropylat zum Reduzieren verwendet wird. Stellt man den Komplex I mit der semicyklischen Formel nach JACKMAN—MILLS dar, so ist die Reaktionsfolge :



I. II.

Wurde die Menge des Chloraluminiumisopropylats bei der Reduktion von 0 bis 35% erhöht, so nahm die Reduktionsgeschwindigkeit zu. Über 35% wurde jedoch keine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mehr beobachtet. Im Gegenteil, die Menge des gebildeten Carbinols verminderte sich infolge einer Nebenreaktion, und die Menge des aus dem Aluminiumisopropylat gebildeten Acetons blieb unter dem berechneten Wert. Um diese Erscheinungen, sowie die Rolle des Chloraluminiumisopropylats zu klären, wurden verschiedene Versuche mit Benzaldehyd als einer einfachen Modellverbindung

*Vorgelegt von G. FODOR am 13. Februar 1959.

durchgeführt. Infolge der Einfachheit des Moleküls können die bei den Reaktionen des Benzaldehyds mit reinem Chloraluminiumisopropylat gebildeten Reaktionsprodukte leicht bestimmt werden. Nach der TYSCHTSCHENKO'schen Reaktion [5] entstehen in einem wasserfreien Medium auf Einwirkung von Natrium-, Magnesium bzw. Aluminiumalkoholaten aus Aldehyden Ester. Durch Aluminiumalkoholate können bereits aromatische Aldehyde zu Alkoholen reduziert werden, in diesem Falle darf jedoch die Menge des angewandten Aluminiumalkoholats die äquivalente Quantität nur in minimalem Maße überschreiten [6].

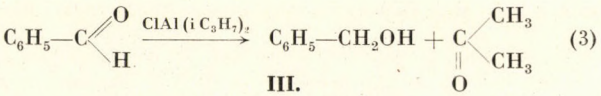
Läßt man Benzaldehyd ohne irgendwelches Lösungsmittel mit Chloraluminiumisopropylat reagieren, so findet eine heftige Reaktion statt, das Chloraluminiumisopropylat geht in Lösung, die eine dunkelbraune Farbe aufweist. Beim Zersetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser sammelt sich an der Oberfläche des Wassers eine ölige Schicht, während das Chloraluminiumisopropylat im wäßrigen Anteil gelöst ist. Nach Stehen über zwei Tage scheiden sich aus dem Öl gelbe, blättrige Kristalle ab, die als Dibenzalaceton identifiziert wurden.

Bei der fraktionierten Destillation des von den Kristallen abfiltrierten Öls ergab sich Benzylalkohol. Das Destillat enthielt jedoch neben Benzylalkohol auch andere hochsiedende Produkte, die zwischen 210 und 270° übergingen. Im Destillationskolben blieb ein wenig, thermoplastisches, aber bei Zimmertemperatur muschelig brechendes Harz zurück.

In Gegenwart von Aceton wird das Benzaldehyd durch Chloraluminiumisopropylat zu Dibenzalaceton kondensiert. Dies wurde dadurch erwiesen, daß durch Behandlung von Chloraluminiumisopropylat mit einem Gemisch von 2 Molen Benzaldehyd und 1 Mol Aceton, Dibenzalaceton in einer, auf Chloraluminiumisopropylat berechneten 75%igen Ausbeute erhalten wurde.

Wie schon vorangehend erwähnt, beobachteten wir bei Einwirkung von Chloraluminiumisopropylat auf Aceton eine heftige Reaktion. Die Lösung färbte sich dunkelbraun, und es konnten im Reaktionsprodukt verschiedene Autokondensationsprodukte des Acetons (wie Phoron, Sylon usw.) nachgewiesen werden. Unsere ausführlichen Untersuchungen auf diesem Gebiete sind noch im Gange.

Die Gegenwart der bei der Reduktion des Benzaldehyds gefundenen hochsiedenden Substanzen kann daher auf solche Weise erklärt werden, daß nur ein Teil des bei der Reduktion gebildeten Acetons mit dem noch unreduzierten Benzaldehyd eine Kondensationsreaktion eingeht, während ein anderer Anteil infolge der Einwirkung von Chloraluminiumisopropylat an einer Autokondensation teilnimmt.



(3)

III.

$$2\,C_6H_5-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ =O\\ \diagdown CH_3\end{matrix} \xrightarrow{ClAl(iC_3H_7)_2} C_6H_5-CH=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=CH-C_6H_5 \qquad (4)$$

Es konnte unter den Reaktionsprodukten kein Ester nachgewiesen werden.

Wurde die Reaktion bei einer Temperatur von 0° in einem isopropylalkoholischen Medium derart durchgeführt, daß das Benzaldehyd langsam, tropfenweise der Isopropylalkohollösung von Chloraluminiumisopropylat hinzufügt wurde, so trat keine Verfärbung auf. Nach Zugabe der Gesamtmenge des Benzaldehyds ging das Chloraluminiumisopropylat in Lösung, sodann schied sich — nach einstündigem Rühren — aus der Lösung eine weiße, kristalline Substanz rasch aus. Nach Zerlegung des Reaktionsproduktes mit Wasser sammelte sich an der Oberfläche des Wassers eine farblose, ölige Schicht, die als Benzylalkohol (**III**) identifiziert wurde. Auf diese Weise gelang es uns, das Benzaldehyd mit Chloraluminiumisopropylat in fast quantitativer Ausbeute zu Benzylalkohol zu reduzieren.

Auf Grund vorliegender Versuche erwies es sich, daß im Falle des Benzaldehyds Chloraluminiumisopropylat nicht nur als Katalysator, sondern auch als Reduktionsmittel herangezogen werden kann.

Chloraluminiumisopropylat verfügt über so starke elektrophile Eigenschaften, daß die Reduktion sogar bei einer Temperatur von 0° glatt verläuft. Bei einer höheren Temperatur findet neben Reaktion (3) auch Reaktion (4) als Nebenreaktion statt. Es tritt ferner die Autokondensation des Acetons auf.

Unseren Untersuchungen gemäß ist es bei der, mit Chloraluminiumisopropylat bei 0° durchgeführten Reduktion des Benzaldehyds nicht nötig, mit so genau berechneten Mengen Chloraluminiumisopropylat zu arbeiten, wie dies bei der Reduktion von Aldehyden mit Aluminiumalkoxyden erforderlich ist. Die vorgenannte Reduktion wird nämlich auch durch Anwendung eines großen Überschusses nicht in unvorteilhafter Richtung verschoben.

Beschreibung der Versuche

Darstellung von Dibenzalaceton mit Chloraluminiumisopropylat

18 g Chloraluminiumisopropylat und 50 ml wasserfreier Isopropylalkohol wurden in einen 500 ml Dreihalskolben eingeführt, sodann ein Gemisch von 31,8 g Benzaldehyd und 8,7 g Aceton unter Rühren bei einer Temperatur von 50° zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde noch eine Stunde bei 50—60° gehalten. Auf Zugabe von 100 ml Wasser erhielt man einen öligen Kristallbrei. Nach Filtrieren wurden die ausgeschiedenen Kristalle aus einer vierfachen Menge Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 17,5 g Dibenzalaceton, Schmp. 112°.
Gef. 99,1% Dibenzalaceton (durch Bromatometrie).

Reduktion von Benzaldehyd mit Chloraluminiumisopropylat bei 0°

80,5 g Chloraluminiumisopropylat wurden zu 50 ml wasserfreien Isopropylalkohol hinzugefügt, der in einen 500 ml Dreihalskolben eingewogen war. Das Gemisch wurde unter

Rühren durch Eiskühlung auf 0° gekühlt, sodann 42 g Benzaldehyd binnen 25 Minuten hinzugetropft. Die erhaltene farblose Lösung wurde, nach einer halben Stunde Rührens, bei 0° plötzlich trüb und wandelte sich zu einem Kristallbrei um. Das Rühren wurde noch eine halbe Stunde fortgesetzt, dann 200 ml Wasser zugefügt. An der Oberfläche des Wassers sammelte sich eine farblose ölige Schicht. Nach Abtrennung vom Wasser wurde 53 g Rohöl erhalten.

Das abgetrennte Rohöl lieferte beim Fraktionieren 15 g eines bis 100° siedenden Destillates, das aus einem Gemisch von Aceton, Isopropylalkohol und etwas Wasser bestand. Die Destillation kam bei 100° zum Stillstand, auf weiteres Erwärmen gingen sodann bei 204—205° 37,8 g Benzylalkohol über.

Untersuchungsdaten: Sdp. 204°; sp. Gew. 1,048; n 1,5394.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser fanden, daß Benzaldehyd mit Chloraluminiumisopropylat heftig reagiert.

Es gelang die Mischung von Benzaldehyd-Aceton — auf Chloraluminiumisopropylat gerechnet — mit 75%iger Ausbeute zu Dibenzalaceton zu kondensieren.

Verfassern gelang es das von ihnen dargestellte Chloraluminiumisopropylat zum ersten Male als Reduktionsmittel zu verwenden und das Benzaldehyd in isopropylalkoholigem Medium bei einer Temperatur von 0°, unter Ausschluß der Nebenreaktionen, mit 90%iger Ausbeute zu Benzylalkohol zu reduzieren.

Bei höherer Temperatur kondensiert das bei der Reduktion entstehende Aceton mit dem noch nicht reagiertem Benzaldehyd infolge der Wirkung des Chloraluminiumisopropylates zu Dibenzalaceton.

LITERATUR

1. GY. GÁL, G. TOKÁR, I. SIMONYI: Magyar Kém. Foly. **61**, 268 (1955).
2. GY. GÁL, I. SIMONYI, G. TOKÁR: Magyar Kém. Foly. **61**, 362 (1955a).
3. I. SIMONYI, G. TOKÁR, GY. GÁL: Magyar Kém. Foly. **61**, 367 (1955).
4. GY. GÁL, É. KRASZNAI: Magyar Kém. Foly. **62**, 155 (1956).
5. I. TYSCHTSCHENKO: Russ. Phys. Chem. Soc. **38**, 355, 482 (1906).
6. R. ADAMS: Organic Reactions. Bd. II, S. 201.

REACTION OF BENZALDEHYDE WITH CHLORO-ALUMINIUM ISOPROPYLATE

G. TOKÁR and I. SIMONYI

(Laboratory of the United Drug and Nutrition Factory, Budapest)

Received July 24, 1958

Summary

Benzaldehyde was found to enter a vigorous reaction with chloro-aluminium isopropylate.

Authors succeeded in condensating a mixture of benzaldehyde and acetone into dibenzal acetone in a 75% yield, with respect to chloro-aluminium isopropylate.

Authors were first in applying chloro-aluminium isopropylate, a reagent prepared by them, as a reducing agent. In this way, benzaldehyde could be reduced in a medium of isopropylalcohol, at a temperature of 0° C under exclusion of side reaction to benzylalcohol in 90% yield.

At higher temperatures, acetone which forms during the reduction condensates, under the effect of chloro-aluminium isopropylate, with unreacted benzaldehyde to dibenzal acetone.

РЕАКЦИЯ БЕНЗАЛЬДЕГИДА С ИЗОПРОПИЛАТОМ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

Г. ТОКАР и И. ШИМОНИ

(Лаборатория объединенного завода фармацевтических препаратов и питательных концентратов. г. Будапешт)

Поступило 24. июня 1958 г.

Р е з ю м е

Авторы установили, что бензальдегид бурно реагирует с изопропилатом хлористого алюминия.

Смесь бензальдегида и ацетона авторам удалось сконденсировать в дибензальацетон, с 75%-ым выходом в пересчете на изопропилат хлористого алюминия.

Полученный авторами изопропилат хлористого алюминия впервые удалось применять в качестве восстанавливающего вещества. В среде изопропилового спирта, при температуре 0° С, с исключением побочных реакций удалось восстановить бензальдегид в бензиловый спирт с 90%-ым выходом. Образующийся при восстановлении ацетон под влиянием изопропилата хлористого алюминия конденсируется с невступившим еще в реакцию бензальдегидом в дибензальацетон.

Géza Tokár
István Simonyi } Budapest, X., Keresztúri út 30—38.

ÜBER DEN WANDERUNGSMECHANISMUS DER WASSERSTOFF- UND HYDROXYLIONEN, III.

DIE WIRKUNG DER ZUSAMMENSETZUNG VON ÄTHANOL-WASSER-GEMISCHEN AUF DIE LEITFÄHIGKEIT UND VISKOSITÄT VON HCl-, KOH-, KF- UND KCl-LÖSUNGEN BEI 5 UND 25° C.

T. Erdey-Grúz, E. Kugler und J. Hidvégi

Eingegangen am 15. August 1958.

(Institut für Physikalische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Zu der elektrolytischen Leitfähigkeit der »Wasserstoff«- und Hydroxylionen in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln trägt außer der hydrodynamischen Wanderung der Oniumionen (OH_3^+, ROH_3^+) auch der Protonenübergang von den Hydroxonium- bzw. Alkoxoniumionen zu den Lösungsmittelmolekülen der Umgebung bzw. der Protonenübergang von den Wassermolekülen zu den Hydroxylionen bei [1, 2]. Zur weiteren Klärung des Reaktionsmechanismus dieses Protonenüberganges bzw. der diesem Übergang entsprechenden prototropen Leitung und der Natur des geschwindigkeitsbestimmenden Vorganges wurde von uns die elektrolytische Leitfähigkeit sowie die Viskosität der Lösungen von HCl und KOH, ferner KF und KCl in Äthanol-Wassergemischen bei 5 und 25° C untersucht.

Die Ionen der beiden letzteren Elektrolyte leiten die Elektrizität lediglich durch den Mechanismus der hydrodynamischen Wanderung. Da auf Grund von Untersuchungen über Kristallgitter der Radius des K^+-Ions ($r_{K^+} = 1{,}33$ Å) nicht bedeutend unter dem des OH_3^+-Ions ($r_{OH_3^+} = 1{,}38 - 1{,}40$ Å), während der Radius des OH^--Ions ($r_{OH^-} = 1{,}32—1{,}45$ Å) zwischen denen der F^-- und Cl^--Ionen liegt ($r_{F^-} = 1{,}33$ Å, $r_{Cl^-} = 1{,}81$ Å), ist es anzunehmen, daß die hydrodynamische Beweglichkeit der OH_3^+- bzw. OH^--Ionen von jenen der K^+- bzw. F^-- und Cl^--Ionen nicht bedeutend abweicht.

In Lösungen werden die Radien der wandernden Ionen durch die Hydratation bzw. Solvatation verändert. Über die Größe dieser Änderung von Gesichtspunkt der Leitfähigkeit verfügen wir jedoch noch über keine sicheren Kenntnisse. Es scheint, als ob in Verbindung mit der Hydratation bzw. Solvatation mit zwei-drei Schichten mit mehr oder weniger voneinander abweichenden Eigenschaften zu rechnen wäre. Die Beschaffenheit dieser Schichten und der Mechanismus des Vorganges sind zur Zeit aber stark umstritten, und noch in letzter Zeit tauchten darüber neue Vorstellungen auf [3]. Über die Radien der in wäßrigen Lösungen hydratisierten Ionen wurden eingehende Untersuchungen von Kapustinsky [4] durchgeführt. Nach diesen Untersuchungen sind die Radien der positiven Atomionen — wenn man die mit den Ionen in unmittelbarer Berührung stehende Wassermolekülschicht berücksichtigt —

um 0,28 Å größer, die der negativen Atomionen um ebensoviel kleiner als die dem kristallinen Zustand entsprechenden Ionenradien. Wird diese Regel annähernd auch für die OH_3^+- und OH^--Ionen als gültig betrachtet, so erhalten wir für die Radien der untersuchten Ionen in wässeriger Lösung und hydratisiertem Zustande (es werden lediglich die mit den Ionen in unmittelbarem Kontakt befindlichen Wassermoleküle zur Hydrathülle gerechnet) die folgenden Werte: $r^h_{K^+} = 1{,}61$ Å, $r^h_{OH_3^+} = 1{,}66—1{,}68$ Å, $r^h_{OH^-} = 1{,}04—1{,}17$ Å, $r_{F^-} = 1{,}05$ Å und $r^h_{Cl^-} = 1{,}53$ Å. Es ist also auch mit Berücksichtigung der Hydratation zu erwarten, daß die hydrodynamischen Beweglichkeiten der K^+- und OH_3^+- bzw. die der OH^-- und F^--Ionen einander annähernd gleich sind.

Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß das Kraftfeld der Ionen direkt bzw. indirekt (durch die orientierten Lösungsmittelmoleküle der ersten Schicht) auch auf die entfernteren Lösungsmittelmoleküle eine gewisse Kraft ausübt (in einem gewissen Sinne werden auch diese Moleküle in der Solvathülle »festgehalten«). Auf Grund der zur Verfügung stehenden Versuchsergebnisse kann nicht eindeutig festgestellt werden, in welchem Maße die entfernter liegenden Solvatschichten mit den Ionen wandern, bzw. in welcher Weise sie die Ionenbeweglichkeit beeinflussen.

Die Differenz zwischen den unter gleichen Bedingungen beobachteten Äquivalentleitfähigkeiten von HCl und KCl (oder KF) bzw. die von KOH und KF (die sogenannte Extraleitfähigkeit) entspricht annähernd der durch den prototropen Mechanismus des Wasserstoff- bzw. des Hydroxylions bedingten Leitfähigkeit (»Beweglichkeit«). Ein Vergleich der Eigenschaften der KF- bzw. KCl-Lösungen gibt auch darüber Auskunft, in welchem Maße sich die Änderung der Ionenradien von $r_{F^-} = 1{,}33$ Å zu $r_{Cl^-} = 1{,}81$ Å bzw. von $r^h_{F^-} = 1{,}05$ Å zu $r^h_{Cl^-} = 1{,}55$ Å auf die untersuchten Vorgänge auswirkt.

Die Leitfähigkeit der in Äthanol-Wassergemischen gelöster HCl wurde von mehreren Forschern untersucht, und hierbei festgestellt [5, 8], daß die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittels in Gemischen geringer Wasserkonzentration ein Minimum aufweist. Darüber hinaus stehen jedoch über die durch den Protonenübergang der »Wasserstoff-« und Hydroxylionen bedingte (»prototrope«) Leitfähigkeit, über den Zusammenhang mit der Viskosität, ferner über die Wirkung der Temperatur keine Vergleichsdaten zur Verfügung. Aus diesem Grunde wurden die Leitfähigkeiten und Viskositäten von HCl und KOH sowie die von ausschließlich durch hydrodynamische Wanderung leitenden KF und KCl unter vergleichbaren Bedingungen untersucht, wobei die Messungen in Äthanol sowie in Äthanol-Wassergemischen in 0,0097 n Lösungen und bei Temperaturen von 5 und 25° C vorgenommen wurden.

Versuchsmethode

Die Meßanordnung, die verwendeten Stoffe sowie die Methoden, die zur Reinigung derselben und zur Bestimmung des Wassergehaltes dienten, waren den in unserer ersten Mitteilung [1] beschriebenen gleich. Äthanol wurde nach dem Verfahren von LUND und BJERRUM entwässert, wobei auch die Bemerkungen von GRAHAM und GORDON [9] mit in Betracht gezogen wurden.

Die Leitfähigkeit der äthanolischen Lösungen von KOH ändert sich in geringem Maße nach der Bereitung der Lösungen, wobei nach Verlauf von etwa 10 Stunden ein nahezu konstanter Wert der Leitfähigkeit erreicht wird. Die Änderung der Leitfähigkeit wird vermutlich durch die zwischen Äthanol und KOH stattfindende Reaktion bedingt. Da jedoch die Änderung der Leitfähigkeit von der Bereitung der Lösung bis zur Einstellung des konstanten Wertes insgesamt nur etwa 1% beträgt, so dürften wir keinen nennenswerten Fehler begehen, wenn wir den aus der zeitlichen Änderung für den Zeitpunkt der Bereitung der Lösung extrapolierten Wert als richtig annehmen. — Infolge der beschränkten Löslichkeit des KCl wurde die Leitfähigkeit desselben nur in Lösungen mit über 18 Molprozent Wassergehalt gemessen.

Unter unseren Versuchsbedingungen enthielten auch die »reinen« äthanolischen Salzsäurelösungen 0,06 Mol% Wasser. Aus diesem Grunde konnte auf die Leitfähigkeit der vollkommen wasserfreien äthanolischen Salzsäurelösung nur durch Extrapolation geschlossen werden. Diese Extrapolation ist jedoch ziemlich unsicher, da die Leitfähigkeit der reinen äthanolischen Salzsäurelösungen durch Spuren von Wasser bedeutend erniedrigt wird.

Diesem Sachverhalt ist auch der Umstand zuzuschreiben, daß für den Grenzwert der Äquivalentleitfähigkeit der Salzsäure in äthanolischen Lösungen von den verschiedenen Autoren [10—13] Werte angegeben werden, die zwischen $\Lambda_0 = 84{,}2$ und 89,4 liegen.

Das KOH und KF wurde zur Verringerung des Wassergehaltes auf eine Temperatur von 650 bzw. 400° C erhitzt. Obzwar der Wassergehalt auf diese Weise nicht völlig enfernt werden kann, ließ es sich doch erreichen, daß der Wassergehalt der zu messenden Lösungen nur 0,06—0,07 Mol% betrug. Da die Leitfähigkeit dieser Elektrolyte in äthanolischen Lösungen durch wenig Wasser der Erfahrung nach nur unbedeutend geändert wird, konnten die den wasserfreien äthanolischen Lösungen entsprechenden Werte ziemlich zuverlässig extrapoliert werden.

Versuchsergebnisse

Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit der äthanolischen Lösung der HCl bei 25° C wird durch die Wirkung von nur wenig Wasser in hohem Maße erniedrigt, um bei einem Wassergehalt von etwa 5—6 Mol% ein flaches Minimum zu durchschreiten und sodann wieder anzusteigen. (Siehe Abb. 1a, 1b, Tabelle I.) Bei 5° C tritt ein äußerst flaches Minimum auf, dessen Stelle aus diesem Grunde nicht genau bestimmt werden kann, doch scheint es bei einem etwas höheren Wassergehalt zu liegen, als dies bei 25° C der Fall ist. Jenseits dieses Minimums nimmt die Leitfähigkeit mit dem Wassergehalt wieder zu, wobei sie nach einem verhältnismäßig geringen anfänglichen Anstieg bei einem Wassergehalt von 70—74 Mol% und aufwärts davon wieder steiler ansteigt. Die Änderung der Leitfähigkeit der äthanolischen Salzsäurelösungen in Abhängigkeit vom Wassergehalt ist qualitativ der bei den methanolischen Lösungen beobachteten ähnlich, wobei jedoch die Minima flacher verlaufen und bei Lösungen mit geringerem Wassergehalt liegen.

Die Leitfähigkeit der äthanolischen KOH-Lösungen ist viel geringer als die der HCl-Lösungen und nimmt mit dem Wassergehalt ebenfalls ab

(siehe Abb. 1a, 1b), wobei jedoch diese Abnahme viel geringer ist, als bei den HCl-Lösungen. Die Leitfähigkeit der KOH-Lösungen weist ebenfalls ein Minimum auf, wobei dieses Minimum bei 25° C bei einem Wassergehalt von etwa 5 Mol% und bei 5° C bei Lösungen von etwa 8 Mol% Wassergehalt liegt. Dieses Minimum liegt mithin nahezu an der gleichen Stelle wie das der

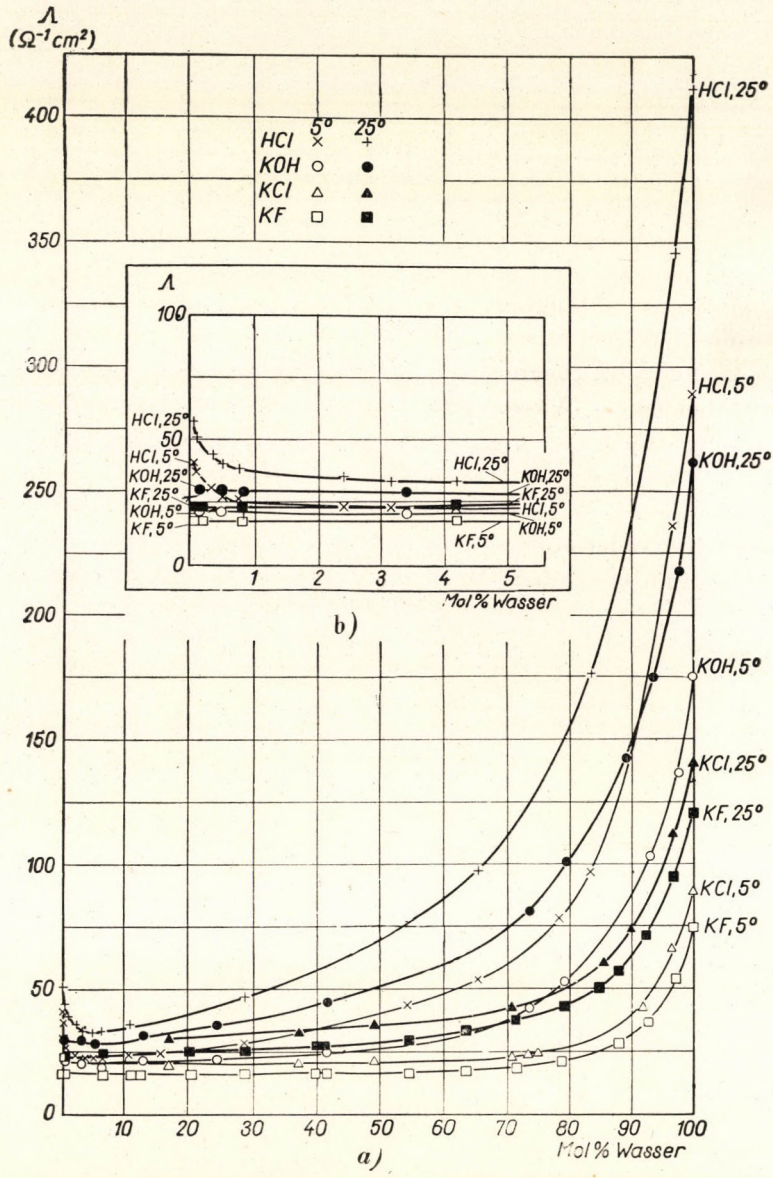


Abb. 1. Änderung der Äquivalentleitfähigkeit von HCl, KOH, KF und KCl mit dem Wassergehalt, in 0,0097n Lösungen bei 5 und 25° C

HCl-Lösungen, es verläuft aber noch flacher als letzteres. Mit weiterer Zunahme des Wassergehaltes nimmt die Leitfähigkeit der KOH-Lösungen anfänglich nur allmählich, von etwa 70—75 Mol% Wassergehalt an jedoch rapider zu, bis sie schließlich den der reinen wässerigen Lösung entsprechenden Wert erreicht. Der Charakter der durch Wasser bedingten Änderung der Leitfähigkeit der äthanolischen KOH-Lösungen weicht von dem der entsprechenden methanolischen Lösungen [1] ab, da das Leitfähigkeitsminimum der letzteren in Lösungen von höherem Wassergehalt liegt (bei etwa 34 bzw. 46 Mol% Wassergehalt). Die Viskosität der Äthanol-Wassergemische wächst in der Gegend des Leitfähigkeitsminimums der HCl- bzw. KOH-Lösungen mit dem Wassergehalt monoton, das Leitfähigkeitsminimum kann somit nicht in unmittelbarer Beziehung mit der Änderung der makroskopischen Viskosität stehen.

Die Leitfähigkeit der reinen äthanolischen KF-Lösungen wird durch Zugabe von Wasser anfänglich kaum verändert (siehe Fig. 1). Nur unter der Wirkung eines höheren Wassergehaltes (bei 5° C von etwa 60 Mol%, bei 25° C von etwa 35 Mol% an) beginnt die Leitfähigkeit anzusteigen, wobei die Zunahme erst bei einem Wassergehalt von 85—90 Mol% steiler wird. Unter gleichen Bedingungen wird die Leitfähigkeit der KF-Lösungen von jenen der KCl-Lösungen etwas übertroffen, wobei die Differenz der beiden Leitfähigkeiten — mit Ausnahme der Lösungen mit hohem Wassergehalt — nahezu konstant ist. Die Änderung der Leitfähigkeit der KCl- und KF-Lösungen in Abhängigkeit vom Wassergehalt weist einen etwas anderen Charakter auf, wie

Tabelle I

Der Wassergehalt der Lösungen in Molprozenten, die den Maxima bzw. Minima von Λ, η, $\Lambda\eta$ sowie ihren Temperaturkoeffizienten und Aktivierungsenergien entsprechen

	t °C	Λ min	$\frac{1}{\Lambda_{5°}}\frac{\Delta\Lambda}{\Delta t}100$ max	η max	$\frac{1}{\eta_{5°}}\frac{\Delta\eta}{\Delta t}100$	$\Lambda\eta$ max	$\Lambda\eta$ min	$\frac{1}{(\Lambda\eta)_{5°}}\frac{\Delta(\Lambda\eta)}{\Delta t}100$ max	E_Λ max	E_η max
HCl	5 25	6 5	76	79 77	82	92 92	4 4	90	79	83
KOH	5 25	8 5	70	79 77	82	88 89	— —	88	73	83
KF	5 25	— —	84	79 77	82	90 91	— —	87	83	83
KCl	5 25	— —	82	79 77	—	92 90	— —	87	83	83

die des in Methanol-Wassergemischen gelösten KCl [1], indem die Leitfähigkeit in Lösungen höheren Wassergehaltes kein Minimum besitzt.

Die Leitfähigkeit der KF- bzw. KCl-Lösungen liegt in Lösungen mit hohem Wassergehalt wesentlich niedriger als die der HCl- bzw. KOH-Lösungen unter sonst gleichen Bedingungen. Mit Abnahme des Wassergehaltes nimmt auch die Differenz zwischen den Leitfähigkeiten ab, in Lösungen mit äußerst geringem Wassergehalt nimmt sie jedoch wiederum zu.

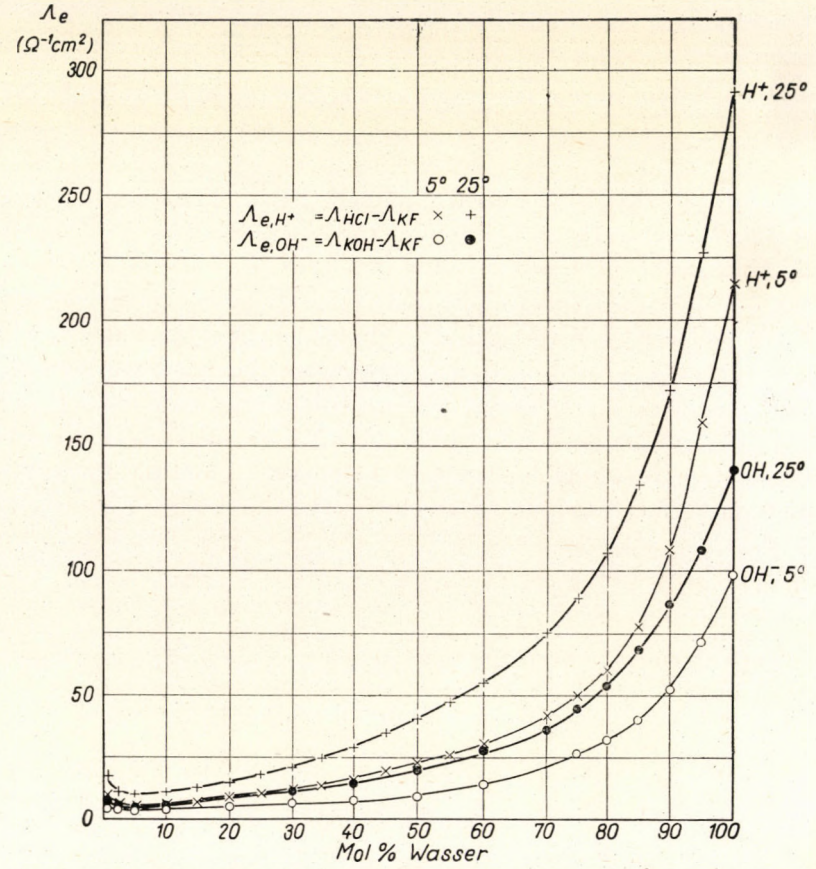


Abb. 2. Änderung der Extraleitfähigkeit des Wasserstoff- und Hydroxylions mit dem Wassergehalt bei 5 und 25° C

Die Differenz zwischen den Äquivalentleitfähigkeiten von HCl und KF bzw. die von KOH und KF

$$(\Lambda_{e,H^+} = \Lambda_{HCl} - \Lambda_{KF} \text{ bzw. } \Lambda_{e,OH^-} = \Lambda_{KOH} - \Lambda_{KF},$$

die vorwiegend die von der prototropen Leitungsmechanismus stammende Extraleitfähigkeit ist, siehe Abb. 2), weist den geringsten Wert in einer Lösung

mit etwa 5—8 Mol% Wassergehalt auf und wächst mit Zunahme sowohl des Wasser- wie auch des Alkoholgehaltes monoton. Mit Zunahme des Äthanolgehaltes steigt die Leitfähigkeit des Wasserstoffions recht steil, mit Zunahme des Wassergehaltes hingegen nur in geringerem Maße.

Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ($1/\Lambda_{5°} \cdot \Delta\Lambda/\Delta$ T) nimmt mit dem Wassergehalt anfänglich nahezu linear zu, durchschreitet sodann ein mehr oder weniger scharf ausgeprägtes Maximum und sinkt nachher steil ab (siehe Tabelle I und Abb. 3a und 3b), ganz ähnlich wie in den methanolischen

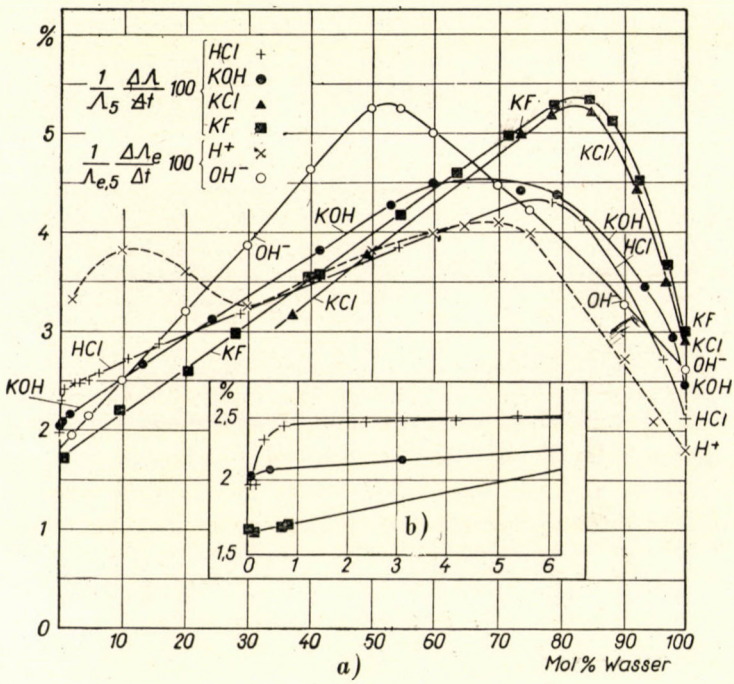


Abb. 3. Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von HCl, KOH, KF und KCl sowie der Extraleitfähigkeit von Wasserstoff- und Hydroxylionen in Abhängigkeit vom Wassergehalt

Lösungen [1]. Das Maximum des Temperaturkoeffizienten weist den höchsten Wert in den KF-Lösungen auf, in KCl-Lösungen liegt es knapp darunter, am niedrigsten liegt es hingegen in den HCl-Lösungen. Die Kurven der Temperaturkoeffizienten von KOH und KF bzw. KCl schneiden einander in äthanolischen Lösungen vor dem Maximum (in Lösungen mit Wassergehalten von 61 bzw. 63 Molprozent), während in methanolischen Lösungen die Kurve des KCl erst hinter dem Maximum, bei einem Wassergehalt von etwa 97 Mol% geschnitten wird. In den methanolischen Lösungen laufen die Kurven der Temperaturkoeffizienten von KOH und KCl links vom Maximum nahezu parallel zuein-

ander, während in den äthanolischen Lösungen geringen Wassergehaltes die beiden Kurven einander schneiden. Die absoluten Werte der Temperaturkoeffizienten sind im allgemeinen größer in den äthanolischen als in den entsprechenden methanolischen Lösungen.

Wird von reinen wässerigen Lösungen ausgegangen, so nehmen die Temperaturkoeffizienten der Extraleitfähigkeiten von Wasserstoff- und Hydroxylionen auf Wirkung der Zugabe von Äthanol zu (siehe Abb. 3a), wobei ersterer bei einem Wassergehalt von 65 Mol%, letzterer bei einem von 81 Mol% ein scharfes Maximum durchschreitet. Hierauf folgt ein Minimum des Temperaturkoeffizienten. In Lösungen mit geringem Wassergehalt konnten die Temperaturkoeffizienten der Extraleitfähigkeit nur ungenau berechnet werden, da sie aus geringen Differenzen großer Zahlen ermittelt wurden. Aus diesem Grunde ist die Form derjenigen Teile der Kurven, die Lösungen geringen Wassergehaltes entsprechen, unsicher.

Viskosität bzw. das Produkt $\Lambda\,\eta$

Aus unseren Versuchen geht hervor, daß das bereits von BINGHAM und JACKSON [14] nachgewiesene Maximum der Viskosität der Äthanol-Wassergemische (siehe Abb. 4) bei 5° C wesentlich größer und schärfer als bei 25° C ist, doch liegen diese Maxima bei annähernd den gleichen Wassergehalten (79 bzw. 77 Mol%). Dies ist in Übereinstimmung mit der Ansicht, daß das Maximum durch ein lockeres exothermes Assoziat aus Wasser und Alkohol gebildet wird, das mit Erhöhung der Temperatur in steigendem Maße zerfällt. Die Viskositäten der HCl-, KOH-, KF- und KCl-Lösungen weichen voneinander, in dem von uns untersuchten Konzentrationsgebiet, nicht merklich ab.

Die Änderung des Produktes $\Lambda\,\eta$ in Abhängigkeit vom Wassergehalt weist in den äthanolischen HCl-Lösungen (siehe Abb. 4a und 4b) einen ähnlichen Charakter auf, wie in den methanolischen Lösungen [1], d. h., das Produkt weist bei Lösungen geringen Wassergehaltes ein Minimum, bei Lösungen hohen Wassergehaltes ein Maximum auf, wobei das Minimum in den äthanolischen Lösungen viel flacher verläuft. In den KOH-, KF- und KCl-Lösungen besitzt das Produkt $\Lambda\,\eta$ kein Minimum, es tritt jedoch ein deutliches Maximum auf (in methanolischen Lösungen ist das Maximum kaum zu erkennen). Die Stellen der Extremwerte des Produktes $\Lambda\,\eta$ sind in Tabelle I zusammengestellt.

In Lösungsmittelgemischen mit geringem Wassergehalt (bis zu etwa 20 Mol% für HCl, 10 Mol% für KOH und 40 Mol% für KF) ist das Produkt $\Lambda\,\eta$ in dem untersuchten Intervall von der Temperatur praktisch unabhängig. Mit Zunahme des Wassergehaltes wächst der Temperaturkoeffizient bis zum Maximum des Produktes $\Lambda\,\eta$ (siehe Abb. 5) und nimmt von da an wieder ab. Der Temperaturkoeffizient des Produktes $\Lambda\,\eta$ erreicht seinen maximalen Wert in Lösungen mit 87—90 Mol% Wassergehalt (siehe Tabelle I).

Die aus den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit bzw. Viskosität auf Grund der Beziehungen

$$\Lambda = Ae^{-\frac{E_\Lambda}{RT}} \quad \text{bzw.} \quad \eta = Be^{\frac{E_\eta}{RT}}$$

(wo A und B Konstanten darstellen) berechneten Aktivierungsenergien E_Λ bzw. E_η wurden in Abhängigkeit von dem Wassergehalt des Lösungsmittels

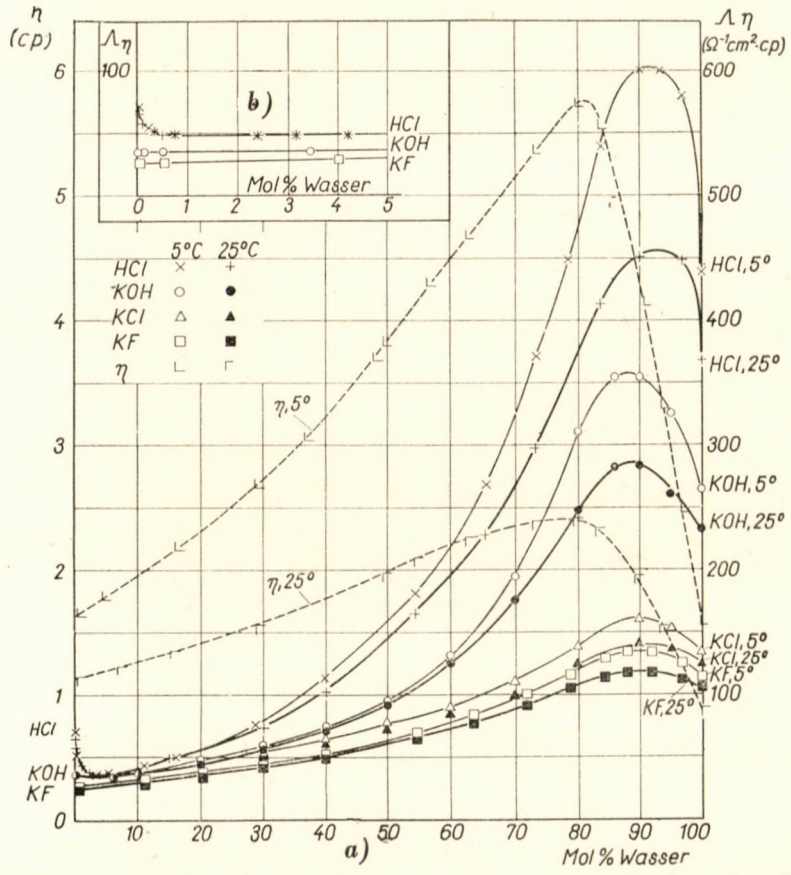


Abb. 4. Änderung der Viskosität von HCl-, KOH-, KF- und KCl-Lösungen (gestrichelte Linien) und Änderung des Produktes $\Lambda\eta$ mit dem Wassergehalt bei 5 und 25° C

in Abb. 6 dargestellt. Wird von reinen äthanolischen Lösungen ausgegangen, so nimmt E_η mit Erhöhung des Wassergehaltes anfänglich linear, später aber steiler zu, durchschreitet bei einem Wassergehalt von 83 Mol% ein scharf ausgeprägtes Maximum, um dann steil bis zu einem, dem reinen Wasser entsprechenden Wert wieder abzusinken. Das Maximum ($E_{\eta\ \max} = 7{,}2$ kcal/Mol)

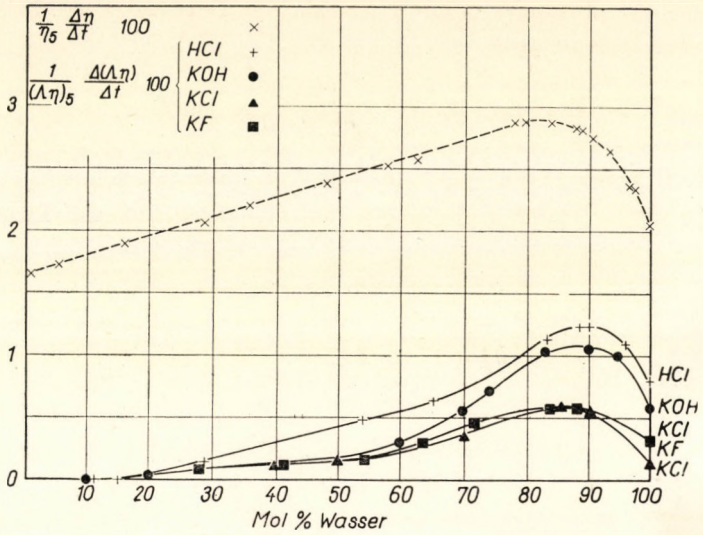


Abb. 5. Temperaturkoeffizienten der Viskosität von HCl-, KOH-, KF- und KCl-Lösungen (gestrichelte Linie) sowie die des Produktes $\Lambda\eta$ in Abhängigkeit vom Wassergehalt

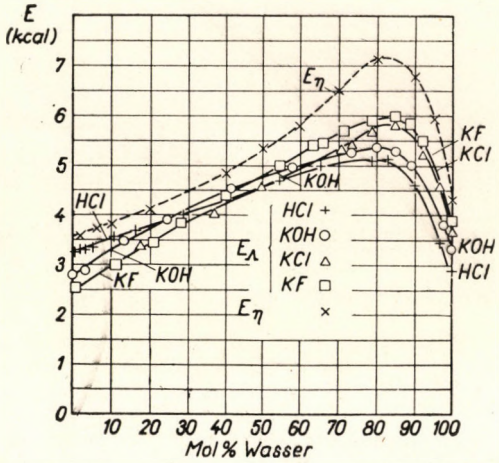


Abb. 6. Änderung der Aktivierungsenergie der Viskosität (E_η) und der Leitfähigkeit (E_Λ) von HCl-, KOH-, KF- und KCl-Lösungen mit dem Wassergehalt

liegt höher als in den methanolischen Lösungen ($E_{\eta\ \max} = 5{,}8$ kcal/Mol), in welch letzteren die Änderung von E_η bis zum Maximum nahezu linear verläuft.

E_Λ ändert sich mit Erhöhung des Wassergehaltes anfänglich ebenfalls linear, durchschreitet sodann ein Maximum und fällt dann steil ab (siehe Abb. 6). Das Maximum liegt in den KF- und KCl-Lösungen an der gleichen

Stelle wie das Maximum von E_η, während das Maximum der HCl- bzw. KOH-Lösungen bei etwas geringeren Wassergehalten (79 bzw. 73 Mol%) liegt. Die von uns gemessene Aktivierungsenergie stimmt in den wässerigen HCl-Lösungen mit dem von IZMAILOV [15] berechneten Wert befriedigend überein. In Äthanol-Wassergemischen liegt E_A im allgemeinen höher als in den Methanol-Wassergemischen, unter sonst gleichen Bedingungen.

Diskussion der Ergebnisse

In den äthanolisch-wäßrigen Salzsäurelösungen wird das Minimum der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von dem Wassergehalt durch die prototrope Leitfähigkeit des Wasserstoffions bedingt, ähnlich wie dies in Zusammenhang mit unseren, auf die methanolischen Lösungen bezüglichen Untersuchungen ausführlich auseinandergesetzt wurde [1]. In reinen äthanolischen Lösungen trägt zur hydrodynamischen Wanderung der $C_2H_3OH_2^+$-Ionen auch der Protonenübergang bei, der (ohne den Mechanismus zu berühren) schematisch durch folgende Gleichung beschrieben werden kann:

$$C_2H_5OH_2^+ + C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5OH + C_2H_5OH_2^+$$

Dies ist der Grund, warum die Leitfähigkeit der $C_2H_5OH_2^+$-Ionen in Äthanol die der übrigen Ionen gleicher Größe übertrifft. Unter der Wirkung eines Wasserzusatzes wandeln sich die Alkoxoniumionen in Hydroxoniumionen um:

$$C_2H_5OH_2^+ + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH + H_3O^+.$$

An der Stelle, die dem Minimum der Leitfähigkeit entspricht, wird die Elektrizität von den »Wasserstoffionen« hauptsächlich durch hydrodynamische Wanderung der H_3O^+-Ionen geleitet, da in dieser Lösung einerseits die Konzentration des Wassers viel zu gering ist, um den Bruttovorgang des Protonenüberganges

$$H_3O^+ + H_2O \longrightarrow H_2O + H_3O^+$$

in bedeutendem Maße zu ermöglichen, andererseits wird aber die Affinität des Äthanols zum Proton von jener des Wassers in dem Maße übertroffen, daß der Vorgang

$$H_3O^+ + C_2H_5OH \longrightarrow H_2O + C_2H_5OH_2^+$$

in merklichem Maße nicht stattfinden kann. Die Gleichgewichtskonstante [16] dieses letzteren Vorganges beträgt bei 25° C $K = 0{,}059$. Die prototrope Leitung in Äthanol ist wesentlich geringer als in Wasser, was daraus zu ersehen ist, daß die Werte für Λ und $\Lambda\,\eta$ in äthanolischer Lösung viel geringer sind als in wässeriger Lösung.

Die Tatsache, daß sich die Leitfähigkeit der KF- und KCl-Lösungen (siehe Abb. 1) bis zu einem Wassergehalt von etwa 50 Mol% kaum ändert, daß ferner auch die Leitfähigkeit der KOH-Lösungen jenseits des äußerst flachen Minimums bis zu einem Wassergehalt von etwa 30 Mol% sich nur in geringem Maße ändert, ist offenbar das Ergebnis zweier (oder mehrerer) entgegengesetzter Wirkungen. Die Viskosität nimmt nämlich in demselben Intervall beträchtlich zu (siehe Abb. 4), was unter Voraussetzung der annähernden Gültigkeit des STOKESschen Gesetzes eine Abnahme der Leitfähigkeit verursachen sollte. In den entsprechenden methanolischen Lösungen tritt diese Abnahme der Leitfähigkeit in der Tat ein, wenn auch nicht in dem Maße, wie es dem STOKESschen Gesetze entspreche [1]. Diejenige Änderung der Leitfähigkeit, die über die Änderung der Viskosität hinausgeht, das heißt die Abweichung vom STOKESschen Gesetz, wird durch das Produkt $\Lambda\,\eta$ aufgeklärt.

Die Änderung von $\Lambda\,\eta$ (siehe Abb. 4) kann mehrere Ursachen haben, die in unserer früheren Arbeit [1] ausführlich auseinandergesetzt wurden. Die wichtigste hiervon ist die auflockernde Wirkung des Kraftfeldes der Ionen auf die Nahordnung der Lösungsmittelmoleküle, sowie die Änderung der Solvatation der Ionen. Daneben kommt wohl auch einer Änderung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Ionen und möglicherweise auch der Ionenassoziation eine Rolle zu. Als Folge des ersteren Effektes hat die Viskosität in unmittelbarer Nähe der Ionen einen niedrigeren Wert (»Mikroviskosität«), als den der ganzen Lösung entsprechenden makroskopischen Durchschnittswert. Mit Erhöhung der Temperatur ist infolgedessen die relative Abnahme der Nahordnung der Lösungsmittelmoleküle geringer als jene, die stattfinden würde, wenn die Nahordnung durch die Ionen nicht bereits gestört worden wäre. Dieser Effekt äußert sich also darin, daß mit Erhöhung der Temperatur die Ionenbeweglichkeit in geringerem Maße zunimmt als die makroskopisch gemessene Viskosität abnimmt. Auf die die Nahordnung des Lösungsmittels auflösende Wirkung des Kraftfeldes der Ionen kann die Tatsache zurückgeführt werden, daß in wasserreichen Lösungen das Produkt $\Lambda\,\eta$ bei 5° C höher liegt als bei 25° C. — Durch die Änderung der Solvatation wird der Ionenradius vergrößert oder verringert, was sich im Sinne des Stokesschen Gesetzes in einer Abnahme bzw. Zunahme des Produktes $\Lambda\,\eta$ zeigt (es sei denn, daß dieser Effekt durch einen anderen verdeckt wird).

Das Maximum von $\Lambda\,\eta$ liegt bei Lösungen von etwa 90 Mol% Wassergehalt (siehe Tabelle I), was annähernd einer Zusammensetzung von C_2H_5OH, 8 H_2O (88,9 Mol% Wasser) entspricht. Das Maximum der Viskosität liegt hingegen bei einem Lösungsmittelgemisch, dessen Zusammensetzung annähernd C_2H_5OH, 4 H_2O entspricht. Wollen wir die Maxima auf die Bildung von Assoziaten zurückführen, so müssen wir annehmen, daß in den Äthanol-Wassergemischen auch Assoziate von der Zusammensetzung C_2H_5OH, 8 H_2O

gebildet werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen von KORTÜM [17], der festgestellt hat, daß zahlreiche physikalische Eigenschaften der Äthanol-Wassergemische (Kompressibilität, molare Volumkontraktion, Abnahme der Molpolarisation und Molrefraktion usw.) in Gemischen mit einem Wassergehalt von etwa 87—92 Mol% maximale Werte annehmen, woraus auf die Bildung des Oktahydrates geschlossen wurde. Es bedarf noch einer Erklärung, warum sich die Bildung dieses Oktahydrates in der Viskosität nicht bemerkbar macht. TAMMANN [18] hält es für möglich, daß dies auf sterische Gründe zurückgeführt werden kann.

Die Tatsache, daß die Abnahme von Λ von wäßrigen KF- und KCl-Lösungen durch Zusatz von Äthanol bei konstanter Temperatur hinter der Zunahme von η zurückbleibt (das heißt, das Produkt $\Lambda\,\eta$ nimmt zu), kann durch verschiedene Ursachen bedingt sein. So kann man auch daran denken, daß durch die Störung der Nahordnung der Wassermoleküle durch Äthanol die weitere Auflockerung der Lösungsmittelstruktur durch das Kraftfeld der Ionen erleichtert wird. Demzufolge nimmt die Viskosität in der unmittelbaren Umgebung der Ionen in höherem Maße ab als der makroskopische Durchschnittswert, d. h., das Produkt $\lambda\,\eta$ steigt unter der Wirkung des Äthanolzusatzes an, wenn in diesen Ausdruck der makroskopisch gemessene Wert von η eingesetzt wird.

Über die Struktur des flüssigen Wassers hat sich auf Grund der Untersuchungen von BERNAL und FOWLER [19] die allgemeine Meinung bis zur jüngsten Zeit aufrechterhalten, daß sich die Wassermoleküle, ähnlich wie im Eis (bzw. im Tridymit), in kleinen Bezirken tetraedrisch (Koordinationszahl = 4) anordnen. In jüngster Zeit kamen jedoch VAN ECK, MENDEL und BOOG [20] auf Grund der Untersuchung der Röntgendiffraktion in Wasser und wässerigen Lösungen zur Schlußfolgerung, daß bei gewöhnlichen Temperaturen die oktaedrische Anordnung der Wassermoleküle (Koordinationszahl = 6) vorwiegt. Die tetraedrische Koordination scheint nur bei niedrigen Temperaturen beträchtlich zu sein. Diese beiden Strukturen können indessen leicht ineinander übergehen, da es hierzu lediglich einer relativ geringfügigen Umgruppierung der Moleküle bedarf. Es mag sein, daß die in den Äthanol-Wassergemischen bei verschiedenen Konzentrationen auftretenden Extremwerte der verschiedenen Effekte mit diesen beiden Wasserstrukturen in Zusammenhang stehen.

Ein zweiter Grund für die Änderung des Produktes $\Lambda\,\eta$ dürfte in einer Änderung der Ionenradien liegen, die durch einen teilweisen Austausch der Wassermoleküle in der Solvathülle gegen Alkoholmoleküle hervorgerufen werden kann.

Wollen wir die Änderung von $\Lambda\,\eta$ mit dem Wassergehalt einer Änderung des Solvatationszustandes zuschreiben, so müssen wir aus den experimentellen Ergebnissen folgern, daß beim Ersetzen des Wassers mit steigenden Äthanol-

mengen, der Radius der solvatierten Ionen anfäglich abnimmt, um später wieder zuzunehmen. Ein einfacher Austausch der Wassermoleküle der Solvathülle gegen Äthanolmoleküle würde eine Zunahme des Ionenradius zur Folge haben, was sich in einer Abnahme des Produktes $\Lambda\,\eta$ bemerkbar machen würde (vorausgesetzt, daß die in der Hydrathülle befindlichen Wassermoleküle in monomerem Zustande, und durch Wasserstoffbrücken nicht an andere Moleküle gebunden sind). Tatsächlich nimmt aber das Produkt $\Lambda\,\eta$ zu. Da die KF- und KCl-Lösungen praktisch nur durch hydrodynamische Wanderung leitende Ionen enthalten, so müssen wir folgern, daß beim Versetzen der reinen wäßrigen Lösungen mit nur wenig Äthanol das Lösungsmittel eine Änderung erleidet, die eine Abnahme der Solvatation herbeiführt. Eine derartige Wirkung könnte die Bildung eines Assoziates zwischen den Äthanol- und Wassermolekülen zur Folge haben, vorausgesetzt, daß das Dipolmoment bzw. die Polarisierbarkeit des Assoziates kleiner ist als die des Wassers bzw. des Alkohols. Wird die Änderung von $\Lambda\,\eta$ auf diese Weise interpretiert, so weist der negative Temperaturkoeffizient darauf hin, daß der Radius des solvatierten Ions durch die Erhöhung der Temperatur vergrößert wird. In Verbindung hiermit müssen folgende Umstände in Betracht gezogen werden : wenn der molekulare Zustand des Lösungsmittels durch die Temperaturänderung nicht beeinflußt wird, so muß eine Erhöhung der Temperatur infolge ihrer die Unordnung der Wärmewegung steigernden Wirkung gegen die Solvatation wirken, das heißt, sie muß den Radius des solvatierten Ions verringern. In einem Äthanol-Wassergemisch wird jedoch das Assoziat mit Erhöhung der Temperatur in steigendem Maße zersetzt. Da nach KORTÜM [17] das Dipolmoment bzw. die Polarisierbarkeit des Assoziates kleiner ist als die der Wasser- bzw. Alkoholmoleküle, so wird die Konzentration der in höherem Maße solvatierenden Teilchen in der Lösung durch die Erhöhung der Temperatur erhöht. Wollen wir unsere Versuche von diesem Gesichtspunkte aus deuten, so kann man annehmen, daß die solvatationserhöhende Wirkung der — durch Temperaturerhöhung verursachten — Zersetzung des Assoziates die solvatationserniedrigende allgemeine Wirkung der steigenden Wärmebewegung überkompensiert. In Verbindung hiermit muß noch die auf anderweitigen (in der Hauptsache auf die Lichtabsorption und die Überführungszahl von Lösungen bezüglichen) Untersuchungen beruhende Feststellung berücksichtigt werden, daß die Wechselwirkung der Ionen und der Lösungsmitteldipolmoleküle nicht allein auf elektrostatischen Kräften beruht, vielmehr machen sich zum Teil auch spezifische VAN DER WAALSsche Kräfte geltend [21].

Ob in den beobachteten Erscheinungen außer den obigen Effekten noch andere Faktoren eine Rolle spielen, sei den weiteren Untersuchungen anheimgestellt. Auf die Wirkung der Änderung des Leitfähigkeitskoeffizienten — die übrigens von dem hier behandelten Gesichtspunkt aus keine dominierende Rolle spielt — wollen wir noch in einer späteren Arbeit zurückgreifen.

Im Zusammenhang mit den vorangehenden Erörterungen sei noch erwähnt, daß das Maximum des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit mehr in der Gegend der dem Tetrahydrat entsprechenden Zusammensetzung des Lösungsmittels liegt, in KF- und KCl-Lösungen praktisch an derselben Stelle, an der sich das Maximum des Temperaturkoeffizienten der Viskosität befindet (siehe Tabelle I). Das Maximum des Temperaturkoeffizienten des Produktes $\Lambda\,\eta$ liegt hingegen bei einem Lösungsmittelgemisch, das in seiner Zusammensetzung dem Oktahydrat entspricht. Hieraus folgt, daß die über das STOKESsche Gesetz hinausgehende Änderung der Leitfähigkeit mit der Bildung des Assoziates $C_2H_5OH \cdot 8\,H_2O$ in Zusammenhang steht. Es mag indessen sein, daß die oktaedrische Koordination der Wasserstruktur [20] bei diesen Erscheinungen auch eine Rolle spielt.

Das Maximum des Produktes $\Lambda\,\eta$ liegt in den HCl- und KOH-Lösungen wesentlich höher als in den Lösungen der Elektrolyte, die ausschließlich hydrodynamisch wandernde Ionen enthalten. Demgemäß üben die oben erörterten (und vielleicht auch andere) Faktoren auf den prototropen Leitungsmechanismus eine stärkere Wirkung aus, als auf die hydrodynamische Beweglichkeit. Hierauf weist auch der Umstand, daß das Maximum des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit in den HCl- und KOH-Lösungen bei geringeren Wassergehalten liegt, als in den KF- bzw. KCl-Lösungen (siehe Abb. 3 und Tabelle I).

Eine ausführlichere Diskussion des durch die prototrope Leitung bedingten Maximums von $\Lambda\,\eta$ bedarf noch weiterer experimenteller Untersuchungen.

Der Umstand, daß das Produkt $\Lambda\,\eta$ in äthanol- und wasserarmen Lösungen von der Temperatur unabhängig ist, weist darauf hin, daß das Kraftfeld der Ionen auf die Struktur des Äthanols keine derart auflockernde Wirkung ausübt, die sich in den, von uns gemessenen Eigenschaften erkenntlich machen könnte. (Es ist indessen nicht ausgeschlossen — obschon unwahrscheinlich ist, — daß die Unabhängigkeit von der Temperatur als eine Art Kompensation irgendwelcher entgegengesetzter Effekte zustandekommt.)

Diese Erscheinung dürfte auf den unterschiedlichen Charakter der in kleinen Bezirken des Äthanols bzw. Wassers ausgebildeten Ordnung zurückgeführt werden. In Wasser bilden die miteinander durch Wasserstoffbrücken verknüpften Wassermoleküle Schwärme, die sterisch annähernd tetraedrisch oder oktaedrisch [20] gebaut sind. In Äthanol können jedoch Gebilde mit dieser Anordnung infolge von sterischen Hinderungen nicht zustandekommen. Es ist anzunehmen, daß die Dipolmomente in Äthanol durch die Kohlenwasserstoffradikale teilweise abgeschirmt werden, wobei jedoch auch eine unmittelbare Wechselwirkung der Kohlenwasserstoffradikale stattfindet. Die infolge der Wechselwirkung der Hydroxylionen entstehenden Doppelmoleküle üben nach außen — mehr oder minder den Kohlenwasserstoffmolekülen ähnlich — Anziehungskräfte (Dispersionskräfte) aufeinander aus und bilden hierbei kettenartige Schwärme [22]. Den in Alkohol gebildeten Schwärmen kommt

somit eine andere Struktur zu, als den in Wasser gebildeten, und diese Struktur wird durch Zusatz von nur wenig Wasser nicht beträchtlich verändert. Unseren Versuchen nach ist anzunehmen, daß das Kraftfeld der Ionen auf die Äthanolmolekülschwärme keine von unserem Gesichtspunkt aus irgendwie beträchtliche Wirkung ausübt, und demgemäß setzt die Temperaturabhängigkeit der Struktur erst in Lösungsmittelgemischen ein, deren Wassergehalt bereits hinreicht, eine Verknüpfung der Wassermoleküle miteinander und damit die Ausbildung der tetraederartigen sterischen Nahordnung in beträchtlichem Maße einzuleiten. Das Produkt $\Lambda\,\eta$ in HCl-Lösungen, die weniger als 1 Mol% Wasser enthalten, liegt bei 5° C etwas höher als bei 25° C (siehe Abb. 4b). Da diese Erscheinung bei den übrigen untersuchten Elektrolyten nicht beobachtet wurde, so stellt sie offenbar eine Folge des sich in den nahezu reinen äthanolischen Lösungen ausbildenden prototropen Leitungsmechanismus dar.

Das Produkt $\Lambda\,\eta$ liegt in reinen äthanolischen, sowie nur wenig Wasser enthaltenden Lösungen der untersuchten Elektrolyte niedriger als in reinen wäßrigen Lösungen. In den lediglich durch hydrodynamische Wanderung leitenden KF-Lösungen dürfte dies außer der, mit Rücksicht auf die elektrostatische Wechselwirkung der Ionen eintretenden Änderung des Leitfähigkeitskoeffizienten sowie der etwaigen Änderung der Ionenassoziation daher rühren, daß die Struktur des Wassers durch das Kraftfeld der Ionen aufgelokkert wird, während die des Äthanols unbeeinträchtigt bleibt. Dazu kommt noch der Umstand, daß der Radius der solvatierten Ionen in alkoholischer Lösung größer ist, als in wäßriger Lösung. Auch der Befund spricht hierfür, daß das Produkt $\Lambda\,\eta$ mit Abnahme des Wassergehaltes auch in Lösungen abnimmt, in denen letzteres von der Temperatur bereits unabhängig ist.

In KF-Lösungen ist das Produkt $\Lambda\,\eta$ etwas geringer als in KCl-Lösungen der gleichen Temperatur und Zusammensetzung (siehe Abb. 3). Dies kann erklärt werden, wenn wir annehmen, daß der Radius des solvatierten F^--Ions größer als der des Cl^--Ions sei, was übrigens mit der zur Erklärung von zahlreichen Erscheinungen herangezogenen Annahme in Einklang steht, daß die Ionen, die nackt einen geringeren Radius besitzen, in höherem Maße solvatiert werden, als Ionen, deren Radius größer ist. Im Sinne dieser Interpretation ist der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit der KF-Lösungen deshalb größer als der der KCl-Lösungen, weil die durch das Kraftfeld der F^--Ionen auf die übrigen Moleküle ausgeübte Wirkung durch die größere Solvathülle wirksamer abgeschirmt wird, als durch die kleinere Solvathülle des Cl^--Ions. Demzufolge wird die Struktur des Lösungsmittels durch das F^--Ion weniger aufgelockert, als durch das Cl^--Ion, was zur Folge hat, daß der Temperaturkoeffizient der Beweglichkeit des F^--Ions jenen des Cl^--Ions übertrifft. Unabhängig hiervon lehrt indessen die Erfahrung [23], daß sich die gelösten F^--Ionen — im Gegensatz zu den Cl^--Ionen — in der Weise in die Nahordnung des Wassers einfügen, daß sie letztere nicht auflockern, vielmehr zur Aus-

bildung dieser Struktur beitragen. Wenn dem so ist, dann herrscht in der unmittelbaren Umgebung der F^--Ionen eine höhere Viskosität als der makroskopisch gemessene Durchschnittswert, und aus diesem Grunde ist $(\Lambda\eta)_{KF}$ größer als $(\Lambda\eta)_{KCl}$.

Für HCl und KOH ist die Differenz von $\Lambda\eta$ in wäßriger und äthanolischer Lösung viel größer als für KF und KCl. Die prototrope Leitung wird somit durch den Ersatz von Wasser durch Äthanol oder von Äthanol durch Wasser in wesentlich höherem Maße erschwert als die hydrodynamische Wanderung.

Aus den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit der HCl- und KOH-Lösungen (siehe Abb. 3) muß darauf geschlossen werden, daß in den verhältnismäßig viel Wasser enthaltenden Medien durch eine Änderung der Temperatur die prototrope Leitung in geringerem Maße beeinträchtigt wird, als die hydrodynamische Wanderung. Es scheint indessen, daß sich die protrope Leitung in alkoholreichen Lösungen mit der Temperatur in höherem Maße ändert als die hydrodynamische Wanderungsgeschwindigkeit.

Bezüglich der Wirkung, die durch die Änderung der Lösungsmittelzusammensetzung auf den Protonenübergang ausgeübt wird, gibt die Theorie von CONWAY, BOCKRIS und LINTON [24] einen Anhaltspunkt, nach welcher die prototrope Leitfähigkeit der Wasserstoff- und Hydroxylionen gleicherweise durch die Drehungsgeschwindigkeit der in der Umgebung des Ions befindlichen Lösungsmittelmoleküle bedingt wird. (Nach jedem Protonenübergang befinden sich nämlich die Lösungsmittelmoleküle der Umgebung in einer für den nächsten Übergang ungünstigen Lage, und erst nach einer entsprechenden Drehung gelangen die Moleküle in eine, für den Übergang wieder günstige Lage.) Im Falle des Hydroxoniumions wird diese Drehung einerseits (in Wasser zu etwa $^1/_4$ Teil) durch die von den Ionen auf die Dipolmoleküle des Lösungsmittels ausgeübte Wirkung, andererseits aber (in Wasser zu etwa $^3/_4$ Teil) durch die gegenseitige Abstoßung der beiden, infolge des vorangegangenen Protonenüberganges einander entgegengekehrten OH-Gruppe bewirkt. Im Falle der Hydroxylionen werden jedoch durch den Protonenübergang keine zwei OH-Gruppen einander gegenübergestellt. Die Kraft, die die Drehung der Lösungsmittelmoleküle herbeiführt, besteht somit lediglich in der durch die OH^--Ionen auf die Dipolmoleküle des Lösungsmittels ausgeübten Wirkung. Aus dem Quotienten der durch den Protonenübergang bedingten Extraleitfähigkeiten der Hydroxyl- und Wasserstoffionen kann demgemäß auf das Verhältnis der beiden obengenannten Kräfte geschlossen werden (die Beweglichkeiten sind der Quadratwurzel der wirkenden Kräfte proportional). Das Verhältnis der Extraleitfähigkeiten der Hydroxyl- und Wasserstoffionen wurde in Abhängigkeit von dem Wassergehalt der äthanolischen Lösungen in Abb. 7 dargestellt. Wie aus Abb. 7 ersichtlich, nimmt der Quotient $\Lambda_{e,OH^-}/\Lambda_{e,H^+}$ von rein wäßrigen Lösungen ausgehend mit steigendem Äthanolgehalt ab,

geht bei einem Wassergehalt von 96 Mol% durch ein Minimum, um sodann ein Maximum zu durchschreiten (bei 25° C bei etwa 81 Mol%, bei 5° C bei 73 Mol% Wassergehalt) und wieder abzunehmen. Im Sinne der obigen Theorie — vorausgesetzt, daß von diesem Gesichtspunkt aus sich andere Effekte nicht geltend machen — weist dies darauf hin, daß die von den Ionen auf die Dipolmoleküle des Lösungsmittels ausgeübte Wirkung, im Vergleich zur Wechselwirkung der OH-Radikale, durch die Gegenwart von Äthanol in geringer Konzentration vermindert wird; durch die Bildung von Äthanol-Wasser-

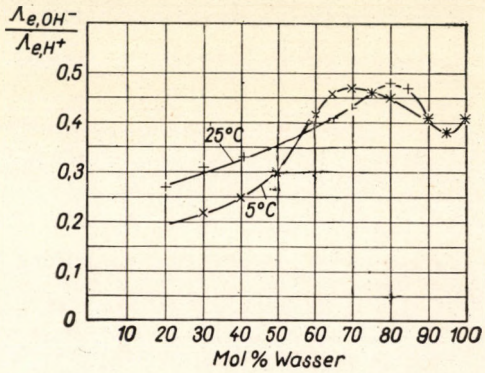


Abb. 7. Änderung des Verhältnisses der Extraleitfähigkeiten von Wasserstoff- und Hydroxylionen mit dem Wassergehalt bei 5 und 25° C

Assoziaten wird die relative Größe der Ionen-Dipolwirkung erhöht, während unter der Wirkung von größeren Mengen Äthanol wieder eine Abnahme eintritt.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Äquivalentleitfähigkeiten von in Gemischen aus Äthanol und Wasser gelösten HCl, KOH, KF und KCl wurden in Abhängigkeit vom Wassergehalt und der Temperatur untersucht (siehe Abb. 1). Die Leitfähigkeiten von HCl und KOH weisen in Lösungen mit einem Wassergehalt von etwa 6 Mol% Minima auf, während die Leitfähigkeiten der KF- und KCl-Lösungen bis zu einem Wassergehalt von etwa 50 Mol% von letzterem praktisch unabhängig sind, bei weiterer Erhöhung des Wassergehaltes nimmt jedoch die Leitfähigkeit zu.

Das Produkt aus der Äquivalentleitfähigkeit (Λ) und der Viskosität (η) weist in den Lösungen von HCl, KOH, KF und KCl in Äthanol-Wassergemischen (siehe Abb. 4) bei einem Wassergehalt von etwa 90 Mol% ein Maximum auf (siehe Tab. I). Das Maximum liegt am höchsten in den HCl-Lösungen, in den KF- und KCl-Lösungen liegt es weit niedriger, während es in den KOH-Lösungen eine mittlere Stelle einnimmt. In einer HCl-Lösung mit einem Wassergehalt von etwa 4 Mol% durchschreitet das Produkt $\Lambda\eta$ ein Minimum. Bei 5° C liegt das Produkt $\Lambda\eta$ höher als bei 25° C, wobei die Differenz den höchsten Wert in der Umgebung des Maximums erreicht. In Lösungen mit Wassergehalten unter 20—30 Mol% ist das Produkt $\Lambda\eta$ von der Temperatur unabhängig (siehe Abb. 4 und 5).

Die Temperaturkoeffizienten von Λ und $\Lambda\eta$ (siehe Abb. 3 und 5) weisen in Lösungen mit einem Wassergehalt von etwa 77—90 Mol% Maxima auf (siehe Tab. I), dementsprechend ändern sich auch die Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit und der Viskosität (siehe Abb. 6).

Aus den Versuchsergebnissen kann gefolgert werden, daß das Kraftfeld der Ionen eine voneinander abweichende Wirkung auf die sich im Wasser und Alkohol ausbildende Nahordnung ausübt. Die Struktur des Äthanols wird durch das Kraftfeld der Ionen nicht in dem Maße aufgelockert, daß der Effekt der Auflockerung in den untersuchten Eigenschaften erkenntlich wäre. Die Solvatation der Ionen wird durch die Bildung von Wasser-Äthanol-Assoziaten verändert. Mit der durch die Bildung der Assoziate bedingten Erhöhung der Viskosität nimmt die prototrope Leitung in wesentlich geringerem Maße ab als die hydrodynamische Beweglichkeit. Aus der Änderung des Produktes $\Lambda\eta$ sowie der des Temperaturkoeffizienten kann gefolgert werden, daß auch ein Assoziat mit der Zusammensetzung von etwa C_2H_5OH , 8 H_2O gebildet wird, während die Maxima der Viskosität und der Äquivalentleitfähigkeit auf die Bildung eines Assoziates von der Zusammensetzung C_2H_5OH , 4 H_2O hinweisen.

LITERATUR

1. T. Erdey-Grúz, E. Kugler, A. Reich: Acta Chim. Hung. **13,** 429 (1958).
2. Einige neuere Bemerkungen über den prototropen Leitungsmechanismus siehe: H. S. Frank, Wen-Yang-Wen: Discuss. Faraday Soc. **24,** 133 (1957); Th. Ackermann: Discuss. Faraday Soc. **24,** 180 (1957); M. Eigen: Discuss. Faraday Soc. **24,** 235 (1957); A. V. Ismailow: ж. физич. хим. (Z. phys. Chem.) **29,** 1725 (1955).
3. Siehe z. B. H. S. Frank, Wen-Yang-Wen: Discuss. Faraday Soc. **24,** 133 (1957); O. Ya. Samoilov: ibidem **24,** 141 (1957); Th. Ackermann: ibidem **24,** 180 (1957); L. P. van Eck, H. Mendel, W. Boog: ibidem **24,** 200 (1957); M. Smith, M. C. P. Symons: ibidem **24,** 206 (1957).
4. A. F. Kapustinsky: Acta Chim. Hung. **15,** 350 (1958); ж.физич.хим. (Z. phys. Chem.) **32,** 1648 (1958).
5. I. I. Bezman, F. H. Verhoek: J. Am. Chem. Soc. **67,** 1330 (1945).
6. G. Kortüm, H. Wilski: Z. phys. Chem., N. F. **2,** 256 (1954).
7. G. F. Dneprow: Учение записки л. т. у. No. **40,** 19 (1939).
8. A. M. El. Aggan, D. C. Bradley, W. Wardlaw: J. Chem. Soc. **1958,** 2092.
9. J. R. Graham, A. R. Gordon: J. Am. Chem. Soc. **79,** 2350 (1957).
10. H. Goldschmidt, P. Dahle: Z. phys. Chem. **144,** 1 (1925).
11. H. Goldschmidt: Z. phys. Chem. **89,** 129 (1915).
12. L. Thomas, E. Marum: Z. phys. Chem. **143,** 191 (1929).
13. I. I. Bezman, F. H. Verhoek: J. Am. Chem. Soc. **67,** 1330 (1945).
14. E. C. Bingham, R. F. Jackson: Scient. Paper Bur. Stand., 1917. No. 298.
15. A. V. Ismailow: ж. физич. хим. (Z. phys. Chem.) **29,** 1725 (1955).
16. V. V. Alexandrow, H. A. Ismailow: ж. физич. хим. (Z. phys. Chem.) **32,** 409 (1958).
17. G. Kortüm: Z. phys. Chem., B. **38,** 1 (1937).
18. G. Tammann, M. E. Pittsburg: Z. anorg. allg. Chem. **172,** 243 (1928).
19. J. D. Bernal, R. H. Fowler: J. Chem. Phys. **1,** 515 (1933).
20. C. L. P. van Eck, H. Mendel, W. Boog: Discuss. Faraday Soc. **24,** 200 (1957); vergleiche: A. Eucken: Lehrbuch der chemischen Physik, III. Auflage, 1949. S. 861.
21. Vergleiche: G. Kortüm: Z. phys. Chem. B. **38,** 1 (1937); H. Strehlow, H.—M. Koepp: Z. Elektrochem. **62,** 373 (1958); M. Smith, M. C. R. Symons: Discuss. Faraday Soc., **24,** 206 (1957).
22. Vgl. N. D. Coggeshall, E. L. Saier: J. Amer. Chem. Soc., **73,** 5414 (1951); A. Eucken: Z. Elektrochemie, **52,** 255 (1948); J. Kreuzer, R. Mecke: Z. phys. Chem. B. **49,** 309 (1941); E. G. Hoffmann: Z. phys. Chem., B. **53,** 179 (1943); G. Kortüm: Z. phys. Chem., B. **38,** 1 (1937); G. Kortüm, A. Weller: Z. Naturforschg., **5/a,** 451, 590 (1950).
23. Siehe z. B. H. S. Frank, Wen-Yang-Wen: Discuss. Faraday Soc. **24,** 133 (1957).
24. B. E. Conway, J. O'M Bockris, H. Linton: J. Chem. Phys., **24,** 834 (1956).

ON THE MECHANISM OF MIGRATION OF HYDROGEN AND HYDROXYL IONS, III.

Effect of the composition of mixtures of ethanol and water on the conductance and viscosity of dissolved HCl, KOH, KF and KCl at 5° and 25° C.

T. ERDEY-GRÚZ, E. KUGLER and J. HIDVÉGI

(*Institute of Physical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest*)

Received August 15, 1958

Summary

The equivalent conductance of HCl, KOH, KF and KCl dissolved in various mixtures of ethanol and water was investigated as a function of water content and temperature (Fig. 1). The conductance of HCl and KOH showed a minimum in solutions containing about 6 mole % of water whereas the conductance of solutions of KF and KCl proved to be independent practically of the water content, up to about 50 mole % of water. However, on further raising the water content, the conductance also rose.

The product of the equivalent conductance (Λ) and of viscosity (η) of HCl, KOH, KF and KCl dissolved in mixtures of ethanol and water (Fig. 4) showed maxima in solvent mixtures containing about 90 mole % of water (Table I). Peak values were highest in a solution of HCl, lower in those of KF and KCl and moderate in a solution of KOH. The product $\Lambda\eta$ passed a minimum in a HCl-solution containing about 4 mole % of water. Values $\Lambda\eta$ were higher at 5° than at 25°, the differences being the greatest around the maximum values. In solutions with water contents below 20—30 mole %, values of $\Lambda\eta$ proved to be independent of temperature (Figs. 4 and 5).

Temperature coefficients of Λ and $\Lambda\eta$ (Figs. 3 and 5) disclosed maxima in solutions containing 77—90 mole % of water (Table I). The activation energies of conductance and viscosity varied in accordance with these maxima (Fig. 6).

The experimental results justify the conclusion that the short-distance arrangement formed in water and ethanol is affected to different extent by the electric field of ions. Namely, the electric field of ions cannot loosen the structure of ethanol in a degree perceptible by the examined properties. The formation of the associate ethanol-water alters the solvatation of ions. With the increase of viscosity due to the formation of this associate, prototrop conductance diminishes to an essentially smaller degree then hydrodynamic mobility does. Changes in the term $\Lambda\eta$ and in its temperature coefficient allow the conclusion that, in addition to the association $C_2H_5OH \cdot 4\,H_2O$ indicated by the maxima of viscosity and equivalent conductance, an association of the approximate composition $C_2H_5OH \cdot 8\,H_2O$ forms as well.

О МЕХАНИЗМЕ МИГРАЦИИ ИОНОВ ВОДОРОДА И ГИДРОКСИЛА, III.

Влияние состава смесей этанола и воды на проводимость и вязкость растворенных HCl, KOH, KF и KCl при температурах 5 и 25° C

Т. ЭРДЕИ-ГРУЗ, Э. КУГЛЕР и Ю. ХИДВЕГИ

(*Кафедра физической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт*)

Поступило 15. августа 1958 г.

Резюме

Авторы изучали эквивалентную проводимость растворенных в смесях этанола и воды HCl, KOH, KF и KCl, как функцию содержания воды и температуры (рисунок 1.). Проводимость HCl и KOH обнаруживает минимум в растворах, содержащих около 6 моль%-ов воды, а проводимость растворов KF и KCl примерно до 50 моль%-го содержания воды практически не зависит от последнего, но по мере дальнейшего увеличения содержания воды проводимость увеличивается.

Произведение эквивалентной проводимости (Λ) и вязкости (η) (рисунок 4.) растворенных в смесях этанола и воды HCl, KOH, KF и KCl обнаруживает максимум в смеси

растворителей, содержащей примерно 90 моль%-ов воды. Максимум самый большой в растворе HCl, в растворах KF и KCl он является значительно меньшим, а в растворе KOH обнаруживает среднюю величину. В растворе HCl, содержащем примерно 4 моль%-ов воды, $\Lambda\eta$ обнаруживает минимум. Произведение $\Lambda\eta$ при 5° C больше, чем при 25° C; самая большая разница имеется вблизи максимума. В растворах, содержащих примерно 20—30 моль%-ов воды, $\Lambda\eta$ не зависит от температуры (рисунок 4. и 5.).

Температурные коэффициенты Λ и $\Lambda\eta$ (рисунок 3. и 5.) обнаруживают максимум в растворах, содержащих 77—90 моль%-ов воды (таблица 1.), соответственно чему изменяются также и энергии активации проводимости и вязкости.

Из результатов опытов можно сделать заключение, что силовое поле ионов оказывает различное влияние на близкую ориентацию, создавшуюся в воде и в спирте. На строение этанола силовое поле не оказывает такого разрыхляющего действия, которое могло бы проявиться в изучаемых особенностях. Образование ассоциата (ассоциированного соединения) этанол—вода изменяет сольватацию ионов. По мере увеличения вязкости, вызванного образованием ассоциата, прототропная проводимость снижается в значительно меньшей степени, чем гидродинамическая движимость. Из изменения произведения $\Lambda\eta$ и его температурного коэффициента следует, что кроме ассоциата $C_2H_5OH \cdot 4\,H_2O$, — образование которого обусловлено максимумами вязкости и эквивалентной проводимости — образуется также и ассоциат приблизительного состава $C_2H_5OH \cdot 8\,H_2O$.

Prof. Dr. Tibor ERDEY-GRÚZ
Dr. Elvira KUGLER
Judit HIDVÉGI
Budapest, VIII., Puskin u. 11—13.

EXPERIENCES MADE DURING INVESTIGATIONS ON RADIOACTIVITY OF ATMOSPHERIC PRECIPITATIONS

L. ÁDÁM and T. LENGYEL

(Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received August 28, 1958*

Fission and thermonuclear explosions carried out during the last years have led to contamination of the atmosphere, to a certain degree. One of the most important investigations concerning radioactive impurities is the determination of the radioactivity of precipitations.

Radioactive contaminations occur primarily in particular as active dust widely dispersed by atmospheric air currents, and are therefore detectable in the form of radioactive rain, even relatively far from the explosion centres.

The formation of the radioactive dust is attributable to two processes :

1. A part of the fissile matter of the bomb is dispersed during the explosion.

2. A secondary radioactivity may be induced by the considerable flux of neutrons at the moment of the explosion. As a result of the neutron effect radioactivity is induced

a) in the bomb-coat,

b) in gases and impurities in the atmosphere,

c) in fine aerosol containing mostly colloid grain-sized dust which is transmitted to the air by the suction effect of an explosion carried out in the proximity of the earth.

The radioactive dust consists principally of metal oxides, in consequence of the high temperature developed during the explosion, as indicated above. Subject to the conditions of the explosion, as well as of the grain size, this metal oxide dust may reach the troposphere, even the stratosphere and, accordingly, remains soaring for a longer time, in the latter case, even for years [1].

Rain of 1—2 mm is enough to leach the radioactive aerosol centres found in the troposphere [2]. It is shown in practice that in the case of a greater rainfall the precipitation of the first mm-s reaching the earth contains almost the complete amount of activity, and an additional quantity of rain produces a diluting effect in respect to its activity.

* Presented December 19, 1958 by G. SCHAY.

During our investigations an intercepter funnel of 0,25 sq. m. area was used ; the funnel was led into a calibrated measuring vessel placed into a closed space. In this way, no evaporation loss and subsequent contamination had to be taken into consideration.

We have to mention here that the emplacement in town and the dominating wind direction could not be considered as favourable for sampling, and on estimating our survey data, attention has to be paid to the fact that the precipitation samples had been taken from the environments of factories.

Activity investigations of precipitation are generally carried out with solid residues after drying them by evaporation. This method, however, hides some possibilities of the error, since, on the one hand, a part of the more volatile cations generally present in the hydrochloric acid medium may depart during the evaporation to a dry state on account of the inevitably occurring local superheating, and on the other hand, measurements carried out in a solid phase usually give rise to errors of self-adsorption, the calculation of which is made with difficulties. For above-mentioned reasons and to accelerate the measurements, our investigations were accomplished with a halogen-filled dipping type of Geiger—Müller tube. The active cathode area of the GM tube was surrounded by the precipitation evaporated to 100 ml in layers of 10 mm as the flat bottom of the cylindrical GM tube was based on a likewise cylindrical sample vessel. The arrangement of the measuring device is illustrated in Fig. 1. As the explosion occurred at a greater distance from the place where the presence of beta-radiating nuclides with longer halfperiods has to be taken into consideration [3], and, on the base of our own investigations, as well as on that of literature data [4], the maximum beta energy of these isotopes is found to be on an average of 0,4—0,6 MeV ; our GM tube was calibrated for this radiating energy and thus, the activities could be given directly in m μC.

Activities reaching the earth by precipitation must be given in two kinds of measuring units, in dimensions of m μC/ml and m μC/sq. m. on account of the particulars mentioned above. Since the rate of leaching the activity in the atmosphere is very high, only reference data are furnished by the first measuring units ; at the same time, the activity expressed is in conformity with the second principle and referring to the surface of the earth, similarly does not give any surveying picture as the map of the distribution of precipitate of Hungary is highly differentiated, and therefore any projection of local experiences to larger areas seems to be inexpedient. Although the separation of a considerable amount of solid matter could not be observed at a concentration by evaporation to 100 ml, even in the case of greater quantities of precipitation, the primary presence of a larger amount of water-insoluble soot cannot be left out of account when, taking the samples in town. Consequently, the investigated sample of the precipitate shows the characteristics of a suspen-

sion. Since, however, the specific area of the suspended soot is found to be fairly large, it is able to exert an adsorptive effect particularly in respect to cations. During our lengthy measurements, carried out on behalf of higher accuracy, we observed that corresponding to the settling rate the activity shows determinable and continuous changes in accordance with the geometrical factors of the applied measuring method.

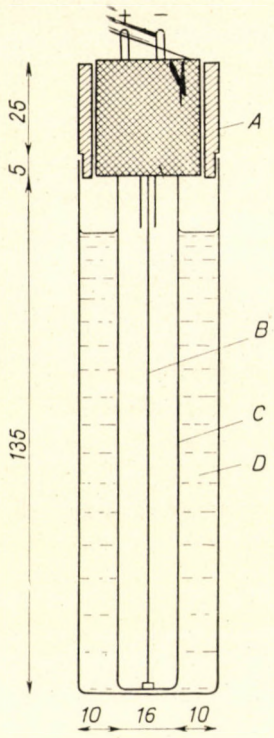


Fig. 1. Halogen filled GM tube of dipping type
A: centring piece, B: tungsten anode
C: SnO_2 cathode, D: active solution

In order to eliminate this phenomenon we made some experiments to separate suspended grains from active cations. After lengthy investigations we found the filtration of the sample through a black-striped "Macherey" filter paper and the washing of the residue with 50 ml 1,0 *N* hydrochloric acid, to be the most suitable treatment. After the aqueous and hydrochloric filtrates were united and lastly concentrated by evaporation to 100 ml, the determination could be carried out in a homogeneous phase, and on account of the acidic medium any adsorption on the tube walls could be left out of consideration [5].

By numerous control tests it was shown that, with such methods, the activity gets quantitatively into the liquid phase and no activity was to be detected in the solid residue. The activity of the combined filtrate was equal to the value of activity, re-extrapolated to the moment of the filling in of the suspension. Differences of the two data with identifical samples ranged within the limits of statistical errors of radioactive measurements.

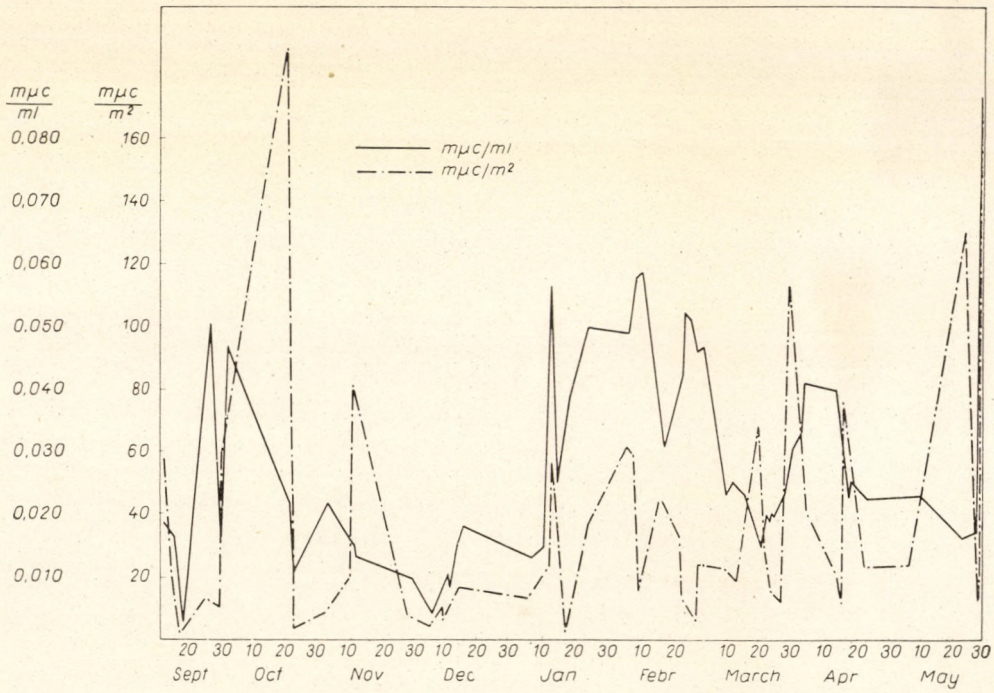


Fig. 2. Radioactivity of the precipitations during the period September 1957 — June 1958

By our above described working methods, it was made possible, besides the determination of the absolute activity, to define the ratio change of the quantity of the water-soluble and hydrochloride-soluble radioactive solid substances (metal oxides) compared to each other. We came to the conclusion that the proportion of the water-soluble and hydrochloride-soluble active contaminations was on the average about 1 : 5. Considering that the concentration of the isotopes present in rainwater is found on or below the detection-limit of chemical and physical methods, no possibility is given for drawing any extensive conclusions from the data of solubility. As a matter of fact, the mentioned proportionality is, as a whole, corresponding to the ratio of the components soluble in water and hydrochloric acid of the fission products

to be found in the precipitation which could be proved by radiochemical methods and energy discriminators, as well.

Each of the investigations carried out with our method required essentially shorter time (about half the time) than the same investigations generally accomplished by evaporating to dryness. At the same time this method was found to be more reliable, with a view to its accuracy if we consider the identical specific weight of the absorbing liquid layer, the very well-defined geometry and the calibrating solution with identical density, activity, and energy range which is applicable in liquid phase, too.

Summarizing it may be stated that the described measuring method surpasses, in rate and accuracy, all GM tube measuring methods hitherto known by us and at present applied.

The ratio of the radioactive components soluble in water and hydrochloric acid respectively, shown in the precipitate corresponds to that which could be expected on the base of the two maxima appearing in the known distribution-curve of the fission products [6, 7]. The question remains unelucidated, whether the metal oxides soluble in hydrochloric acid attain later the soot grains floating in the proximity of the earth surface, or a part of them represents the constituent of the aqueous suspension of the precipitation in the troposphere from the very beginning. A reliable answer to this question can be hoped for only from data of sampling stations placed in the proximity of each other but at various heights.

The data observed from 1957 September till 1958 June are shown in Fig. 2.

SUMMARY

The probable mechanism of the formation of the radioactivity detectable in atmospheric precipitates is presented by the authors. A quick method for the determination of activity was evolved, which can be carried out in the liquid phase and which makes possible an absolute count rate technique of adequate accuracy. The data observed between September 1957 and June 1958 are presented by graphs.

LITERATURE

1. W. F. LIBBY: Techn. Rundschau 1957. VI. 7. p. 33.
2. W. F. LIBBY: Science 123, 657 (1956).
3. The Effects of Atomic Weapons. (Los Alamos Scientific Laboratory, Washington) 1950.
4. C. N. MARTIN: Génie Civil **1954**, 472.
5. J. W. HENSLEY, A. O. LONG, J. E. WILLARD: Ind. Eng. Chem. **41**, 1415 (1949).
6. J. KIMURA: Peaceful Uses of Atomic Energy. Vol. 7. (New York) 1956. p. 196.
7. M. ARDENNE: Tabellen zur angewandten Kernphysik. (Deutscher Verl. der Wissenschaften, Berlin) 1956.

ERFAHRUNGEN BEI DER UNTERSUCHUNG DER RADIOAKTIVITÄT DES ATMOSPHÄRISCHEN NIEDERSCHLAGES

L. ÁDÁM und T. LENGYEL

(Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 28. August 1958

Zusammenfassung

Der wahrscheinliche Mechanismus der Bildung der im atmosphärischen Niederschlag nachweisbaren Radioaktivität wird von den Verfassern kurz dargestellt. Es wurde von den Verfassern ein rasches, in der Flüssigkeitsphase durchführbares Untersuchungsverfahren entwickelt, das zur gleichen Zeit auch eine absolute Meßtechnik entsprechender Genauigkeit ermöglicht. Die zwischen September 1957 und Juni 1958 beobachteten Daten werden graphisch dargestellt.

ОПЫТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ В ПРОЦЕССЕ ИЗУЧЕНИЯ РАДИОАКТИВНОСТИ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ

Л. АДАМ и Т. ЛЕНДЕЛ

(Центральный химический исследовательский институт Венгерской Академии Наук, г. Будапешт)

Поступило 28. августа 1958 г.

Резюме

Авторы коротко приводят вероятный механизм образования радиоактивности, обнаруженной в осадках. Для определения активности разработали проводимый в жидкой, фазе, быстрый метод определения, позволяющий одновременно технику абсолютного расчета соответствующей точности. Полученные с сентября 1957-го года по июнь 1958-го года данные приводят в работе на графиках.

László ÁDÁM
Tamás LENGYEL } Budapest, XIV., Hungária körút 114.

BOOK REVIEW

Soviet Pharmaceutical Research, Vols. 1—3.
Consultants Bureau, Inc. New York 11, 227 West 17th Street
Pages 447 + 401 + 556. Price $ 200.—

It is always of particular interest for the specialist if important communications, which are not available in the original language, are presented in adequate translations. In addition, these three volumes which contain the English translation of the most important communications published in the years between 1948—1955 in various Soviet journals, give a fair survey of the recent Soviet researches in this field. Namely, the papers presented in the three volumes of the reviewed work are quite independent and still form a complete picture of Soviet studies into pharmaceutical chemistry, a more complete one than the usual English or German abstracts which are short, of necessity. To begin with, it must be mentioned that the communications comprise nearly the whole domain of modern pharmaceutical research and their scientific level is unquestionably high.

Volumes 1—3 of the work, classified into one volume of pharmaceutical chemistry, one of the chemistry of medicinal plants and one of general drug chemistry, give the reader the English translation of 243 various scientific communications. Volume 1 (with 74 papers on 447 pages) consists almost exclusively of communications in the field of pharmaceutical chemistry. The first 17 papers (111 pages) are devoted to problems of solubility and to the physical chemistry of solutions. The next 6 communications (on 34 pages) deal, from a pharmaceutical aspect, with problems of stability and of the investigation of stability of various pharmaceutical solutions. These papers are characterized by a high level of physico-chemical considerations. The following 8 papers are rather of a general character, without any particular interest from a pharmaceutical point of view. This group is the relatively least valuable part of Volume 1. The next chapter actually discloses an interesting field of pharmaceutics, the problems connected with emulsions, suspensions and gels, treated from the point of view of pharmaceutics. Although these 13 communications take up only 67 pages, their compact style and the numerical results presented in many tables furnish the reader with a valuable and thorough physico-chemical knowledge in this domain. The last chapter of Volume 1 comprises 30 papers of mixed themes from the field of analytical, organic and pharmacological chemistry, as well as of physical chemistry, the latter attempting to solve various pharmaceutical problems. Of this chapter of 196 pages, some papers dealing with amino acids, further with the chemistry of peptides and proteins deserve to be mentioned from the point of view of organic chemistry, and also a communication devoted to the colorimetric determination of penicillin, from the aspect of analytical chemistry.

Volume 2 contains communications of researches into the chemistry of medical plants, on 401 pages. Unquestionably, this is the volume of the greatest scientific importance in the work, since it comprises the results of Soviet researches in alkaloid chemistry, which represent at the moment the most valuable investigations in the field of organic chemistry. In the chapter dealing with alkaloids, 61 communications discuss problems of isolating various known and unknown or only sligtly known alkaloids, and with the elucidation of

their structure. The value of this chapter of otherwise great interest is particularly increased by the fact that a great number of communications are written by reknown Soviet research workers of alkaloids, such as PREOBRAZHENSKY, KUZOVKOV, MENTCHIKOV, YUNUSOV and KONOVALOVA. The descriptions of isolations are satisfactorily detailed, and the analytical data and physical constants are based on a great number of measurements. The demonstrations of structure are convincing and in many cases extremely ingenious. However, only three papers are devoted to glycosides and also these are below the level of the communiccations of the preceding chapter on alkaloids. The last chapter of Volume 2 consists of 11 communications on 41 pages, dealing with plant pigments, resins, saponines and with methods of their determination. The outstanding chapter on alkaloids is of a so overwhelming impression on the reader that one almost unconsciously returns now and again to the first section of the volume, in order to re-read papers on researches into alkaloids.

The first chapter of Volume 3 comprising 556 pages treats general problems of structure and effect in 10 communications on 63 pages. These papers attempt to approach these problems by studying compounds of chemotherapeutical action. The rest of the communications in Volume 3, 77 papers by number, include all fields of modern drug research, although the reader has the impression that papers of chemotherapeutical importance are in the majority. Volume 3 also contains an appreciable number of communications devoted to amino acids, particularly to mercaptoamino acids. The close connection of research with industry in the USSR is disclosed by some papers of prominent value in the field of chloramphenicol, where it was attempted to find new methods for the economical preparation of this extremely important antibiotic. The new types of drugs mentioned in these communications are in the major part developed from drugs already known. However, there are numerous other drugs evolved on the basis of entirely new principles. The value of the otherwise excellent Volume 3 is reduced, however, by the lack of pharmacological data and results in the chemical section of the papers. These data, namely, are indispensable in the considerations of pharmaceutical chemists. Thus, the reader cannot evaluate the results presented of pharmaceutical research in an adequate manner, because one finds only methodological descriptions of organic chemistry of otherwise valuable nature, and the only fact one knows is that organic compounds were prepared in the search of molecules with therapeutic action.

All communications of this excellent work are characterized by their compact style and objectivity. References of literature include, besides Soviet papers, also the complete nternational literature. The English translation is fair, without any traces in the text showing that it is a translation. Although the volumes are printed by lithography, the text is almost free of typographic errors and it is easily readable. Almost no errors were found in figures and formulae. It is a pity that the publicity of this valuable work is greatly hindered by its relatively high price.

K. NÁDOR

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki felelős : Farkas Sándo
A kézirat nyomdába érkezett: 1959. II. 16. — Terjedelem : 10 (A/5) ív, 42 ábra

Akadémiai Nyomda, Budapest, — 48174/59 — Felelős vezető: Bernát György

The Acta Chimica publish papers on chemistry, in English, German, French and Russian.

The Acta Chimica appear in parts of varying size, making up volumes.

Manuscripts should be addressed to

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

Correspondence with the editors should be sent to the same address.

The rate of subscription is 110 forints a volume. Orders may be placed with «*Kultura*» Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest, VI., Népköztársaság útja 21. Account No. 43-790-057-181) or representatives abroad.

Les Acta Chimica paraissent en français, allemand, anglais et russe et publient des mémoires du domaine des sciences chimiques.

Les Acta Chimica sont publiés sous forme de fascicules qui seront réunis en volumes.

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction à l'adresse suivante:

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement est de 110 forints par volume.

On peut s'abonner à l'Entreprise pour le Commerce Extérieur de Livres et Journaux «*Kultura*» (Budapest, VI., Népköztársaság útja 21. Compte-courant No. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

«*Acta Chimica*» издают трактаты из области химической науки на русском, французском, английском и немецком языках.

«*Acta Chimica*» выходят отдельными выпусками разного объема. Несколько выпусков составляют один том.

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу:

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции.

Подписная цена «*Acta Chimica*» — 110 форинтов за том. Заказы принимает предприятие по внешней торговле книг и газет «*Kultura*» (Budapest VI., Népköztársaság útja 21. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

30,— Ft

INDEX

ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE — INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

J. Fodor: Quick Determination of the Phosphorus Content in Steel During Manufacture, with the Use of the Isotope Dilution Method. — *Й. Фодор:* Быстрое определение содержания фосфора стали в процессе производства при помощи т. н. анализа изотопного разбавления 13

J. Bognár und Sz. Sárosi: Über eine indirekte merkurimetrische Bestimmungsmethode des Cadmiums, Kobalts, Nickels und Zinkes durch ihre Pyridin-Rhodanidkomplexe. — *Я. Богнар* и *С. Шароши:* Косвенное меркуриметрическое определение кадмия, кобальта, никеля и цинка с помощью их пиридиновых-роданидовых комплексов 41

T. Török und J. Barabás: Spektroskop für Materialprüfung. — *Т. Тэрэк* и *Я. Барабаш:* Спектроскоп для испытания материалов 51

L. Maros: Beiträge zur Analytik von Formaldehydbisulfit und Formaldehydsulfoxylat (Rongalit). — *Л. Марош:* Данные к аналитике формальдегид-бисульфита и сульфоксилата формальдегида (Ронгалита) 57

F. Molnár and Gy. Tóth: Separation of Thorium, Zirconium and Niobium as Sulphates by Anion Exchange. — *Ф. Мольнар* и *Дь. Тот:* Отделение тория, циркония и ниобия из сульфатной среды с помощью ионообмена 75

PHYSIKALISCHE CHEMIE — PHYSICAL CHEMISTRY — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

M. I. Bán: Vibrational Symmetries of Tetracyano Nickel(II)Ion. (Preliminary Communication). — *М. И. Бан:* Симметрии колебания комплексного иона тетрацианида никеля. (Предварительное сообщение) 35

T. Erdey-Grúz, E. Kugler und J. Hidvégi: Über den Wanderungsmechanismus der Wasserstoff- und Hydroxylionen, III. Die Wirkung der Zusammensetzung von Äthanol-Wassergemischen auf die Leitfähigkeit und Viskosität von HCl-, KOH-, KF- und KCl-Lösungen bei 5 und 25° C. — *Т. Эрдеи-Груз, Э. Куглер* и *Ю. Хидвеги:* О механизме миграции ионов водорода и гидроксила, III. Влияние состава смесей этанола и воды на проводимость и вязкость растворенных HCl, KOH, KF и KCl при температурах 5 и 25° C 89

L. Ádám and T. Lengyel: Experiences Made During Investigations on Radioactivity of Atmospheric Precipitations. — *Л. Адам* и *Лендел:* Опыты, полученные в процессе изучения радиоактивности атмосферных осадков 111

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

R. Bácskai: Synthesis of Polyvinyl Pyrrolidone and of Its Analogues. — *Р. Бачкаи:* Синтез поливинилпирролидона и аналогов поливинилпырролидона 1

Z. Csűrös, M. Groszmann, I. Géczy und K. Juhász: Rheologische Untersuchungen makromolekularer Stoffe, IV. Rheologische Untersuchungen von PVC-Pasten, II. Über die Einwirkung der Temperatur auf PVC-Pasten. — *З. Чюреш, М. Гросманн, И. Геци* и *К. Юхас:* Реологические исследования макромолекулярных веществ, IV. Реологические исследования полихлорвиниловых паст, II. Влияние температуры на полихлорвиниловые пасты 65

G. Tokár und I. Simonyi: Über die Reaktion des Benzaldehyds mit Chloraluminiumisopropylat. — *Г. Токар* и *И. Шимони:* Реакция бензальдегида с изопропылатом хлористого алюминия 83

CHEMISCHE TECHNOLOGIE — CHEMICAL ENGINEERING — ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

E. Haidegger, J. Károlyi und A. Zalai: Die Erzeugung von Fettalkoholen durch katalytische Hochdruckhydrierung, I. — *Э. Хайдеггер, Й. Каролы* и *А. Залаи:* Получение жирных спиртов с помощью каталитической гидрогенизации при высоком давлении, I. 23

Book Review — Buchbesprechung — Рецензия книг 117

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, A. BUZÁGH, T. ERDEY-GRÚZ, Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECS, GY. HARDY, Á. KISS, M. KORACH, S. LENGYEL, F. NAGY, K. POLINSZKY, J. PROSZT, E. SCHULEK, Z. SZABÓ, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 19. FASCICULI 2—3

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1959

ACTA CHIM. HUNG.

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI
CSŰRÖS ZOLTÁN

TECHNIKAI SZERKESZTŐ
FINÁLY ISTVÁN
BUDAPEST XI. MAGYARI ISTVÁN U. 10.

Az Acta Chimica német, angol, francia és orosz nyelven közöl értekezéseket a kémiai tudományok köréből.

Az Acta Chimica változó terjedelmű füzetekben jelenik meg, egy-egy kötet négy füzetből áll. Évente átlag négy kötet jelenik meg.

A közlésre szánt kéziratok a technikai szerkesztő címére küldendők.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi levelezés. A szerkesztőség kéziratokat nem ad vissza.

Az Acta Chimica előfizetési ára kötetenként belföldre 80 Ft, külföldre 110 Ft. Megrendelhető belföld számára az „Akadémiai Kiadó"-nál (Budapest V. Alkotmány utca 21. Bankszámla 05-915-111-44), külföld számára pedig a „Kultúra" Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest VI. Népköztársaság útja 21. Bankszámla: 43-790-057-181), vagy külföldi képviseleteinél és bizományosainál.

Die Acta Chimica veröffentlichen Abhandlungen aus dem Bereiche der chemischen Wissenschaften in deutscher, englischer, französischer und russischer Sprache.

Die Acta Chimica erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. Vier Hefte bilden einen Band. Jährlich erscheinen 4 Bände.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind an folgende Adresse zu senden:

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

An die gleiche Anschrift ist auch jede für die Redaktion bestimmte Korrespondenz zu richten.

Abonnementspreis pro Band: 110 Forint. Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Aussenhandels-Unternehmen »*Kultura*« (Budapest VI. Népköztársaság útja 21. Bankkonto No. 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

IN MEMORIAM
G. ZEMPLÉN

Acta Chim. Hung. Tomus 19. 1959.



GÉZA ZEMPLÉN

(1883 – 1956)

Am 24. Juli 1956 ist Professor GÉZA ZEMPLÉN nach langen Jahren schweren Leidens in Budapest gestorben. Durch seinen Tod erlitt das ungarische wissenschaftliche Leben einen schweren Schlag. Besonders schmerzlich ist der Verlust für unsere organisch-chemische Forschung, denn ZEMPLÉN war nicht nur ein durch seine Leistungen überall bekannter, auch außerhalb der Landesgrenzen hoch geschätzter Forscher des Gebiets der Kohlenhydrate, sondern auch eine wegweisende Persönlichkeit in unserem Hochschulleben. Er war es, der die zeitgemäße organisch-chemische Forschung in seinen jungen Jahren bei uns einführte und mit seiner beispiellosen Energie und Arbeitslust auch zu verankern verstand. Er hat denjenigen Forscherkreis herangebildet, der heute dafür sorgen kann, daß die organische Chemie in Ungarn ein stets gerne und eifrig gepflegter Zweig der Naturwissenschaften bleibe. Man findet seine Schüler unter den Mitgliedern der Akademie, den Professoren der verschiedenen Universitäten und Hochschulen, aber ebenso auch in den leitenden Stellen unserer organisch-chemischen Industrie. Auch die meisten unserer vorzüglichen Chemie-Ingenieure haben bei ihm ihre organisch-chemischen Studien absolviert. Die Wurzelfassung und eindrucksvolle Weitereintwicklung der organischen Chemie an unseren Forschungsstätten und in unserer Industrie bleibt somit mit ZEMPLÉNS Namen für immer auf das engste verflochten.

GÉZA ZEMPLÉN ist am 26. Oktober 1883 in Trencsén geboren. Nach der Reifeprüfung in Fiume studierte er — als Mitglied des Eötvös Kollegiums — Chemie, Physik und Biologie an der Universität Budapest, wo er sich im Jahre 1904 sein Lehramtsdiplom und nachher sein Doktordiplom in Physik erwarb. Als Assistent, von 1907 an als Adjunkt (Oberassistent), war er an der Hochschule für Bergbau und Forstwissenschaft zu Selmecbánya (Schemnitz) tätig. Obwohl seine Doktorarbeit 'Über die Oberflächenspannung wäßriger Lösungen' (Ann. der Physik, 1906) berichtet, kehrte sich das Interesse des jungen Assistenten an seinem Dienstplatz bald den natürlichen Pflanzenstoffen zu.

Für seine wissenschaftliche Entwicklung waren jedoch erst die Jahre 1909—1912 entscheidend. Diese Jahre haben ihn mit einem Staatsstipendium

Acta Chim. Hung. Tomus 19. 1959.

nach Berlin an EMIL FISCHERS weltberühmtes Institut gebracht. Hier wurde er zunächst E. ABDERHALDEN zugeteilt, in dessen Laboratorium er sich mit enzymchemischen Arbeitsmethoden beschäftigte. Bald finden wir ihn aber unter EMIL FISCHERS persönlichen Schülern, wo er an Synthesen natürlicher Aminosäuren und an Untersuchungen über Kohlenhydrate teilnimmt.

Von 1909 an erscheinen seine mit E. FISCHER gemeinsam publizierten Abhandlungen über die Synthese der inaktiven $\alpha \cdot \delta$-Diaminovaleriansäure, des dl-Prolins, die Zerlegung des letzteren in die optischen Antipoden, über ε-Amino-α-guanido-capronsäure, die neue Synthese von α-Amino-oxysäuren und Piperidonderivaten (1909—1910). Einige mit E. FISCHER veröffentlichte Mitteilungen beschäftigen sich ferner mit Ergebnissen auf dem Gebiet der Kohlenhydrate. Von diesen sind vielleicht die über Cellobiose die bedeutendsten.

In dieser Zeit (1911) erschienen unter der Schrifleitung von E. ABDERHALDEN das 'Biochemische Handlexikon' und das 'Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden'. Die Abschnitte über Kohlenhydrate, Kohlenhydratderivate, natürliche und synthetische Glykoside, Aminosäuren und Amine, usw. wurden von ZEMPLÉN verfaßt und so blieb ZEMPLÉN ein ständiger Mitbearbeiter dieser Werke.

Von Berlin zurückgekehrt habilitierte er sich i. J. 1912 an der Universität Budapest mit 'Chemie der Kohlenhydrate' als Vortragsfach. I. J. 1913 wurde er von der Technischen Hochschule an den neu errichteten Lehrstuhl für Organische Chemie berufen. ZEMPLÉN stürzte sich mit vollem Eifer an die Arbeit. Er fand sich allerdings nicht unbeträchtlichen Schwierigkeiten gegenüber. So hat er z. B. die übliche Grundausstattung seines nagelneuen Instituts während des ersten Weltkrieges nicht zugestellt bekommen. Die Schwierigkeiten konnten nur durch jene Arbeitslust, Willenskraft und Energie überwunden werden, die ZEMPLÉN schon immer auszeichneten. Es wurden bald Arbeiten über Naturstoffe in Gang gesetzt und es hat sich bald auch mit der Industrie, vor allem mit der damals gegründeten und sich rasch entwickelnden Arzneimittelfabrik *Chinoin*, eine erfolgversprechende Zusammenarbeit angebahnt.

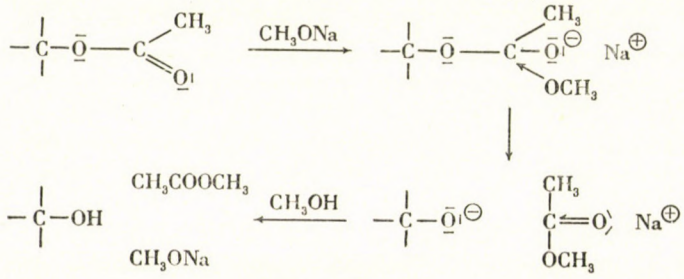
ZEMPLÉN hatte zunächst an seiner neuen Arbeitsstätte einige noch in dem FISCHERschen Laboratorium in Angriff genommene Arbeiten fortgesetzt. Bald berichtet er in mehreren selbständigen Abhandlungen über Urease und Emulsin. Auch schreibt er ein Buch über 'Enzyme und ihre praktische Anwendung' (1915). Dabei verwirklicht er die BOURQUELOTsche Gentiobiose-Synthese mit Emulsin in präparativ praktischem Maßstab. Er berichtet ferner über neue Derivate der Glucose, Cellobiose und Gentiobiose, über partielle Hydrolyse der Cellulose, usw. (1913—1915).

Der erste Weltkrieg hemmte zwar nicht unbeträchtlich die bereits angelaufene Forschungstätigkeit, doch lebte diese nach Kriegsende schnell wieder auf, als ZEMPLÉN seine Forschungstätigkeit nunmehr bewußt auf das Gebiet

der Zucker und der Glykoside konzentrierte. Von 1920 an setzt er die Reihe seiner Mitteilungen wieder fort.

Unmittelbar nach dem Krieg fing er an, sich mit den Glykosiden Salicin und Amygdalin zu beschäftigen (1920—1924). Nebst Darstellung einer Reihe von Derivaten hat er beide Glykoside auch synthetisch hergestellt. Zwecks Synthese des natürlichen d-Amygdalins hat er Acetobromgentiobiose mit dem Silbersalz der d-Mandelsäure gekuppelt, das phenolisch glykosidierte Produkt sodann acetyliert, an dem Carboxyl verestert und den Ester zunächst zu dem Säureamid, dann zu dem Nitril (= Heptaacetyl-d-amygdalin) abgewandelt (1924). Zu gleicher Zeit haben das Amygdalin in England CAMPBELL und HAWORTH und in Deutschland R. KUHN und SOBOTKA auf anderen Wegen synthetisiert.

Anläßlich einer Untersuchung über die Einwirkung von Natriummethylat auf freie und acetylierte Zucker in methanolischer Lösung (1923) stellte er fest, daß die Rolle des Alkalis in der bei diesen Umsetzungen erfolgenden Entacetylierung nur eine katalytische ist. Aus dieser Beobachtung heraus entwickelte er die in der Zuckerchemie als ZEMPLÉNsche Verseifung bekannt gewordene methanolische Entacetylierung der Zuckeracetate mit nur katalytischen Mengen von Natriummethylat, die auch die heikelsten Entacetylierungen mit befriedigenden Ergebnissen durchzuführen gestattet (1926 bzw. 1936). Dieses Verfahren gehört heutzutage zu den üblichsten Methoden eines jeden zuckerchemischen Laboratoriums überall in der Welt, da es den in der Reaktion entstehenden alkaliempfindlichen Zucker in der schonendsten Weise zu isolieren gestattet. Es besteht nämlich in einer einfachen, alkalikatalysierten Umesterung der den Zucker verestenden Säure an den in Überschuß vorhandenen Methanol unter Bildung eines Orthoester-Additionsproduktes, das auf Wasserzusatz sehr glatt in Essigsäureester und den freien Zucker zerfällt:



Reaktionsschema 1

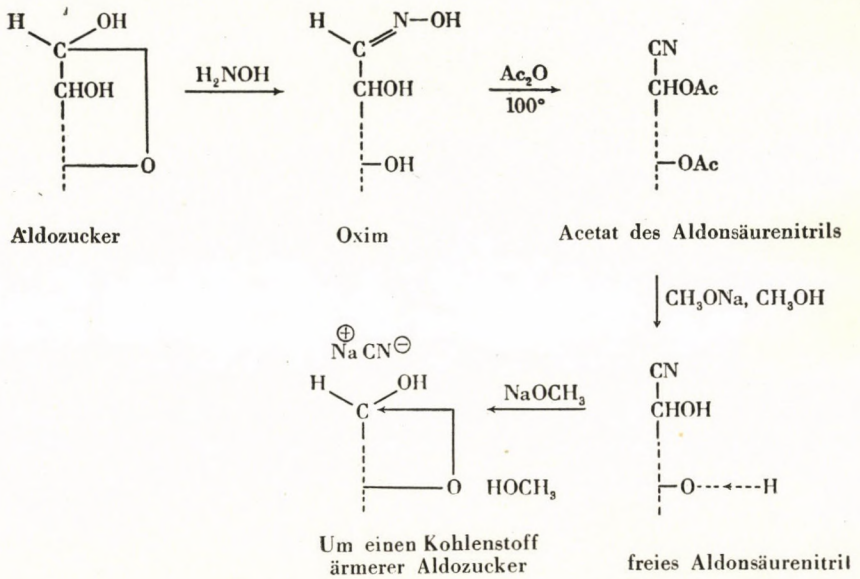
Aus diesem Verfahren heraus konnte ZEMPLÉN eine weitere wichtige und ebenfalls recht allgemein verwendbare Arbeitsmethode entwickeln, die in der internationalen Lehrbuchliteratur heutzutage als ZEMPLÉNscher Zuckerabbau bekannt ist.

Mitte der zwanziger Jahren stand die Struktur der zusammengesetzten Zucker im Brennpunkt des wissenschaftlichen Interesses der Kohlenhydrat-

chemie. Mit diesem — eine Fülle von theoretischen und praktischen Fragen aufwerfenden — Problemenkreis beschäftigten sich die namhaftesten Forscher in der ganzen Welt. Eine dieser Fragen ist die Ermittlung der Verknüpfungsstellen der Monoseeinheiten des zusammengesetzten Zuckers.

ZEMPLÉN versuchte diese Frage auf präparativem Wege zu lösen. Monosaccharide lassen sich nach WOHL bekanntlich in der Weise abbauen, daß man einen Aldozucker über das Oxim in das entsprechende acetylierte Aldonsäurenitril verwandelt und dieses mit ammoniakalischem Silberoxyd umsetzt. Aus dem hierbei entstehenden 1.1-Bisacetamido-Derivat des um einen Kohlenstoff ärmeren Aldozuckers ist allerdings der Zucker selbst nur durch Abspaltung der Acetamidreste mit Säuren zu gewinnen, was die Anwendung der Methode auch auf Oligosaccharide nicht gestattet. Ein solcher Abbau schien jedoch bei Oligosacchariden sehr wünschenswert, denn wiederholter schrittweiser Abbau des reduzierenden Kohlenstoffs hätte über die Verknüpfungsstelle der nichtreduzierenden Monoseeinheit Aufschluß geben können.

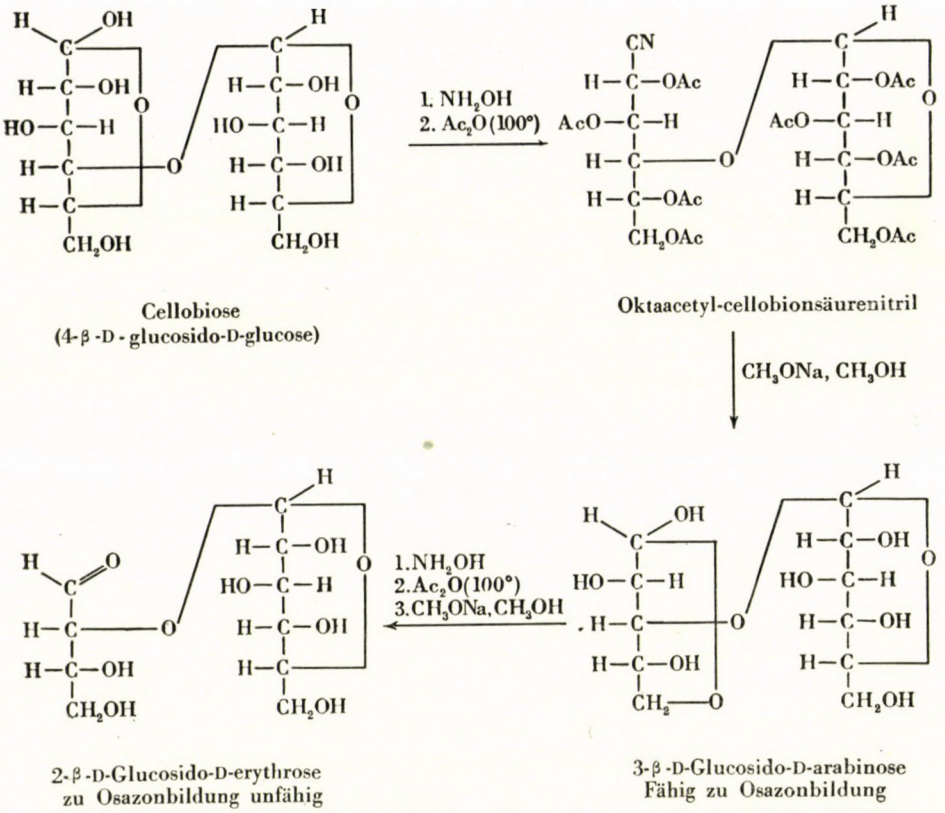
ZEMPLÉN hat daher z. B. Cellobiose oximiert, dieses anschließend in acetyliertes Cellobionsäurenitril umgewandelt und das Nitril mit methanolischer Natriummethylatlösung umgesetzt. Aus dem Reaktionsgemisch konnte er dann unmittelbar eine Glucosidoarabinose isolieren. Der somit um einen Kohlenstoff ärmer gewordene Zucker wurde der gleichen Behandlung unterworfen, wo dann die entstandene Glucosidotetrose bereits unfähig war ein Osazon zu liefern. Es ließ sich somit auf rein präparativem Weg erweisen, daß Cellobiose eine 4-Glucosido-glucose ist:



Aldozucker — Oxim — Acetat des Aldonsäurenitrils

Um einen Kohlenstoff ärmerer Aldozucker — freies Aldonsäurenitril

Reaktionsschema 2



Cellobiose
(4-β-D-glucosido-D-glucose)

Oktaacetyl-cellobionsäurenitril

2-β-D-Glucosido-D-erythrose
zu Osazonbildung unfähig

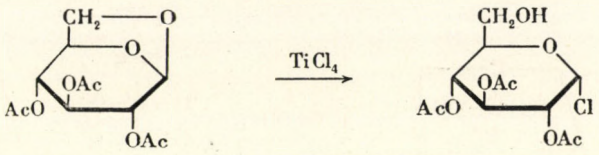
3-β-D-Glucosido-D-arabinose
Fähig zu Osazonbildung

Reaktionsschema 3
Strukturermittlung der Cellobiose

Mit Hilfe dieses Verfahrens hat ZEMPLÉN die Struktur einer ganzen Reihe von wichtigen Disacchariden (Cellobiose, Maltose, Lactose, Melezitose, usw.) ermittelt (1926—1928).

Aber bald darauf hat er schon wieder eine äußerst vielseitige zuckerchemische Methode gefunden: nämlich die quecksilberacetat-katalysierte Verknüpfung von Acetohalogenzuckern mit den verschiedensten Aglykonen, wo durch entsprechende Wahl der Mengenverhältnisse der Komponenten und des Katalysators entweder die α- oder die β-Form des Glykosids als Hauptprodukt entsteht.

Gleichzeitig hat er eine vorzügliche Darstellungsmethode der für solche Synthesen besonders wichtigen 1-Chlor-2.3.4-triacetyl-glucose angegeben, als er fand, daß Triacetyllävoglucosan mit Titantetrachlorid in chloroformischer Lösung sehr leicht unter Aufspaltung des 1.6-Sauerstoffrings Chlorwasserstoff anlagert (1929—1931).



Triacetyl-lävoglucosan α-1-Chlortriacetyl-D-glucose

Reaktionsschema 4

Nun hat ZEMPLÉN das freie 6-Hydroxyl dieses Glucosederivats in der Gegenwart von Quecksilberacetat mit verschiedenen Acetobromzuckern umgesetzt. Er hat in dieser Weise eine ganze Reihe von Oligosacchariden in eindeutiger Weise synthetisiert, wo das zunächst entstehende Acetohalogen-Oligosaccharid entweder zu dem entsprechenden freien Zucker oder zu den verschiedensten α- und β-Glykosiden weiterverwandelt werden kann. Zwischen 1929 und 1950 berichtet er über die 'Quecksilberacetat-Synthese' folgender Oligosaccharide:

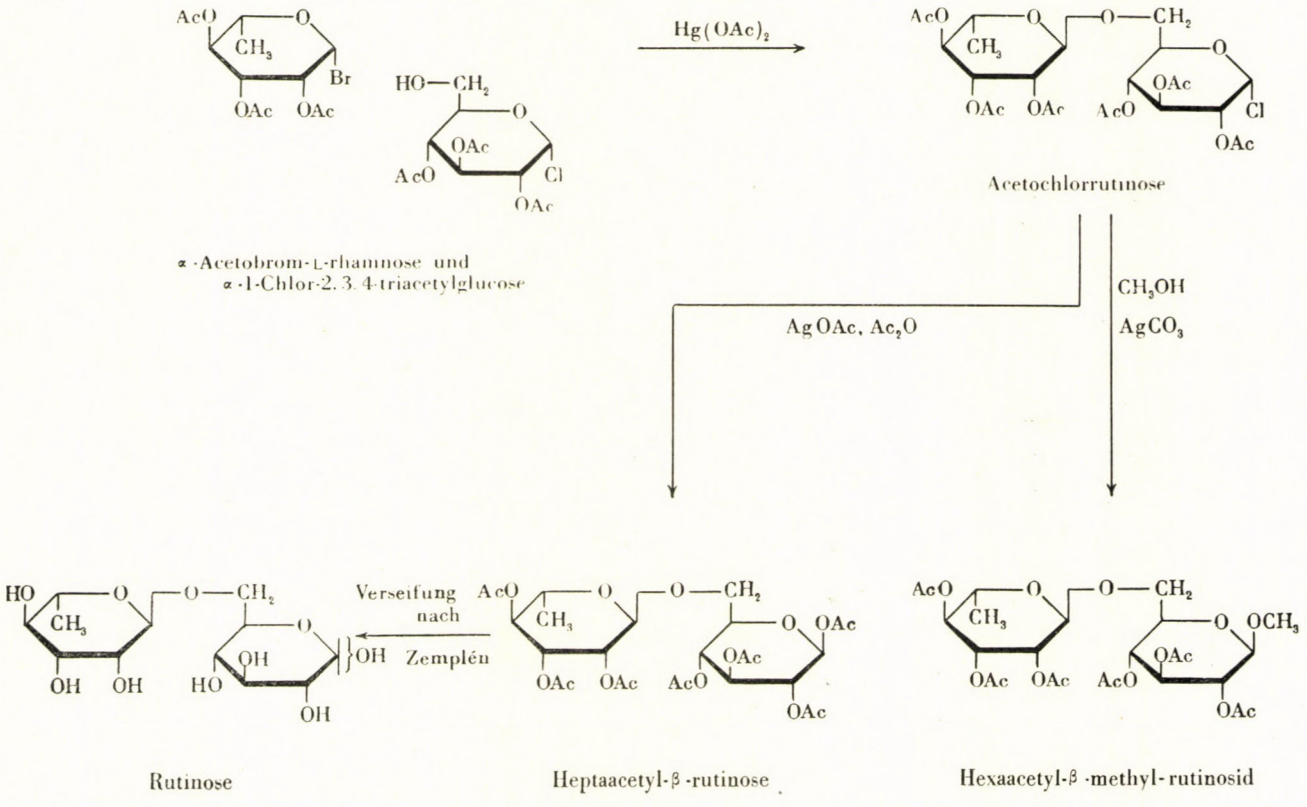
β-Glucosido-4-glucose = Cellobiose
α- und β-Cellobiosido-6-glucose
α-Glucosido-6-glucose = Isomaltose?
β-Glucosido-6-glucose = Gentiobiose
β-Cellobiosido-6-gentiobiose
β-L-Rhamnosido-6-glucose = Rutinose
β-L-Rhamnosido-6-galactose = Robinobiose
β-D-Xylosido-6-glucose = Primverose
α-D-Xylosido-6-glucose = Isoprimverose
β-Galaktosido-6-glucose = Allolactose
α-Galaktosido-6-glucose = Melibiose.

I. J. 1936 hatte er die 1934 hergestellte β-L-Rhamnosido-6-glucose mit Rutinose, diesem sonst schwer zugänglichen Zuckerbestandteil vieler wichtiger natürlicher Glykoside, identifizieren können.

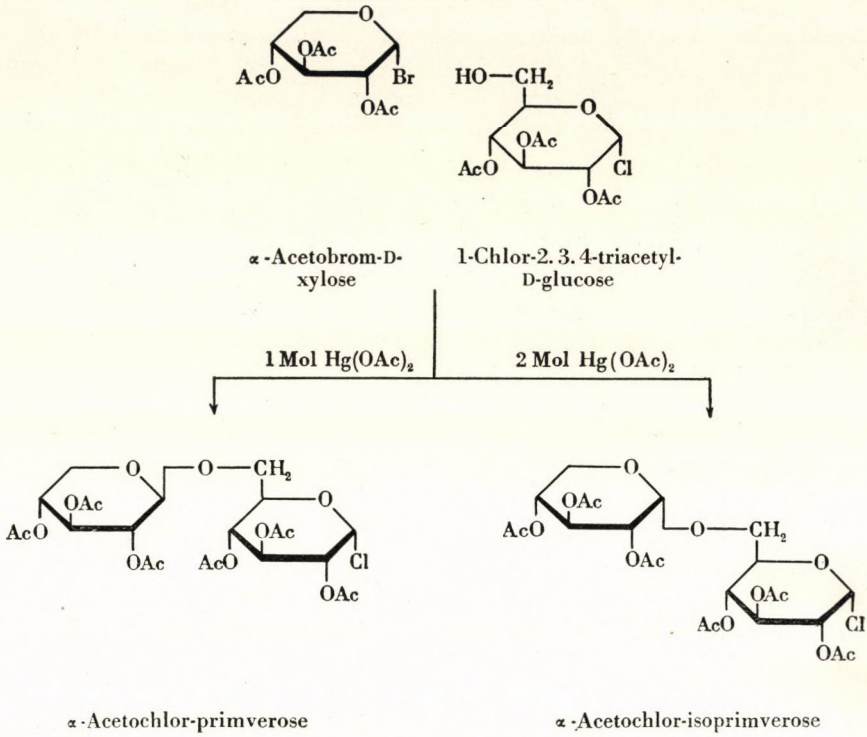
Hier sollen nur die Synthesen der Rutinose und der Rutinoside, ferner die der Primverose und Isoprimverose formelmäßig geschildert werden (siehe Reaktionsschemata 5 und 6).

Natürlich war ZEMPLÉN mit seinen zuckerchemischen Forschungen an der Struktur natürlicher Glykoside schon immer stark interessiert. Er hat eine Anzahl von natürlichen Glykosiden entdeckt oder strukturmäßig aufgeklärt und eine Vielzahl von denselben auch synthetisch aufgebaut. Bei der großen Anzahl seiner diesbezüglichen Mitteilungen genüge hier nur einige dieser Arbeiten zu erwähnen.

So hatte er aus *Linaria vulgaris* das bis dahin unbekannte Flavonoidglykosid Neolinarin, aus der *Sophora japonica* das Isoflavonoidglykosid Sophorabiosid isoliert (1942).



Reaktionsschema 5
Synthese der Rutinose und der Rutinoside



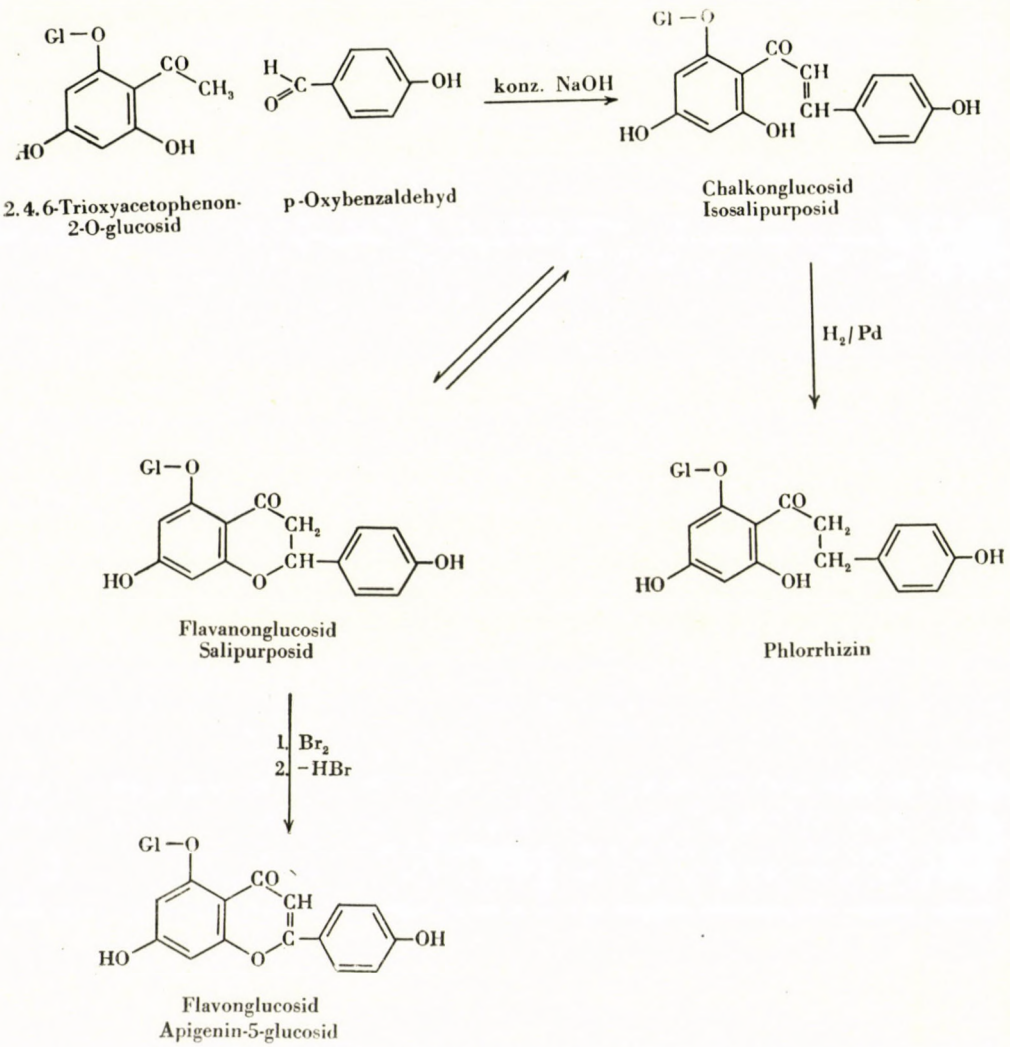
Reaktionsschema 6
Synthese der Primverose und Isoprimverose

Mit Hilfe klassischer Strukturermittlungsmethoden hat er die Struktur der Glykoside Hesperidin, Robinin, Acaciin, Sophorabiosid, Sophoricosid, usw. geklärt und meistens auch die Totalsynthesen durchgeführt. In nicht wenigen Fällen haben diese Untersuchungen jahrzehntelang offen gebliebene und oft auch recht strittige Strukturfragen abgeschlossen, wie z. B. im Falle der seit vielen Jahren bekannten Ruberytrhinsäure und des Phlorrhizins, aber auch des Lusitanicosids, Linarins, Hesperidins, Sakuranins, Isosakuranins, Diosmins, Genistins, usw. usw.

Neben den bekannten Methoden der Glykosidsynthesen erforderten diese Arbeiten auch Entwicklung neuer synthetischer Methoden.

Eine Anzahl natürlicher Rutinoside (Lusitanicosid, Linarin, Pektolinarin, Hesperidin) konnten aus Acetobromrutinose und dem entsprechenden Aglykon (1937—1942), sowie das Hauptglykosid der Krappwurzel, die Rubierythrinsäure aus Acetobromprimverose und Alizarin (1939) durch direkte klassische Glykosidsynthesen aufgebaut werden. Als indirekte Synthese von Flavonoidglykosiden verschiedener Oxydationsstufen konnten jene Synthesen (1940—1945) angeführt werden, wo unmittelbar die Chalkonglykoside anfallen und diese weiterverwandelt werden. Die Chalkonglykoside liefern

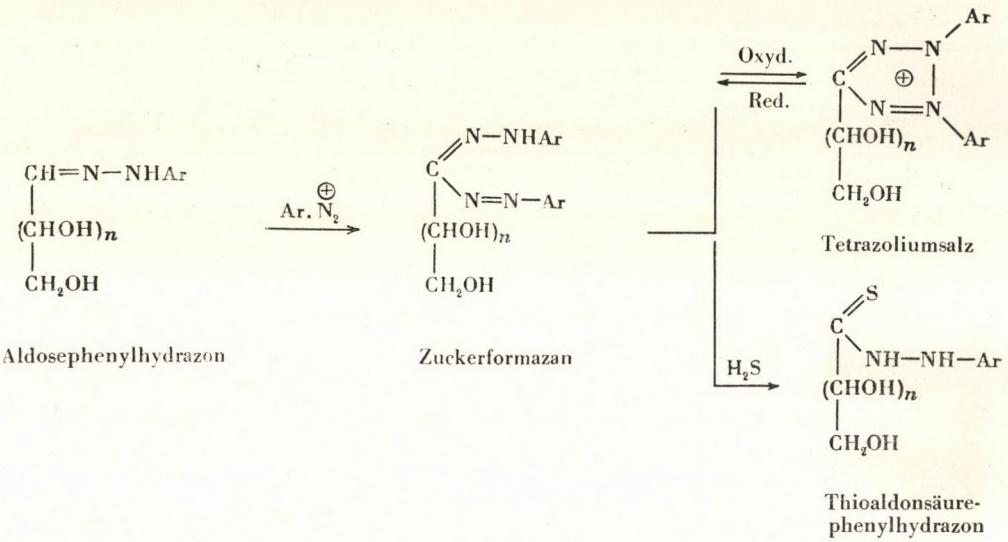
bei nachträglicher Hydrierung die Glykoside vom Typ des Phlorrhizins, beim Ringschluß statt Hydrierung die Glykoside der Flavanone, die wiederum durch entsprechende Nachbehandlung zu Flavanonol- oder zu Flavonglykosiden umgewandelt wurden. In diese Arbeitsreihe gehören die Synthesen des natürlichen Phlorrhizins, des sog. *p*-Phlorrhizins, ferner des Sakuranins, Isosakuranins, Asebotins, Isoasebotins, Diosmins, usw. usw., gemäß dem Reaktionsschema 7.



Reaktionsschema 7

In seinen letzten Jahren beschäftigt sich ZEMPLÉN mit den sog. Zuckerformazanen, einer neuen Klasse von Zuckerderivaten. Wie die Phenylhydra-

zone aliphatischer Carbonylverbindungen, so ergeben auch die Zuckerphenylhydrazone mit Diazoniumsalzen Formazane. Oxydation dieser Verbindungen führte zu den recht interessanten Zuckertetrazoliumsalzen, während die Behandlung mit Schwefelwasserstoff Phenylhydrazide der entsprechenden Thioaldonsäuren ergab (1951—1954) (Reaktionsschema 8).



Reaktionsschema 8

Dieser Überblick soll nur ein ungefähres Bild geben über die mannigfaltige und an Erfolgen so reiche wissenschaftliche Tätigkeit ZEMPLÉNS und seiner Schule, ohne auch auf die Untersuchungen einzugehen, die ZEMPLÉN auf den verschiedensten Gebieten der organisch-chemischen Industrie geleistet hat, da dies zu weit führen müßte.

Aber die Tätigkeit ZEMPLÉNS als Hochschullehrer möge auch bei aller Kürze nicht unerwähnt bleiben. Seine brillianten Vorträge bleiben für alle seiner Studenten unvergeßlich. Denn nicht nur die Grundlagen, sondern selbst die schwierigsten Probleme der organischen Chemie verstand er mit einer solchen Klarheit vorzulegen, daß diese Fragen als fast selbstverständlich von den Studenten aufgenommen und verarbeitet werden konnten. ZEMPLÉN lieferte damit erneut den Beweis, daß nur der selbst aktive und forschende Hochschullehrer seine Aufgabe als Professor und Vorbild der Jugend restlos erfüllen kann. Sein klarer, knapper Vortragsstyl findet sich wieder auch in seinen mehr als zweihundert Mitteilungen und in seinem Lehrbuch, das er in seinen letzten Jahren geschrieben hat (1952).

ZEMPLÉNS wissenschaftliche Leistungen brachten ihm viele Anerkennungen sowohl in seinem Vaterlande wie auch im Ausland. Die Ungarische

Akademie der Wissenschaften hat ihn i. J. 1924 zu ihrem korrespondierenden, 1927 zu ihrem ordentlichen Mitglied, 1946 sogar zum Ehrenmitglied erwählt. Er hat i. J. 1928 den Großpreis der Akademie, 1948 als einer der ersten den goldenen Kossuth-Preis erhalten. Er war auch korrespondierendes Mitglied der Schlesischen Gesellschaft für Vaterländische Kultur, und ordentliches Mitglied der Deutschen Akademie der Naturforscher zu Halle. I. J. 1942 hatte ihm die Deutsche Chemische Gesellschaft ihre größte Auszeichnung, die goldene A. W. Hoffmann-Medaille, verliehen. Er hat auf verschiedene Einladungen an mehreren ausländischen Universitäten und vor chemischen Gesellschaften Vorträge über seine Arbeiten gehalten. I. J. 1947 wurde er von der Universität zu Washington für ein Jahr als Gastprofessor eingeladen. Nach diesem Jahr kehrte er aber nach Ungarn zurück, denn er wollte seine Kräfte auch weiterhin der Weiterentwicklung der ungarischen Wissenschaft widmen.

Die außerordentliche Persönlichkeit dieses großen Forschers offenbarte sich nicht nur in seiner wissenschaftlichen Arbeit und seinem Verhältnis zu seinen Kollegen in und außerhalb des Landes, oder in dem gewaltigen Eindruck, den er auf seine Studenten für immer machte. Seine wahre menschliche Größe zeigte sich i. J. 1944 für alle, als die damalige faschistische Regierung unsere Universitäten nach dem Westen verlegen wollte. Als der damalige Kultusminister diesen Plan den Professoren der Universitäten vorlegte, wandte sich ZEMPLÉN in aller Öffentlichkeit mit scharfer Entschiedenheit gegen die Übersiedelung der Universitäten, der Professoren und der Hörerschaften nach Deutschland. Nach einigen Tagen haben die Pfeilkreuzler den größten ungarischen Chemiker in den Kerker geworfen.

GÉZA ZEMPLÉN hat mit seinem Leben, mit seiner fast fünf Jahrzehnte umspannenden wissenschaftlichen Arbeit in und außerhalb des Landes Ehre und Anerkennung seinem Lande gebracht. Sein Name wird zusammen mit denen der älteren Pioniere der ungarischen chemischen Forschung, PÁL KITAIBEL, KÁROLY THAN, BÉLA LENGYEL, LAJOS WINKLER und VINCE WARTHA, für immer ein leuchtendes Beipiel für unsere Jugend bleiben.

L. Kossuth-Universität, Debrecen.

Prof. Dr. REZSŐ BOGNÁR

ANHANG

ÜBERSICHT ÜBER DIE TÄTIGKEIT VON GÉZA ZEMPLÉN*

a) Wissenschaftliche Mitteilungen

1a. G. ZEMPLÉN: Vizes oldatok felületi feszültségéről (Über die Oberflächenspannung wässeriger Lösungen) (ungarisch). Dissertation. Budapest, 1904.
1b. G. ZEMPLÉN: Über die Oberflächenspannungen wässeriger Lösungen, 1. Ann. d. Physik **20,** 783 (1906).
1c. G. ZEMPLÉN: Über die Oberflächenspannungen wässeriger Lösungen, 2. Ann. d. Physik **22,** 391 (1907).
1d. G. ZEMPLÉN: Vizes oldatok felületi feszültségéről (Über die Oberflächenspannung wässeriger Lösungen) (ungarisch). Magyar Chem. Foly. **13,** Heft 6. (1907).
1e. G. ZEMPLÉN: Vizes oldatok felületi feszültségéről (Über die Oberflächenspannung wässeriger Lösungen) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **25,** 69 (1907).
2. G. ZEMPLÉN: A káliumpermanganát hatása a cellulózra (Die Einwirkung des Kaliumpermanganats auf Zellulose). Matem. Természettud. Ért. **25,** 396 (1907).
3. G. ZEMPLÉN: Erdei fák leveleinek nitrogéntartalmáról (Über den Stickstoffgehalt der Blätter von Waldbäumen). Matem. Természettud. Ért. **26,** 513 (1908).
4. G. ZEMPLÉN: A növények nitrogénáthasonító szerveiről (Über die stickstoffassimilierenden Organe der Pflanzen) (ungarisch). Erdészeti Lapok **47,** 650 (1908).
5. G. ZEMPLÉN, GY. RÓTH: Adatok az erdei fák nitrogénfelvételéhez (Angaben zur Stickstoffaufnahme der Waldbäume) (ungarisch). Erdészeti Kísérletek **10,** 1 (1908).
6a. G. ZEMPLÉN, E. FISCHER: A cellobióz és oszonjának viselkedése néhány enzimmel szemben (ungarisch). Magyar Chem. Foly. **15,** Heft 4 (1909).
6b. G. ZEMPLÉN, E. FISCHER: Verhalten der Cellobiose und ihres Osons gegen einige Enzyme. Liebigs Ann. **365,** 1 (1909).
7a. G. ZEMPLÉN, E. FISCHER: Az inaktív α-δ-diaminovalériánsav és a prolin új szintézise (auf ungarisch). Magyar Chem. Foly. **15,** Heft 4 (1909).
7b. G. ZEMPLÉN, E. FISCHER: Neue Synthese der inaktiven α, δ-Diaminovaleriansäure und des Prolins. Ber. **42,** 1022 (1909).
8a. G. ZEMPLÉN, E. FISCHER: Synthese der beiden optisch aktiven Proline. Ber. **42,** 2889 (1909).
8b. G. ZEMPLÉN, E. FISCHER: A két optikailag hatásos prolin szintézise (Synthese der beiden optisch aktiven Proline) (ungarisch). Magyar Chem. Foly. **17,** Heft 2—3 (1911).
9. G. ZEMPLÉN, E. FISCHER: Neue Synthese von Aminooxysäuren und von Piperidonderivaten. Ber. **42,** 4878 (1909).
10. G. ZEMPLÉN, H. PRINGSHEIM: Studien über die Polysaccharide spaltenden Fermente in Pilzpreßsaften. Z. phys. Chem. **62,** 368 (1909).
11. G. ZEMPLÉN, E. FISCHER: Über Amino-guanidocapronsäure. Ber. **43,** 934 (1910).
12. G. ZEMPLÉN, E. FISCHER: Nachtrag zu den Mitteilungen über ε-Amino-α-guanidocapronsäure und über neue Synthesen von Aminooxysäuren und von Piperidonderivaten. Ber. **43,** 2189 (1910).
13. G. ZEMPLÉN, E. FISCHER: Einige Derivate der Cellobiose. Ber. **43,** 2336 (1910).
14. G. ZEMPLÉN, E. FISCHER: Verhalten der Cellobiose gegen einige Enzyme. Liebigs Ann. **372,** 254 (1910).
15. G. ZEMPLÉN: Stärke, Dextrine, Inuline, Cellulosen usw. in Biochem. Handlexikon **2,** 114 (1911).
16. G. ZEMPLÉN: Stickstoffhaltige Kohlenhydrate, in Biochem. Handlexikon, **2,** 527 (1911).
17. G. ZEMPLÉN: Aliphatische Aminosäuren, in Biochem. Handlexikon, **4,** 486 (1911).
18. G. ZEMPLÉN: Schwefelhaltige Aminosäuren, in Biochem. Handlexikon, **4,** 648 (1911).
19. G. ZEMPLÉN: Heterocyclische Aminosäuren, in Biochem. Handlexikon, **4,** 712 (1911).
20. G. ZEMPLÉN: Indol und Indolabkömmlinge, in Biochem. Handlexikon, **4,** 840 (1911).
21. G. ZEMPLÉN: Partielle Hydrolyse der Tunicaten-Cellulose. Bildung von Cellobiose. Z. phys. Chem. **72,** 58 (1911).
22. G. ZEMPLÉN: Adatok a növények szabad nitrogénfelvételéhez (Angaben zur freien Stickstoffaufnahme der Pflanzen) (ungarisch). Erdészeti Kísérletek **13,** Heft 3—4 (1911).

* Zusammengestellt von ÁDÁM MAJOR.

23a. G. ZEMPLÉN: Az ureáz ipari alkalmazását célzó kísérletek (Versuche zur industriellen Verwendung der Urease) (ungarisch). Vegyészeti Lapok **7,** Heft 7 (1912).
23b. G. ZEMPLÉN: Versuche zur technischen Anwendung der Urease aus Robiniensamen. Z. angew. Chem. **25,** 1560 (1912).
24. G. ZEMPLÉN: Über die Verbreitung der Urease bei höheren Pflanzen. Z. physiol. Chem. **79,** 230 (1912).
25. G. ZEMPLÉN: Darstellung, Gewinnung, Nachweis und Bestimmung der höheren Kohlenhydrate. Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden. **6,** 1 (1912).
26a. G. ZEMPLÉN: Beiträge zur chemischen Zusammensetzung der Korksubstanz. Z. physiol. Chem. **85,** 173 (1913).
26b. G. ZEMPLÉN: Adatok a parafa kémiai ismeretéhez (Angaben zur Kenntnis des Korkes) (ungarisch) Erdészeti Kísérletek **15,** Heft 1—2 (1913).
27a. G. ZEMPLÉN: Adatok a cellulóz részleges hidrolíziséhez (Beiträge zur partiellen Hydrolyse der Cellulose) (ungarisch). Erdészeti Kísérletek **15,** Heft 1—2 (1913).
27b. G. ZEMPLÉN: Siehe unter 27a, Matem. Természettud. Ért. **31,** 626 (1913).
27c. G. ZEMPLÉN: Beiträge zur partiellen Hydrolyse der Cellulose. Z. physiol. Chem. **85,** 173 (1913).
28a. G. ZEMPLÉN: A gentiobiózról (Über die Gentiobiose) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **31,** 689 (1913).
28b. G. ZEMPLÉN: Über die Gentiobiose. Z. physiol. Chem. **85,** 399 (1913).
29a. G. ZEMPLÉN: Az emulszin hatóképessége piridin jelenlétében (Aktivität des Emulsins in Gegenwart von Pyridin) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **31,** 698 (1913).
29b. G. ZEMPLÉN: Verhalten des Emulsins in Gegenwart von Pyridin. Z. physiol. Chem. **85,** 415 (1913).
30. G. ZEMPLÉN: Darstellung und Nachweis der Glykoside, in Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden **7,** 731 (1913).
31. G. ZEMPLÉN: Gummisubstanzen, Hemicellulosen, Pflanzenschleim, Huminstoffe, in Biochem. Handlexikon **8,** 1 (1914).
32. G. ZEMPLÉN: Stärke, Dextrine, Kohlenhydrate der Inulingruppe, Cellulosen, usw. in Biochem. Handlexikon **8,** 23 (1914).
33. G. ZEMPLÉN: Glykogen, in Biochem. Handlexikon **8,** 85 (1914)
34. G. ZEMPLÉN: Die einfachen Zuckerarten, in Biochem. Handlexikon **8,** 96 (1914).
35. G. ZEMPLÉN: Cyklosen, in Biochem. Handlexikon **8,** 285 (1914).
36. G. ZEMPLÉN: Glucoside, in Biochem. Handlexikon **8,** 289 (1914).
37. G. ZEMPLÉN: Polypeptide, in Biochem. Handlexikon **9,** 37 (1915).
38. G. ZEMPLÉN: Aminosäuren, in Biochem. Handlexikon **9,** 65 (1915).
39. G. ZEMPLÉN: Stickstoffhaltige Abkömmlinge des Eiweisses unbekannter Konstitution, in Biochem. Handlexikon **9,** 166 (1915).
40. G. ZEMPLÉN: Harnstoff und Derivate, in Biochem. Handlexikon **9,** 167 (1915).
41. G. ZEMPLÉN: Guanidin, Kreatin, Kreatinin, in Biochem. Handlexikon **9,** 187 (1915).
42. G. ZEMPLÉN: Amine, in Biochem. Handlexikon **9,** 201 (1915).
43. G. ZEMPLÉN: Basen mit unbekannter und nicht sicher bekannter Konstitution, in Biochem. Handlexikon **9,** 209 (1915).
44. G. ZEMPLÉN: Cholin, Betain, Neurin, Muscarin, Trigonellin, Stachydrin und Hypaphorin, in Biochem. Handlexikon **9,** 211 (1915).
45. G. ZEMPLÉN: Indol und Indolabkömmlinge, in Biochem. Handlexikon **9,** 227 (1915).
46a. G. ZEMPLÉN, D. LÁSZLÓ: A szőlőcukor és a cellobióz új származékai (Neue Derivate der Glucose und der Cellobiose) (ungarisch). Magyar Chem. Foly. **21,** Heft 3—4 (1915).
46b. G. ZEMPLÉN, D. LÁSZLÓ: Einige neue Derivate der Glucose und der Cellobiose. Ber. **48,** 915 (1915).
47. G. ZEMPLÉN: Enzimek és gyakorlati alkalmazásuk (Enzyme und ihre praktische Anwendung). Beilage zum 19. 20. Jahrgang von Magyar Chem. Foly. S. 350 (1915).
48. G. ZEMPLÉN: Megemlékezés Baeyer Adolfról (Nachruf auf Adolf Baeyer) (ungarisch). Magyar Chem. Foly. **23,** Heft 8—9 (1917).
49a. G. ZEMPLÉN: A glükozidok bontásáról és az amygdalinról (Über den Abbau der Glycoside und über das Amygdalin) (ungarisch). Magyar Chem. Foly. **27,** Heft 1—3 (1921).
49b. G. ZEMPLÉN: Über die Spaltung einiger Glykoside und über Amygdalin. Ber. **53,** 996 (1920).
50. G. ZEMPLÉN, A. KUNZ: A salicin egynéhány nitrogéntartalmú származékáról és új oxy-benzil-aminokról (Über einige stickstoffhaltige Derivate des Salicins und über neue Oxy-benzylamine) (ungarisch). Magyar Chem. Foly. **27,** Heft 11—12 (1921).

51. G. ZEMPLÉN: Bemerkung zu der Abhandlung von KURT HESS und E. MESSMER: Über die Synthese von Fettsäurederivaten der Zuckerarten. Ber. **54,** 980 (1921).
52. G. ZEMPLÉN, R. OSWALD: Spezielle analytische und synthetische Methoden der Kohlenhydrate, in Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, **1,** 1 (1922).
53. G. ZEMPLÉN, A. KUNZ: A szőlőcukor nátriumvegyületei és az acilezett cukrok elszappanosítása (Die Natriumverbindungen der Glucose und die Verseifung der acylierten Zucker) (ungarisch). Magyar Chem. Foly. **29,** Heft 1—3 (1923).
54. G. ZEMPLÉN, S. HOFFMAN, A. KUNZ: Synthese einer Säure der Digitoxinsäure Gruppe. Ber. **56,** 686 (1923).
55. G. ZEMPLÉN: A monoklórecetsav hatása a szénhidrátokra (Die Wirkung der Monochlroessigsäure auf die Kohlenhydrate) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **40,** 198 (1923).
56. G. ZEMPLÉN: Kohlenhydrate, in Biochem. Handlexikon **10,** 213 (1923).
57. G. ZEMPLÉN: Gummisubstanzen, Hemicellulosen, Pflanzenschleime, Huminstoffe, in Biochem. Handlexikon **10,** 220 (1923).
58. G. ZEMPLÉN: Stärke, Dextrine, Kohlenhydrate der Inulingruppe, in Biochem. Handlexikon **10,** 240 (1923).
59. G. ZEMPLÉN: Glykogen, in Biochem. Handlexikon **10,** 347 (1923).
60. G. ZEMPLÉN: Die einfachen Zuckerarten, in Biochem. Handlexikon **10,** 357 (1923).
61. G. ZEMPLÉN: Stickstoffhaltige Kohlenhydrate, in Biochem. Handlexikon **10,** 721 (1923).
62. G. ZEMPLÉN: Cyklosen, in Biochem. Handlexikon **10,** 743 (1923).
63. G. ZEMPLÉN: Glykoside, in Biochem. Handlexikon **10,** 752 (1923).
64. G. ZEMPLÉN: Polypeptide, in Biochem. Handlexikon **11,** 1 (1923).
65. G. ZEMPLÉN: Aminosäuren, in Biochem. Handlexikon **11,** 47 (1923).
66. G. ZEMPLÉN: Stickstoffhaltige Abkömmlinge des Eiweisses unbekannter Konstitution, in Biochem. Handlexikon **11,** 202 (1924).
67. G. ZEMPLÉN: Harnstoff und Derivate, in Biochem. Handlexikon **11,** 205 (1924).
68. G. ZEMPLÉN: Guanidin, Kreatin, Kreatinin, in Biochem. Handlexikon **11,** 243 (1924).
69. G. ZEMPLÉN: Amine, in Biochem. Handlexikon **11,** 271 (1924).
70. G. ZEMPLÉN: Basen mit unbekannter und nicht sicher bekannter Konstitution, in Biochem. Handlexikon **11,** 292 (1924).
71. G. ZEMPLÉN: Cholin, Betain, Neurin, Muscarin, in Biochem. Handlexikon **11,** 295 (1924).
72. G. ZEMPLÉN: Indol und Indolabkömmlinge, in Biochem. Handlexikon **11,** 312 (1924).
73. G. ZEMPLÉN: Synthese der Amygdalinsäure aus Gentiobiose. Ber. **57,** 698 (1924).
74. G. ZEMPLÉN, A. KUNZ: Studien über Amygdalin, 3. Über Amygdalinsäure. Ber. **57,** 1194 (1924).
75. G. ZEMPLÉN, A. KUNZ: Studien über Amygdalin, 4. Synthese des natürlichen l-Amygdalins. Ber. **57,** 1357 (1924).
76a. G. ZEMPLÉN: A gentiobiózról és az amygdalinnal való összefüggéséről (Über Gentiobiose und ihren Zusammenhang mit Amygdalin) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **42,** 292 (1925).
76b. G. ZEMPLÉN: siehe unter 76a, Magyar Chem. Foly. **31,** Heft 7—12 (1925).
77. G. ZEMPLÉN, G. BRAUN: Über einige Ätherverbindungen des Salicins. Ber. **58,** 1405 (1925).
78a. G. ZEMPLÉN: Methylezett cukrok redukáló képessége (Reduktionsvermögen methylierter Zucker) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **43,** 101 (1926).
78b. G. ZEMPLÉN, G. BRAUN: Reduktionsvermögen der methylierten Zucker. Ber. **58,** 2566 (1925).
79. G. ZEMPLÉN: A Magyar Tudományos Akadémia hatása a kémiai tudományok fejlődésére (Einfluß der Ungarischen Akademie der Wissenschaften auf die Entwicklung der chemischen Wissenschaften) (ungarisch). Budapest, 1926.
80. G. ZEMPLÉN: Redukáló disaccharidok lebontása és a disaccharidok szerkezetének közvetlen bizonyítása (Abbau reduzierender Disaccharide und unmitelbarer Strukturbeweis der Disaccharide) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **43,** 111 (1926).
81. G. ZEMPLÉN: Bemerkungen zur Arbeit von Ernst Waser: Untersuchungen in der Phenylalanin-Reihe 6. Decarboxylierung des Tyrosins und des Leucins. Helv. Chim. Acta **9,** 115 (1926).
82a. G. ZEMPLÉN: Redukáló disaccharidok lebontása 2. A cellobiose szerkezete (Abbau reduzierender Disaccharide, 2. Struktur der Cellobiose) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **44,** 34 (1927).
82b. G. ZEMPLÉN, D. KISS, Z. CSŰRÖS, S. MÜLLER: Abbau der reduzierenden Biosen, 1. Direkte Konstitutions-Ermittlung der Cellobiose. Ber. **59,** 1254 (1926).

83a. G. ZEMPLÉN: Redukáló disaccharidok lebontása, 3. A turanóz és a melicitóz szerkezetének megállapítása (Abbau reduzierender Disaccharide, 3. Konstitutionsermittlung der Turanose und der Melicitose) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **44,** 49 (1927).
83b. G. ZEMPLÉN, G. BRAUN: Abbau der reduzierenden Biosen, 2. Konstitution der Turanose und der Melizitose. Ber. **59,** 2230 (1926).
84a. G. ZEMPLÉN, D. KISS, A. JÓKAY: Abbau der reduzierenden Biosen, 3. Direkte Konstitutions-Ermittlung des Milchzuckers. Ber. **59,** 2402 (1926).
84b. G. ZEMPLÉN: Redukáló disaccharidok lebontása, 4. A tejcukor szerkezetének közvetlen bizonyítása (Abbau reduzierender Disaccharide, 4. Unmittelbarer Strukturbeweis der Lactose) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **44,** 72 (1927).
85. G. ZEMPLÉN: Abbau der reduzierenden Biosen, 4. Nachtrag zur Konstitution der Turanose und Melizitose. Ber. **59,** 253 (1926).
86a. G. ZEMPLÉN: Abbau der reduzierenden Biosen, 5. Konstitutions-Ermittlung der Melibiose und der Raffinose. Ber. **60,** 923 (1927).
86b. G. ZEMPLÉN: Redukáló disaccharidok lebontása, 5. A melibióz és a raffinóz szerkezetének bizonyítása (Abbau reduzierender Disaccharide, 5. Strukturbeweis der Melibiose und der Raffinose) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **44,** 89 (1927).
87a. G. ZEMPLÉN, D. KISS: Abbau der reduzierenden Biosen, 6. Über die durch Abbau des Milchzuckers gewonnene d-Galakto-d-Arabinose. Ber. **60,** 1309 (1927).
87b. G. ZEMPLÉN: A tejcukor lebontásánál keletkező d-galakto-d-arabinózról (Über die beim Abbau der Lactose entstehende d-Galacto-d-Arabinose) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **44,** 135 (1927).
88. G. ZEMPLÉN, Z. BRUCKNER: Abbau der reduzierenden Biosen, 7. Konstitutions-Ermittlung der Maltose. Ber. **60,** 1555 (1927).
89a. G. ZEMPLÉN, D. KISS: Abbau der d-Glykose und der d-Glykoheptose. Ber. **60,** 165 (1927).
89b. G. ZEMPLÉN: A szőlőcukor és a glükoheptóz lebontása (Abbau der Glucose und der Glykoheptose) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **44,** 114 (1927).
90a. G. ZEMPLÉN, D. KISS: Über das freie kristallisierte Nitril der Glykonsäure. Ber. **60,** 171 (1927).
90b. G. ZEMPLÉN: A glükonsav szabad kristályos nitriljéről (Über das freie kristalline Nitril der Glykonsäure) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **44,** 106 (1927).
91. G. ZEMPLÉN: A maltóz szerkezete (Konstitution der Maltose) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **44,** 141 (1927).
92. G. ZEMPLÉN: A foszforpentaklorid hatása a szabad szénhidrátokra és glükozidokra (Einfluß des Phosphorpentachlorids auf die freien Kohlenhydrate und Glycoside) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **45,** 48 (1927).
93. G. ZEMPLÉN: A cellobiózból keletkező magasabbrendű szénhidrátról (Über das höhere, aus Cellobiose entstehende Kohlenhydrat) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **45,** 79 (1927).
94. G. ZEMPLÉN: Kutatások az izomaltózról (Forschungen über Isomaltose) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **45,** 85 (1927).
95. G. ZEMPLÉN: A casein újfajta szétbontását célzó kutatások (Forschungen über einen neuartigen Abbau des Caseins) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **45,** 106 (1927).
96a. G. ZEMPLÉN: Adatok a solanin szerkezetéhez (Beiträge zur Konstitution des Solanins) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **45,** 125 (1927).
96b. G. ZEMPLÉN, Á. GERECS: Beiträge zur Konstitution des Solanins. Ber. **61,** 2294 (1928).
97. G. ZEMPLÉN: A Karrer-féle cellálról (Über das Karrer'sche Cellal) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **45,** 137 (1927).
98. G. ZEMPLÉN, Z. CSŰRÖS, Z. BRUCKNER: Einwirkung von Trimethylamin auf Acetobrom-Cellobiose und Acetobrom-Maltose. Ber. **61,** 927 (1928).
99a. G. ZEMPLÉN, Z. BRUCKNER: Einwirkung von Trimethylamin und anderen Basen auf Acetobrom-cellobiose. Ber. **61,** 2481 (1928).
99b. G. ZEMPLÉN: Trimetilamin és más bázisok hatása acetobrómcellobiózra (Einfluß von Trimethylamin und anderen Basen auf Acetobromcellobiose) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **46,** 27 (1929).
100a. G. ZEMPLÉN, Z. CSŰRÖS, Á. GERECS, S. ACZÉL: Beiträge zur Kenntnis des Phlorrhizins und des Quercitrins. Ber. **61,** 2486 (1928).
100b. G. ZEMPLÉN: Adatok a phlorrhizin és a quercitrin szerkezetéhez (Beiträge zur Konstitution des Phlorrhizins und des Quercitrins) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **46,** 309 (1929).

101a. G. ZEMPLÉN: A Pictet-féle állítólagos nádcukor szintézisről (Über die angebliche Rohrzuckersynthese von Pictet) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **46,** 363 (1929).
101b. G. ZEMPLÉN, Á. GERECS: Notiz zur Synthese des Rohrzuckers. Ber. **62,** 984 (1929).
102. G. ZEMPLÉN, Z. BRUCKNER, Á. GERECS: Synthesen in der Kohlenhydratgruppe mit Hilfe von sublimiertem Eisenchlorid, 1. Darstellung der Bioside der α-Reihe. Ber. **62,** 985 (1929).
103. G. ZEMPLÉN: Einwirkung von Aluminiummetall und Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, 1. Synthese von α-Biosiden. Ber. **62,** 990 (1929).
104a. G. ZEMPLÉN, Z. CSŰRÖS: Aufspaltung des Laevoglykosans mit Titantetrachlorid. Ber. **62,** 993 (1929).
104b. G. ZEMPLÉN: A titántetraklorid hatása a laevoglükozánra (Einwirkung des Titantetrachlorids auf das Lävoglycosan) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **47,** 35 (1930).
105a. G. ZEMPLÉN, Z. BRUCKNER, E. PACSU: Über die Verseifung acetylierter Zucker und verwandter Substanzen. Ber. **62,** 1613 (1929).
105b. G. ZEMPLÉN, J. PACSU: Acetilezett cukrok és rokonvegyületek elszappanosítása (Verseifung acetylierter Zucker und anderer verwandten Verbindungen) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **47,** 65 (1930).
106a. G. ZEMPLÉN, S. MÜLLER: Über Alizaringlykosid und Alizarinbiosid. Ber. **62,** 2107 (1929).
106b. G. ZEMPLÉN, S. MÜLLER: Az alizaringlükozid és az alizarinbiozidok (Das Alizaringlycosid und die Alizarinbioside) (ungarisch). Magyar Biol. Kut. Int. II. Oszt. Munkái, Band 3 (1930).
106c. G. ZEMPLÉN, S. MÜLLER: Tanulmányok az alizaringlükozidról és az alizarinbiozidokról (Studien über Alizaringlycosid und Alizarinbioside) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **47,** 41 (1930).
107a. G. ZEMPLÉN, Z. CSŰRÖS: Einwirkung von Nitrosylbromid auf Aminosäuren. Ber. **62,** 2118 (1929).
107b. G. ZEMPLÉN, Z. CSŰRÖS: Nachtrag zu der Mitteilung über die Einwirkung von Nitrosylbromid auf Aminosäuren. Ber. **63,** 98 (1930).
108. G. ZEMPLÉN: Az α-sorozatbeli biozidok előállításmódja (Darstellungsmethode von Biosiden der α-Reihe) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **47,** 22 (1930).
109. G. ZEMPLÉN, Z. BRUCKNER: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, 3. Synthese der achtfach methylierten Cellobiose. Ber. **63,** 1820 (1930).
110. G. ZEMPLÉN, Z. CSUKÁS, L. POLGÁR: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, 4. Direkte Darstellung der Alkylbioside der α-Reihe. Ber. **63,** 2720 (1930).
111. G. ZEMPLÉN: Ilosvay Lajos 80-ik születésnapjára (Zum 80. Geburtstag von Lajos Ilosvay) (ungarisch). Magyar Chem. Foly. **37,** Heft 10 (1931).
112. G. ZEMPLÉN, Z. BRUCKNER, Á. GERECS: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, 5. Synthese der Dekaacetyl-1-β-methyl-α-und β-cellobioside-6-glykose. Ber. **64,** 744 (1931).
113a. G. ZEMPLÉN, Z. CSŰRÖS: Synthesen in der Kohlenhydrat-Gruppe mit Hilfe von sublimiertem Eisenchlorid, 2. Darstellung der Cellobioside der α-Reihe. Ber. **64,** 993 (1931).
113b. G. ZEMPLÉN: Szublimált vaskloriddal végzett szintézisek és a szénhidrátok csoportjában α-sorozatbeli cellobiozidok előállítása (Synthesen mit sublimiertem Eisenchlorid und Darstellung von Cellobiosiden der α-Reihe in der Kohlenhydratgruppe) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **48,** 494 (1932).
114. G. ZEMPLÉN, Á. GERECS: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker 6. Synthese von Gentiobiose und Cellobiosido-6-glykose-Derivaten. Ber. **64,** 1545, (1931).
115. G. ZEMPLÉN, Z. BRUCKNER: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, 7. Synthese der 1-β-Methyl-6-α-glykosido-glykose. Beitrag zur Isomaltose-Frage. Ber., **64,** 1852 (1931).
116. G. ZEMPLÉN, Á. GERECS: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, 8. Synthese der Tridekaacetyl-1-β-methyl-6-β-cellobiosido-gentiobiose. Ber. **64,** 2458 (1931).
117. G. ZEMPLÉN: Kohlenhydrate, in Biochem. Handlexikon **13,** 1 (1931).
118. G. ZEMPLÉN: Higanysók hatása acetohalogén cukrokra, 4. (Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, 4.) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **48,** 53 (1932).

119. G. ZEMPLÉN: Trisaccharid szintézisek higanysók segítségével (Trisaccharidsynthese mit Hilfe von Quecksilbersalzen) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **48,** 316 (1932).
120. G. ZEMPLÉN: Gentiobióz és cellobiozido-6-glükóz származékok szintézise higanysók segítségével (Synthese von Gentiobiose und Cellobiosido-6-Glucosederivaten mit Hilfe von Quecksilbersalzen) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **48,** 509 (1932).
121. G. ZEMPLÉN: 6-Glükozido-α-glükóz származékok szintézise és az izomaltóz kérdés (Synthese von 6-Glykosido-α-glucosederivaten und die Isomaltose-Frage) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **48,** 739 (1932).
122. G. ZEMPLÉN: Egy tetrasaccharid-glükozid szintézise (Synthese eines Tetrasaccharid-glycosids) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **48,** 752 (1932).
123. G. ZEMPLÉN, Á. GERECS: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, 9. Synthese von Derivaten der β-1-1-Rhamnosido-6-d-glykose. Ber. **67,** 2049 (1934).
124. G. ZEMPLÉN, Z. CSŰRÖS: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, 10. Synthese von Derivaten der vermutlichen β-1-d-Glykosido-2- oder 3-d-glykose. Ber. **67,** 2051 (1934).
125. G. ZEMPLÉN: Egy rhamnozido-glükóz szintézise (Synthese einer Rhamnosidoglucose) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **53,** 232 (1935).
126. G. ZEMPLÉN, Á. GERECS: Konstitution und Synthese der Rutinose, der Biose des Rutins. Ber. **68,** 1318 (1935).
127. G. ZEMPLÉN, Á. GERECS: Über Robinobiose und Kämpherol-rhamnosid. Ber. **68,** 2054 (1935).
128. G. ZEMPLÉN: A rutin glükozid disaccharidjának, a »rutinóz«-nak szerkezete és szintézise (Konstitution und Synthese der »Rutinose«, des Disaccharids des Glykosids Rutin) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **54,** 208 (1936).
129. G. ZEMPLÉN: A robininról, a robinobiózról és a kämpherol-rhamnozidról (Über Robinin, Robinobiose und Kämpherol-rhamnosid) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **54,** 375 (1936).
130. G. ZEMPLÉN: Ilosvay Lajos (Nachruf. ungarisch). Természettud. Közl. **68,** Heft 21—22 (1936).
131. G. ZEMPLÉN, Á. GERECS, M. RADOS: Verhalten der Glucose gegen Rhodanwasserstoffsäure. Ber. **69,** 748 (1936).
132a. G. ZEMPLÉN, Á. GERECS, I. HADÁCSY: Über die Verseifung acetylierter Kohlenhydrate. Ber. **69,** 1827 (1936).
132b. G. ZEMPLÉN: Acetilezett szénhidrátok elszappanosítása (Verseifung acetylierter Kohlenhydrate) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **55,** 432 (1937).
133. G. ZEMPLÉN: A neolinarinról, a *Linaria vulgaris*nak új glükozidjáról (Über Neolinarin, ein neues Glykosid des *Linaria vulgaris*) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **55,** 652 (1937).
134. G. ZEMPLÉN: A trehalóznak egyszerű előállításmódja (Eine einfache Herstellungsmethode der Trehalose) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **55,** 659 (1937).
135. G. ZEMPLÉN: A lusitanicosidnak, a *Cerasus lusitanica Lois.* glükozidjának szerkezete és szintézise (Konstitution und Synthese von Lusitanicosid, des Glykosids von *Cerasus lusitanica Lois*) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **56,** 560 (1937).
136. G. ZEMPLÉN, Z. CSŰRÖS, S. ANGYAL: Über benzylierte Derivate des Lävoglucosans und der Glucose. Ber. **70,** 1848 (1937).
137. G. ZEMPLÉN, Á. GERECS, E. ILLÉS: Verhalten der Fructose gegen Rhodanwasserstoffsäure. Ber. **71,** 590 (1938).
138. G. ZEMPLÉN, E. BALASSA, M. GÁRDONYI: Über einige Umwandlungen der Nitrile der Zuckerreihe. Ber. **71,** 768 (1938).
139. G. ZEMPLÉN, Á. GERECS, H. FLESCH: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, 11. Synthese einiger Derivate der β-1-1-Rhamnosido-6-d-galaktose. Ber. **71,** 774 (1938).
140. G. ZEMPLÉN, A. TETTAMANTI: Über die Biose des Hesperidins und des Neohesperidins. Ber. **71,** 2511 (1938).
141a. G. ZEMPLÉN, Á. GERECS: Darstellung der Rutinose aus Rutin ohne Fermentwirkung. Ber. **71,** 2520 (1938).
141b. G. ZEMPLÉN: A rutinóznak előállítása rutinból enzim hatása nélkül (Darstellung von Rutinose ohne Enzymwirkung) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **57,** 940 (1938).
142. G. ZEMPLÉN: A scillabióz szerkezete (Die Konstitution der Scillabiose) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **57,** 999 (1938).

143. G. ZEMPLÉN: Neue Richtungen der Glykosid-Synthese. Fortschritte d. Chemie org. Naturstoffe (Springer Verlag Wien) **1,** 1 (1938).
144. G. ZEMPLÉN: A hesperidinnek és a neohesperidinnek szerkezete (Konstitution des Hesperidins und des Neohesperidins) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **57,** 672 (1938).
145. G. ZEMPLÉN: Az izoprimveróznak, az α-l-xylosido-6-d-glükóznak, a primveróz isomerjének és származékainak szintézise (Synthese der Isoprimverose, der α-l-Xylosido-6-d-Glucose, des Isomers der Primverose und seiner Isomere) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **58,** 356 (1939).
146a. G. ZEMPLÉN: A ruberythrinsavnak, a festőbuzér fő glükozidjának szintézise (Synthese der Ruberythrinsäure, des Hauptglycosids von *Rubia tinctorum*) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **58,** 380 (1939).
146b. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR: Synthese der Ruberythrinsäure des Hauptglykosids der Krappwurzel. Ber. **72,** 913 (1939).
147a. G. ZEMPLÉN: A primveróznak és származékainak új, kiadós szintézise (Eine neue, ausgiebige Synthese der Primverose und ihrer Derivate) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **58,** 58 (1939).
147b. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, 13. Eine neue, ausgiebige Synthese der Primverose-Derivate und der Primverose. Ber. **72,** 47 (1939).
148. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, 12. Synthese der Isoprimverose (6-α-d-xylosido-d-glucose) der α-Isomere der Primverose und ihrer Derivate. Ber. **72,** 1160 (1939).
149. G. ZEMPLÉN: Neuere Richtungen der Oligosaccharid-Synthese. Fortschritte d. Chemie org. Naturstoffe (Springer Verlag, Wien) **2,** 160 (1939).
150. G. ZEMPLÉN, Á. GERECS, TH. VALATIN: Über Lävomannosan. Ber. **73,** 575 (1940).
151. G. ZEMPLÉN: Neuere Ergebnisse der Kohlenhydratforschung. Ber. **74,** 75 (1941).
152a. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR: Endgültige Konstitutionsaufklärung des Robinins. Ber. **74,** 1783 (1941).
152b. G. ZEMPLÉN: A robinin glükozidnak végérvényes szerkezete (Endgültige Konstitution des Glykosids Robinin) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **60,** 803 (1941).
153a. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR: Konstitutionsermittlung und Synthese des Linarins und Pektolinarins aus ihrem Aglykon und aus Rutinose. Ber. **74,** 1818 (1941).
153b. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR: A linarin és pektolinarin szerkezete és szintézise (Konstitution und Synthese des Linarins und Pektolinarins) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **60,** 780 (1941).
154. G. ZEMPLÉN: A szénhidrátkutatás újabb eredményei (Neuere Ergebnisse der Kohlenhydratforschung) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **60,** 413 (1941).
155. G. ZEMPLÉN: A festőbuzér a szerves kémia mai megvilágításában (Die Krappwurzel vom heutigen Gesichtspunkt der organischen Chemie) (ungarisch). Természettud. Közl. **73,** 1 (1941).
156a. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR: Über Sophorabiosid, ein neues Glykosid der *Sophora japonica L.* Ber. **75,** 482 (1942).
156b. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR: A sophorabiozidról, a *Sophora japonica L.* új glükozidjáról (Über Sophorabiosid, ein neues Glykosid der *Sophora japonica L.*) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **61,** 53 (1942).
157a. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR, L. MESTER: Über Neolinarin, ein neues Glykosid der *Linaria vulgaris L.* Ber. **75,** 489 (1942).
157b. G. ZEMPLÉN: A neolinarinnak végérvényes szerkezete (Endgültige Konstitution des Neolinarins) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **61,** 67 (1942).
158a. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR: Synthese eines Phloracetophenon-glykosids, eines Naringenin-glykosids und des Paraphlorrhizins. Ber. **75,** 645 (1942).
158b. G. ZEMPLÉN: A para-phlorrhizin szintézise (Synthese des Paraphlorrhizins) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **61,** 42 (1942).
159a. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR: Synthese des natürlichen Phlorrhizins. Ber. **75,** 1040 (1942).
159b. G. ZEMPLÉN: A természetben előforduló phlorrhizin szintézise (Synthese des natürlichen Phlorrhizins) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **61,** 551 (1942).
160a. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR: Synthese des Glucohesperitins, des Hesperitinglykosids. Ber. **75,** 1043 (1042).
160b. G. ZEMPLÉN: A glukohesperetinnek, a hesperetin-7-glükozidnak szintézise (Synthese des Glucohesperetins, des Hesperetin-7-glycosids) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **61,** 578 (1942).

161a. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR, L. MESTER: Synthese des Sakuranins, des Para-isosakuranins und des 4-Methylphlorrhizins. Ber. **75,** 1432 (1942).
161b. G. ZEMPLÉN: A para-izosakuranin és a 4-metil-phlorrhizin szintézise (Synthese des Para-isosakuranins und des 4-Methyl-Phlorrhizins) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **61,** 559 (1942).
161c. G. ZEMPLÉN: A sakuranin glükozid szintézise (Synthese des Sakuranin-glykosids) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **61,** 589 (1942).
162. G. ZEMPLÉN, L. MESTER: Synthese des Asebotins. Ber. **75,** 1298 (1942).
163. G. ZEMPLÉN: A hesperetinnek átalakítása diosmetinné (Die Umwandlung des Hesperetins zu Diosmetin) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **61,** 886 (1942).
164. G. ZEMPLÉN: A hesperidinnek átalakítása diosminná (Die Umwandlung des Hesperidins zu Diosmin) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **61,** 897 (1942).
165. G. ZEMPLÉN: Az izosakuranetinnek átalakítása acacetinné (Die Umwandlung des Isosakuranetin zu Acacetin) (ungarisch). Matem. Természettud. Ért. **61,** 908 (1942).
166. G. ZEMPLÉN: A József Nádor Műegyetem Szerves Kémiai Intézetének működése 1913-tól 1941-ig (Tätigkeit des Instituts für Organische Chemie der Palatin Joseph Technischen Universität, Budapest) (ungarisch). Magyar Chem. Foly. **48,** 6 (1942).
167. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR, I. SZÉKELY: Synthese des Salipurposids und des Isosalipurposids. Ber. **76,** 386 (1943).
168. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR, L. FARKAS: Konstitutionsermittlung des Sophoricosids, eines Isoflavonglykosids des *Sophora japonica L.* Ber. **76,** 267 (1943).
169. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR: Umwandlung des Hesperetins in Diosmetin, des Hesperidins in Diosmin und des Isosakuranetins in Acacetin. Ber. **76,** 452 (1943).
170. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR: Synthese des Hesperidins. Ber. **76,** 733 (1943).
171. G. ZEMPLÉN, L. MESTER: Synthese des Apigenin-glykosid-(5), der *Amorpha Fruticosa* L. Ber. **76,** 776 (1943).
172. G. ZEMPLÉN, L. FARKAS: Vollständige Synthese des Linarins und des Pektolinarins. Ber. **76,** 937 (1943).
173. G. ZEMPLÉN, L. FARKAS: Synthese des Genistins. Ber. **76,** 1110 (1943).
174. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR, F. SZEGŐ: Synthese des Eriodictiols und des 3-Oxy-paraphlorrhizins. Ber. **76,** 1112 (1943).
175. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR, S. MORVAY: Synthese von zwei Glykosiden des Salirepols. Ber. **76,** 1165 (1943).
176. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR, J. MECHNER: Synthese des Glykosids Toringin. Ber. **77,** 99 (1944).
177. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR, K. THIELE: Synthese des Paraasebotins. Ber. **77,** 446 (1944).
178. G. ZEMPLÉN: Természetes és mesterséges glükozidok (Natürliche und synthetische Glykoside) (ungarisch). Budapest, 1944.
179. G. ZEMPLÉN, L. FARKAS, A. BIEN: Synthese des Ononins. Ber. **77,** 452 (1944).
180. G. ZEMPLÉN, L. MESTER, E. KARDOS: Synthese des Isoasebotins und des Sakuranetin-glycosids-(4). Ber. **77,** 457 (1944).
181a. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR, L. BOSKOVITZ: Synthese des Isobetulosids. Ber. **77,** 784 (1944).
181b. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR: Synthese des Isobetulosids. Acta Chim. Hung. **1,** 108 (1951).
182. G. ZEMPLÉN, L. MESTER: Az akaciin szerkezetéről (Über die Konstitution des Acaciins) (ungarisch). Magyar Kémiai Folyóirat **56,** 1 (1950).
183. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR: Synthese der Melibiose und Allolactose. Acta Chim. Hung. **1,** 245 (1951).
184a. G. ZEMPLÉN, L. MESTER: Cukorformazánok előállítása (Darstellung von Zuckerformazanen) (ungarisch). Magyar Tud. Akad. III. és VI. Oszt. Vegyészcsop. Közl. **1,** 36 (1951).
184b. G. ZEMPLÉN, L. MESTER: Darstellung der Formazane in der Zuckergruppe. Acta Chim. Hung. **2,** 9 (1952).
185. G. ZEMPLÉN: Flavon csoportbeli glükozidok kérdései (Probleme von Glycosiden der Flavongruppe) (ungarisch). Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **2,** 35 (1952).
186a. G. ZEMPLÉN, L. MESTER: Cukorformazánok szerkezetéről (Über die Konstitution der Zuckerformazane) (ungarisch). Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **1,** 73 (1952).
186b. G. ZEMPLÉN, L. MESTER, A. MESSMER, E. ECKHART: Über die Konstitution der Formazane der Zuckerreihe. Acta Chim. Hung. **2,** 25 (1952).
187. G. ZEMPLÉN, L. MESTER: Cukorformazánok oxidációja és redukciója (Oxydation und Reduktion von Zuckerformazanen) (ungarisch). Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **3,** 7 (1953).

188. G. ZEMPLÉN, E. ECKHART: Darstellung der Zuckertetrazolium-Verbindungen. Ber. **86,** 472 (1953).
189. G. ZEMPLÉN, A. MESSMER: Darstellung der Thio-aldonsäure phenylhydrazide durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Zuckerformazane. Ber. **86,** 697 (1953).
190. G. ZEMPLÉN, L. MESTER, A. MESSMER, E. ECKHART: Új nitrogéntartalmú cukorszármazékok előállítása (Darstellung neuer, stickstoffhaltiger Zuckerderivate) (ungarisch). Magyar Kém. Foly. **59,** 206 (1953).
191. G. ZEMPLÉN, J. SCHAWARTZ: Eine neue Synthese des 1,2,3,5-Tetraoxybenzols und die Darstellung seiner Derivate, I. Acta Chim. Hung. **3,** 487 (1953).
192a. G. ZEMPLÉN, L. MESTER, I. DŐRY: A chinasavból előállított acetontrioxycyklohexanon szerkezetéről (Über die Struktur des aus der Chinasäure dargestellten Acetontrioxycyclohexanons) (ungarisch). Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **4,** 161 (1954).
192b. G. ZEMPLÉN, L. MESTER, I. DŐRY: Über die Struktur des aus der Chinasäure dargestellten Acetontrioxycyclohexanons. Acta Chim. Hung. **4,** 151 (1954).
193a. G. ZEMPLÉN, L. MESTER, E. ECKHART: Az ún. β-acetoklór glükóz előállítása (Darstellung der sogenannten β-Acetochlor-glucose) (ungarisch). Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **4,** 197 (1954).
193b. G. ZEMPLÉN, L. MESTER, E. ECKHART: Unmittelbare Darstellung der als β-Acetochlorglucose bezeichneten Verbindung. Acta Chim. Hung. **4,** 73 (1954).
194. G. ZEMPLÉN, L. KISFALUDY: Synthese von Disacchariden mittels Kationenaustauschharzes bzw. freier Säure. Acta Chim. Hung. **4,** 79 (1954).
195a. G. ZEMPLÉN, L. MESTER, E. MÓCZÁR: Pentaoxipimelinsav-származékok redukálóképességéről (Über das Reduktionsvermögen der Pentaoxypimelinsäure-Derivate) (ungarisch). Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **4,** 191 (1954).
195b. G. ZEMPLÉN, L. MESTER, E. MÓCZÁR: Über das Reduktionsvermögen der Pentaoxypimelinsäure-Derivate. Acta Chim. Hung. **4,** 161 (1954).
196. G. ZEMPLÉN, L. MESTER, Cs. SZÁNTAY: Versuche zur Darstellung von 4,6-Diaminotetraoxybenzol und dessen Derivate. Acta Chim. Hung. **4,** 85 (1954).
197a. G. ZEMPLÉN, L. MESTER, A. MESSMER, Á. MAJOR: Orto-helyzetű nitrocsoport hatása a formazán- és tetrazoliumképzésre (Einwirkung einer ortho-ständigen Nitrogruppe auf die Formazan- und Tetrazoliumbildung) (ungarisch). Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **6,** 303 (1955).
197b. G. ZEMPLÉN, L. MESTER, A. MESSMER, Á. MAJOR: The effect of a nitro-group in ortho-position on the formation of formazan and tetrazolium. Acta Chim. Hung. **7,** 455 (1955).
198a. G. ZEMPLÉN, L. MESTER, L. PALLOS: A fizetol és az ω-oxifloracetofenon részleges acilezése, I. (Partielles Acylieren des Fisetols und des ω-Oxy-Phloracetophenons) (ungarisch). Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **6,** 309 (1955).
198b. G. ZEMPLÉN, L. MESTER, L. PALLOS: Partielles Acylieren des Fisetols und des ω-Oxy-Phloracetophenons, I. Acta Chim. Hung. **8,** 133 (1955).
199a. G. ZEMPLÉN, L. MESTER, Cs. SZÁNTAY: A p-metoxibenzaldehidtioszemikarbazon cukortartalmú analogonjainak szintézise (Synthese der zuckerhaltigen Analoga des p-Methoxybenzaldehyd-thiosemicarbazons) (ungarisch). Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **6,** 235 (1955).
199b. G. ZEMPLÉN, L. MESTER, Cs. SZÁNTAY: Über die zuckerhaltigen Analoga des p-Methoxybenzaldehyd-Thiosemicarbazons. Acta Chim. Hung. **8,** 139 (1955).
200. G. ZEMPLÉN, I. DŐRY, Z. MÉSZÁROS: A chinasav néhány származékáról (Über einige Derivate der Chinasäure) (ungarisch). Magyar Kém. Foly. **61,** 113 (1955).
201a. G. ZEMPLÉN, L. MESTER, E. MÓCZÁR: A glükogenkwanin szintézise (Synthese des Glykogenkwanins) (ungarisch). Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **7,** 363 (1956).
201b. G. ZEMPLÉN, L. MESTER, E. MÓCZÁR: Über die Synthese von Glykogenkwanin. Acta Chim. Hung. **10,** 369 (1957).
202a. G. ZEMPLÉN, L. MESTER, L. PALLOS: Auronglükozidok, I. A szulfurein szintézise (Auronglycoside, I. Synthese des Sulfureins) (ungarisch). Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **8,** 91 (1956).
202b. G. ZEMPLÉN, L. MESTER, L. PALLOS: Auron-Glykoside, I. Synthese des Sulfureins. Acta Chim. Hung. **12,** 259 (1957).
203. G. ZEMPLÉN, L. MESTER, L. PALLOS: A gyapjú diazotálásáról (Über die Diazotierung der Wolle) (ungarisch). Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **7,** 351 (1956).
204a. G. ZEMPLÉN, I. DŐRY: Pentózok acetátjairól. Acetilezés kénsavkatalízissel. (Über Acetate von Pentosen. Acetylieren durch Schwefelsäure-Katalyse) (ungarisch). Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **8,** 121 (1956).

204b. G. ZEMPLÉN, I. DŐRY: Über Acetate von Pentosen. Acetylierung durch Schwefelsäure-Katalyse. Acta Chim. Hung. **12,** 141 (1957).
205a. G. ZEMPLÉN, I. DŐRY: Katalizátor-promotorok hatásának tanulmányozása nitrilek dehidratálásos előállításánál (Studien über die Einwirkung von Katalysator-Promotoren bei der dehydrierenden Darstellung von Nitrilen) (ungarisch). Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **8,** 127 (1956).
205b. G. ZEMPLÉN, I. DŐRY: Untersuchung der Katalysator-Promotor-Wirkung bei der dehydrierenden Darstellung von Nitrilen. Acta Chim. Hung. **14,** 89 (1958).
206a. G. ZEMPLÉN, L. MESTER, L. PALLOS: A fizetol és az ω-oxifloracetofenon részleges acilezése, II. (Partielles Acylieren des Fisetols und des ω-Oxy-phloracetophenons, II.) (ungarisch). Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **8,** 377 (1956).
206b. G. ZEMPLÉN, L. MESTER, L. PALLOS: Partielle Acylierung des Fisetols und des ω-Oxy-phloracetophenons, II. Mesylierung. Acta Chim. Hung. **13,** 99 (1957).
207a. G. ZEMPLÉN, I. DŐRY: Pirokatechin elkülönítése kátrányolajokból (Gewinnung von Pyrokatechin aus Teerölen) (ungarisch). Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **9,** 151 (1957).
207b. G. ZEMPLÉN, I. DŐRY: Die Gewinnung von Pyrokatechin aus Teerölen. Acta Chim. Hung. **13,** 397 (1958).
208a. G. ZEMPLÉN, L. FARKAS: A prunitrin szintézise (Synthese des Prunithrins) (ungarisch). Magyar Kém. Foly. **63,** 271 (1957).
208b. G. ZEMPLÉN, L. FARKAS: Synthese des Prunithrins. Ber. **90,** 836 (1957).
209a. G. ZEMPLÉN, L. FARKAS, R. RAKUSA: Az izokartamidin szintézise (Synthese des Isocarthamidins) (ungarisch). Magyar Kém. Foly. **64,** 92 (1958).
209b. G. ZEMPLÉN, L. FARKAS, R. RAKUSA: Struktur und Synthese des Isocarthamidins. Acta Chim. Hung. **14,** 471 (1958).
210a. G. ZEMPLÉN, L. FARKAS, R. RAKUSA: A szkutellarein szerkezete és új szintézise (Über die Struktur und eine neue Synthese des Scutellareins) (ungarisch). Magyar Kém. Foly. **64,** 329 (1958).
210b. G. ZEMPLÉN, L. FARKAS, R. RAKUSA: Über die Struktur und eine neue Synthese des Scutellareins. Acta Chim. Hung. **16,** 445 (1958).
211a. G. ZEMPLÉN, L. FARKAS, N. SCHULLER: A genisztein új szintézise (Eine neue Synthese des Genisteins). Magy. Kém. Folyóirat (erscheint demnächst).
211b. G. ZEMPLÉN, L. FARKAS, N. SCHULLER: Eine neue Synthese des Genisteins. Acta Chim. Hung. **19,** 285 (1959).
212a. G. ZEMPLÉN, L. FARKAS, T. SATTLER: A 2,6-dimetil-7-oxiizoflavon és a 6-metil-7-oxi-izoflavon szintézise (Synthese des 2,6-Dimethyl-7-hydroxyisoflavons und des 6-Methyl-7-hydroxyisoflavons) (ungarisch). Magy. Kém. Folyóirat (erscheint demnächst).
212b. G. ZEMPLÉN, L. FARKAS, T. SATTLER: Synthese des 2,6-Dimethyl-7-hydroxyisoflavons und des 6-Methyl-7-hydroxy-isoflavons. Acta Chim. Hung. (erscheint demnächst).
213. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR and G. PONGOR: Attempts to synthesize salicyloyl-populin and salicyloyl-salicin. A new way of formation of levoglucosan triacetate. Acta Chim. Hung. **19,** 285 (1959).

b) Technische Arbeiten und Patente

1. G. ZEMPLÉN: Fából készített cukor és alkohol (Zucker und Alkohol aus Holz) (ungarisch). Budapest, 1909. Beim Wettbewerb des Landesvereins für Forstwesen i. J. 1908 mit dem Preis „Deák Ferenc" ausgezeichnet.
2. G. ZEMPLÉN: Darstellung von p-Oxyphenyl-äthylamin (Tyramin) aus Tyrosin. D.R.P. 389881 (1924).
3. G. ZEMPLÉN: Herstellung von Alkali und Erdalkalisalze der Weinsäure. A.P. 605419 (1927).
4. G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR, GY. OLÁH: Eljárás lanataglükozid C előállítására (Verfahren zur Herstellung von Lanataglykosid C) Ung. Patentanmeldung, 1950.
5. G. ZEMPLÉN, L. MESTER, GY. OLÁH: Eljárás digitoxin előállítására parciális hidrolízissel (Verfahren zur Herstellung von Digitoxin durch partielle Hydrolyse). Ung. Patentanmeldung, 1951.
6. G. ZEMPLÉN, L. MESTER, GY. OLÁH: Eljárás magban fluorozott aromás karbonsavak előállítására (Verfahren zur Herstellung von aromatischen, im Kern fluorierten Carbonsäuren). Ung. Patentanmeldung, 1951.
7. G. ZEMPLÉN, I. DŐRY: Ásványi eredetű MnO_2 aktiválása szerves kémiai oxidációkhoz

való felhasználás céljából (Aktivierung von MnO_2 mineralischen Ursprungg für Anwendung bei organisch-chemischen Oxydationen). Ung. Patentanmeldung, 1951.

8. G. ZEMPLÉN, I. DŐRY, K. HARSÁNYI, K. SCHÜGERL: Morfin fenolos hidroxiljának alkilezése és arilezése semleges foszforsavészterekkel (Alkylieren und Arylieren der phenolischen Hydroxylgruppe des Morphins durch neutrale Phosphorsäureester). Ung. Pat. 8704 (1951).
9. G. ZEMPLÉN, I. DŐRY: Új, hazai pirokatechin lelőhelyek felkutatása (Forschungen nach neuen inländischen Pyrokatechinlagerstätten).
10. G. ZEMPLÉN, L. KISFALUDY: Hisztidin monoklórhidrát előállítása (Herstellung von Histidinmonochlorhydrat).

c) Lehrbuch

G. ZEMPLÉN: Szerves Kémia (Organische Chemie) (Akadémiai Kiadó). Budapest, 1952 (ungarisch).

STEREOSPECIFIC CONVERSIONS IN THE FURYL-2-KETOXIME SERIES

L. VARGHA and GY. OCSKAY

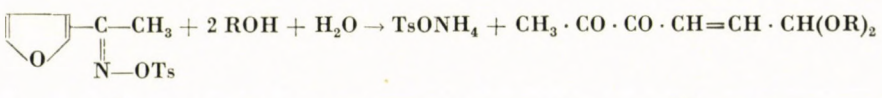
(Research Institute of the Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received April 26, 1958

Introduction

Furan compounds attracted our attention because their technical significance appreciably increased during the last decades. Besides, we presumed that certain furan derivatives as intermediates may play a role in various biochemical conversions of sugars of so far uncleared nature. This latter presumption does not seem improbable, considering that the labile tautomeric modifications of sugars are tetrahydrofuran derivatives and that furan derivatives can actually be prepared from sugars *in vitro*.

It was proved by VARGHA and associates [1] some years ago that the tosylate of 2-furyl-methyl-ketoxime (**I**) affords under the action of aqueous ethanol or methanol already at room temperature, *i. e.* under extremely mild experimental conditions ammonium p-toluene sulphonate and the diethyl and, respectively, dimethyl acetals (**II**) of the so far unknown cis-4,5-dioxo-2-hexenal in fair yields, under clevage of the furan ring. The structure of these acetals was unambigously determined and thus the conversion described by the equation :

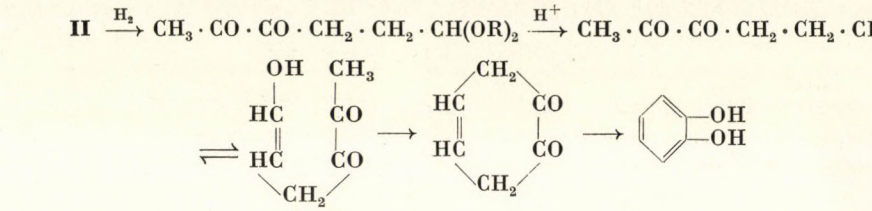


I **II**

Scheme 1

The unsaturated trioxo derivative (**II**) deserves attention not only due to the interesting way of its formation but also because it lends itself to the synthesis of various types of compounds as derivatives of tropane and pyrid-

azine, and because it can readily be converted into pyrocatechol according to scheme 2:

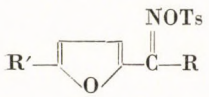


Scheme 2

The formation of pyrocatechol represents a new type of conversion of aliphatic compounds into aromatic ones.

In the course of further studies VARGHA and associates extended their investigations to the tosylates of other furyl ketoximes as well, including the derivatives of both furan [2] and benzofuran [3].

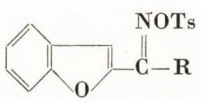
Of simple furan derivatives the reaction with alcohols of the p-toluene sulphonates of furyl-2-ethyl ketoxime (**III**), furyl-2-hydroxymethyl ketoxime (**IV**), 5-methyl-furyl-2-methyl ketoxime (**V**), furyl-2-phenyl ketoxime (**VI**) and furyl-2-p-methoxyphenyl ketoxime (**VII**) was studied.



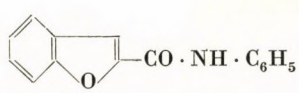
III R = C_2H_5, R′ = H
IV R = CH_2OH, R′ = H
V R = R′ = CH_3
VI R = C_6H_5, R′ = H
VII R = p—$CH_3O \cdot C_6H_4$, R′ = H

It was however found during these investigations that the expected reaction did not take place, excepting the hydroxymethyl derivative (**IV**). The tosylates of alkyl ketoximes (**III**, **V**) remained unchanged whilst aryl ketoxime tosylates (**VI**, **VII**) suffered Beckmann rearrangement, under formation of the corresponding furan-2-carboxylic anilide and p-toluene sulphonic acid.

Of benzofuran derivatives the reaction with alcohol of the tosylates of benzofuryl-2-methyl ketoxime (**VIII**) and benzofuryl-2-phenyl ketoxime (**IX**) was subjected to investigation. Essential differences were observed in the



VIII R = CH_3
IX R = C_6H_5

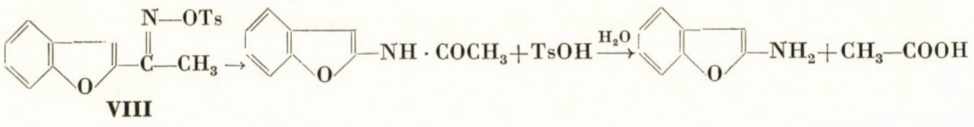


X

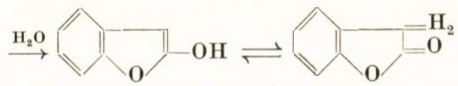
behaviour of compounds **VIII** and **IX**. Whereas the Beckmann rearrangement of **IX** in aqueous methanol or ethanol gave exclusively benzofuran-2-carboxylic anilide (**X**) and p-toluene sulphonic acid, the conversion of **VIII** was more complicated: as, in addition to ammonium p-toluene sulphonate, three

products : two crystalline compounds and a liquid were obtained which latter distilled without decomposition.

One of the crystalline products proved to be identical to 2-coumaranone (**XI**) already described, its formation being explainable by the reaction mechanism suggested by NEBER [4]. Namely, **VIII** suffers a Beckmann rearrangement followed by hydrolysis :

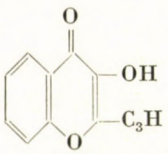


VIII

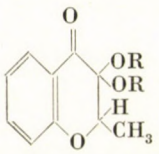


XI

The other crystalline compound obtained as main product proved to be 2-methyl-chromonol-3 (**XII**), on the basis of its degradation and synthesis proving the structure whereas the structure of the liquid seems to be approximated the best, with certain reservation, by the acetal formula **XIII** (as 2-methyl-chromanone-3-diacetal)



XII



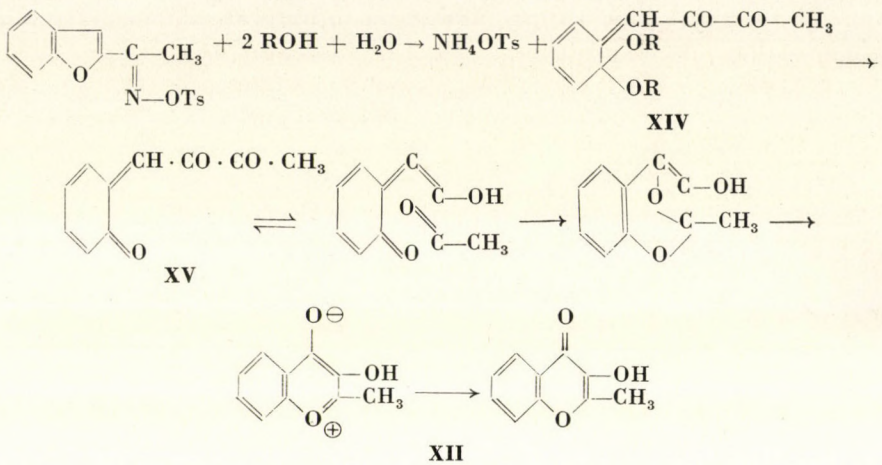
XIII

In favour of structure **XIII** let us mention the observations that different liquids are obtainable with methanol and ethanol, leading to different oximes which afford **XII** in fair yields on acid hydrolysis. Adversely, the fact that the substance is extremely stable against acids and alkalies, seems to be in contradiction to the acetal structure.

In connection with the mechanism of the formation of chromone derivatives, it was presumed by VARGHA and coworkers [3] that it takes place in the initial stage just as with the simple furan derivatives, *i.e.* according to scheme 1. In this case the formation of a labile ortho-quinoidal diketone-acetal (**XIV**) may be expected which suffers hydrolysis and intramolecular rearrangement, *e. g.* according to scheme 3.

However, there are no experimental data supporting this mechanism, only the fact that **XV** is isomeric to the end product (**XII**).

From the foregoing it appears that the tosylates of various furyl ketoximes may react with alcohols in a different way: *a)* according to scheme 1,

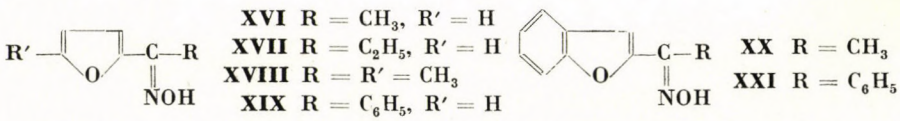


Scheme 3

under formation of unsaturated trioxo acetal. The initial phases of scheme 3 are presumably, although not yet proved, analogous to this process ; *b)* under a Beckmann rearrangement and *c)* without any reaction. In order to explain these unexpected differences it has been suggested that the different courses of the reaction can be attributed to differences in the configurations of oximes. However, the configurations of the oximes serving as starting materials were, in general, not known. Besides, only one of the two possible stereoisomers was available. Thus, in order to prove our presumption it was necessary to prepare the stereoisomeric pairs of oximes and to establish their configuration as well.

Preparation of pairs of furyl ketoximes and determination of their configuration

The following pairs of syn, anti-furyl ketoximes were prepared and their configuration established : furyl-2-methyl ketoxime (**XVI**), furyl-2-ethyl ketoxime (**XVII**), 5-methyl-furyl-2-methyl ketoxime (**XVIII**), furyl-2-phenyl ketoxime (**XIX**), benzofuryl-2-methyl ketoxime (**XX**) and benzofuryl-2-phenyl ketoxime (**XXI**).



Of the two possible isomers of the mentioned oximes only one is described in literature (see Table I) and even some of this latter group (**XVIII, XIX**) proved in our investigations to be a mixture. The melting points of the oximes and derivatives described in literature and the references are disclosed in Table I.

Table I

Oxime	M. p.	M. p. of acetate	M. p. of benzoate	M. p. of tosylate	Literature
Furyl-2-methyl ketoxime	104°	96°	97—98°	80°	1, 5, 6
Furyl-2-ethyl ketoxime	77°	—	—	68°	2, 7
5-Methyl-furyl-2-methyl ketoxime.....	78—79°	—	—	112°	2
Furyl-2-phenyl ketoxime	132—133° 138—139°	68° 109°	—	118°	2, 8, 9
Benzofuryl-2-methyl ketoxime..	154—155°	—	—	100—102°	3, 10
Benzofuryl-2-phenyl ketoxime..	132°	—	—	118°	2, 11, 12

No data were available to us as regards the configuration of the mentioned oximes excepting **XIX** (m.p. 132—133°) and **XXI** (m.p. 145°). Both latter are syn furyl ketoximes according to the investigations of VARGHA and GÖNCZY [2] as by the Beckmann reaction they yielded furan carboxylic anilide and benzofuran carboxylic anilide, respectively.

The ketones required for the preparation of oximes were produced, in general, according to descriptions given in literature. The only exceptions were furyl-2-ethyl ketone and 5-methyl-furyl-2-methyl ketone which were obtained, analogously to furyl-2-methyl ketone [13], by treating furan with propionic anhydride and phosphoric acid and, respectively, by treating α-methylfuran with acetic anhydride and phosphoric acid.

Finally, we succeeded in preparing in a homogeneous state the wanted pairs of ketoximes (**XVI—XXI**), by using one of the following procedures :

1. Under adequate conditions predominantly one of the isomeric oximes formed, affording when recrystallized, a homogeneous product (anti-**XVI**).

2. one of the isomers was isolated from the mixture obtained by fractionated crystallization (anti-**XVII**, anti-**XVIII**, anti-**XIX**),

3. on acetylation of the mixture of isomers obtained, the isomeric acetates were separated by fractionated crystallization and the products were converted by careful hydrolysis into homogeneous oxime (anti-**XXI**), and

4. certain homogeneous ketoximes were quantitatively converted into the isomeric form, under the effect of ether containing hydrochloric acid. In this way, mixtures of syn-anti isomers could always be converted into homogeneous substances (syn-**XVI—XXI**).

Relatively few pairs of syn-anti ketoximes have been so far described in literature. *E.g.* only one isomer of acetophenone oxime is known, and no generally applicable method is available for the preparation of oximes of homogeneous configuration.

It was attempted at first to determine the configuration of the prepared

oximes by way of the Beckmann rearrangement. Although this method proved successful, as already mentioned, in the case of certain furyl aryl ketoximes, it completely failed with furyl alkyl ketoximes. Namely, whilst these latter ones remained unchanged under mild conditions, under more drastic treatment they resinified. Differences in the behaviour of the two types may be ascribed to the higher electron density and, consequently, to the increased capability of migration of aryl groups, in comparison to that of alkyl ones.

The problem of configuration was finally solved by the trans-isomerization process under the effect of ether containing hydrochloric acid. By this way, BRADY and GOLDSTEIN [14] converted syn-furfural oxime (an anti-furyl oxime)* into anti-furfural oxime (a syn-furyl oxime). The configuration of both furfural oximes is already unambiguous, due to various elimination reactions. The process is nearly quantitative and does not proceed in the reversed direction, proving that in ether containing hydrochloric acid the syn-furyl oxime is appreciably more stable than the anti-furyl oxime. It seemed justified to presume that the direction of trans-isomerization will be the same also in the series of α-furyl ketoximes prepared by us, *i.e.* only anti-furyl ketoximes will convert into syn-furyl ketoximes and not the reversed.

Indeed, we found in our experiments that only one of the stereoisomeric ketoximes could be converted into the other one. By this method, we succeeded in classifying into two groups the ketoximes prepared by us. The anti-furyl configuration was attributed to the modification which could be trans-isomerized. The validity of this presumption was supported by the fact that the configurations of **XIX** (m.p. 132—133°) and **XXI** (m.p. 145°) derived by this way were in accordance with the conclusions drawn from their Beckmann rearrangement [2] in that both methods pointed to syn-furyl configurations.

The configurations and melting points of the stereoisomeric pairs of furyl ketoximes, further the melting points of their acetates, benzoates and p-toluene sulphonates prepared for characterization purposes are disclosed in Table II. Whilst the acetates and benzoates proved to be relatively stable. the p-toluene sulphonates, in particular those of antioximes rapidly decomposed, when kept in a desiccator either. As Tables I and II show, oximes **XVIII**, **XIX** and **XX** described in literature as homogeneous substances actually represent the new compounds syn-**XVI**, anti-**XVII**, syn- and anti-**XVIII**, syn- and anti-**XIX**, syn-**XX** and anti-**XXI**.

By preparing the above mentioned ketoximes we were for the first time able to subject some syn-anti pairs of ketoximes to comparative studies by spectroscopy.**

* In the following discussion, the configuration of oximes will always be referred to the furyl group.

** These studies were carried out and the results interpreted by I. TRUMMER (Central Research Institute for Physics, Hungarian Academy of Sciences, Budapest).

Table II

Ketoxime	M. p.	Melting point of		
		acetate	benzoate	tosylate
Syn-furyl-2-methyl	74°	75°	84°	88°
Anti-furyl-2-methyl	104°	96°	97—98°	80°
Syn-furyl-2-ethyl	77—78°	oil	63°	68°
Anti-furyl-2-ethyl	73°	94°	93°	70—71°
Syn-5-methyl-furyl-2-methyl	109°	94°	95°	112°
Anti-5-methyl-furyl-2-methyl	83°	66°	86°	72°
Syn-furyl-2-phenyl	149°	68°	99°	118°
Anti-furyl-2-phenyl	161°	109—110°	144°	84°
Syn-benzofuryl-2-methyl	161°	77°	90°	140°
Anti-benzofuryl-2-methyl	154—155°	95—96°	135—136°	100—102°
Syn-benzofuryl-2-phenyl	145°	81°	120°	112°
Anti-benzofuryl-2-phenyl	156°	146°	152°	116—118°

Investigation by ultraviolet spectroscopy of furan derivatives indicated [15] that the unsubstituted five-membered heterocycle possesses a benzenoid

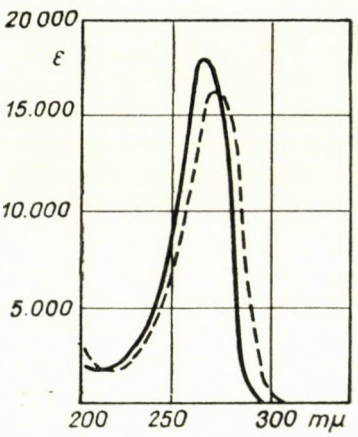


Fig. 1

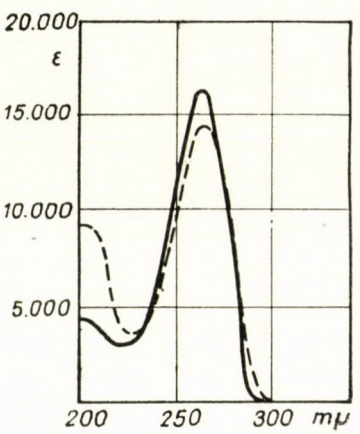


Fig. 2

——— syn
— — — anti

character whilst in furan derivatives containing α, β-unsaturated substituents the furan ring behaves as a conjugated diene. Accordingly, as could be expected, a single absorption band of great intensity appears at 270 mμ (the wavelength corresponding to the excitation of all three conjugated double bonds lying in the same plane) in furfural oximes (Fig. 1) and in simple furyl ketoximes (Figs. 2—4). Only minimum changes are caused by isomery in the wave-

length of absorption. In general, syn-furyl derivatives absorb at somewhat shorter wave-lengths than anti-furyl ones do.

A double band appears in the spectra of furyl-phenyl ketoximes (Fig. 5). The syn-furyl derivative absorbs in this case also at a wave-length shorter

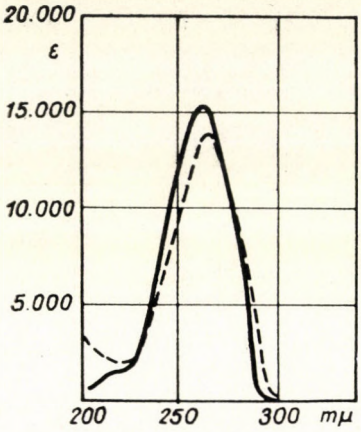


Fig. 3

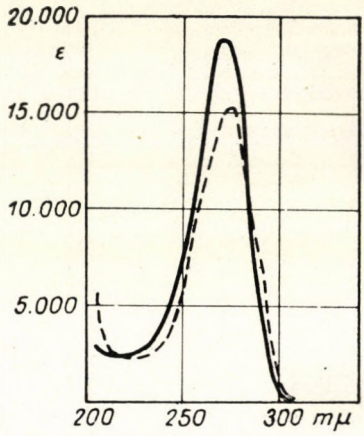


Fig. 4

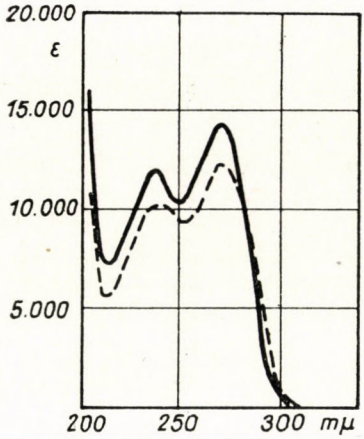


Fig. 5

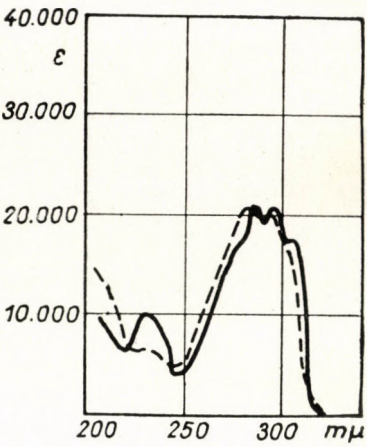


Fig. 6

——— syn
— — — anti

than the anti-derivative. The double maximum may presumably be attributed to the fact that the double bond of the oxime can simultaneously lie in the same plane as the double bonds of either the furyl or the phenyl group (Fig. 8), due to the collision of the hydrogen atom of position 2 in the phenyl radical with the hydrogen atom of position 3 in the furyl group. The band of longer wave-length corresponds to partial excitations of the double bonds of the

furan ring and C = N group whereas the band of shorter wave-length to that of the benzene ring and of the conjugated chromophor C = N.

Benzofuran derivatives show more complicated spectra. The band appearing at 230 mμ is attributed by TRUMMER to the excitation of a chromophor which derived from the conjugation of two double bonds, *i. e.* the excitation does not extend to the benzene ring.

It is more difficult to find an explanation for the differences in the intensities of absorption. Figures 1—5 show the dependence of intensity on the configuration. Syn-furyl ketoximes give higher extinction values than the

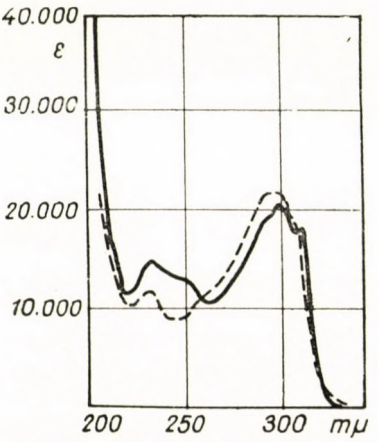


Fig. 7

corresponding anti isomers, a fact presumably connected with configurations. The conjugated double bonds of the mentioned oximes may lye in the same plane either in an S-cis or in an S-trans conformation (where S denotes single bond):



S-cis S-trans

According to experiences [16], the bands of conjugated double bonds possess higher intensities in S-trans positions than in S-cis ones. When no steric hindrances exist, the ratio of both conformations of the compound is equal, in general, although the S-trans modification appears to be somewhat more stable.

Studies carried out with Stuart-Briegleb models showed that certain equilibrium may take place between both conformations in the case of anti-

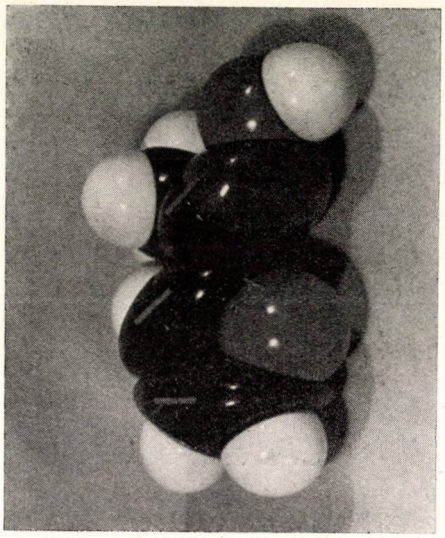


Fig. 9

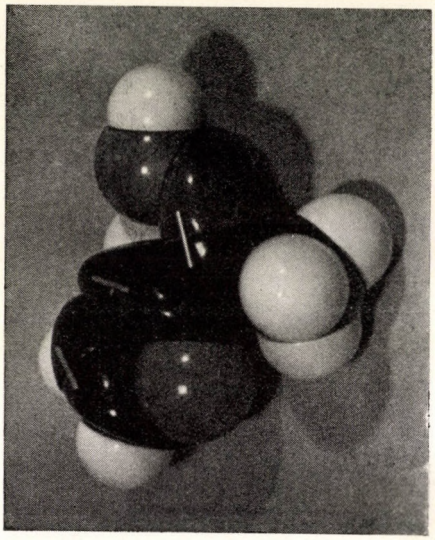


Fig. 11

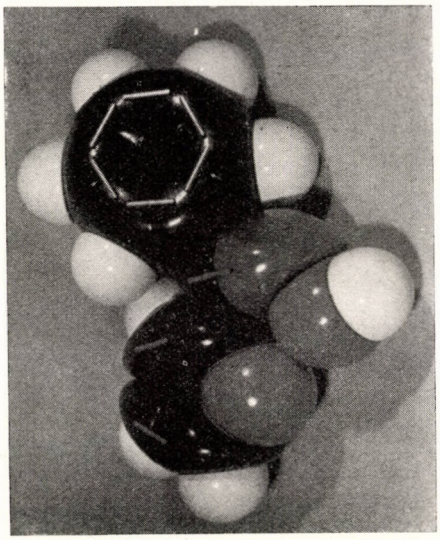


Fig. 8

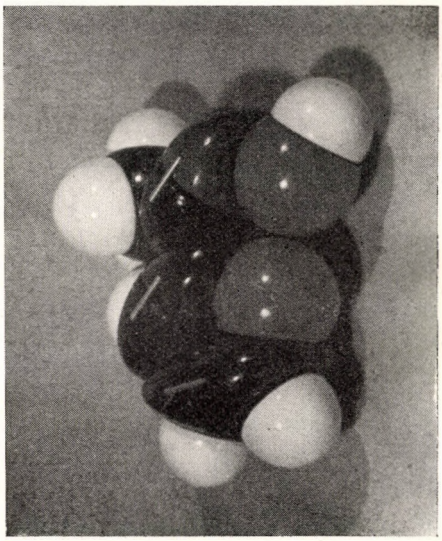


Fig. 10

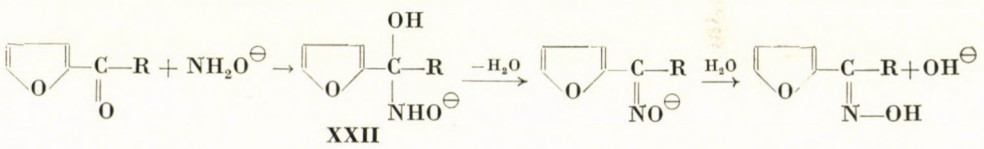
furyl ketoximes (Fig. 9). Syn-furyl isomers, on the contrary, may only exist in an S-trans conformation (Fig. 10), because, due to steric hindrance, the S-cis conformation must be excluded (Fig. 11). Fig. 9 discloses the S-trans conformation of anti-furyl-2-methyl ketoxime. No hindrances of the formation of S-cis conformation exist in this case.

As already mentioned, S-cis compounds show extinction values lower than S-trans compounds, it can readily be understood that the intensity of the absorption bands of anti-furyl isomers consisting of both conformations will range below that of syn-furyl compounds of the exclusively S-trans conformation.

The conclusion seems to be justified that the configurations derived by us by chemical methods are in fair accordance with the results of spectroscopic investigations. All the more so as the configuration of the furfural oximes has already been unambiguously established.

According to our observations, exclusively or predominantly anti-furyl derivatives form when furyl ketoximes are prepared in an alkaline medium whereas a mixture of both isomers are obtained in an acidic or neutral medium (cf. the preparation of furyl-2-methyl and furyl-2-ethyl ketoximes). This phenomenon may be ascribed to electrostatic forces on considering the mechanism suggested by INGOLD, further by TAYLOR and BAKER [17] for the formation of oximes in alkaline media (scheme 4):

$$NH_2OH + OH^{\ominus} \longrightarrow NH_2O^{\ominus} + H_2O$$

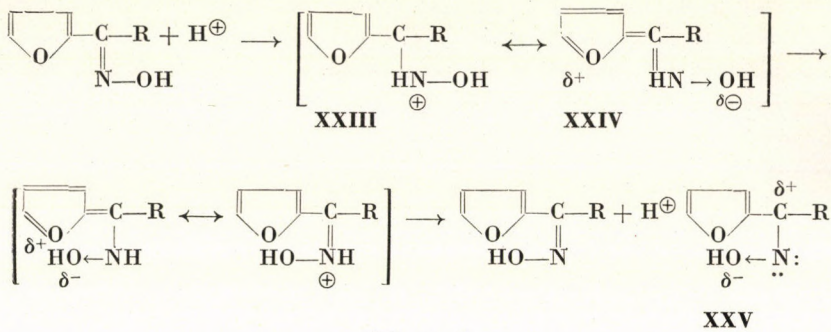


Scheme 4

The negative charged oxygen atom in anion **XXII** is inclined to occupy a position far from the furan ring rich in electrons (*i.e.* an anti-furyl position).

The hydrochloric acid-ether method applied by us for the trans-isomerization has only rarely been used in the case of ketoximes. It can be expected that the method will also lend itself to the preparation of uniform oximes of this type and, besides, to the determination of their configurations as well. Under altered conditions of reaction, trans-isomerization can also be carried out in the opposite direction. When *e. g.* a solution of syn-furyl-2-methyl ketoxime in diluted sulphuric acid is allowed to stand for a while and then neutralized, first an oily precipitate appears, which later crystallizes as anti-furyl-2-methyl ketoxime. Apparently the anti modification of the oxime is in a neutral aqueous medium more stable than the syn form.

The mechanism of the anti → syn trans-isomerization in ether containing hydrochloric acid can be attributed to electrostatic forces, as disclosed by scheme 5 :



Scheme 5

Immonium salt **XXIII** delivers electrons in the direction of the oxime group and the oxime-oxygen of mesomer **XXIV**, turning negative, occupies a syn-furyl position, facing the positively charged furan ring.

On neutralizing a sulphuric acid solution, the conversion of a syn modification into an anti one may take place through intermediate **XXII** or through the polarized form **XXV**.

HAUSER and HOFFENBERG [18] were the first in attempting to interpret the mechanism of similar trans-isomerizations in the benzaldoxime group by a free capability of rotation along the C—N bond and by electrostatic forces.

Stereospecific ring openings in the furan series

With the aim to clear up the problem whether the course of the reaction of simple furyl ketoxime tosylates with alcohols is a function of the configuration, the reactions with methanol and ethanol of the tosylates of the following pairs of syn and anti ketoximes were subjected to investigation : furyl-2-methyl (**XVI**), furyl-2-ethyl (**XVII**), 5-methyl-furyl-2-methyl (**XVIII**) and furyl-2-phenyl (**XIX**) ketoximes. Experimental results completely confirmed the presumed stereospecificity of all reactions connected with ring opening (see scheme 1). Namely, it was found that the tosylates of only the anti furyl ketoximes react with alcohols under formation of unsaturated trioxo compounds and ammonium p-toluene sulphonate. The tosylates of syn-alkyl ketoximes under mild conditions remained quite unchanged or decomposed at higher temperatures, under formation of ammonium p-toluene sulphonate, whereas the tosylates of syn-aryl ketoximes, as already mentioned, proved to undergo a Beckmann rearrangement.

The formation of ammonium p-toluene sulphonate from syn-alkyl ketoxime tosylates can be explained by presuming that these compounds slowly convert into anti derivatives at elevated temperatures, whilst the formed labile trioxo compound is decomposed by heat. Thus *e.g.* on boiling 6 g of syn-furyl-2-methyl ketoxime tosylate with 95% ethanol for 5 days, 1 g of ammonium p-toluene sulphonate was obtained, whereas the mother liquor contained unchanged oxime tosylate.

Contrary to this, the reaction of the tosylates of anti-furyl-2-ethyl ketoxime (**XVII**) and anti-furyl-2-phenyl ketoxime (**XIX**) with 95% ethanol was completed at room temperature in some hours under heat development according to scheme 1. In addition to ammonium p-toluene sulphonate, 4,5-dioxo-2-heptenal diethyl acetal (**XXVI**, b.p. $_{0,7\ mm}$: 80—81°, yield 68%) and cis-5-phenyl-4,5-dioxo-2-pentenal diethyl acetal (**XXVII**, b.p. $_{0,2\ mm}$: 120—123°, yield 61%), respectively, could be isolated from the reaction products.

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO.CH : CH \cdot CH(OC_2H_5)_2$ **XXVI**

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH(OC_2H_5)_2$ **XXVII**

Experimental evidences in favour of the given structure of acetals **XXVI** and **XXVII** are as follows.

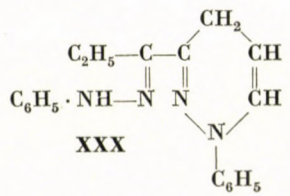
On treating **XXVI** with hydroxyl ammonium chloride, aldoxime forms

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH : NOH$

XXVIII

(**XXVIII**, m.p. 170—171°), under hydrolysis of the acetal bond. One mole hydrogen is readily taken up by **XXVI** whilst the saturated heptane-4,5--dion-al-1-diethyl acetal (**XXIX**, b.p.$_{0,6\ mm}$: 71—73°) forms, which as other 1,4-dioxo-compounds, converts with phenylhydrazine into a dihydropyridazine derivative, 1-phenyl-3-propionyl-1,4-dihydropyridazine phenylhydrazone (**XXX**):

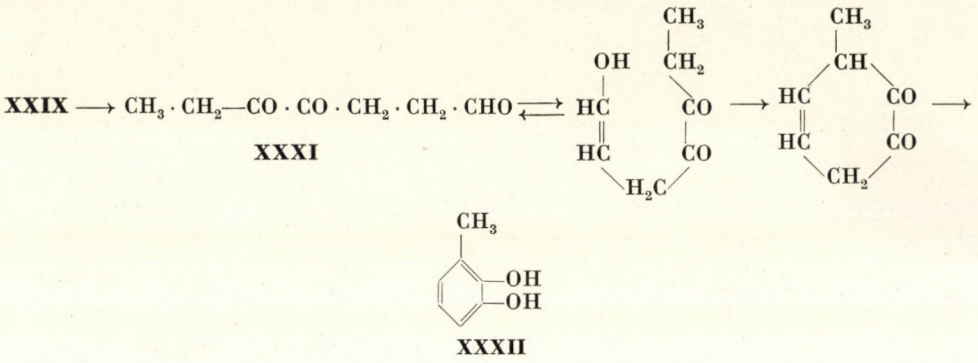
$C_2H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ **XXIX**



XXX

Finally, the structure of **XXVI** and, respectively, of **XXIX** obtained by hydrogenation of **XXVI** are unequivocally proved by the conversion of **XXIX** into 2,3-dihydroxy toluene (**XXXII**), a reaction which, analogously to scheme 2,

takes place through the enolic form of the not isolated diketoaldehyde (**XXXI**), under the action of diluted sulphuric acid.



XXXII

The formed dihydroxy toluene, described in literature as an extremely hygroscopic and labile compound, was characterized by the readily crystallizing dibenzoate (m.p. 122—123°) so far unknown. Dihydroxy toluene is a new example of the formation of pyrocatechol derivatives from aliphatic 1,4,5-trioxo compounds.

The structure of the phenyl derivative (**XXVII**) was elucidated by oxidative degradations. On treating **XXVII** with hydrogen peroxide in an acetic acid medium, benzoic and maleic acids formed, under hydrolysis of the acetal bond, whereas the saturated acetal prepared by the hydrogenation of the unsaturated **XXVII** (5-phenyl-4,5-dioxo-pentanal diethyl acetal, **XXXIII**, b.p.$_{0,2\ mm}$: 110—112°) yielded benzoic and succinic acid under identical conditions.

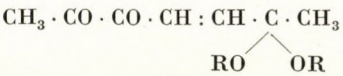
$$\textbf{XXVII} \rightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CHO \rightarrow C_6H_5 \cdot COOH + HOOC \cdot CH : CH \cdot COOH$$

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot COOH + HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

XXXIII

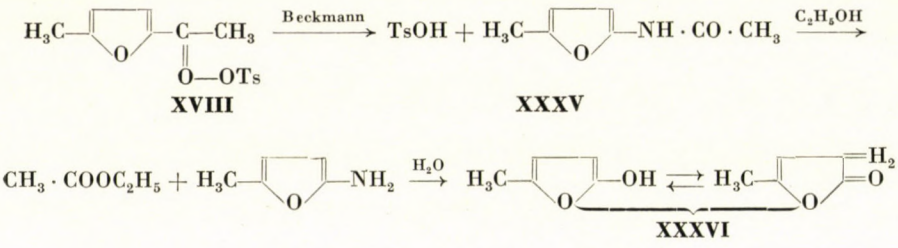
The formation of maleic acid simultaneously proves the cis configuration of **XXVII** as well.

Among the anti-furyl derivatives 5-methyl-furyl-2-methyl ketoxime tosylate (**XVIII**) represents an exceptional case, in that its treatment with ethanol and methanol yielded instead of the expected trioxo-derivative (**XXXIV**) ammonium p-toluene sulphonate and ethyl and, respectively, methyl levulinate, further ethylacetate and acetic acid, respectively.



XXXIV

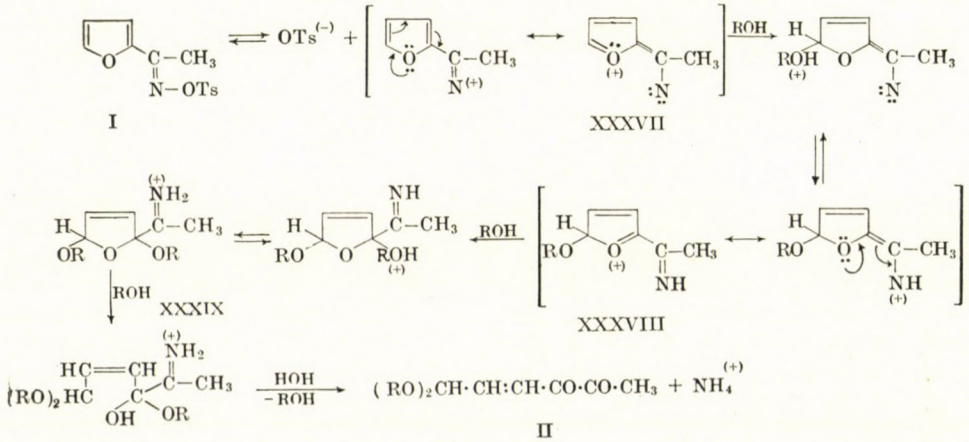
The identity of the levulinates was proved by their physical constants, analytical data and comparison of their semicarbazones with authentic preparations. The formation of levulinates can be interpreted by a Beckmann rearrangement. As an intermediate, 5-methyl-2-acetylamino-furan (**XXXV**) forms, converting according to scheme 6 through α-angelic lactone (**XXXVI**) into levulinate :



Scheme 6

The formation of levulinates is in accordance with the anti-furyl configuration of 5-methyl-furyl-2-methyl ketoxime of m.p. 83° derived by us through another route. Besides, the apparently anomalous behaviour of **XVIII** supports, as later turns out, the stereospecificity postulated for the ring opening reactions.

In their book entitled "The Furans", published 1953, DUNLOP and PETERS [19] suggested a mechanism for the ring opening reactions mentioned in the introduction (see scheme 1). This was done, however, without any experimental evidences and without the knowledge of our recent investigations (see scheme 7) :



Scheme 7

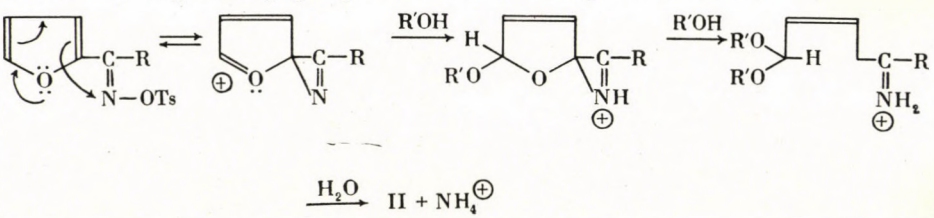
According to DUNLOP and PETERS [19], the first step of the reaction is ionization, just as in the Beckmann rearrangement. Then follows the addition of alcohol to the rather positive mesomeric cation (**XXXVII**) formed. The next step consists of an intramolecular oxido-reduction process during which nitrogen is reduced under oxidation of the ring. Consecutively, the addition of alcohol and the intramolecular oxido-reduction is repeated with cation **XXXVIII**. Finally, under the action of another molecule of alcohol, the acetal ring of **XXXIX** is opened and the end product (**II**) appears under hydrolysis and elimination of alcohol.

The results of our recent investigations whilst being in complete accordance with the suggested reaction mechanism simultaneously serve as evidences in favour of it. Namely, according to scheme 7, the presupposition of the ring opening is the formation of a rather positive cation (**XXXVII**), capable of a nucleophil addition of the slightly basic alcohol. If this condition is not fulfilled, a Beckmann rearrangement should be expected as is actually the case with the tosylate of 5-methyl-furyl-2-methyl ketoxime (**XVIII**) when the positive charge of the formed cation (**XXXVII**) is reduced by the electron delivering methyl group.

The mechanism disclosed by scheme 7 is also supported by the stereospecific nature of the reaction with alcohols of the tosylates of furyl ketoximes. In Stuart-Briegleb models (Figs. 9 and 10) it appears quite clearly that all three double bonds of anti-furyl ketoximes, *i.e.* both double bonds of the furan ring and the oxime bond, can be brought in the same plane without any steric or electrostatic hindrances. In this completely conjugated system the mesomery may shift in the direction of the cation **XXXVII**, thus meeting the requirements for a ring opening reaction. In the case of syn isomers the three double bonds can only be brought in the same plane when the oxygen atoms of the ring and of the oxime group become closely adjacent. This, however, cannot actually take place, due to electrostatic repulsive forces, and thus the conditions of ring opening are in the case of syn isomers not fulfilled.*

* *Note added in proof*

Recently J. MEINWALD (Proc. Chem. Soc. **1958,** 286) proposed a more concise mechanism based on neighbouring group interaction according to the scheme

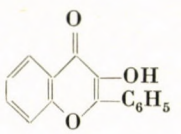


which is also in fair accordance with our experimental results and the stereospecificity of the reactions.

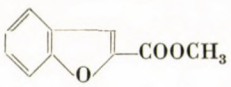
Formation of chromonol derivatives from 2-acyl-benzofuran derivatives

As only few satisfactory methods are known for the preparation of 3-chromonol derivatives, the formation of 2-methyl-chromonol-3 (**XII**) from benzofuryl-2-methyl ketoxime tosylate (**VIII**) under the action of alcohols deserves interest from the point of view of preparation. Namely, it could be expected that an analogous reaction of adequately substituted benzofuryl ketoxime tosylates may lead to derivatives of 3-chromonol, *e.g.* of flavonol the preparation of which is rather cumbersome. Therefore, GEISSMAN and ARMEN [20] reexamined the reaction of **VIII** with alcohols and extended their investigations also to benzofuryl-2-phenyl ketoxime tosylate (**IX**), our studies on **IX** apparently escaping their attention [2]. Whilst the investigations of GEISSMAN and ARMEN confirm the structure suggested by us for 2-methyl-chromonol-3 (**XII**), their experimental data of the conversion of benzofuryl-2-phenyl ketoxime tosylate (**IX**) appreciably differ from our results. VARGHA and GÖNCZY observed namely, on treating **IX** with methanol, the formation of exclusively benzofuran carbonic anilide (**X**) and p-toluene sulphonic acid. GEISSMANN and ARMEN, on the contrary, isolated under similar conditions also flavonol (**XL**), benzofuran carbonic methylate (**XLI**) and 2-benzoyl-coumaranone-3 (**XLII**), in addition to benzofuran carbonic anilide, failing to observe the formation of a compound corresponding to the acetal (**XIII**) formed from **VIII**.

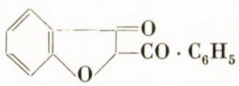
The great number of reaction products and the fact that the tosylates were prepared by GEISSMAN and ARMEN from an oxime of m.p. 128—129,5° without any purification (although according to our investigations anti-benzofuryl-2-phenyl ketoxime has m.p. 156° and the syn modification has m.p. 145°) justify the suggestion that the oxime used by them was a mixture



XL



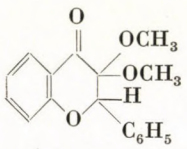
XLI



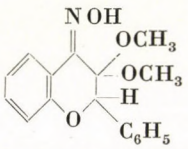
XLII

of both stereoisomers, instead of a homogeneous oxime. Besides, on the basis of the investigation of simple furyl ketoxime tosylates it appeared that the reaction of the analogous derivatives of benzofuran with alcohol may be stereospecific as well. Accordingly, it can be assumed that, in agreement with our earlier studies, syn derivatives will yield solely derivatives of benzofuran carbonic acid, due to Beckmann rearrangement, whereas flavonol, in analogy to **VIII**, may form from the anti modification.

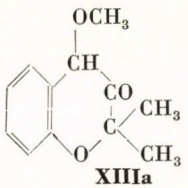
In view of the above considerations it seemed necessary to repeat the experiments with sterically homogeneous tosylates. Indeed, experiments repeated by us completely confirmed the correlation presumed by us between configuration and course of reaction in the benzofuran series as well. Namely, the tosylate of syn-benzofuryl-2-methyl ketoxime (syn-**XX**) when boiled for 16 hours with alcohol remained unchanged, just as the simple syn-furyl-alkyl ketoxime tosylates did, whereas on boiling syn-benzofuryl-2-phenyl ketoxime tosylate (syn-**XXI**) only for 3 hours with 92% methanol, benzofuran carbonic anilide (**X**) formed, due to a Beckmann rearrangement, together with benzofuran-carbonic methylate (**XLI**), no flavonol being detectable. A similar treatment of anti-benzofuryl-2-phenyl ketoxime tosylate (anti-**XXI**), on the contrary, gave, instead of benzofuran carbonic anilide (**X**) or methylate (**XLI**), ammonium p-toluene sulphonate and flavonol (m.p. 168°, **XL**) in a yield of about 15%, together with a colourless crystalline substance of m.p. 113—114° in a yield of 50—60%, not mentioned by GEISSMAN and ARMEN at all. No attempts were made to isolate 2-benzoyl-coumaranone-3 (**XLII**) as the amount of this compound is, according to GEISSMAN and ARMEN, negligible. Analytical data and properties of the substance of m.p. 113—114° indicated a compound analogous to the "acetal" **XIII**, since the substance, just as **XIII**, proved to be extremely resistant against acids and yielded with hydroxylamine an oxime which gave the phenyl analogon of methyl chromonol (**XII**), *i.e.* flavonol under the action of acids quite readily and in fair yield. Owing to the close analogy, similarly an "acetal" structure (2-phenyl-chromanone-3-dimethyl acetal, **XLIII**) is attributed to the compound of m.p. 113—114° and structure **XLIV** to the oxime, respectively. It must be emphasized, however, that at first glance the striking stability of compounds **XIII** and **XLIII** against acids does not appear to be in accordance with the presumed acetal bond.



XLIII



XLIV



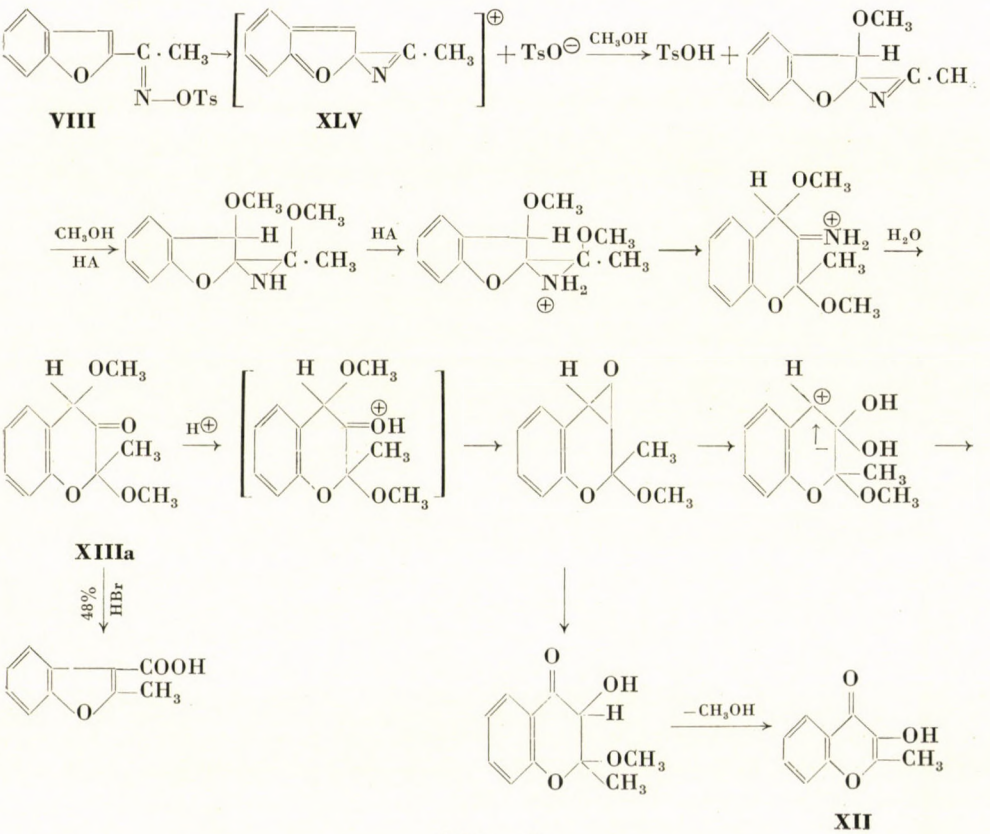
XIIIa

Although according to GEISSMAN and ARMEN the acetal structure of **XIII** does not contrast with the stability of the compound against acids, on the basis of electron theoretic considerations, they suggest partly supported by ultraviolet spectroscopic data (without, however, any other experimental evidences) formula **XIIIa** in place of **XIII**, presuming a carbonyl group isolated

from the aromatic ring. We are of the opinion that **XIIIa** is just as unprobable as **XIII** because **XIIIa** is also an acetal and thus the resistance against acids is not at all explained. Besides, the ready conversion of the oxime into a chromonol derivative (**XII**) cannot be favourably interpreted by the formula **XIIIa**, either. Accordingly further experiments seem to be necessary in order to establish the structure of the acetals (**XIII** and **XLIII**).

GEISSMAN and ARMEN do not accept the reaction mechanism (scheme 3) suggested by VARGHA and co-workers for the formation of 2-methyl-chromonol-3 (**XII**) and postulate the reaction mechanism disclosed by scheme 8.

According to scheme 8, the first step consists of a Neber reaction [21] under formation of an azirine ring (**XLV**) and the process affords the chromonol derivative (**XII**) through the "acetal" (**XIIIa**) as intermediate.



Scheme 8

In our opinion, the presumption that the "acetals" (**XIII** and **XIIIa**, respectively) may be intermediates, appears to be highly improbable. The

"acetals", as established also by GEISSMAN and ARMEN, are extremely stable against acids and alkalies, thus it does not seem probable that they can suffer conversions under the mild experimental conditions applied. Adversely, when "acetals" would be intermediate products, they should disappear after a certain period from the reaction mixture, a fact in contrast to experimental evidences.

According to our opinion, the following facts should be considered when establishing the mechanism of reaction. 1. The formation of unsaturated trioxo compounds from simple furan derivatives as well as that of chromonol derivatives from benzofuran derivatives takes place under similar experimental conditions. 2. Conversions in both series are of a stereospecific nature. 3. The chromonol derivative (**XII**) and coumaranone (**XI**) form simultaneously from the tosylate of anti-benzofuryl-2-methyl-ketoxime (**VIII**), the formation of **XI** being due to Beckmann rearrangement.

These facts seem to confirm the suggestion that all these types of conversion possess analogous initial phases. Therefore, it appears more probable that also the reactions of benzofuran derivatives can be interpreted by scheme 7, which readily explains the formation of the ortho-quinoidal intermediate **XV** mentioned in scheme 3. In any case, further experimental data are needed to establish a satisfactory scheme for the mechanism of reaction.

The experimental part of this study has been published in Tetrahedron (**1958,** 140—163).

Thanks are due to I. TRUMMER (Central Research Institute for Physics, Hungarian Academy of Sciences, Budapest) for establishing ultraviolet spectra.

SUMMARY

Several pairs of syn and anti-furyl-2-ketoximes were prepared and characterized by their acetates, benzoates and p-toluone-sulphonates (Table II). The configurations of the ketoximes were successfully established by chemical methods and by their ultraviolet spectra. The mechanism of the trans-isomerisation of anti-furyl-ketoximes into syn-furyl-ketoximes by ethereal hydrochloric acid is discussed.

The conversions of furyl-2-ketoxime p-toluenesulphonates with alcohols are dependent on their configurations. Tosylates of the syn-furyl-2-alkyl-ketoximes remain unchanged, but syn-furyl-2-aryl-ketoxime tosylates undergo a Beckmann rearrangement to yield furan-2-carboxilic acid anilides, whereas the corresponding anti-furyl derivatives afford, in general, acetals of reactive unsaturated trioxo-compounds with opening of the furan ring (**II, XXVI, XXVII**). An exception to this rule is the tosylate of anti-5-methyl-furyl-2-methyl-ketoxime from which levulinic acid arises in consequence of a Beckmann rearrangement. An attempt is made to elucidate the stereospecifity of the reactions as well as the apparent anomalous behaviour of the anti-5-methyl derivatives.

Also the reactions of benzofuryl-2-methyl- and of benzofuryl-2-phenyl-ketoxime p-toluenesulphonates (**VIII, IX**) with ethanol and methanol proceed according to their configuration. The anti-benzofuryl derivatives afford among other products mainly 3-chromonoles (2-methyl-3-hydroxy-chromone (**XII**), flavonol (**XL**), respectively), syn-**IX** undergoes a Beckmann rearrangement yielding benzofuran-2-carbonic acid anilide (**X**), whereas syn-**VIII** remains unchanged. The mechanism proposed by GEISSMAN and ARMEN for the formation of 3-chromonoles (Scheme 8) is criticized.

LITERATURE

1. L. VARGHA, J. RAMONCZAI, P. BITE: J. Am. Chem. Soc. **70,** 371 (1948).
2. L. VARGHA, F. GÖNCZY: J. Am. Chem. Soc. **72,** 2738 (1950).
3. L. VARGHA, J. RAMONCZAI, J. BÁTHORY: J. Am. Chem. Soc. **71,** 2652 (1949).
4. NEBER, FRIEDOLFSHEIM: Ann. **449,** 109 (1926).
5. S. S. SANDOLIN: Ber. **33,** 492, 1176 (1900).
6. H. A. TORREY, J. E. ZANETTI: J. Amer. Chem. Soc. **44,** 391 (1910).
7. B. L. EMLING, J. E. BEATTY, J. R. STEVENS: J. Amer. Chem. Soc. **71,** 704 (1949).
8. R. MARQUIS: Bull. soc. chim. France (3) **23,** 32 (1900).
9. J. ASAHINA, J. MURAYAMA: Arch. Pharm. **252,** 448 (1914).
10. E. VONGERICHTEN: Ber. **34,** 775 (1901).
11. E. RAP: Gazz. **25,** 288 (1895).
12. R. STOERMER, C. W. CHYDEMINS, E. SCHINN: Ber. **57,** 79 (1924).
13. HARTOUGH, KOSAK: J. Amer. Chem. Soc. **69,** 3093 (1947).
14. O. L. BRADY, R. F. GOLDSTEIN: J. Chem. Soc. **1926,** 1923.
15. K. W. HAUSER, R. KUHN, A. SMAKULA, A. DEUTSCH: Z. phys. Chem. B. **29,** 378 (1935); G. B. BONINO, R. MANZONI—ANSIDEI: ibidem, **25,** 327 (1934).
16. MULLIKEN: J. Chem. Phys. **7,** 121 (1939); Rev. Mod. phys. **14,** 265 (1942); RASMUSSEN, TUNNICLIFF, BRATTAIN: J. Chem. Phys. **11,** 432 (1943); B. PULLMANN, H. PULLMANN: Les theories electroniques de la chimie organique (Masson et Cie., Paris) 1952. p. 352.
17. C. K. INGOLD: Structure and Mechanism in Organic Chemistry, (Cornell University Press) 1953. pp. 687—688; SIDGWICK: The Organic Chemistry of Nitrogen (Oxford) 1949. pp. 169—193.
18. CH. R. HAUSER, D. S. HOFFENBERG: J. Org. Chem. **20,** 1491 (1955).
19. DUNLOP, PETERS: The Furans (New York) 1953. p. 647.
20. T. A. GEISSMANN, A. ARMEN: J. Amer. Chem. Soc. **77,** 1623 (1955).
21. NEBER, HUH: Annalen **515,** 283 (1935); CRAM, HATCH: J. Amer. Chem. Soc. **75,** 33, 38 (1953).

STEREOSPEZIFISCHE UMWANDLUNGEN IN DER REIHE DER FURYL-2-KETOXIME

L. VARGHA und GY. OCSKAY

(Forschungsinstitut für die Pharmazeutische Industrie, Budapest)

Eingegangen am 26. April 1958

Zusammenfassung

Es wurden einige syn, anti-Furyl-2-ketoximpaare hergestellt, welche auch durch ihre Acetate, Benzoate und p-Toluolsulfonate charakterisiert wurden (s. Tabelle II). Die Konfigurationen der Ketoxime konnte auf chemischem Wege und auf Grund ihrer UV-Spektren bestimmt werden. Der Mechanismus der Umisomerisierung der anti-Furylketoxime zu syn-Furylketoximen durch ätherische Salzsäure wird eingehend diskutiert.

Die durch Alkohole hervorgerufenen Umwandlungen der Furyl-2-ketoxim-p-toluolsulfonate sind von ihren Konfigurationen abhängig. Während die Tosylate der syn-Furyl-2-alkylketoxime unverändert bleiben, erleiden die syn-Furyl-2-arylketoxime eine Beckmannsche Umlagerung und liefern Furan-2-carbonsäure-anilide. Die entsprechenden anti-Furyl-abkömmlinge geben im allgemeinen die Acetale von sehr reaktionsfähigen ungesättigten Trioxoverbindungen unter Öffnung des Furanringes (**II, XXVI, XXVII**). Das Tosylat des anti-5-Methyl-furyl-2-methylketoxims bildet jedoch eine Ausnahme, indem es infolge einer Beckmannschen Umlagerung Lävulinsäure liefert. Es wird versucht, die Stereospezifizität dieser Reaktionen, sowie das anomale Benehmen des anti-5-Methylderivates zu deuten.

Die Reaktionen von Benzofuryl-2-methyl- bzw. Benzofuryl-2-phenylketoxim-p-toluolsulfonaten (**VIII, IX**) mit Äthanol bzw. Methanol verlaufen auch konfigurationsabhängig. Die anti-Benzofurylabkömmlinge ergeben außer anderen Produkten hauptsächlich 3-Chromonole (2-Methyl-3-hydroxy-chromone (**XII**), bzw. Flavonol (**XI**)), während die syn-**IX**-Verbindung eine Beckmannsche Umlagerung erleidet, wobei sich Benzofuran-2-carbonsäure-anilid (**X**) bildet. Die syn-**VIII**-Verbindung bleibt dabei unverändert. Der von GEISSMAN und ARMEN für die Bildung der 3-Chromonole (Reaktionsschema 8) vorgeschlagene Reaktionsmechanismus wird kritisch diskutiert.

СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В РЯДУ ФУРИЛ-2-КЕТОКСИМОВ

Л. ВАРГА и ДЬ. ОЧКАИ

(Исследовательский институт фармацевтической промышленности, г. Будапешт.)

Поступило 26. апреля 1958 г.

Резюме

Авторы получили несколько пар син- и анти-фурил-2-кетоксимов, характеристику которых приводят в виде их ацетатов, бензоатов и п-толуол-сульфонатов (см. таблицу II). Конфигурации кетоксимов удалось им определить с помощью химических методов и ультрафиолетовых спектров. Объясняют механизм траисизомеризации анти-фурил-кетоксимов в син-фурил-кетоксимы, происходящей в эфирном растворе соляной кислоты.

Конверсии фурил-2-кетоксим-п-толуол-сульфонатов с спиртами зависят от конфигурации данных соединений. Тозилаты син-фурил-2-алкиль-кетоксимов остаются неизменными, в то время, как тозилаты син-фурил-2-арил-кетоксимов перетерпевают перераспределение Бекмана и предоставляют анилиды фуран-2-карбоксиловой кислоты. Напротив этому соответствующие анти-фуриловые производные, как правило, дают ацетали реакционноспособных непредельных триокси-соединений при одновременном разрыве фуранового кольца (**II, XXVI, XXVII**). Исключением из этого правила является тозилат анти-5-метил-фурил-2-метил-кетоксима, из которого в результате перераспределения Бекмана образуется левулиновая кислота. Авторы делают попытку дать объяснение относительно стереоспецифичности этих реакций и явно аномального поведения анти-5-метиловых производных.

Реакции п-толуол-сульфонатов бензо-фурил-2-метил- и бензофурил-2-фенил-кетоксимов (**VIII, IX**) с этанолом и метанолом проходят тоже в зависимости от конфигураций. Из производных антибензощурила — между прочими продуктами — образуются главным образом 3-кромонолы [2-метил-3-гидрокси-кромон (**XII**), собственно флавонол (**XL**)]. Син-**IX** перетерпевает перераспределение Бекмана, причеём образуется анилид бензофуран-2-карбоновой кислоты (**X**). Напротив этому син-**VIII** остается неизменным. Авторы подвергают критическому обсуждению правильность составленного Гейссманном и Арменом механизма образования 3-кромонолов (см. схему 7).

Prof. Dr. László VARGHA
György OCSKAY
Budapest VII. Rottenbiller u. 26.

INVESTIGATIONS ON CATALYSTS, XXVIII.*

ANOMERIZATION OF PENTAACETYL-D-GLUCOSE CATALYZED BY BORON TRIFLUORIDE, I.

ANOMERIZATION IN ACETIC ACID AND IN ACETIC ANHYDRIDE

Z. CSŰRÖS and GY. DEÁK

(Institute of Organic Chemical Technology, Technical University, Budapest)

Received May 8, 1958

Introduction

The α and β forms (anomers) of sugar esters are known to convert, under the effect of strong mineral acids and Lewis acids, into an equilibrium mixture containing both anomers. The anomerizing action of Lewis acids on acetylated sugars is known from the paper of JUNGIUS [1] who applied zinc chloride as catalyst in acetic anhydride as solvent and found that anomerization is a reaction leading to an equilibrium. Similarly, zinc chloride served as catalyst in the experiments of HUDSON and co-workers [2] where the solvent consisted of a mixture of acetic anhydride and acetic acid. A number of β-acetates were by this method converted into α-acetates [3—5]. Using the same method, CRAMER and PACSU [6] prepared β-D-fructose pentaacetate from the α-form. Sugar acetates can be anomerized by stannic chloride as well [7]. BRETSCHNEIDER applied [8] the anisole complex of boron trifluoride as catalyst. WOLFROM observed [9] the anomerization of the β-acetates of mannose, galactose and lactose in dioxane under the effect of sodium hydroxide.

The first physico-chemical investigation of anomerization was carried out by FREUDENBERG and SOFF [10] who observed the changes in the rotatory power of pentaacetyl α-glucose and β-glucose, respectively, in a mixture of acetic anhydride and glacial acetic acid in the presence of sulphuric acid as catalyst. On the basis of his kinetical measurements BONNER presumed [11] that in a medium of acetic anhydride sulphuric acid is capable of delivering protons to the anhydride, leading to the formation of carbonium ions which latter, according to the rules of the mechanism S_N2, displace the acetoxy group of C_1 from the back side through an intermediate six-membered complex.

PAINTER [12] carried out his measurements in mixtures of acetic acid and acetic anhydride, applying perchloric acid as catalyst. He found that

* Z. CSŰRÖS and GY. DEÁK: Investigations on catalysts, XXVII. Acta Chim. Hung. **17**, 439 (1958).

the reaction is of type S_N1 and the rate determining step consists in the dissociation of the protonic complex of glucose acetate into carbonium ion.

LEMIEUX, BRICE and HUBER [13] conducted investigations with the use of isotopes, with the aim of studying the mechanism of anomerization taking place under the effect of sulphuric acid in a 1 : 1 mixture of acetic acid and acetic anhydride. According to their results, the conversion $\alpha \rightarrow \beta$ proceeds just in the manner suggested by PAINTER [12], whilst in $\beta \rightarrow \alpha$ anomerizations the rate determining step is instead of the cleavage of the C_1—O bond, the conformative conversion of the formed carbonium ion.

Summarizing our survey, it can be stated that divergencies exist between BONNER, PAINTER and LEMIEUX with respect to the mechanism of anomerization. It appears as well that the mechanism of anomerization in acetic acid and acetic anhydride catalyzed by Lewis acids was so far not yet examined. Thus, investigations of this nature appeared to be of interest since, on one hand, the mechanisms of reactions catalyzed by protonic acids and Lewis acids can be compared in this way, and, on the other hand, it will be possible to examine whether in solvents of amphoteric nature, *i.e.* in amphiprotic solvents as acetic acid and acetic anhydride, Lewis acids are "real" catalysts or only Friedel-Crafts catalysts, *i.e.* catalytic or stoichiometric quantities are needed to promote the reaction. Boron trifluoride was chosen as catalyst as it does not react with the solvent and can be dosed accurately in the form of its complexes.

Own experiments

Equilibrium of the reaction

The same final values of rotatory power are obtained, when the glacial acetic acid complex of boron trifluoride is added to the solution of either α-, or β-pentaacetyl glucose in acetic anhydride and glacial acetic acid. The course of the reaction is shown in Fig. 1. According to our measurements, the equilibrium conditions, although much slower, can be attained even in that case when the mole ratio of catalyst to substrate ranges below 1. The reaction rates increase by raising the quantities of catalyst (with the β-form see Figs. 1 and 2).

FREUDENBERG and SOFF [10] found 88% of the α-anomer in the equilibrium mixture whereas BONNER [11] determined 83,5% of α- and 16,5% of β-form in the isolated product. Calculation on the basis of the values of rotatory power affords 87% for the α- and 13% for the β-anomer [12]. By the isotope dilution method LEMIEUX [13] demonstrated the presence of 17% of β-anomer in the reaction product. He presumed, however, that the composition of the equilibrium product changes during isolation. Our experience is that anomerization takes place with $BF_3(AcOH)_2$ as well, and the equilibrium

mixture contains 13% of β-anomer, calculated on the basis of the final value of rotatory power. This data seems to confirm the results of measurements carried out by PAINTER and the value calculated from them.

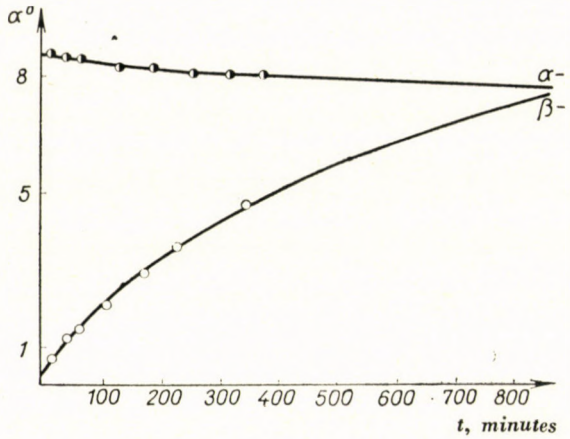


Fig. 1. Anomerization of 0,1 mole/liter of α- and, respectively, of β-pentaacetyl glucose at 25,3° in a 1 : 1 mixture of acetic acid and acetic anhydride, catalyzed by 0,5 mole/lit. of $BF_3(AcOH)_2$

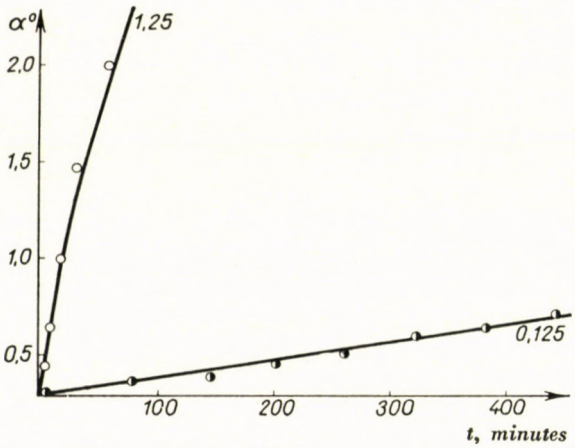


Fig. 2. Anomerization of 0,05 mole/liter of β-pentaacetyl glucose at 25,5° in a 1 : 1 mixture of acetic anhydride and acetic acid, catalyzed by 0,125 mole/l. and 1,25 mole/l., respectively, of $BF_3(AcOH)_2$

Kinetical order of the reaction

When considering the experimental data, it was presumed that the polarimetric formula (originating from HUDSON [14] and also applied by PAINTER)

$$\beta\text{-acetate} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \alpha\text{-acetate}$$

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \cdot 2{,}303 \log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

where $k_1 + k_2$ is the overall rate of anomerization, holds for anomerizations catalyzed by boron trifluoride as well.

Values of $k = k_1 + k_2$ were determined by the graphic way, plotting time against values of $2{,}303 \log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$. This correlation should be linear if the reaction is indeed of the first order. One characteristic line, the directional tangent of which is equal to the rate constant $k_1 + k_2$, is shown in Fig. 3.

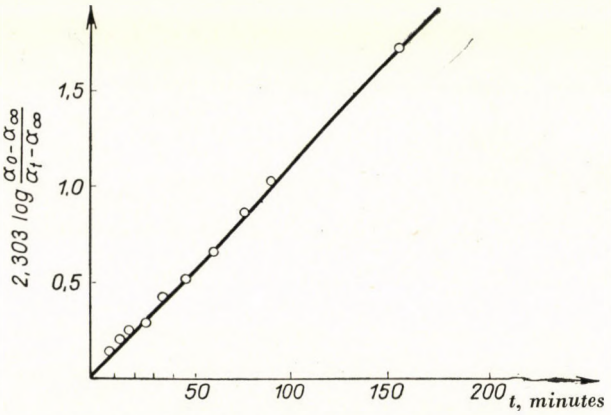


Fig. 3. Anomerization of 0,05 mole/liter of β-pentaacetyl glucose at 25,3° in a 1 : 1 mixture of acetic anhydride and acetic acid, catalyzed by 1,25 mole/liter of $BF_3(AcOH)_2$

$$k_1 + k_2 = \frac{2{,}303}{t} \log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

Table I

Rate constants of the anomerization of α- and β-pentaacetyl glucose in a 1 : 1 mixture of acetic anhydride and acetic acid under the effect of boron trifluoride, at a temperature of 25,5 ± 0,1°

Anomer	Concentration moles/liter	$BF_3(AcOH)_2$ moles/liter	$(k_1 + k_2) \cdot 10^4$ minutes^{-1}
β	0,05	0,25	8,00
β	0,1	0,25	8,06
β	0,2	0,25	8,00
α	0,1	0,50	25,6
β	0,1	0,50	25,45
β	0,2	0,50	24,1

On applying various concentrations of substrate, and calculating values for $k_1 + k_2 = k$ from the measured data by the given formula, the reaction proved to be kinetically of the first order, since the rate constant $k_1 + k_2$ remained constant at various concentrations of substrate and at identical concentrations of catalyst, as shown in Table I.

It can also be seen from Table I that with the double amounts of catalysts the value of rate constant is more than the double of that expected. Therefore, in further tests, we systematically studied the effect of various quantities of catalyst on the changes of rate constant.

Effect of concentration of catalyst

Table II and Fig. 4 disclose the results of our investigations carried out in acetic acid, acetic anhydride and in the 1 : 1 mixture of both agents, to establish the effect of catalyst concentration on rate constant.

Table II

Anomerization of β-pentaacetyl glucose catalyzed by $BF_3(AcOH)_2$

Solvent	Catalyst mole/liter	$(k_1 + k_2) \cdot 10^4$ minutes^{-1}	$\frac{k_1 + k_2}{\text{catalyst}} \cdot 10^4$ liter/mole · minutes^{-1}
Acetic anhydride	0,1	151	151
	0,2	321	160
	0,3	533	177
	0,4	683	170
	0,5	823	164
1 : 1 mixture of acetic anhydride and acetic acid	0,125	3,52	7,04
	0,25	8,00	8,00
	0,50	25,5	12,7
	0,75	46,0	15,3
	1,25	112	22,0
Acetic acid	0,50	8,75	4,38
	0,75	13,8	4,60
	1,00	28,7	7,16
	1,25	40,0	8,00

As indicated in Fig. 4, in the presence of boron trifluoride only in a medium of acetic anhydride appears a linear correlation between rate constant and catalyst concentration, whereas in other solvents a parabolic curve is obtained. In contrast to this, BONNER [11] observed a linear correlation also in a 1 : 1 mixture of acetic acid : acetic anhydride with sulphuric acid as catalyst, whereas according to PAINTER [12], a linear correlation exists with perchloric acid as catalyst in any mixture of solvents.

Concentrations of catalyst plotted against rate constants in a log-log scale yield a linear correlation. The slope of the obtained line indicates the exponential ratio of rate constant to catalyst concentration. As Fig. 5 shows,

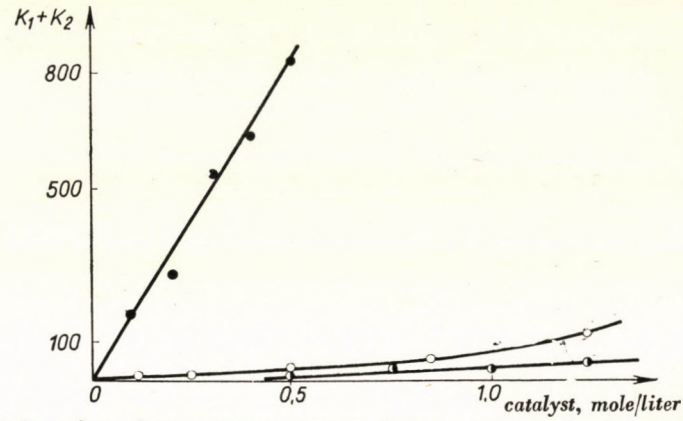


Fig. 4. Correlation of catalyst concentrations and rate constants in the anomerization of β-pentaacetyl glucose catalyzed by the glacial acetic acid complex of boron trifluoride, at 25,3°
◑ in glacial acetic acid
○ in a 1 : 1 mixture of acetic anhydride and acetic acid
● in acetic anhydride

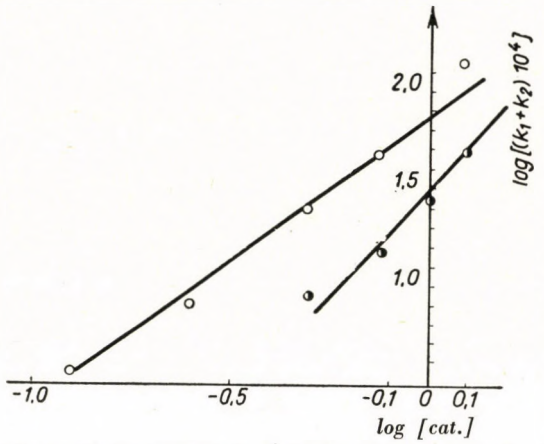


Fig. 5. Correlation of catalyst concentrations and rate constants in the anomerization of β-pentaacetyl glucose catalyzed by the glacial acetic acid complex of boron trifluoride
◑ in glacial acetic acid
○ in a 1 : 1 mixture of acetic anhydride and acetic acid

the value of the exponent ranges about 1,64 in a 1 : 1 mixture of acetic anhydride: acetic acid, and, respectively, 1,9 in pure acetic acid. Thus, in the equation describing the rates of anomerization

$$V = k\,[BF_3]^n \cdot [GlOAc]$$

the value of n is 1,9 when applying pure glacial acetic acid. This would mean that if in acetic acid

$$v = k_e [BF_3]^2 [GlOAc]$$

and in acetic anhydride

$$v = k_a [BF_3] [GlOAc]$$

then in the mixture of both solvents

$$k = k_e [e] [BF_3]^2 + k_a [a] [BF_3]$$

Now, on applying two concentrations of catalyst, namely, c_0 and c_1 (where $[BF_3]$ is denoted by c), the following two equations are obtained

$$k_0 = k_e [e] [c_0]^2 + k_a [a] [c_0]$$
$$k_1 = k_e [e] [c_1]^2 + k_a [a] [c_1]$$

Summarizing both equations, and simplifying, we get the formula

$$\frac{k_1 - k_0}{[c_1] - [c_0]} = k_e [e] [c_1 + c_0] + k_a [a]$$

Since the value of k_1, k_0, $[c_1]$, $[c_0]$, $[e]$ and $[a]$ are known, values k_e and k_a can be calculated, yielding for the rate constants of both reactions taking place in the solvent mixture

$$k_e = 5{,}62 \cdot 10^{-4} \text{ and } k_a = 1{,}74 \cdot 10^{-4}$$

Whilst the rate constant measured in pure acetic anhydride was nearly a hundred times as high as that measured in acetic acid, the above mentioned rate constants belong to the same order of magnitude as $3{,}52 \cdot 10^{-4}$, the rate constant observed in the 1 : 1 mixture of both solvents. It is worth mentioning that, when the reaction takes place simultaneously according to two different mechanisms, in the mixture of solvents the rate constant of the mechanism belonging to acetic acid exceeds that belonging to acetic anhydride. In our opinion this is due to the fact that rates depend not only on the composition but also on the polarity of solvents. Boron trifluoride is bound by glacial acetic acid in the form of a more stable complex than that formed by the less polar anhydride. In a mixture of glacial acetic acid and acetic anhydride, the reaction rates will thus approximate the value characterizing acetic anhydride, when the ratio of the concentration of the latter attains a level shifting the distribution of catalyst between both solvents to an appreciable extent into the direction of the formation of the less basic anhydride-complex. Small amounts of acetic anhydride in glacial acetic acid have a relatively indifferent effect, *i.e.* are still incapable of binding boron trifluoride. This suggestion is

supported by Fig. 6 as well, showing the mole fractions of solvent components plotted against the logarithms of rate constants. Values of Fig. 6 are presented in Table III.

Table III

Anomerization of glucose pentaacetate at 25,3° in mixtures of acetic acid and acetic anhydride. Catalyst: $BF_3(AcOH)_2$

Number of test	Molar concentrations		BF_3 mole/lit.	$(k_1 + k_2) \cdot 10^4$ minutes^{-1}
	Ac_2O	$(AcOH)_2$		
1	0,0000	0,2020	0,125	3,20
2	0,0631	0,1142	0,125	3,52
3	0,0902	0,0690	0,125	7,85
4	0,1030	0,0475	0,125	17,4
5	0,1160	0,0260	0,125	38,7
6	0,1290	0,0000	0,125	206

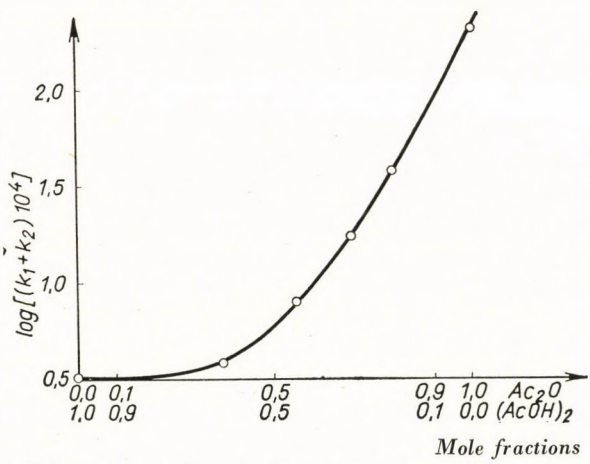


Fig. 6. Correlation of the composition of solvent mixture and of rate constants in the anomerization of β-pentaacetyl glucose catalyzed by the glacial acetic acid complex of boron trifluoride, at 25,3°, in mixtures of acetic acid and acetic anhydride

It appears from Fig. 6 that, although slowly, the reaction still takes place in acetic acid in the presence of $BF_3(AcOH)_2$. BONNER presumed [11] that no anomerization occurs in an acetic acid medium in the presence of sulphuric acid, on the basis of his measurements and because his attempts to isolate crystalline product from an acetic acid medium failed.

PAINTER succeeded [12] in obtaining crystalline products in glacial acetic acid with both perchloric and sulphuric acids. According to our experi-

ences, on pouring the acetic acid solution, after equilibration, into an ice-cold aqueous solution of sodium acetate, crude α-anomer precipitates in form of a white flocculent substance. A single recrystallization affords a practically pure product.

Effect of the nature of catalyst

Applying an ethereal complex of boron trifluoride instead of its acetic acid complex as catalyst, in the same mole/liter quantity, rate constants diminish in media of acetic anhydride and acetic acid, either (see Table IV). The rate decrease in acetic anhydride exceeds that in acetic acid. This supports the presumption that with an ethereal complex only a portion of boron trifluoride catalyze, whilst the residual portion is bound by ether as a substance of stronger basic nature than both solvent and substrate. As acetic acid is more basic than acetic anhydride, the "inefficient" portion of the catalyst and therefore, the differences are also smaller as well in this case.

Table IV

Effect of the nature of catalyst on the rate of anomerization

Solvent	Catalyst	$(k_1 + k_2) \cdot 10^4 \cdot \text{min.}^{-1}$
Ac_2O	$BF_3 \cdot (AcOH)_2$	206
Ac_2O	$BF_3 \cdot Et_2O$	76,5
AcOH	$BF_3 \cdot (AcOH)_2$	8,75
AcOH	$BF_3 \cdot Et_2O$	5,20

Effect of the composition of solution

PAINTER [12] observed an increase of rate constant when replacing a portion of acetic anhydride applied as solvent by carbon tetrachloride. In order to clear up this problem we investigated, besides carbon tetrachloride, also the effect of the addition of chloroform and nitrobenzene, respectively, both to acetic acid and to acetic anhydride. The results are disclosed in Table V.

It is striking that in mixture containing acetic anhydride, the value of rate constants is reduced when the solvent is diluted by chloroform or carbon tetrachloride whereas the addition of carbon tetrachloride to acetic acid solutions, in accordance with the observations by PAINTER, increases rate constants. When acetic anhydride or acetic acid were diluted by nitrobenzene, the value of rate constant similarly increased.

Table V

Correlation between the composition of solvents and the rate constants of anomerization

Solvent	Catalyst	$(k_1 + k_2) \cdot 10^4 \cdot \text{min.}^{-1}$
100% Ac_2O	0,1 M/l $BF_3 \cdot Et_2O$	139
75% Ac_2O + 25% $CHCl_3$	0,1 M/l $BF_3 \cdot Et_2O$	89
50% Ac_2O + 50% $CHCl_3$	0,1 M/l $BF_3 \cdot Et_2O$	32
100% $CHCl_3$	0,1 M/l $BF_3 \cdot Et_2O$	11,3
100% Ac_2O	0,5 M/l $BF_3 \cdot (AcOH)_2$	723
75% Ac_2O + 25% CCl_4	0,5 M/l $BF_3 \cdot (AcOH)_2$	676
60% Ac_2O + 40% nitrobenzene	0,5 M/l $BF_3 \cdot (AcOH)_2$	1280
100% AcOH	0,5 M/l $BF_3 \cdot (AcOH)_2$	8,75
80% AcOH + 20% CCl_4	0,5 M/l $BF_3 \cdot (AcOH)_2$	9,14
50% AcOH + 50% CCl_4	0,5 M/l $BF_3 \cdot (AcOH)_2$	14,7
60% AcOH + 40% nitrobenzene	0,5 M/l $BF_3 \cdot (AcOH)_2$	13

The intermolecular character of the reaction

β-1-Benzoyl-tetraacetyl glucose was converted in an acetic acid solution under the effect of $BF_3 \cdot (AcOH)_2$ in 14 days at room-temperature into α-pentaacetyl glucose. Under similar conditions, β-pentabenzoyl glucose dissolved only in 14 days, simultaneously converting, according to the data of analysis, into α-1-acetyl-tetrabenzoyl glucose. The reaction proceeds much quicker at 60°. These experiments confirm that in the course of anomerization in acetic acid, the benzoyl group of C_1 is replaced by an acetyl group.

Discussion of experimental results

From a kinetical point of view, anomerization catalyzed by boron trifluoride proved to be of the first order both in acetic acid and in acetic anhydride. In each case rates depend on the concentration of catalyst. Thus, the order of the reaction is only a pseudo-order.

Besides, the order is only a pseudo one since, although acetic acid and acetic anhydride, respectively, act as partners in the reaction, their concentrations are not included in the equation describing reaction rate because, on one hand, they are present in great excess as solvents, and, on the other hand, their concentrations do not decrease, due to the nature of the reaction, either. Therefore, the mechanism of the reaction, in accordance with the kinetical measurements, may have different forms. BONNER [11] only considered the anhydride as reaction partner, classifying acetic acid solely as a solvent. On

the basis of the mechanism suggested by him, the reaction can actually be considered as one pertaining to the type S_N2. In contrast to that, PAINTER [12] is of the opinion that anomerization takes place according to the mechanism S_N1. Results of experiments carried out by us indicate that, on applying boron trifluoride as catalyst, the substitution reaction must follow a different mechanism in acetic acid than that in acetic anhydride. Namely, whilst in acetic anhydride the reaction rate is $v = k\,[BF_3]\,[GlOAc]$, in acetic acid practically $v = k\,[BF_3]^2\,[GlOAc]$. Obviously, in a mixture of acetic acid and acetic anhydride the exponent of the concentration of catalyst ranges between 1 and 2. The rate equation established by us in an acetic acid medium does not fit into the mechanisms suggested by BONNER and PAINTER, either. The quadratic value of catalyst concentration corresponds to a mechanism where two molecules of boron trifluoride play a role in the step leading to the so-called intermediate state. One of the possibilities is the triple collision, *i.e.* the simultaneous collision of two molecules of the acetic acid complex of boron trifluoride and of one molecule of pentaacetyl glucose. Triple collisions of this type are not impossible in solutions [19].

However, the triple collision can be decomposed into two steps ; namely, the quick reaction of substances A and B may result in the complex AB which latter reacts relatively slower with a new molecule of B. Presumably this is the case at the anomerization carried out in a glacial acetic acid medium. Namely, in this solution, an equilibrium sets in between the glacial acetic acid complex of boron trifluoride and boron trifluoride complex of the sugar :

$$BF_3\,(AcOH)_2 + Gl\cdot O\cdot Ac \overset{K_1}{\rightleftharpoons} Gl\cdot O\cdot Ac\cdot BF_3 + 2\,AcOH$$

$$K_1 = \frac{[Gl\cdot O\cdot Ac\cdot BF_3]\,[AcOH]^2}{[Gl\cdot O\cdot Ac]\;[BF_3(AcOH)_2]}$$

As $v = k_1\,[Gl\cdot O\cdot Ac\cdot BF_3]\,[(AcOH)_2\cdot BF_3]$

where v is the rate of reaction it follows that

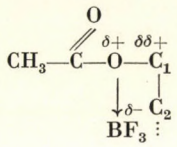
$$v = k_1 \frac{K_1\,[Gl\cdot O\cdot Ac]\,[(AcOH)_2\,BF_3]\,[(AcOH)_2\,BF_3]}{[AcOH]^2}$$

Since the concentration of acetic acid does not change, equilibrium constant K_1 and rate constant k_1 can be combined, yielding the equation

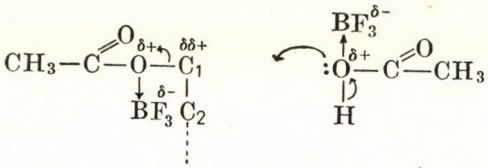
$$v = K_1'\cdot[Gl\cdot O\cdot Ac]\,[(AcOH)_2\cdot BF_3]^2$$

Accordingly, the solution always contains a quantity of the complex sugar-BF_3 corresponding to the equilibrium constant K_1. In this complex,

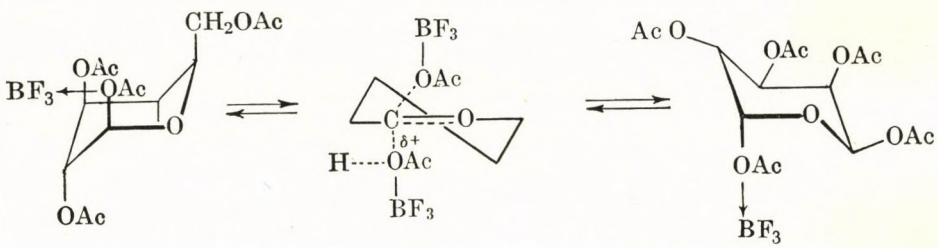
due to coordination, a partial positive charge forms, and this is also transferred to carbon atom C_1 by induction :



The acetic acid complex of boron trifluoride exerts a nucleophil effect on the carbon atom of partial positive charge, formed in the described way.



In the intermediate state, substituents which do not participate in the substitution process are located, according to the rules of substitutions reactions S_N2, in the same plane. The broken and, respectively, the newly formed bond is perpendicular to this plane. On considering the aforementioned, and with respect to the steric structure of glucose, the reaction takes place as follows :



The case is more complicated with anomerizations in acetic anhydride. The rate of reaction is then expressed by the equation

$$v = k\,[BF_3 \cdot (AcOH)_2]\,[Gl \cdot O \cdot Ac]$$

The reaction is of a pseudo-first order as well, and several mechanisms may correspond to the kinetical order. In the case of catalysis by sulphuric acid, the suggestion of LEMIEUX [13] seems the most probable, namely that anomerization $\beta \rightarrow \alpha$ may follow a mechanism different to that of anomerization $\alpha \rightarrow \beta$. Whilst in the reaction $\alpha \rightarrow \beta$ the rate of anomerization is nearly equal

to the rate of dissociation of the acetoxy group, in the reaction $\beta \rightarrow \alpha$ dissociation proceeds ten times as quick as anomerization does. Accordingly, contrary to the suggestion of PAINTER, it cannot be the step which determined the rates. It is of interest to note that LEMIEUX [15] arrived at similar conclusions, on considering the mechanism of the anomerization taking place in a chloroformic medium under the effect of $SnCl_4$. On presuming that anomerizations catalyzed by boron trifluoride follow the same mechanism in acetic anhydride and in chloroform as well, the series of experiments where acetic anhydride was consecutively replaced by chloroform is of particular significance. BONNER [11] found that no changes took place in the value of rate constant when a part of acetic anhydride was replaced by benzene. This is quite obvious as the catalyst did not dissolve in benzene and thus the reaction proceeded only in the acetic anhydride phase, which latter was, under the conditions of the experiment, in a great excess over the substrate. Using, however, boron trifluoride as catalyst, the reaction also takes place in the chloroformic and nitrobenzene phases, due to the solubility of boron trifluoride. As Table IV shows, the reaction is inhibited by the addition of chloroform and encouraged by adding nitrobenzene contrary to the expectations on the basis of the PAINTER mechanism. Namely, it is known [16] that in reactions of the type

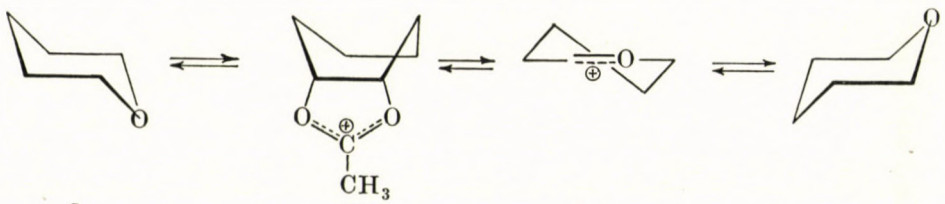
$$AB^{+} \rightarrow A^{\delta+} \ldots B^{\delta+} \rightarrow A^{+} + B$$

reaction rates are reduced by the rise of the dipole moments of the solvent. The mechanism suggested by PAINTER in which the dissociation of the boron trifluoride complex of the sugar acetate which represents the rate determining step

$$Gl \cdot \overset{\delta+}{O} \cdot Ac \rightarrow \overset{\delta+}{Gl} \ldots \overset{\delta\delta+}{O} \cdot Ac$$
$$\downarrow{\scriptstyle \delta-} \qquad\qquad \downarrow{\scriptstyle \delta-}$$
$$BF_3 \qquad\qquad BF_3$$

belongs just to this type.

It is known that reaction rates increase with the rise of the polarity of the solvent when the dispersion of the original charge of the molecule decreases in the intermediate state. On considering the aforementioned, let us now examine the mechanism suggested by LEMIEUX [13]:



I II III IV

In the carbonium ion (II), which forms in the first quick step of the reaction, the positive charge is distributed among three atoms. However, in ion III, which forms in the next step of a slower nature, the charge is accepted only by carbon atom 1 and oxygen atom of the ring. This simultaneously means that the dispersion of the charge decreases in the intermediate state. Thus, it can be understood that the reaction proceeds quicker in nitrobenzene, a solvent of a dielectric constant higher than that of acetic anhydride, and slower in chloroform of lower polarity. Considering the aforementioned, also the observation can readily be interpreted that the reaction proceeds quicker when a portion of acetic acid is replaced by either carbon tetrachloride or nitrobenzene. Namely, in these aprotic solvents anomerizations takes place according to different types of mechanism and at different rates.

Experimental

Materials applied

Pentaacetyl-β-D-glucose. Obtained by acetylation of glucose with sodium acetate and by five times repeated recrystallization from ethanol, m. p. 131°; $[\alpha]_D$: +3,8° ($CHCl_3$), in accordance with literature data.

Pentaacetyl-α-D-glucose. Obtained from pentaacetyl-β-D-glucose by anomerization with zinc chloride. Five times repeated recrystallization from ethanol, m. p. 110°; $[\alpha]_D$: +101°, in accordance with data of literature.

Pentabenzoyl-β-D-glucose (17). Obtained by acylation of a pyridine solution of glucose at 60° with benzoyl chloride and recrystallizing from acetone, m. p. 192°; $[\alpha]_D$: 24,2° ($CHCl_3$), agreeing with data of literature.

1-Benzoyl-tetraacetyl-β-D-glucose (18). Obtained from acetobromo-glucose with silver benzoate. On repeated recrystallizations from ethanol, m. p. 146°; $[\alpha]_D$: —28,1° ($CHCl_3$), in accordance with data of literature.

Glacial acetic acid complex of boron trifluoride. Obtained by absorbing, under cooling by water, the theoretical quantity of boron trifluoride by 99,8% acetic acid, and distilling the formed yellowish liquid under reduced pressure in a current of dry air. Distillate of b. $p._{746\ mm}$: 140° was stored in ampouls. Yield near to theoretical.

Boron trifluoride etherate. Obtained by saturating anhydrous ether, under cooling by ice, with boron trifluoride, distilling the formed viscous liquid in a current of dry nitrogen. Distillate of b. p. 125° was stored in ampouls. Yield near to theoretical.

Measurements

Substrate and catalyst were separately dissolved in a few ml of solvent and kept in a thermostat. Then the solution of substrate was poured onto the catalyst placed in a 10 ml measuring flask, the flask rinsed by a solvent of the adjusted temperature, and the flask made up to volume. Then the solution was poured into a polarizing tube with a double jacket, kept at constant temperature with the use of an ultrathermostat. Value belonging to minute zero was determined by extrapolation and calculation.

8 to 10 readings were made in a series of experiments.

Anomerization of β-1-benzoyl-tetraacetyl glucose in glacial acetic acid

The solution of 0,5 g of β-1-benzoyl-tetraacetyl glucose in 5 ml of glacial acetic acid was mixed with 0,8 ml (mole ratio 1 : 5) of $BF_3(AcOH)_2$, the mixture allowed to stand for

a fortnight, poured into 5 ml of ice-cold sodium acetate and extracted by benzene. On washing the benzene extract until it became neutral, and drying with calcium chloride, the residue was twice taken up with ethanol, evaporated to dryness to afford crude product of m. p. 103°; $[\alpha]_D$: 94° ($CHCl_3$). Equilibrium mixture obtained from α-pentaacetyl glucose in acetic acid showed m. p. 105° and $[\alpha]_D$: 95°, whereas α-1-benzoyl-tetraacetyl glucose had m. p. 60—63° and $[\alpha]_D$: 113°. Accordingly, also an overesterification takes place, simultaneously with anomerization, and α-pentaacetyl-glucose forms.

Anomerization of β-pentabenzoyl glucose in glacial acetic acid

The suspension of 0,7 g of β-pentabenzoyl glucose in 10 ml of glacial acetic acid was mixed with 2 ml (mole ratio 1 : 13) of $BF_3(AcOH)_2$. On heating the mixture to 70°, solution was completed in about one hour. After keeping the mixture for 30 minutes at this temperature, it was processed as above. The crystalline product showed m. p. 152—158°; $[\alpha]_D$: 80°. According to data of literature, α-1-acetyl-tetrabenzoyl glucose has m. p. 159—160°; $[\alpha]_D$: 78,9°, confirming that α-1-acetyl-tetrabenzoyl glucose actually formed from β-pentabenzoyl glucose.

SUMMARY

1. The final values of rotatory power were the same when the glacial acetic acid complex of boron trifluoride was added to a solution of α- or β-pentaacetyl glucose in a mixture of acetic anhydride and glacial acetic acid. Equilibrium state was also attained, although much slower, when the mole ratio of catalyst to substrate ranged below 1. Considering the final value of rotatory power, the equilibrium mixture contains 87% of α-anomer.

2. From a kinetical point of view, the reaction proved to be of pseudo-first order, both in acetic acid and in acetic anhydride.

3. The value of exponent n of the equation expressing the rate of reaction $v = k[BF_3]^n$ [GlOAc] ranges 2 in the case of acetic acid and 1 in the case of acetic anhydride.

4. In acetic acid medium, the rate-determining step of anomerization is presumably the collision of the boron trifluoride complex of the sugar acetate with the boron trifluoride complex of acetic acid whereas in a medium of acetic anhydride this step consists in the conformative conversion of the quickly formed carbonium ions.

LITERATURE

1. C. L. JUNGIUS: Z. physik. Chem. **52,** 97 (1905).
2. C. S. HUDSON, T. B. JOHNSON: J. Am. Chem. Soc. **37,** 2748 (1915).
3. C. S. HUDSON, J. K. DALE: J. Am. Chem. Soc. **37,** 1280 (1915).
4. C. S. HUDSON, J. PARKER: J. Am. Chem. Soc. **37,** 1589 (1915).
5. C. S. HUDSON, T. B. JOHNSON: J. Am. Chem. Soc. **37,** 1270 (1915).
6. F. B. CRAMER, E. PACSU: J. Am. Chem. Soc. **59,** 711 (1937).
7. E. PACSU: Ber. **61,** 137 (1928).
8. H. BRETSCHNEIDER, K. BERAN: Monatsh. **80,** 262 (1949).
9. M. L. WOLFROM: J. Am. Chem. Soc. **59,** 364 (1937).
10. K. FREUDENBERG, K. SOFF: Ber. **69,** 1245 (1936).
11. W. J. BONNER: J. Am. Chem. Soc. **73,** 2059 (1951).
12. E. P. PAINTER: J. Am. Chem. Soc. **75,** 1137 (1953).
13. R. U. LEMIEUX, C. BRICE, G. HUBER: Can. J. Chem. **33,** 134 (1955).
14. C. S. HUDSON: Z. physik. Chem. **44,** 487 (1903).
15. R. U. LEMIEUX, C. BRICE: Can. J. Chem. **30,** 259 (1952).
16. C. K. INGOLD: Structure and Mechanism in Organic Chemistry. (G. Bell and Sons Ltd., London) 1953. p. 347.
17. R. K. NESS, J. G. FLETSCHER, C. S. HUDSON: J. Am. Chem. Soc. **72,** 2200 (1950).
18. G. ZEMPLÉN, E. D. LÁSZLÓ: Ber. **48,** 923 (1915).
19. C. G. SWAIN: J. Am. Chem. Soc. **70,** 1119 (1948).

UNTERSUCHUNGEN MIT KATALYSATOREN, XXVIII.

Über die durch Bortrifluorid katalysierte Anomerisation der Pentaacetyl-D-glykose, I. Anomerisation in Essigsäure und Essigsäureanhydrid

Z. CSŰRÖS und GY. DEÁK

(Institut für Organisch-chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 8. Mai 1958

Zusammenfassung

1. Wird der Essigsäurekomplex des Bortrifluorids einer Lösung von α- bzw. von β-Pentaacetyl-glykose in Essigsäureanhydrid-Eisessig zugegeben, erhält man in beiden Fällen denselben End-Drehungswert. Der Gleichgewichtszustand tritt — obwohl wesentlich langsamer — dann ein, wenn das Molverhältnis des Katalysators zum Substrat weniger als 1 beträgt. Das Gleichgewichtsgemisch enthält — auf Grund des End-Drehungswertes berechnet — 87% an α-Anomer.

2. Kinetisch ist die Reaktion in Essigsäure und Essigsäureanhydrid pseudo-erster Ordnung.

3. In der die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden Gleichung $v = k\,[BF_3]^n\,[GlOAc]$ beträgt der Exponent n 2 in Essigsäure, bzw. 1 in Essigsäureanhydrid.

4. Die geschwindigkeitbestimmende Phase der Anomerisation besteht in Essigsäure wahrscheinlich aus dem Zusammenstoß des Bortrifluoridkomplexes des Zuckeracetates mit dem Bortrifluoridkomplex der Essigsäure, während sie in Essigsäureanhydrid aus der Konformationsumwandlung der sich rasch bildenden Carboniumionen besteht.

ИССЛЕДОВАНИЯ С КАТАЛИЗАТОРАМИ, XXVIII.

Катализованная трифтористым бором аномеризация пентаацетил-D-глюкозы, I.

Аномеризация в уксусной кислоте и в уксусном ангидриде

З. ЧЮРОШ и ДЬ. ДЕАК

(Институт органо-химической технологии Технического Университета, г. Будапешт.)

Поступило 8. мая 1958 г.

Резюме

1. Если к раствору α- или β-пентаацетил-глюкозы в уксусном ангидриде и ледяной уксусной кислоте добавляют комплекс трифтористого бора и ледяной уксусной кислоты, окончательное вращение получается одинаковым. Состояние равновесия — хотя и значительно более медленно —, но наступает и тогда, если молярное соотношение катализатора и субстрата меньше 1. Считая из величины окончательного вращения, равновесная смесь содержит 87%-ов α-аномера.

2. Реакция в уксусной кислоте и уксусном ангидриде кинетически является посевдо-первостепенной.

3. В описывающем скорость реакции уравнении $v = \kappa\,[BF_3]^n.\,[GlOAc]$ величина показателя n в уксусной кислоте равна 2, а в уксусном ангидриде — 1.

4. Фазой аномеризации, определяющей скорость реакции, является вероятно столкновение комплекса ацетата сахара и трифтористого бора с комплексом уксусной кислоты и трифтористого бора, а в уксусном ангидриде этой определяющей фазой является вероятно изменение конформации быстро образующегося иона углерода.

Prof. Dr. Zoltán CsűRÖS
Gyula DEÁK
Budapest, XI. Műegyetem.

INVESTIGATIONS ON CATALYSTS, XXIX.*

ANOMERIZATION OF PENTAACETYL-D-GLUCOSE CATALYZED BY BORON TRIFLUORIDE, II.

ANOMERIZATION IN CHLOROFORM

Z. CSŰRÖS, GY. DEÁK and GY. VARSÁNYI

(Institute of Organic Chemical Technology, Technical University, Budapest)

Received May 8, 1958

Introduction

The anomerizing action of Lewis acids in a chloroformic solution was first observed by PACSU [1], who reported that on treating β-pentaacetyl glucose with stannic chloride, it almost quantitatively converts into the α-anomer. In place of stannic chloride, also titanium tetrachloride [2] or boron trifluoride [3, 4] may be applied as catalysts in the anomerization of methyl glycoside. LEMIEUX [5] was the first in dealing with the mechanism of the anomerization of β-pentaacetyl glucose taking place in a chloroformic solution under the effect of stannic chloride. He proved that solely the lactolic O-atom is affected by anomerization and that the only side reaction is the formation of acetochloroglucose. Studies carried out by LEMIEUX with isotopes proved that the cleavage of the bond C_1—O(Ac) proceeds in the conversion $\alpha \rightarrow \beta$ at a rate identical to that of anomerization whilst in the conversion $\beta \rightarrow \alpha$ this rate appreciably exceeds the rate of anomerization. LEMIEUX is of the opinnion [6] that the conformative conversion of the quickly formed carbonium ions represents the step which determines the rate of reaction.

Glucose pentaacetate was anomerized by BRETSCHNEIDER [7] with the use of boron trifluoride. On treating a benzene solution of β-pentaacetyl glucose with minute amounts (0,1 mole) of the boron trifluoride complex of anisole, 27% of the initial substance, calculated on the basis of the values of rotatory power, converted into α-anomer in 42 days at room temperature.

Own experiments

In the experiments carried out earlier, gaseous boron trifluoride was not used in the anomerization of sugar esters, whilst very low conversions were attained with the anisole complex. We set as an aim to examine the degree of effectiveness of gaseous boron trifluoride in the anomerization of β-penta-

* Z. CSŰRÖS and GY. DEÁK : Investigations on catalysts, XXVIII. Acta Chim. Hung. **19**, 165 (1959).

acetyl glucose. Further, we planned to study the kinetics and the mechanism of the reaction as well.

To begin with, we wanted to examine whether gaseous boron trifluoride, which has already been applied earlier by LINDBERG [4] to glucosides, lends itself also to the anomerization of glucose esters.

On saturating the chloroformic solution of β-pentaacetyl glucose with boron trifluoride, a jelly-like precipitation appeared. Attempts to isolate the product failed, due to its consistency. The solution absorbed just one mole of boron trifluoride, for each mole of sugar. On processing the product after 24 hours, a crystalline substance containing 48% of α-anomer was obtained. The yield of α-anomer did not increase even when the mixture was allowed to stand for several days. Applying only a partial saturation, *i.e.* interrupting the introduction of gas when the solution became more viscous, the product had only a content of 15% of α-anomer. This observation, combined with the report of BRETSCHNEIDER indicates that under the conditions applied, an equimolar quantity of boron trifluoride is needed to attain maximum yields. Equilibrium was not yet attained with 48% content of α-anomer. This appears from the fact that the same value cannot be obtained from the direction of α-anomer. Namely, when α-pentaacetyl glucose is anomerized under similar conditions, the product consists of 77,8% of α-anomer and 22,2% of β-anomer. When, subsequent to saturation, the liquid was decanted from the precipitate and processed after allowing to stand for 24 hours, a crystalline substance containing 72% of α-anomer was obtained. This points to the fact that the reaction takes place only slowly, if at all, in the jelly precipitating on saturation. Therefore, we examined the effect of the concentration of the solution on the composition of product, expecting that smaller amounts of the jelly-like complex will be precipitated at lower concentration. The results of this series of experiments are summarized in Table I.

Table I

Anomerization of β-pentaacetyl glucose in chloroform with boron trifluoride as catalyst

Concentration of sugar mole/liter	Specific rotatory power of product	Composition of product	
		α-anomer %	β-anomer %
0,050	79,1°	77	23
0,100	70°	68	32
0,200	67°	65	35
0,256	60,5°	58	42

It can be seen from the data of Table I that the content of α-acetate in the product decreases with the rise of concentration.

Since we observed in earlier experiments [8] that the equilibrium mixture contains 88% of α-anomer in acetic acid and acetic anhydride, respectively, we examined whether the "pseudo"-equilibrium is affected by additions of acetic acid and acetic anhydride, respectively. Whilst acetic acid proved to be inefficient, changes were perceptible when adding an equimolar amount of acetic anhydride (0,26 ml in 10 ml of chloroform). On processing the crystalline precipitate, the product contained 87% of α-anomer, *i.e.* a quantity smaller by only 1% than the content of α-anomer in the equilibrium mixture obtained in our earlier experiments [8] in amphiprotic solvents.

In an aprotic (chloroformic) medium the ether complex is the catalyst suitable for the quantitative investigation of anomerization since the changes in the rotatory power of the homogeneous solution of only pale colour may readily be followed. Complexes formed with acetic acid or acetic anhydride do not dissolve in chloroform whilst the anisole complex is strongly coloured which makes the readings of rotatory power difficult.

In the presence of stannic chloride, LEMIEUX [5] found the reaction to be kinetically of first order. However, in his experiments an interfering effect occurred. Namely, some catalyst is consumed by the side reaction leading to the formation of chloro-derivative, and thus the rate of the principal reaction (of anomerization) decreased. As no side reactions occur with boron trifluoride, this latter catalyst appears to be more suited for carrying out quantitative investigations. On adding five moles of boron trifluoride etherate to the chloroformic solution of the substrate, the initial value of rotatory power measured without boron trifluoride (0,35°) increased after 3 minutes to 1,00°. Further changes were slower, attaining about 0,2° in the average per hour. On arriving at a value of 2,94°, no further alterations were perceptible. Since in our measurements carried out in amphiprotic medium [8] the reaction showed a steady course, we first believed that the boron trifluoride complex of sugar acetate may possess an entirely different rotatory power. Therefore, we processed the reaction mixture in another experiment after 3 minutes. On decomposing boron trifluoride by an aqueous solution of sodium acetate, washing the chloroform extract until free of acid, drying by calcium chloride and removing the solvent by distillation under reduced pressure at 50° on the water bath, a syrup was obtained. The rotatory power of this syrup was the same as the value obtained without processing the reaction mixture. This points out that the rotatory value of pentaacetyl glucose does not change even when the chloroformic solutions contain boron trifluoride etherate.

We desired next to examine in detail the phase of reaction taking place in the first three minutes. Namely, we believed that although the rotatory power of the solution perhaps already increased at the moment of admixture, the first reading was carried out only in the third minute, owing to the conditions of experiments. It seemed practical to slow down the reaction in order

to facilitate observations. Therefore, the catalyst was added to a chloroformic solution cooled in a mixture of salt and ice, and changes in the rotatory power of the solution of about 0° were followed in the polarizing tube. Similarly to earlier tests, a steady rise of rotatory power was observable, attaining the similar value after five minutes. In this way, it was proved that the rotatory power of 1,0°, read in the third minute, is due to a quick reaction. Accordingly, the reaction can be classified into two sections : a short quick phase followed by a long slow period. The major part of anomerization proceed in the slow period.

Presuming that the observed anomaly may be due to some basic ether which got into the solution together with the catalyst, we also added some ether to the chloroformic solution of the substrate. It was found that the duration of the first period decreased in proportion to the quantity of ether added. Values of rotatory power read after the fifth minute at identical temperature in the same concentrations of substrate and catalyst are disclosed in Table II.

Table II

Effect of ether on the anomerization of β-pentaacetyl glucose

Concentration of			Values of rotatory power read after 5 minutes
β-pentaacetyl glucose mole/l	$BF_3 \cdot Et_2O$ mole/l	Et_2O mole/l	
0,1	0,3	—	+ 0,70°
0,1	0,3	0,2	+ 0,44°
0,1	0,3	0,4	+ 0,20°

Values of concentration in the anomerization taking place in a chloroformic medium on the effect of boron trifluoride etherate, plotted against time, yield diagrams strongly differing from those obtained in the reaction conducted in an amphiprotic medium [8] (cf. Fig. 1).

On adding acetic anhydride to the chloroformic solution of the substrate, the point of inflexion disappears, yielding a curve of a shape similar to that of the curve obtained in amphiprotic solvents (acetic acid or acetic anhydride) [8].

In addition to the differences in the shapes of curves *a)* and *b)*, it is striking that equilibrium in chloroform occurs at values differing from those obtained in chloroform containing acetic anhydride or in an amphiprotic solvent. However, whilst on starting from β-acetate the product contains 62% of α- and 38% of β-anomer, calculated from the final values of rotatory power, equilibrium mixture obtained from α-acetate consists of 77,8% of α- and 22,2%

of β-anomer. From the direction of β-anomer, the pseudo-equilibrium could be attained when only 0,5 mole of catalyst was applied to 1,0 mole of sugar. Adding further quantities of catalyst to the solution after attaining equilibrium, the mixture retained its original concentration, thus the pseudo-equilibrium did not shift. When, however, we started from a mixture originally consisting of 62% of α- and 38% of β-isomer, values of rotatory power slightly altered, indicating some shift of pseudo-equilibrium. Similar experiments were carried out with several other mixtures of varying composition. The results are shown in Table III and Fig. 2. It can be seen that as the composition of

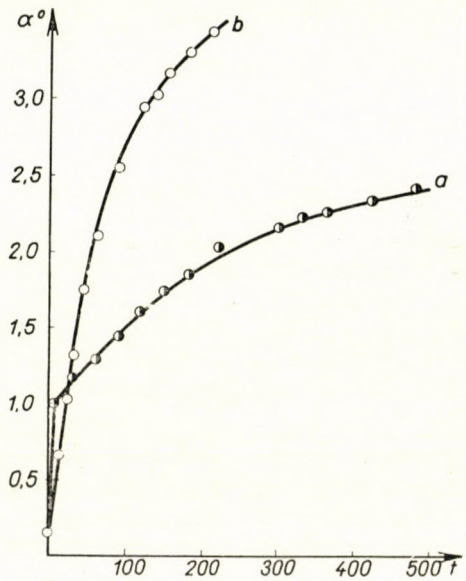


Fig. 1. Anomerization of 0,1 mole/l of β-pentaacetyl glucose in anhydrous chloroform, catalyzed by 2 moles/l of boron trifluoride etherate
a) without any additions,
b) with 0,2 mole/l of acetic anhydride, at 29,3°

the initial mixture approximates that of the equilibrium mixture obtained from α-acetate, shifts of the equilibrium become smaller and the new equilibrium gradually approximates the state of equilibrium attained with α-acetate.

In further experiments we desired to examine whether the course of the reaction remains the same when, instead of pentaacetate, other esters of glucose are subjected to anomerization.

The course of reaction was found to be the same with β-1-benzoyltetraacetyl glucose (Fig. 3). The obtained equilibrium mixture contains 73,9% of α-anomer, calculated on the basis of the final value of rotatory power.

Table III

Anomerization of pentaacetyl glucose in chloroform, in the presence of $BF_3 \cdot Et_2O$

Number	Concentration of substrate mole/l	Concentration of $BF_3 \cdot Et_2O$ mole/l	Addition mole/l	Values of $[\alpha]_D$	Content of anomer α %	Content of anomer β %	Values of $[\alpha]_D$	Content of anomer α %	Content of anomer β %
				of initial mixture			of equilibrium mixture		
1	0,1	0,5	—	4,2°	—	100	65°	38	62
2	0,1	0,05	—	4,2°	—	100	65°	38	62
3	0,1	2,0	—	4,2°	—	100	65,2°	38	62
4	0,1	2,0	0,2 Ac_2O	4,2°	—	100	92°	9,9	90,1
5	0,1	2,0	—	101,6°	100	—	80°	22,2	77,8
6	0,1	0,4	—	56,8°	50	50	77,5°	25	75
7	0,1	0,4	—	72,7°	65	35	80,0°	22	78
8	0,1	0,4	—	83,05°	75	25	81,2°	20,8	79,2

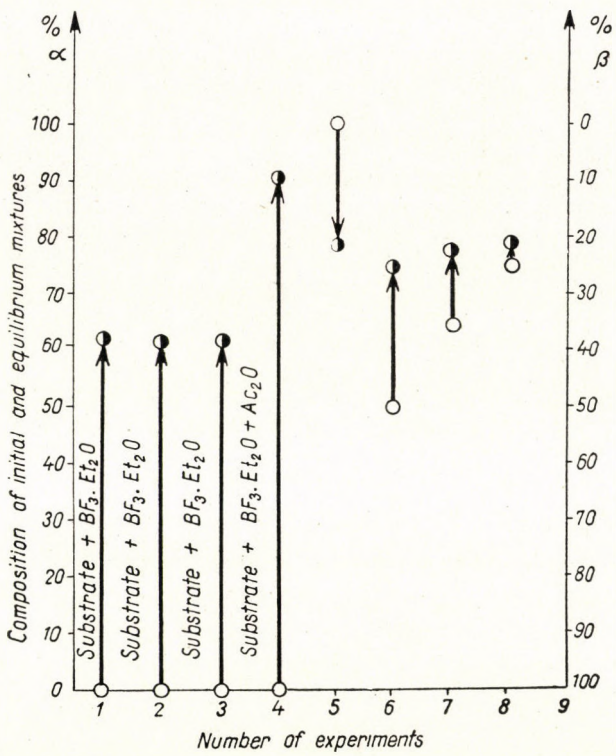


Fig. 2. **Anomerization of pentaacetyl glucose in chloroform, in the presence of boron trifluoride etherate**

When also 2 moles of benzoic anhydride were added to each mole of substrate, the course of the reaction was steadier and the equilibrium mixture contained 94,5% of α-anomer.

The anomerization of β-pentabenzoyl glucose slightly differs from those of both aforementioned substrates. After a slight change of rotatory power, the reaction appears to be stagnant to revive in the 120th minute to follow a steady further course. It is of interest to note that by extrapolating the curve to minute zero, we obtain a value identical to the value calculated from the

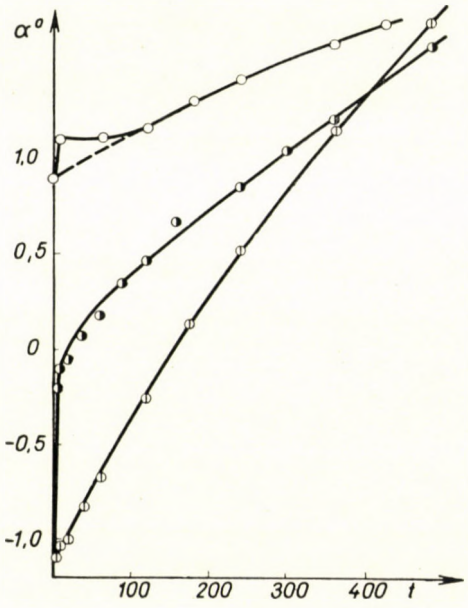


Fig. 3. Anomerization of glucose esters in anhydrous chloroform, catalyzed by boron trifluoride etherate, at 29,3°

◑ 0,1 mole/l of β-1-benzoyl-tetraacetyl glucose,
ⓘ 0,1 mole/l of β-1-benzoyl-tetraacetyl glucose + 0,2 mole/l of benzoic anhydride
○ 0,05 mole/l of β-pentabenzoyl glucose. Mole ratio of substrate to catalyst 1 : 20

specific rotatory power of the initial β-anomer. Data of experiments are shown by Fig. 3 and Table IV.

Values of $k_1 + k_2$ of the reaction $\alpha \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \beta$ were calculated from the measured data of rotatory power with the use of the correlation

$$k_1 + k_2 = \frac{2{,}303}{t} \log \frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty}$$

which holds for reactions of first order.

Table IV

Anomerization of glucose esters in anhydrous chloroform at 29,3°

Substrate	Catalyst	Addition	K_a*	$k_1 \cdot 10^4$	$k_2 \cdot 10^4$
0,1 mole/l β-pentaacetate	2 mole/l $BF_3 \cdot Et_2O$	—	0,613	17,8	28,8
0,1 mole/l β-pentaacetate	2 mole/l $BF_3 \cdot Et_2O$	0,2 mole/l Ac_2O	0,110	9,0	99
0,1 mole/l β-1-benzoyl tetraacetate	2 mole/l $BF_3 \cdot Et_2O$	—	0,342	3,5	10,1
0,1 mole/l β-1-benzoyl tetraacetate	2 mole/l $BF_3 \cdot Et_2O$	0,2 mole/l Bz_2O	0,058	0,8	13,6
0,05 mole/l β-pentabenzoate	1 mole/l $BF_3 \cdot Et_2O$	—	0,328	2,6	8,0

* K_a (equilibrium constant) $= \frac{k_1}{k_2}$, if $\alpha \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \beta$

Discussion of experimental results

Anomerization catalyzed by boron trifluoride in chloroform proved to be kinetically a reaction of first order. However, this is only a pseudo-order since the reaction rate depends on the concentration of catalyst.

In a chloroformic medium, the conversion $\beta \rightarrow \alpha$ can be classified into three steps :

1. the dissociation of the bond C_1—O(Ac),
2. the conformative conversion of the formed carbonium ion,
3. the favourable collision of a carbonium ion of adequate conformation with an acetate ion and the formation of α-anomer.

According to mechanism S_N1, which is in accordance with the kinetical order of the reaction, the rate-determining step is the cleavage of bond C_1—O(Ac). However, this should take place quicker in the 1-benzoyl derivative because the dissociation constant of benzoic acid, which exceeds that of acetic acid, clearly indicates that the benzoate anion is more stable than acetate. Experimental data contradict this presumption. It must be considered, however, that under the experimental conditions applied, the boron trifluoride complex of sugar acetate may only form by a collision of sugar acetate and boron trifluoride etherate. The number of favourable collisions is reduced by the presence of the benzene ring of great space requirement, leading to slower rates of reaction.

Further experiments are in progress, in order to clear up the mechanism of reaction.

In a chloroformic medium, the progress of anomerization is greatly hampered by the jelly-like precipitate formed by the direct addition of boron

Table V

	$\Sigma\alpha^*$ a. 1.	$\Sigma\beta^*$ 2.	e^* 3.	α^* b. 1.	C_α 2.	α 3.	β^* 4.	C_β 5.	β 6.	e^* 7.	e 8.	Σ	α^+ c. 1.	β^+ 2.	Σ^+ 3.	k_α d. 1.	k_β 2.	k_e 3.	k 4.	α e. 1.	β 2.	e 3.	$\Sigma\alpha$ f.
									100	100								80	80		100	80	
1.	—	44,44	35,55	16,67	—	—	16,66	11,11	55,56	55,55	44,45	100	—	33,33	33,33	3,334	3,442	44,44	51,22	3,334	59	88,89	16,67
2.	1,129	19,98	30,11	27,05	0,141	2,205	15,59	16	39,02	41,22	58,78	100	2,865	28,31	31,18	5,411	3,278	32,98	41,67	7,616	42,3	91,76	29,4
3.	2,24	12,44	26,99	32,14	0,42	5,378	13,26	18,95	29,86	35,23	64,77	100	4,72	21,8	26,52	6,43	2,842	28,18	37,45	11,81	32,7	92,95	37,94
4.	3,218	8,911	25,33	34,32	0,82	8,59	11,5	20,99	23,79	32,38	67,62	100	5,706	17,29	23	6,868	2,51	25,9	35,28	15,46	26,3	93,52	43,73
5.	4,032	6,859	24,39	35,07	1,32	11,44	10,27	22,5	19,44	30,87	69,13	100	6,198	14,35	20,55	7,021	2,28	24,7	34	18,46	21,72	93,83	47,83
6.	4,683	5,51	23,8	35,11	1,898	13,78	9,39	23,65	16,21	29,97	70,03	100	6,43	12,35	18,78	7,031	2,115	23,98	33,14	20,81	18,33	94,01	50,79
7.	5,18	4,562	23,4	34,82	2,537	15,63	8,725	24,55	13,77	29,39	70,61	100	6,524	10,93	17,45	6,977	1,991	23,51	32,48	22,61	15,76	94,12	52,99
8.	5,544	3,864	23,08	34,37	3,217	17,27	8,21	25,27	11,9	28,96	71,04	100	6,54	9,879	16,42	6,89	1,895	23,17	31,96	23,96	13,8	94,21	54,65
9.	5,803	3,343	22,82	33,85	3,926	18,16	7,795	25,85	10,46	28,61	71,39	100	6,514	9,073	15,59	6,79	1,818	22,89	31,5	24,95	12,28	94,28	55,93
10.	5,976	2,941	22,58	33,3	4,653	18,97	7,455	26,33	9,339	28,3	71,7	100	6,463	8,445	14,91	6,683	1,754	22,64	31,08	25,65	11,09	94,34	56,92
11.	6,082	2,629	22,37	32,73	5,39	19,57	7,165	26,72	8,461	28,03	71,97	100	6,392	7,941	14,33	6,573	1,7	22,42	30,69	26,14	10,16	94,39	57,69
12.	6,138	2,386	22,16	32,17	6,13	20	6,92	27,05	7,774	27,77	72,23	100	6,311	7,529	13,84	6,465	1,655	22,22	30,34	26,47	9,429	94,45	58,3
13.	6,162	2,195	21,99	31,61	6,869	20,31	6,705	27,33	7,234	27,54	72,46	100,1	6,225	7,186	13,41	6,356	1,614	22,03	30	26,67	8,848	94,49	58,79
14.	6,155	2,042	21,81	31,05	7,604	20,51	6,515	27,56	6,806	27,32	72,68	100,1	6,136	6,898	13,03	6,248	1,579	21,86	29,69	26,76	8,385	94,54	59,17
15.	6,125	1,919	21,64	30,51	8,332	20,63	6,35	27,76	6,466	27,1	72,9	100,1	6,041	6,656	12,7	6,144	1,548	21,68	29,37	26,77	8,014	94,58	59,48
16.	6,077	1,819	21,47	29,97	9,05	20,69	6,195	27,93	6,195	26,89	73,11	100	5,946	6,445	12,39	6,039	1,518	21,51	29,07	26,73	7,713	94,62	59,71
17.	6,02	1,737	21,31	29,44	9,755	20,71	6,055	28,08	5,976	26,69	73,31	100	5,849	6,258	12,11	5,937	1,492	21,35	28,78	26,65	7,468	94,66	59,91
18.	5,956	1,669	21,16	28,93	10,45	20,69	5,925	28,21	5,799	26,5	73,5	100	5,753	6,101	11,85	5,838	1,467	21,2	28,51	26,53	7,266	94,7	60,07
19.	5,887	1,612	21,01	28,44	11,13	20,64	5,805	28,33	5,654	26,31	73,69	100	5,66	5,952	11,61	5,744	1,444	21,05	28,23	26,38	7,098	94,74	60,21
20.	5,809	1,563	—	27,96	11,8	20,57	5,695	28,44	—	—	—	—	5,567	5,818	11,39	—	—	—	—	—	—	—	60,33

Table VI

	$\Sigma\alpha^*$ a. 1.	$\Sigma\beta^*$ 2.	e^* 3.	α^* b. 1.	C_α 2.	α 3.	β^* 4.	C_β 5.	β 6.	e^* 7.	e 8.	Σ	α^+ c. 1.	β^+ 2.	Σ^+ 3.	k_α d. 1.	k_β 2.	k_e 3.	k 4.	α e. 1.	β 2.	e 3.	$\Sigma\alpha$ f.
									100	400								320	320		100	320	
1.	—	76,19	243,8	28,57	—	—	28,57	19,05	23,81	323,8	76,2	100	—	57,14	57,14	5,714	5,905	259	270,6	5,714	29,72	335,2	28,57
2.	4,172	21,7	244,8	43,42	0,522	1,542	22,21	24,28	8,02	309,6	90,4	99,99	5,301	39,13	44,43	8,687	4,686	247,7	261,1	10,23	12,71	338,1	45,48
3.	7,397	9,191	244,5	49,42	1,444	2,833	16,45	26,34	3,519	306,4	93,6	100	8,242	24,66	32,9	9,891	3,553	245,1	258,5	12,72	7,072	338,7	53,7
4.	9,172	5,1	244,2	51,3	2,584	3,548	13,25	27,35	1,972	305,5	94,5	100	9,512	16,99	26,5	10,27	2,924	244,4	257,6	13,82	4,896	338,9	57,43
5.	9,956	3,527	244,1	51,4	3,816	3,864	11,6	27,96	1,369	305,2	94,8	100	9,951	13,25	23,2	10,3	2,6	244,2	257,1	14,16	3,969	339	59,08
6.	10,2	2,858	244,1	50,76	5,072	3,96	10,72	28,4	1,111	305,1	94,9	100	10,01	11,43	21,44	10,18	2,428	244,1	256,7	14,14	3,539	339	59,79
7.	10,18	2,547	244	49,81	6,32	3,96	10,19	28,75	0,992	305	95	100	9,903	10,49	20,39	9,994	2,327	244	256,3	13,95	3,319	339	60,09
8.	10,03	2,387	243,8	48,79	7,542	3,92	9,785	29,06	0,932	304,8	95,2	100	9,623	9,945	19,57	9,796	2,248	243,8	255,8	13,72	3,18	339	60,25
9.	9,863	2,286	243,7	47,67	8,737	3,857	9,54	29,34	0,894	304,7	95,3	100	9,532	9,55	19,08	9,578	2,201	243,8	255,6	13,44	3,095	339,1	60,26
10.	9,661	2,225	—	46,58	9,901	3,779	9,31	29,6	—	—	—	—	9,318	9,305	18,62	—	—	—	—	—	—	—	60,26

Table VII

	$\Sigma\alpha^*$ a. 1.	$\Sigma\beta^*$ 2.	e^* 3.	a^* b. 1.	C_α 2.	α 3.	β^* 4.	C_β 5.	β 6.	e^* 7.	e 8.	Σ	α^+ c. 1.	β^+ 2.	Σ^+ 3.	k_α d. 1.	k_β 2.	k_e 3.	k 4.	a e. 1.	β 2.	e 3.	Σa f.
						50			50	400								320	320	50	50	320	
1.	38,1	38,1	243,8	44,29	4,763	11,9	17,61	9,525	11,9	323,8	76,2	99,98	6,666	28,56	35,23	8,88	3,617	259	271,5	20,78	15,52	335,2	60,94
2.	15,18	11,34	245	55,13	6,637	5,6	16,17	12,27	4,18	309,8	90,2	99,99	9,738	22,59	32,33	11,06	3,356	247,8	262,2	16,66	7,536	338	67,37
3.	12,06	5,455	244,7	57,71	8,112	4,6	13,98	13,51	2,081	306,7	93,3	99,99	10,93	17,03	27,96	11,58	2,931	245,4	259,9	16,18	5,012	338,7	70,42
4.	11,68	3,619	244,6	57,7	9,531	4,5	12,59	14,28	1,393	305,9	94,1	99,99	11,28	13,9	25,18	11,59	2,661	244,7	259	16,09	4,054	338,8	71,73
5.	11,61	2,925	244,4	56,83	10,93	4,48	11,76	14,87	1,129	305,6	94,4	100	11,26	12,27	23,53	11,42	2,502	244,5	258,4	15,9	3,631	338,9	72,24
6.	11,46	2,618	244,3	55,63	12,31	4,44	11,23	15,38	1,013	305,4	94,6	100	11,1	11,37	22,47	11,19	2,401	244,3	257,9	15,63	3,414	338,9	72,38
7.	11,26	2,46	244,2	54,34	13,66	4,37	10,85	15,84	0,954	305,3	94,7	100	10,87	10,83	21,7	10,94	2,328	244,2	257,5	15,31	3,282	338,9	72,37
8.	11,03	2,364	244,1	53,04	14,97	4,28	10,53	16,27	—	—	—	—	10,62	10,45	21,07	—	—	—	—	—	—	—	72,29

Table VIII

	$\Sigma\alpha^*$ a. 1.	$\Sigma\beta^*$ 2.	e^* 3.	a^* b. 1.	C_α 2.	α 3.	β^* 4.	C_β 5.	β 6.	e^* 7.	e 8.	Σ	α^+ c. 1.	β^+ 2.	Σ^+ 3.	k_α d. 1.	k_β 2.	k_e 3.	k 4.	a e. 1.	β 2.	c 3.	Σa 4.
						100				400								320	320	100		320	
1.	76,19	—	243,8	60	9,524	23,81	6,665	—	—	323,8	76,2	100	13,33	—	13,33	12,05	1,333	259	272,4	35,86	1,333	335,2	93,34
2.	26,23	0,975	245,2	66,89	12,76	9,63	10,13	0,244	0,358	310	90	100	14,19	6,071	20,26	13,44	2,028	248	263,5	23,07	2,386	338	89,28
3.	16,72	1,73	245	66,03	14,79	6,35	11,51	0,675	0,656	307	93	100	13,63	9,402	23,03	13,28	2,31	245,6	261,2	19,63	2,966	338,6	87,17
4.	14,19	2,145	244,8	64,13	16,49	5,44	11,93	1,204	0,821	306,2	93,8	100	13,05	10,82	23,87	12,91	2,399	245	260,3	18,35	3,22	338,8	86,06
5.	13,26	2,326	244,8	62,27	18,07	5,09	11,93	1,774	0,894	306	94	100	12,58	11,29	23,87	12,54	2,405	244,8	259,7	17,63	3,299	338,8	85,43
6.	12,73	2,382	244,6	60,52	19,57	4,9	11,76	2,352	0,917	305,8	94,2	100	12,19	11,33	23,52	12,2	2,376	244,6	259,2	17,1	3,293	338,8	84,99
7.	12,34	2,376	244,5	58,88	21,02	4,76	11,52	2,922	0,917	305,7	94,3	100	11,84	11,19	23,03	11,88	2,332	244,6	258,8	16,64	3,249	338,9	84,66
8.	12	2,344	244,4	57,33	22,42	4,64	11,24	3,479	0,905	305,5	94,5	100	11,52	10,97	22,49	11,58	2,284	244,4	258,3	16,22	3,189	338,9	84,39
9.	11,69	2,299	244,3	55,84	23,77	4,53	10,97	4,019	0,89	305,4	94,6	100	11,22	10,72	21,94	11,29	2,234	244,3	257,8	15,82	3,124	338,9	84,14
10.	11,4	2,251	244,2	54,42	25,08	4,42	10,96	4,542	—	—	—	—	10,93	10,46	21,39	—	—	—	—	—	—	—	83,92

Table IX

	$\Sigma\alpha^*$ a. 1.	$\Sigma\beta^*$ 2.	e^* 3.	a^* b. 1.	C_α 2.	α 3.	β^* 4.	C_β 5.	β 6.	e^* 7.	e 8.		Σ	α^+ c. 1.	β^+ 2.	Σ^+ 3.	k_α d. 1.	k_β 2.	k_e 3.	k 4.	a e. 1.	β 2.	e 3.
									100	400								320	320		100	320	
1.	—	76,19	243,8	38,1	—	—	38,09	—	23,81	323,8	76,2	100	—	76,19	76,19	7,62	7,619	259	274,2	7,62	31,43	335,2	38,1
2.	5,584	23,03	245,6	59,21	—	2,036	30,35	—	8,4	310,4	89,6	100	7,212	53,5	60,71	11,84	6,071	248,3	266,2	13,88	14,47	337,9	61,25
3.	10,09	10,52	245,6	69,12	—	3,79	23,14	—	3,95	307,7	92,3	100	11,49	34,8	46,29	13,82	4,629	246,2	264,6	17,61	8,579	338,5	72,91
4.	12,78	6,226	245,6	73,64	—	4,83	19,18	—	2,353	307,1	92,9	100	13,62	24,74	38,36	14,73	3,836	245,7	264,3	19,56	6,189	338,6	78,47
5.	14,19	4,49	245,7	75,71	—	5,37	17,22	—	1,699	307,1	92,9	100	14,62	19,83	34,45	15,14	3,445	245,7	264,3	20,51	5,144	338,6	81,08
6.	14,88	3,732	245,7	76,66	—	5,63	16,3	—	1,412	—	—	100	15,09	17,51	32,6	15,33	3,26	—	—	20,96	4,672	—	82,29
7.	15,21	3,39	245,7	77,1	—	5,75	15,87	—	1,282	—	—	100	15,31	16,43	31,74	15,42	3,174	—	—	21,17	4,456	—	82,85
8.	15,36	3,233	—	77,3	—	5,81	15,67	—	1,223	—	—	100	15,41	15,93	31,34	15,46	3,134	—	—	21,27	4,357	—	83,11
9.	15,43	3,161	—	77,4	—	5,84	15,57	—	1,196	—	—	100	15,45	15,7	31,15	15,48	3,115	—	—	21,32	4,311	—	83,24
10.	15,48	3,128	—	77,45	—	5,84	15,53	—	1,183	—	—	—	15,48	15,58	31,06	—	—	—	—	—	—	—	83,29

trifluoride. On using the etherate of boron trifluoride, the solution remains homogeneous, even on applying a 20-fold excess of catalyst, but the reaction stops at a point far from the equilibrium obtained in amphiprotic solvents. This is partly due to the presence of ether, introduced into the system together with the catalyst, partly to the structure of substrate. Namely, there are five, chemically identical nucleophil groups in pentaacetyl glucose, each of which is capable of binding boron trifluoride. The molecule, however, presumably binds only one molecule of boron trifluoride. When this linkage takes place in the acetate group of C_1, the reaction can readily proceed. When the substrate reacts with boron trifluoride etherate, boron trifluoride is transferred from the ether to the glucose acetate, in proportion to the basicities of sugar acetate and ether. Then a quick anomerization occurs under the effect of the relatively high concentration of catalyst. The α-anomer formed in the reaction, however, presumably does not deliver boron trifluoride. Thus the reaction reaches, after "consuming" the quantity of boron trifluoride, a point of inflexion, and in the absence of ether may stop. Under the given conditions, however, through the mediation of ether, a small amount of boron trifluoride is transferred to the β-sugar, due to the dynamical equilibrium. Consequently, the reaction goes on slowly.

This role of ether is supported by two observations : 1. the length of the first period is affected by the presence of ether, and 2. anomerization tends to attain the same pseudo-equilibrium independently of the quantity of catalyst, *i.e.* at mole ratios of catalyst to substrate below 1 : 1, either. However, since at the distribution of boron trifluoride molecules all acetyl groups of the substrate must be considered, it seems highly probable that with the progress of reaction such sugar molecules simultaneously accumulate in the system which attached boron trifluoride to groups other than the acetate group of C_1. Boron trifluoride bound by these molecules may be considered as inefficient. Thus, the reaction stops when an "active" catalyst will gradually be consumed. This presumed mechanism can also be confirmed by calculations, applying the method of stepwise approximation.

The method applied is essentially as follows. The imaginary reaction is decomposed into steps, and material balances are established after each step. In the discussed case, the following steps are suggested :

1. Boron trifluoride dissociates from 80% of the etherate of boron trifluoride.

2. Boron trifluoride is statistically distributed among molecules which do not contain boron trifluoride.

3. In the molecules of β-sugar, which have bound boron trifluoride, 75% of catalyst occupy position 1.

4. Boron trifluoride acetate leaves all positions 1 of β-sugar, due to dissociation.

5. The carbonium ions formed bind boron trifluoride statistically equimolecularly in configurations α and β.

6. Of the molecules containing boron trifluoride, 80% of etherate, 20% of sugar molecules which bound boron trifluoride in position 1, and 1% of sugar molecules which bound the catalyst in positions other than 1, deliver boron trifluoride, due to dissociation.

7. Same as 2.

8. In molecules of β-sugars 75% of boron trifluoride, in those of α-sugars 87,5% occupy position 1.

9. Boron trifluoride acetate leaves, due to dissociation, all positions 1 of β-sugars, whereas only 20% of molecules of α-sugars which have bound boron trifluoride in position 1 becomes ionized.

10. Same as under 5.

11. Same as under 6, with the difference that only 0,5% of molecules of α-sugars binding the catalyst in positions other than 1, delivers boron trifluoride, due to dissociation.

12. Same as under 2, etc.

The listed presumptions can be supported by considering that

ad 1. Dissociation of 80% of boron trifluoride etherate is no critical value. The same result is obtained by choosing lower degrees of dissociation. Operation will be more cumbersome when the number of steps is raised.

ad 3 and 8. Values 75% and 87,5% are approximate experimental data derived from the measured composition of pseudo-equilibrium. Higher value was to be presumed for α-sugar since on starting from pure α-sugar, the real equilibrium appeared to be better approximable.

ad 4 and 9. It is not essential that β-sugar containing boron trifluoride in position 1 should be quantitatively ionized, in contrast to the value of 20% of α-sugar. Namely, according to the data of measurement of the real equilibrium, the degree of ionization of β-sugar is 5-times as high as that of α-sugar, thus affording the equilibrium mole ratio 5 : 1. Higher values were only chosen to shorten the calculation.

ad 6 and 11. "Freezing" of the reaction proves that sugar molecules binding boron trifluoride in positions other than 1, liberate catalyst, *i.e.* activate it, only to a small extent by dissociation. Dissociation values of 1,0 and 0,5%, respectively, were calculated from data of pseudo-equilibrium which have shown a mole ratio of α- to β-sugar of approximately 2 : 1.

For the time being it is still not possible to supply concrete explanations, based on structural proofs, for the aforementioned numerical presumptions. However, it appears acceptable that the oxygen atom in position 1 may be more active than the others in α-sugars where three hydroxyls out of four are located on one side of the ring. This phenomenon, due to steric or electron density effects, manifests itself in the fact that 7/8th part of the catalyst

is bound by the molecule in position 1, in contrast to β-sugar where only 3/4th part occupies position 1. It is easier to interpret differences in capabilities of ionization. In β-sugars, there is no second acetate group of cis-position besides position 1. The electron suction effect of boron trifluoride is thus focussed

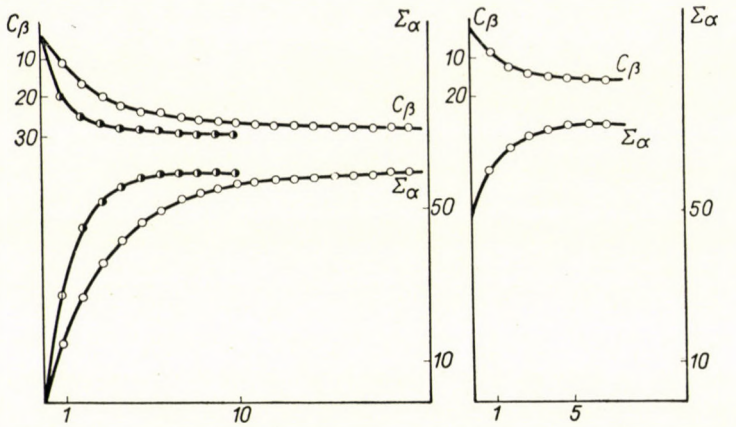


Fig. 4. Quantities of α-sugar ($\Sigma\alpha$) and of β-sugar (C_β) binding the catalyst in positions other than the acetate group in C_1, plotted against the number of steps (time), in the anomerization of pentaacetyl glucose catalyzed by boron trifluoride etherate (Tables V—VII)

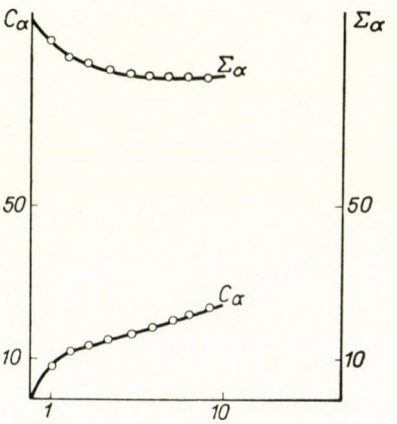


Fig. 5. Quantities of α-sugar and of α-sugar binding the catalyst in positions other than the acetate group in C_1, plotted against the number of steps (time), in the anomerization of pentaacetyl glucose catalyzed by boron trifluoride (Table VIII)

to the oxygen directly linked to it. In this way, the bond C_1—O is attacked to a greater extent than in the uneasier ionizing α-sugar. Finally, it is rather difficult to interpret why the degree of dissociation of boron trifluoride from oxygen atoms in positions other than 1 differs from that of oxygen atoms in position 1. Without looking for any concrete proofs, we must point to steric and electron density conditions.

Five different cases were investigated the data of which are disclosed in Tables V—IX. In the experiments of Table V 100 moles of etherate were given to 100 moles of β-sugar whereas in those of Table VI 400 moles of etherate were dosed to 100 moles of β-sugar. The same results were obtained in both cases, by calculation and experiment (variation of the quantity of etherate), either. In the experiments of Table VII and VIII, respectively, 400 moles of etherate were applied to 50 moles of α-sugar and β-sugar, further to 100 moles of α-sugar, respectively. In each case, results identical to those of experiments were obtained. In Table IX, no difference was made between oxygen atoms in different positions. Accordingly, the calculation confirmed that a real equilibrium took place.

The columns of Tables V—IX indicate following data: a1: total quantity of α-sugar freshly binding boron trifluoride, a2 : quantity of β-sugar freshly binding boron trifluoride, a3 : quantity of ether freshly binding boron trifluoride, b1 : quantity of α-sugar, binding catalyst in position 1, after recombination of ions, b2 : quantity of α-sugar, binding catalyst in positions other than 1, b3 : quantity of free α-sugar, b4 : quantity of β-sugar binding catalyst in position 1, after recombination of ions, b5 : quantity of β-sugar binding boron trifluoride in positions other than 1, b6 : quantity of free β-sugar, b7 : quantity of etherate complex, b8 : quantity of free ether, c1 : quantity of carbonium ions formed from α-sugar, c2 : quantity of carbonium ions formed from β-sugar, c3 : total quantity of ions, d1 : quantity of boron trifluoride leaving α-sugar, due to dissociation, d2 : quantity of boron trifluoride, leaving β-sugar, due to dissociation, d3 : quantity of catalyst leaving etherate, due to dissociation, d4: number of total moles of free catalyst, e1: quantity of free α-sugar remained after dissociation, e2 : quantity of free β-sugar remained after dissociation, e3 : quantity of free ether remained after dissociation and f : total quantity of α-sugar.

Quantities of α-sugar and of β-sugar binding boron trifluoride in positions other than 1 were plotted against the number of steps (time) as shown in Fig. 4. Values were plotted on abscissae of opposite directions to visualize how pseudo-equilibrium takes place. In Fig. 5, in place of inefficient β-sugar, the quantities of α-sugar binding boron trifluoride in positions other than 1 were plotted.

Experimental

Substances used in the present experiments were prepared and purified by the method described in an earlier communication [8].

Anomerization by adding gaseous boron trifluoride

On saturating the solution of the substrate in anhydrous chloroform at room temperature with boron trifluoride, a jelly-like precipitate formed. Allowing to stand for 24 hours, the system was poured into 10 ml of an aqueous solution of sodium acetate, washed until neutral,

dried by calcium chloride, clarified cold by activated charcoal and evaporated under reduced pressure. On dissolving the obtained syrup in ethanol, the solvent was removed by distillation, the flask dried in a drying box under reduced pressure and the residue weighed. The specific rotatory power of the chloroformic solution of this residue was determined (cf. Table I).

SUMMARY

Boron trifluoride and its ether complex proved to catalyze, in a chloroformic solution, the anomerization of β-pentaacetyl glucose. On applying boron trifluoride, one mole of the catalyst is needed whereas quantities less than the stoichiometric are satisfactory from the etherate to attain a pseudo-equilibrium. In the opinion of the authors this is due to the fact that during the course of the reaction molecules of sugar acetate of a nature accumulate in the reaction mixture which bind boron trifluoride, instead of the hemiacetal groups by other acetyl groups. Molecules of boron trifluoride bound by this way are inefficient from the point of view of catalysis. Thus, the reaction stops or becomes extremely slow prior to attaining the real equilibrium state.

LITERATURE

1. E. PACSU: Ber. **61,** 137 (1928).
2. E. PACSU: Ber. **61,** 1508 (1928).
3. R. L. WHISTLER, K. ANN. KIMMEL, D. F. DURSE: J. Am. Chem. Soc., **73,** 3530 (1951).
4. B. LINDBERG: Acta Chim. Scand., **2,** 426 (1948).
5. R. U. LEMIEUX, C. BRICE: Can. J. Chem., **30,** 295 (1952).
6. R. U. LEMIEUX, C. BRICE: Can. J. Chem., **33,** 134 (1955).
7. H. BRETSCHNEIDER, K. BERAN: Monatsh., **80,** 262 (1949).
8. Z. CSŰRÖS, GY. DEÁK: Acta Chim. Hung. **17,** 439 (1958).

UNTERSUCHUNGEN MIT KATALYSATOREN, XXIX

Über die durch Bortrifluorid katalysierte Anomerisation der Pentaacetyl-D-glykose, II. Anomerisation in Chloroform

Z. CSŰRÖS, GY. DEÁK und GY. VARSÁNYI

(Institut für Organisch-chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 8. Mai 1958

Zusammenfassung

Die Anomerisation der β-Pentaacetyl-glykose wird in einer Chloroformlösung durch Bortrifluorid sowie durch seinen Ätherkomplex katalysiert. Bei Anwendung des Bortrifluorids ist 1 Mol des Katalysators nötig, während im Falle seines Ätherkomplexes auch eine kleinere Menge, als die stöchiometrische genügt, um ein scheinbares (pseudo) Gleichgewicht zu erreichen. Nach Annahme der Verfasser wird diese Erscheinung dadurch verursacht, daß sich während der Reaktion im Reaktionsgemisch solche Zuckerazetatmoleküle anhäufen, die das Bortrifluorid nicht an die semiacetale sondern an andere Acetylgruppen ankuppeln. Nachdem die in solcher Weise gebundenen Bortrifluoridmoleküle nicht mehr katalysieren, endet bzw. verlangsamt sich die Reaktion schon vor dem eigentlichen Gleichgewicht.

ИССЛЕДОВАНИЯ С КАТАЛИЗАТОРАМИ, XXIX.

Катализованная трифтористым бором аномеризация пентаацетил-D-глюкозы, II. Аномеризация в хлороформе.

З. ЧЮРОШ, ДЬ. ДЕАК и ДЬ. ВАРШАНИ

(Институт органо-химической технологии Технического Университета, г. Будапешт.)

Поступило 8. мая 1958 г.

Резюме

В хлороформном растворе трифтористый бор и его эфирный комплекс катализируют аномеризацию β-пентаацетил-глюкозы. В случае трифтористого бора катализатора необходимо применять молярное количество, а в случае его эфирного комплекса для достижения кажущегося (псевдо) равновесия достаточно даже меньше, чем стехиометрическое количество. Причиной этого — согласно предположению авторов — может явиться то, что в процессе реакции в реакционной смеси накопляются молекулы ацетата сахара, которые связывают трифтористый бор не в полуацетальных, а в прочих ацетилевых группировках. Связанные таким образом молекулы трифтористого бора не оказывают каталитического действия, вследствие чего реакция приостанавливается, или-же очень замедляется еще раньше достижения настоящего равновесия.

Prof. Dr. Zoltán CSŰRÖS
Gyula DEÁK
György VARSÁNYI
} Budapest XI. Műegyetem.

SYNTHESEN AUS TETRAHYDROFURFURYL-ALKOHOL, IV.*

ÜBER DAS 2-OXY-3-CHLOR-TETRAHYDROPYRAN

Á. GERECS und J. EGYED

(Chemisch-Technologisches Institut der Eötvös L. Universität, Budapest)

Eingegangen am 20. Mai 1958

In vorliegender Mitteilung beschreiben wir eine Umwandlung des 2-Oxy-3-chlor-tetrahydropyrans **(I)** und des 2,3-Dioxy-tetrahydropyrans **(IX)** in Tetrahydrofurfural-Derivate. HURD und EDWARDS [1] berichteten über eine thermische Wasserabspaltung von 2,3-Dioxy-tetrahydropyran (3,4-Didesoxy-aldopentose), wobei u. a. auch Tetrahydrofurfural in Form von Phenylhydrazon-Derivaten erhalten wurde. PAUL [2] hat eine Umsetzung von 2,3-Dichlor-tetrahydropyran mit Hydroxylamin durchgeführt, welche zu einer für Tetrahydrofurfural-oxim gehaltenen Substanz führte.

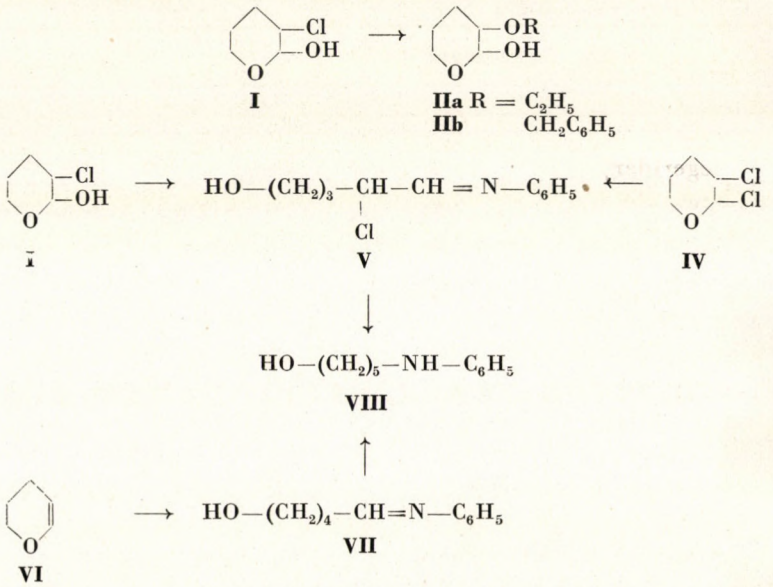
Das bei unseren Untersuchungen als Ausgangsverbindung verwendete **I** wurde grundsätzlich entsprechend der Patentschrift von HAWKINS und BENNETT [3] mit jener Änderung dargestellt, daß wir das 2,3-Dihydro-4H-pyran in Wasser nicht mit Chlor, sondern mit einer vorangehend hergestellter Hypochlorsäurelösung in Reaktion brachten.

Das Chlor der Verbindung **I** ist in wäßrig-alkalischer Lösung sehr reaktionsfähig. Während wir demgemäß mit Alkalihydroxyd oder Ammoniak in Wasser bei Zimmertemperatur eine rasch und beinahe quantitativ verlaufende Hydrolyse beobachteten, spaltete sich das Chlor in verdünnten, sauren Lösungen nur in Spuren ab. Demzufolge kann Cl^- neben **I** in wässerig-salpetersaurer Lösung quantitativ bestimmt werden. **I** reagiert auch in wasserfreien alkoholischen Lösungen mit Natriumalkoholaten. Derart haben wir das 2-Oxy-3-äthoxy-(**IIa**) und das 2-Oxy-3-benzyloxy-tetrahydropyran (**IIb**) dargestellt.

Als wir die Reaktionsfähigkeit von **I** gegen Anilin untersuchten, fanden wir, daß das Chlor überhaupt nicht mobilisiert wurde, und, daß sich 2-Chlor-5-oxy-valeraldehyd-anil (**V**) bildete. Während mit Anilinbase oder Anilinacetat das Anil **V** bei Zimmertemperatur hohe Ausbeuten ergab, entstand mit Anilinchlorhydrat in wässeriger Lösung ein Gleichgewicht, wobei eine nur sehr geringe Ausscheidung an **V** beobachtet wurde. Das Anil **V** haben wir auch aus 2,3-Dichlor-tetrahydropyran (**IV**) dargestellt. Die Struktur des Anils

* Á. GERECS, M. WINDHOLZ: Synthesen aus Tetrahydrofurfurylalkohol, III. Acta Chim. Hung. **16**, 363 (1958).

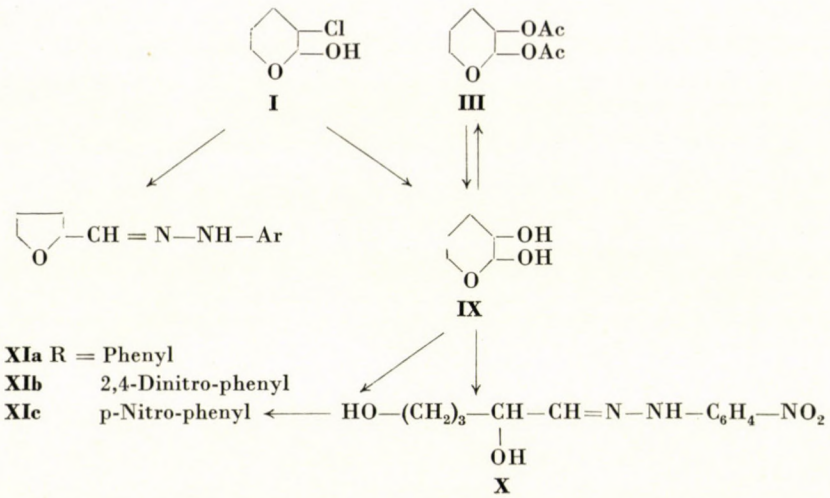
V wurde derart bestätigt, daß wir dasselbe katalytisch hydrierten und das erhaltene 1-Oxy-5-phenylaminopentan (**VIII**) und das Pikrolonat des letzteren mit den aus 5-Oxy-valeraldehyd-anil (**VII**) durch katalytische Hydrierung dargestellten entsprechenden Verbindungen identifizierten. **VIII** und sein Pikrolonat wurden schon von SCRIABINE [4] beschrieben.



Im weiteren wurde das Verhalten von **I** gegen verschiedene Arylhydrazine (Ar = Phenyl, p-Nitro-phenyl-, 2,4-Dinitro-phenyl) untersucht. Eingehender haben wir die Reaktion mit p-Nitro-phenylhydrazin untersucht. Wir fanden, daß **I** sich mit letzterem in wässeriger Lösung bei Zimmertemperatur in das Tetrahydrofurfural-p-nitro-phenylhydrazon (**XIc**) umwandelt, ebenso entstanden die entsprechenden Hydrazone (**XIa, XIb**) mit Phenyl- und 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Wurde das p-Nitro-phenylhidrazin als Base, Acetat oder als Chlorhydrat verwendet, so entstand in jedem Fall **XIc** mit Ausbeuten von 78—95%, während das Chlor von **I** als Cl^- erschien. Die Hydrazone **XIb** und **XIc** wurden schon von HURD und EDWARDS [1] dargestellt. Wir haben jedoch die aus Tetrahydrofurfuraldiacetat gewonnenen Hydrazone zur Identifizierung unserer Reaktionsprodukte verwendet.

Um die Ursache des Unterschiedes zwischen den beiden Reaktionen von **I** mit Anilin bzw. mit Arylhydrazinen erklären zu können, haben wir **I** in das 2,3-Diacetoxy-(**III**) bzw. 2,3-Dioxy-tetrahydropyran (**IX**) umgewandelt und letzteres mit p-Nitro-phenylhydrazin in Reaktion gebracht. Als wir das Hydrazinderivat als Base verwendeten und das Medium beinahe neutral hielten, entstand das 2,5-Dioxy-valeraldehyd-p-nitro-phenylhydrazon (**X**)

in Ausbeuten von 90—96%. Wir erhielten im wesentlichen dasselbe Resultat (69,5% an **X**) als wir **IX** mit p-Nitro-phenylhydrazon-acetat in Reaktion



brachten. Demgegenüber reagierte **IX** mit p-Nitro-phenylhydrazin-chlorhydrat in Wasser bei Zimmertemperatur derart, daß sich das Hydrazon **XIc** mit 45—48%igen Ausbeuten bildete.

Mit Kontrollversuchen haben wir festgestellt, daß Salzsäure das 2,3-Dioxy-tetrahydropyran (**IX**) nicht verändert. Wir ließen nämlich **IX** mit verdünnter Salzsäure in derselben Konzentration, wie wir aus **IX** das **XIc** erhielten, bei Zimmertemperatur stehen, dann wurde die Lösung neutralisiert und mit p-Nitro-phenylhydrazinbase in Reaktion gebracht. Derart erhielten wir in 96%iger Ausbeute das Hydrazon **X**. Es zeigte sich also, daß Salzsäure eine aus **IX** stammende p-Nitro-phenylhydrazin-Verbindung in ein Tetrahydrofurfural-Derivat und nicht **IX** selbst in Tetrahydrofurfural umwandelt.

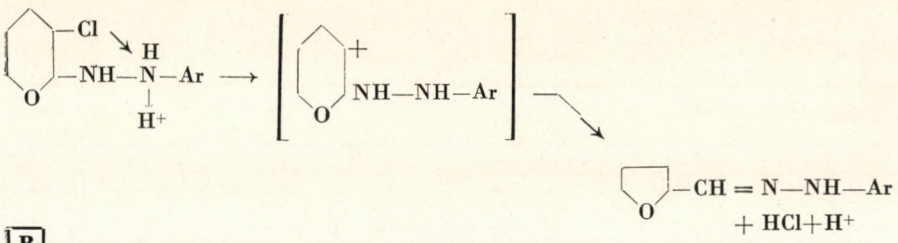
Daß die Möglichkeit einer zwischen dem Hydrazon und der Salzsäure verlaufenden Reaktion gegeben ist, bestätigten wir auch experimentell, als wir das Hydrazon **X** in wäßrig-methanolischer Lösung mit Salzsäure bei Zimmertemperatur in das Hydrazon **XIc** umwandelten.

Diese geschilderten Befunde gaben uns Anlaß zur Aufstellung folgender Arbeitshypothese.

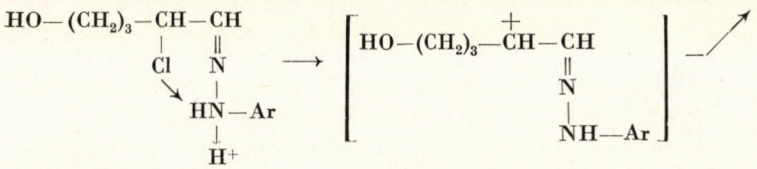
Bei der Reaktion zwischen 2-Oxy-3-chlor-tetrahydropyran (**I**) und p-Nitro-phenylhydrazin wird das Chlor nur nach Bildung einer Hydrazin- oder Hydrazon-Verbindung abgespaltet, da das Chlor von **I** in wäßrigen Lösungen bei Zimmertemperatur nicht in neutralem oder schwach alkalischem Medium (Na-acetat), sondern nur bei höheren pH Werten zu Cl^- hydrolysiert werden

kann. Für die nachträgliche Chlorabspaltung bestehen zweierlei Möglichkeiten.

A

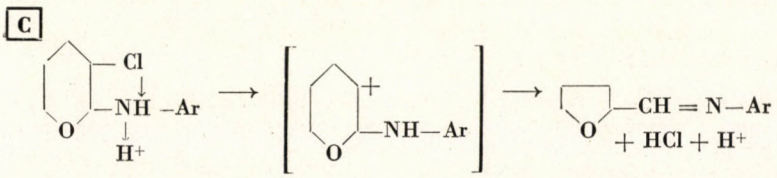


B



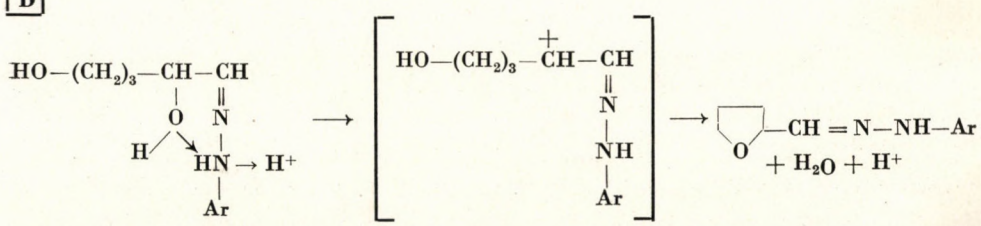
Entsprechend der Reaktionsfolge *A* sollte auch das Anilin in demselben Sinne, wie die Phenylhydrazine, reagieren.

C



Da aber die Reaktion mit Anilin ohne Abspaltung von Salzsäure verlief, nahmen wir an, daß in dem zweiten Teil der Reaktion schon das acyklische Anil bzw. Phenylhydrazon anwesend sei. Demzufolge schildern wir auch die Reaktion zwischen 2,3-Dioxy-tetrahydropyran (**IX**) und p-Nitro-phenylhydrazin bei Anwesenheit von Salzsäure in derselben Weise.

D



Der experimentelle Beweis zur Möglichkeit der Reaktion **X** → **XIc** wurde schon oben beschrieben.

Es war selbstverständlich, das asymmetrische Methyl-phenyl- und Diphenylhidrazin bei den Untersuchungen bezüglich der Reaktion von 2-Oxy-3-chlor-tetrahydropyran (I) mit Arylhydrazinen heranzuziehen. Unsere diesbezüglichen Versuche waren aber ohne Erfolg, da es uns nicht gelang eindeutige Resultate zu erhalten.

Diese Versuche werden fortgesetzt und wir sind auch im Begriff zu prüfen, ob diese Reaktion zur ähnlichen Umwandlung von Monosacchariden verwendet werden kann.

Beschreibung der Versuche

2-Oxy-3-Chlor-tetrahydropyran (I)

Diese Verbindung wurde — abgesehen von einigen Abänderungen — entsprechend der Patentschrift von HOWKINS und BENNETT [3] dargestellt. Zu einem Gemisch von 26,45 g 2,3-Dihydro-4H-pyran (0,315 Mol) und 50 ml Wasser wurde eine, aus 27 g Natriumbikarbonat (0,321 Mol), 315 ml Wasser und 7,4 L Chlor (0,33 Mol) dargestellte Lösung unter Rühren innerhalb einer Stunde derart zugefügt, daß die Temperatur des Gemisches unter 4° blieb. Falls die entstandene Lösung noch aktives Chlor enthielt, wurde etwas Ferrosulfat zugefügt. Dann wurde die Lösung mit Kochsalz gesättigt und mehrmals mit insgesamt 200—300 ml Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen der ätherischen Lösung wurde das Lösungsmittel und dann unter vermindertem Druck der Rückstand destilliert. Unter 3 mm Hg Druck bei 94—98° wurden 22,20 g (51,7%) rohes **I** als dickflüssiges Öl erhalten, welches im Eisschrank nach einem Tag kristallin erstarrte. Schmp. 56—61°. Aus Äther-Petroläther wurde das Produkt zweimal umkristallisiert. Schmp. 60—61,5°. Ber. Cl 25,96. Gef. Cl 26,70%.

2-Oxy-3-äthoxy-tetrahydropyran (IIa)

5 g **I** (0,0367 Mol) wurden in 30 ml abs. Äthanol gelöst und die Lösung bei Zimmertemperatur mit einer aus 1,01 g Na (0,044 Atom) und 25 ml abs. Äthanol dargestellten Natriumäthylatlösung versetzt. Bald schied sich Natriumchlorid aus. Nach 2½ Stunden wurde das Gemisch mit Kohlensäure neutralisiert, mit 50 ml Äther versetzt, filtriert und der Niederschlag mit Äther gewaschen. Auf Grund des Cl^--Gehaltes des Niederschlages ergab sich eine 89,7 %ige Halogenabspaltung. Die Lösung wurde eingeengt und der ölige Rückstand unter 2 mm Hg Druck fraktioniert. Bei 69—71° wurden 2,55 g (47,7%) rohes **II** erhalten. Bei wiederholter Destillation Sdp. 68—69°/2 mm Hg.

$C_7H_{14}O_3$ (146,189). Ber. Äthoxyl 30,82. Gef. Äthoxyl 31,16; 31,60%. Gef. Aktiver H: 0,98/Mol.

2-Oxy-3-benzyloxy-tetrahydropyran (IIb)

In 20 ml Benzylalkohol wurden 0,46 g (0,02 Atom) Natrium gelöst und die kalte Lösung mit 2,73 g (0,02 Mol) **I** versetzt. Nach einem Tag Stehenlassen bei Zimmertemperatur entstand eine schwach-grünlichgelb fluoreszierende Lösung, welche eine Stunde auf 90—100° erwärmt und dann nach Abkühlen mit 3×10 ml Wasser ausgeschüttelt wurde. Auf Grund des Cl^--Gehaltes der wässerigen Lösung ergab sich eine 75%ige Halogenabspaltung. Die benzylalkoholische Lösung wurde mit 20 ml Benzol versetzt, getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck destilliert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurden unter 9 mm Hg Druck bei 160—165° 2,34 g **IIb** (56,2%) erhalten.

$C_{12}H_{16}O_3$ (208,258). Gef. Aktiver H: 1,14/Mol.

2,3-Diacetoxy-tetrahydropyran (III)

1,998 g **I** (0,0146 Mol) wurden in 20 ml Wasser gelöst und die Lösung tropfenweise während ungefähr 1½ Stunden mit 15,5 ml n NaOH versetzt. Nach einer weiteren halben

Stunde wurde aus 1 ml das Cl^- bestimmt. Auf Grund der Bestimmung ergab sich eine 99 %ige Halogenabspaltung. Das Reaktionsgemisch wurde mit n HCl neutralisiert und unter vermindertem Druck eingedampft. Der entwässerte Rückstand (2,53 g) wurde dann mit 4,5 g Essigsäureanhydrid und 3,5 g Pyridin bei Zimmertemperatur acetyliert. Nach 24 Stunden wurde die Lösung unter vemindertem Druck eingeengt und danach mit ungefähr 30 ml 7 %iger Natriumbikarbonatlösung versetzt. Die Lösung wurde mit Äther (4×10 ml) extrahiert, die ätherische Lösung mit 7 %iger Natriumkarbonatlösung und mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und filtriert. Der ölige Rückstand der Lösung wurde dann unter 2 mm Hg Druck destilliert. Bei 109—112° wurden I,57 g **III** (53%) erhalten.

Ber. Verseifungszahl ($2^1/_2$ Mol KOH mit Rücksicht auf eine Cannizarro-Reaktion) 693,7. Gef. 669.

2-Chlor-5-oxy-valeraldehyd-anil (V)

a) *Darstellung aus* **I**. Eine aus 60 ml Wasser, 2,79 g Anilin (0,03 Mol), 2,46 g Natriumacetat (0,03 Mol) und 2,40 g Essigsäure (0,03 Mol) bereitete Lösung wurde mit einer aus 2,73 g **I** (0,02 Mol) und 60 ml Wasser bestehenden Lösung versetzt. Bald schied sich ein Öl ab. Nach halbstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Gemisch mehrmals mit insgesamt 50 ml Benzol ausgeschüttelt, die benzolische Lösung mit n H_2SO_4, mit 7%iger Natriumbikarbonatlösung und mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die bei der Verarbeitung erhaltenen wässerigen Lösungen enthielten Cl^- nur in Spuren. Als Rückstand der benzolischen Lösung wurden 3,28 g (77,5%) eines dickflüssigen Öles erhalten, welches im Eisschrank kristallin erstarrte. Schmp. 66—69°, nach dreimaligem Umkristallisieren aus 85 %igem Äthanol Schmp. 70°.

$C_{11}H_{14}ONCl$ (211,697). Ber. N 6,61 ; Cl 16,75. Gef. N 6,72 ; 6,59. Cl 16,62 ; 16,82%.

Das Anil wurde auch derart dargestellt, daß man eine aus 2,73 g **I** (0,02 Mol), 1,874 g Anilin (0,0202 Mol) und 10 ml abs. Benzol bereitete Lösung bei Zimmertemperatur einen Tag stehen ließ. Es schied sich Wasser ab, welches mit wasserfreiem Natriumsulfat entfernt wurde. Der Rückstand (3,969 g ; 94%) der benzolischen Lösungen bildete ein hellgelbes dickflüssiges Öl, welches im Eisschrank bald kristallin erstarrte. Schmp. 69—70°.

b) *Darstellung aus* **IV**. 7,75 g **IV** (0,05 Mol) wurden in 40 ml abs. Benzol gelöst und die Lösung unter Eiskühlung allmählich mit 9,40 g Anilin (0,101 Mol) versetzt. Es schied sich sogleich Anilinchlorhydrat ab. Letzteres wurde nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur filtriert (4,80 g ; 74,1%) und die Lösung mit 0,5 n H_2SO_4, mit 3,5 %iger Natriumbikarbonatlösung und mit Wasser ausgeschüttelt und getrocknet. Beim Eindampfen unter vermindertem Druck schied sich etwas Nebenprodukt ab, welches durch Filtrieren entfernt wurde. Der Rückstand (8,22 g ; 77,7%) bildete ein gelbes, dickflüssiges Öl, welches in der Kälte kristallin erstarrte. Schmp. 64—65°, nach Umkristallisieren aus 85 %igen Äthanol 70°. Mit der aus **I** dargestellten Substanz gab es keine Schmp.-Depression.

5-Oxy-valeraldehyd-anil (VII)

4,55 g (0,054 Mol) 2,3-Dihydro-4H-Pyran (**VI**) wurden mit 110 ml 0,5n Salzsäure bei Zimmertemperatur $^1/_2$ Stunde gerührt. Die entstandene 5-Oxy-valeraldehydlösung wurde nach einstündigem Stehen mit 1%iger Natriumbikarbonatlösung neutralisiert und mit einer aus 5,16 g Anilin (0,055 Mol) und 10 ml Methanol bereiteten Lösung versetzt. Die anfangs ölige, später kristalline Ausscheidung wurde am nächsten Tag filtriert. 8,00 g rohes **VII** (83,6%) wurden erhalten. Schmp. 69—72°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther Schmp. 75°.

$C_{11}H_{15}ON$ (177,248). Ber. N 7,90. Gef. N 7,81 ; 8,06%.

5-Phenylamino-1-pentanol (VIII)

a) *Darstellung aus* **V**. 5 g **V** (0,0236 Mol) wurden in 100 ml abs. Methanol gelöst und in Gegenwart von 1 g Pd-Tierkohle bei Zimmertemperatur unter atm. Druck hydriert. In ungefähr 13 Stunden ist die Reaktion mit 1,85 Mol Wasserstoffverbrauch beendet. Der Rückstand der filtrierten Lösung, das Chlorhydrat von **VIII**, bildete einen dunkelgelben Sirup (5,30 g). Derselbe wurde in 30 ml Wasser gelöst, die Lösung mit aktiver Kohle behandelt und filtriert, und dann mit 8—10 Tropfen 10 %iger Natronlauge versetzt, worauf sich etwas dunkelbraunes Öl abschied.

Das Filtrat wurde mit 10 ml 10 %iger Natronlauge alkalisiert und das ausgeschiedene ölige Produkt mit Äther extrahiert. Der Rückstand der ätherischen Lösung (2,844 g ; 67,2%) bildete ein gelbes Öl. Aus 0,3818 g desselben wurden 0,7212 g Pikrolonat (aus 0,6827 g Pikrolonsäure in 70 ml heißem Wasser) erhalten. Schmp. 180—183°. Aus Wasser zweimal umkristallisiert Schmp. 183—184°.

Das rohe **VIII** destillierte unter 3 mm Hg Druck bei 155—159°. Aus 0,2190 g destilliertem **VIII** wurden 0,4537 g Pikrolonat erhalten, Schmp. 185—186°.

b) *Darstellung aus* **VII**. 2,90 g **VII** (16,35 Mmol) wurden in 35 ml Methanol gelöst und in Gegenwart von 2 g Raney-Nickel bei Zimmertemperatur unter atm. Druck hydriert. In $3^1/_2$ Stunden ist die Reaktion mit 1 Mol Wasserstoff-Verbrauch beendet. Der Rückstand der filtrierten Lösung bildete ein gelbes dickflüssiges Öl (2,77 g, 94,5 %), Sdp_3 156—160°. N (aus destilliertem **VIII**) ber. 7,81, gef. 7,83, 7,94 %. Aus 0,3605 g rohes **VIII** wurden 0,6606 g Pikrolonat erhalten, Schmp. 181—184°, umkristallisiert Schmp. 185—186°. Mit dem aus **V** dargestelltem Pikrolonat gab es keine Depression.

Tetrahydrofurfural-arylhydrazone (XI)

a) *Phenylhydrazon* (**XIa**) *aus* **I**. 2,734 g I (0,02 Mol) wurden in 50 ml Wasser gelöst und mit einer aus 4,35 Phenylhydrazinchlorhydrat (0,03 Mol), 4,92 g Natriumacetat (0,06 Mol) und 50 ml Wasser bereiteten Lösung versetzt. Die Lösung trübte sich sogleich, dann schied sich ein hallgelbes Öl aus. Letzteres wurde in mehreren Anteilen mit insgesamt 65 ml Benzol extrahiert und die benzolische Lösung 5-mal mit je 10 ml n H_2SO_4, dann mit 7 %iger Natriumbikarbonatlösung und mit Wasser ausgeschüttelt. Die getrocknete Lösung wurde im Stickstoffstrom unter vermindertem Druck zur Trockne eingeengt. Der Rückstand (3,24 g ; 90,0%) bildete ein orangerotes Öl. Die Substanz enthält kein Chlor. Die gesamte Menge an Chlor, auch die aus **I**, konnte in den wässerigen Lösungen als Cl^- bestimmt werden.

$C_{11}H_{14}ON_2$ (190,248). Ber. N 14,72. Gef. N 13,62 ; 13,88%. Gef. Aktiver H : 1,08 ; 1,05/Mol.

b) 2,4-*Dinitrophenylhydrazon* (**XIb**) *aus* **I**. 0,399 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin (2 Mmol) wurden in 130 ml 2n HCl durch gelindes Erwärmen gelöst, die Lösung abgekühlt und mit 0,273 g in 20 ml 2n HCl gelöstem **I** (2 Mmol) versetzt. Der Niederschlag wurde am nächsten Tag filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es wurden 0,501 g Substanz erhalten, Schmp. 115—117°, nach zweimaligen Umkristallisieren aus abs. Äthanol (11 bzw. 10 ml) 0,413 g (73,52), Schmp. 130—132°. Mit dem aus Tetrahydrofurfural-diacetat dargestellten Hydrazon gab es keine Schmp.-Depression.

c) *p-Nitro-phenylhydrazon* (**XIc**) *aus* **I**. 0,683 g **I** (5 Mmol) wurden in 10 ml Wasser gelöst und mit einer aus 0,9185 g p-Nitro-phenylhydrazin (6 Mmol) und 18 ml n HCl bereiteten Lösung versetzt. Am nächsten Tag wurden die ausgeschiedenen Kristalle filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es wurden 1,1218 g rohes **XIc** erhalten (95,4%), Schmp. 139—141°. Aus 11 ml 80 %igem Methanol umkristallisiert 1,0320 g, Schmp. 145—147°.

Auch mit p-Nitro-phenylhydrazin-acetat oder mit p-Nitrophenylhydrazin Base wurde **XIc** erhalten :

1. 0,1868 g p-Nitro-phenylhydrazin, in 2 ml 50 %iger Esssigsäure, 0,1374 g **I** (1 Mmol) in 2 ml 50 %iger Essigsäure, 0,2088 g **XIc** (88,8 %), Schmp. 143—144°.

2. 0,2760 g **I**, 0,3060 g p-Nitro-phenylhydrazin, 10 ml Wasser, 6 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt, 0,4248 g **XIc**, umkristallisiert 0,3758 g (79,8%), Schmp. 145—147°.

Die drei p-Nitrophenylhydrazone gaben mit einem aus Tetrahydrofurfural-diacetat dargestellten Hydrazon keine Schmp.-Depression.

In jedem Falle konnte beinahe alles aus **I** stammende Chlor als Cl^- in den wässerigen Mutterlaugen bestimmt werden.

d) *p-Nitrophenylhydrazon* (**XIc**) *aus* **IX**. 0,9560 g **I** (7 Mmol) wurden in 10 ml Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur innerhalb 10 Minuten mit 7 ml 1,1 n NaOH versetzt. Nach einer Stunde wurde 95% des Chlors von **I** als Cl^- bestimmt. Unter den Umständen der Halogenbestimmung in verdünnter salpetersäuriger Lösung ergab **I** nur Spuren an Cl^-. Die derart erhaltene wässerige Lösung von **IX** wurde für den folgenden Versuchen verwendet.

1. 4,5 ml Lösung von **IX** (1,85 Mmol), 0,3069 g p-Nitrophenylhydrazin in 6 ml 2n HCl gelöst, 0,2653 g rohes **XIc**, Schmp. 133—135°, umkristallisiert 0,2107 g (48,4%), Schmp. 143—145°. Es gab keine Schmp.-Depression mit authentischem Hydrazon.

2. Wie 1., das p-Nitro-phenylhidrazin wurde aber in 6 ml 0,34n HCl gelöst. Es wurden 0,3935 g Hydrazon-Gemisch erhalten, Schmp. 114—115°. Nach Umkristallisieren aus 2 ml 80 %igem Methanol 0,1943 g (44,6%), Schmp. 140—143°. Es gab keine Schmp.-Depression mit authentischem Hydrazon.

e) *p-Nitro-phenylhydrazon* (**XIc**) *aus* **X**. 0,506 g **X** (2 Mmol) wurden in 2,50 ml Methanol gelöst. Die kalte Lösung wurde mit 1,1 ml verdünnter Salzsäure (konz. Salzsäure zu doppeltem Volum verdünnt) versetzt und 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. In kurzer Zeit begann die Kristallisation. Nach Filtrieren, Waschen mit 80%igem Methanol und Trocknen wurden 0,3275 g Rohrprodukt erhalten, Schmp. 140—175°. Dasselbe wurde mit 20 ml Dichloräthan 5 Minuten gekocht und nach 2 Stunden ein dunkles Nebenprodukt aus der erkalteten Lösung abfiltriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand (0,2308 g) wurde aus 2,1 ml 80%igem Methanol umkristallisiert: 0,1996 g **XIc** (43,4%), Schmp. 144—146°. Mit authentischem Tetrahydrofurfural-p-nitro-phenylhydrazon gab es keine Schmp.-Depression.

2,5-Dioxy-valeraldehyd-p-nitro-phenylhydrazon (X)

a) *Darstellung aus* **III**. 0,310 g **III** (0,00153 Mol) wurden mit 3,06 ml n NaOH versetzt und geschüttelt. Nach ungefähr 10 Minuten wurde eine klare Lösung erhalten, welche mit einigen Tropfen 10%iger Essigsäure neutralisiert, dann mit 0,240 g fein gepulvertem p-Nitrophenylhydrazin (0,00156 Mol) versetzt und eine Stunde geschüttelt wurde. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es wurden 0,351 g (90,5%) 2,5-Dioxy-valeraldehyd-p-nitro-phenylhydrazon (**X**) erhalten. Schmp. 123°; nach Umkristallisieren aus 50 %igem Methanol Schmp. 128—129°.

b) *Darstellung aus* **I**, *bzw.* **IX**. 2,737 g **I** (0,02 Mol) wurden in 30 ml Wasser gelöst und innerhalb 10 Minuten mit 22 ml n NaOH versetzt. Nach einer Stunde Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Lösung mit Essigsäure neutralisiert und mit 3,068 g fein gepulvertem p-Nitro-phenylhydrazin (0,02 Mol) 5 Stunden geschüttelt. Der Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es wurden 4,905 g **X** erhalten (96,8%), Schmp. 125—128°. Zweimal aus 20, bzw. 16 ml 50% igem Methanol umkristallisiert wurden 4,46 g **X** erhalten, Schmp. 128—129°.

Ber. N 16,60. Gef. N 16,64, 16,91%.

Auch mit p-Nitro-phenylhydrazin-acetat wurde **X** erhalten : In 4,5 ml wäßriger Lösung 1,85 Mmol **IX**, 0,3075 g p-Nitro-phenylhydrazin in 2,5 ml Essigsäure und 3,5 ml Wasser. Es wurden 0,3258 g rohes **X** (69,5%) erhalten, Schmp. 122—123,5°. Nach Umkristallisieren aus 1,5 ml 50% igem Methanol 0,299 1 g, Schmp. 124—126°. Es gab mit einem aus **III** dargestelltem **X** keine Depression.

c) *Darstellung aus* **I**., wobei das intermediäre **IX** mit Salzsäure behandelt wurde. 0,277 g **I** (2 Mmol) wurden in 3 ml Wasser gelöst und mit 2,2 ml n NaOH versetzt. Nach einer Stunde wurde die Lösung mit 2n HCl neutralisiert, mit 5,2 ml 2n HCl versetzt, über Nacht stehen gelassen, sodann mit der berechneten Menge Natriumbikarbonat neutralisiert und mit 0,3070 g fein gepulvertem p-Nitro-phenylhydrazin 6 Stunden geschüttelt. Es wurden 0,4875 g **X** erhalten (96,2%), Schmp. 125—127°. Mit dem aus **III** dargestelltem Hydrazon gab es keine Schmp.-Depression.

*

Es sei M. Bukovetz für die technische Hilfe und H. Medzihradszky für die Mikroanalysen Dank ausgesprochen.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser haben das Verhalten von 2-Oxy-3-chlor-tetrahydropyran in einigen Reaktionen untersucht. Mit Anilin oder Anilinacetat wurde 2-Chlor-5-oxy-valeraldehyd-anil erhalten. Dagegen entstanden mit Aryl-hydrazinen, die in Form von Basen, Acetaten oder Chlorhydraten verwendet werden können, die entsprechenden Tetrahydrofurfural-aryl-phenylhydrazone. Aus 2,3-Dioxy-tetrahydropyran wurde mit p-Nitro-phenylhydrazinbase oder-Acetat das 2,5-Dioxyvaleraldehyd-p-nitro-phenylhydrazon, dagegen mit dem Chlorhydrat das Tetrahydrofurfural-p-nitro-phenylhydrazon erhalten. In letzteres konnte auch das 2,5-Dioxy-valeraldehyd-p-nitro-phenylhydrazon durch Salzsäure umgewandelt werden. Es wurde eine Arbeitshypothese für diese Reaktionen angegeben.

LITERATUR

1. Ch. D. Hurd, O. E. Edwards: J. Org. Chem. **14,** 680 (1949).
2. R. Paul: Compt. rend. **218,** 122 (1944).
3. P. A. Hawkins, N. Bennett: U. S. Pat. 2 432 758 (1947).
4. I. Scriabine: Bull. Soc. chim. France **1947,** 454.

SYNTHESES STARTING FROM TETRAHYDROFURFURYLALCOHOL, IV.

2-Oxy-3-chloro-tetrahydropyrane

Á. GERECS and J. EGYED

(Institute for Chemical Technology, L. Eötvös University, Budapest)

Received May 20, 1958

Summary

The authors investigated the behaviour of 2-oxy-3-chloro-tetrahydropyrane in several reactions. Treatment with aniline or aniline acetate afforded 2-chloro-5-oxy-valeric aldehyde-anil whereas with aryl hydrazines applied in the form of bases, acetates or chlorohydrates the corresponding tetrahydrofurfural-aryl-phenyl-hydrazones were obtained. On reacting 2,3-dioxy-tetrahydropyrane with p-nitrophenylhydrazine base or acetate, 2,5-dioxy-valeric aldehyde-p-nitro-phenylhydrazone formed whilst, on a similar treatment, its chlorohydrate yielded tetrahydrofurfural-p-nitro-phenylhydrazone. The same product was obtained when 2,5-dioxy-valeric aldehyde-p-nitro-phenylhydrazone was converted by hydrochloric acid. A working hypothesis is suggested for the mentioned reactions.

СИНТЕЗЫ ИЗ ТЕТРАГИДРОФУРФУРИЛОВОГО СПИРТА, IV.

2-Окси-3-хлор-тетрагидропиран

А. ГЕРЕЧ и Я. ЭДЬЕД

(Институт химической технологии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 20. мая 1958 г.

Резюме

Авторы изучали поведение 2-окси-3-хлор-тетрагидропирана в нескольких реакциях. С анилином или ацетатом анилина получили 2-хлор-5-окси-валеральдегид-анил. Напротив этому с арилгидразинами, которыми можно пользоваться в виде оснований, ацетатов или хлоргидратов, получили соответствующие тетрагидрофурфурал-арилфенилгидразоны. Из 2,3-диокси-тетрагидропирана с основанием или ацетатом п-нитрофенилгидразина получили 2,5-диокси-валеральдегид-п-нитро-фенилгидразон, а с его хлоргидратом — тетрагидрофурфурал-п-нитро-фенилгидразон. В результате превращения 2,5-диокси-валеральдегид-п-нитро-фенилгидразона с помощью соляной кислоты получили также тетрагидрофурфурал-п-нитрофенилгидразон. Для уломянутых реакций авторы приводят рабочую гипотезу.

Prof. Dr. Árpád Gerecs
János Egyed
Budapest VIII. Múzeum körút 6.

A NOVEL REACTION OF ALKYL-PYRIDINES

Z. FÖLDI

Received June 14, 1958

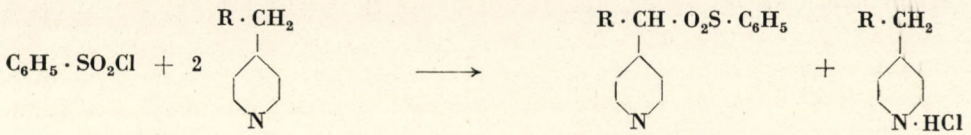
On reacting benzenesulphonyl chloride (**I**) and N-methyl-ephedrine (**II**) in a molar ratio in pyridine under strictly anhydrous conditions, the hydrochloride of **II** crystallized directly from the dry reaction mixture in fair yields without parallel formation of a benzenesulphonyl ester. The source of $Cl^{\ominus}$ was, of course, compound **I**, whilst the source of the proton is unclear. This reaction, as well as those outlined in the following, were accompanied by colour changes from deep-red through dark violet to brown tars. These colours are due to the opening of the pyridine ring by **I**, a property of this type of compounds so far not reported, but in principle similar to that of 2:4-dinitrochlorobenzene, cyanogen bromide, sulphuryl chloride, etc.

To detect the source of proton, in further experiments pyridine has been replaced by γ-ethyl-pyridine (**III**) which can more easily be made completely dry. Allowing an equimolecular mixture of **I** and **II** in an excess of **III** to stand at room temperature, the hydrochloride of **II** crystallized again from the dry mixture and was obtained by filtration in yields of 80—95%; moreover, the fate of the $C_6H_5 \cdot SO_2$ group could also be ascertained, as C-benzenesulphonyl-γ-ethyl-pyridine — it proved to be **IV**, *i. e.* 1-(γ-pyridyl)-1-(benzenesulphonyl)-ethane — could be separated in a yield of 70—80% from the dark coloured filtrate. When equimolecular amounts of **I** and dry triethylamine (**V**) reacted in an excess of **III**, the hydrochloride of **V** resulted in nearly quantitative yields, while **IV** could again be isolated in good yields. Finally, the interaction of **I** and an excess of **III** alone yielded the hydrochloride of **III** which crystallized from the dry mixture, the filtrate affording **IV** again in fair yields.

In a similar way, **I** and γ-picoline (**VI**) gave γ-(benzenesulphonyl-methyl)-pyridine (**VII**) and p-tosylchloride and **III** afforded 1-(γ-pyridyl)-1-(p-tosyl)-ethane (**VIII**).

These experiments revealed that *a)* **II** and **V** acted merely as HCl acceptors, *b)* pyridines can act as *proton donors* and *c)* alkyl-pyridines, without any special catalyst, readily undergo a substitutive C-arylsulphonylation. Thus, a novel reaction between arylsulphonyl chlorides and alkylpyridines

has been found, as represented by:



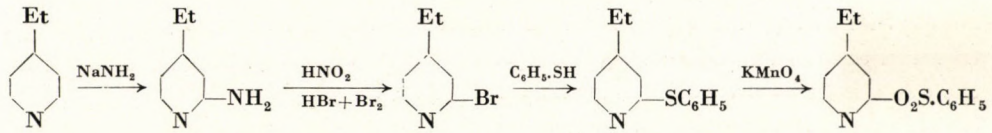
III; R = Me
VI; R = H

IV; R = Me (m.p. 107°)
VII; R = H (m.p. 201,5°)

This reaction failed with pyridine itself. From mixtures of **I** and an excess of dry pyridine — set aside under anhydrous conditions for 4—30 days, then cautiously distilling off the excess of pyridine — **I** could be recovered in yields of about 90%; C-benzene-sulphonyl-pyridines could not be found.

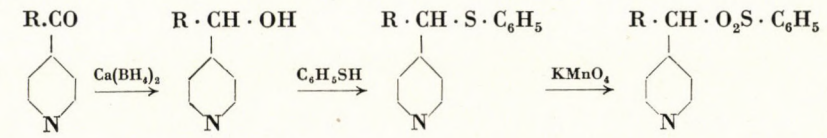
The new arylsulphonyl products are colourless, very stable compounds, rather inert towards electrophilic substitution reactions (such as nitration, sulphonation, bromination), capable of forming well defined salts (as hydrochloride, hydrobromide, sulphate, perchlorate, oxalate, picrate), addition compounds with $HgCl_2$ or $AgNO_3$, N-alkyl-benzenesulphonates, features which allow for the position of the arylsulphonyl group no other choice than one of the C-atoms either of the ring or of the side-chain.

To elucidate this position, first α-benzene-sulphonyl-γ-ethyl-pyridine **(IX)** had been synthesized, for comparison, from **III** through a series of as yet unknown compounds



III **IIIa** **IIIb** **IIIc** **IX**;m. p. 88-90°

and was found to be not identical with **IV**. The hardly basic nature of **IX**, as contrasted with **IV**, suggested that in the new compounds **IV**, **VII** and **VIII** the arylsulphonyl group had entered the side-chain. This postulate could be experimentally verified *via*:



R = Me (IIId); R = Me (IIIf); R = Me R = Me; m.p. 106° **(IV)**
R = OEt (VId); R = H (VIf); R = H R = H; m.p. 201° **(VII)**

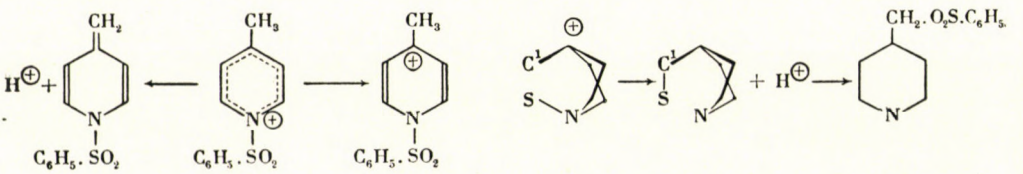
since **IV** and **VII** obtained by this route were identical to those obtained by the action of **I** on **III** or on **VI**, respectively.

Prior to supporting the suggested structures **IV** and **VII** by an independent synthesis, **IV** had been investigated relating to reactivity in several directions; from these nitration as well as sulphonation may be mentioned, which gave mono-substituted derivatives (**IVa** and **IVb**, respectively) in which the substituent probably entered the benzene ring, and oxidative degradation which led in excellent yields to iso-nicotinic and benzenesulphonic acid, likewise as an evidence that the benzenesulphonyl group is bound to a carbon atom of the side-chain.

It can be noted that **IV** when liberated from an aqueous solution of its hydrochloride *in the cold*, forms a hemihydrate with a characteristic m. p. of 89—90°; while liberation from a *hot* solution produces rather the anhydrous form of **IV** with m. p. 107°.

The α- and β-alkylated pyridines (as α-picoline, β-picoline, 2,4,6-collidine) were likewise investigated as to their ability to form C-benzenesulphonyl derivatives; so far, well defined crystalline benzenesulphonyl-products could not be obtained. A commercial specimen of β-picoline afforded, though, a benzenesulphonyl-derivate of m. p. 201°; this proved to be, however, a γ-picoline-compound (**VII**) indicating thus the β-picoline to be largely contaminated with the γ-isomer, on the one hand, and the selective nature of the novel reaction, on the other.

The novel reaction which has some similarity with the lately reported [1—3] interaction of alkyl-pyridine-N-oxides and acetic anhydride, rises a question of theoretical importance. This concerns the mechanism which enables the benzenesulphonyl group, attacking primarily on the nitrogen, to migrate into the para-standing side-chain. It is reasonable to assume that the hexagonal symmetry of the electron sextet of the ring, already distorted by virtue of the electron attraction of the nitrogen atom, will be perturbed — by the strongly electron-withdrawing benzenesulphonyl group, adjacent to the nitrogen atom, — in such an enhanced degree that leads to an electron rearrangement either with loss of proton from the side-chain and formation of a quinonoid structure (**X**) or with formation of a carbonium cation (**XI**):



X XI XII XIII VII

Neither of the planar formulas **X** or **XI** gives, however, explanation of the steric possibility of migration. Rejecting, however, the concept of strict

coplanarity of the perturbed ring, and bearing in mind that electron rearrangement enables both the nitrogen and the γ-carbon atoms to take transiently up the *tetrahedral* configuration and the ring to adopt an at least biplanar (folded), but more probably a *multiplanar* (transient twisted) form, — the latter is shown on space formulas **XII** and **XIII** — one may well visualise the transient spatial vicinity of the sulphur atom bounded to nitrogen and of the C^1-atom of the side-chain.* Postulation of a transient twisted form helps in understanding that "migration" does not mean a steric change in the position of the groupings involved, but merely electron displacements manifested in breaking up bonds (N—S and C^1—H) with formation of a new one (C^1—S).

Experimental

To ensure strictly anhydrous conditions, in all experiments where a sulphonyl chloride reacted on pyridine or on an alkyl-pyridine either in presence or absence of other basic agents, such as N-methyl-ephedrine or triethylamine, the reaction has been carried out — unless otherwise stated — in the following manner: the reaction mixture was kept in a flask closed with a ground standard joint stopper and stored so over P_2O_5 in a desiccator during the course of the reaction (reaction times varying from some hours to 30 days). The hydrochlorides which separated directly from the reaction mixture were then collected on a glass filter-crucible (with fritted bottom), joint to an interchangeable closed recipient for the filtrate. This filtering apparatus was interchangeable with the above mentioned standard joint stopper. The crystals were brought on the filter-crucible by thorough centrifugation (r.p.m: 2000—3000). Washing of the crystals, when necessary, was effected in the same apparatus likewise by centrifuging. By this means the exclusion of moisture during reaction and first steps of working up could satisfactorily be assured.

Experiments with pyridine

a) Benzenesulphonyl chloride (2,5 ml; 2 centimoles), pyridine (1,6 ml; 2 centimoles) and chloroform (30 ml) were refluxed for half an hour, then set aside, well closed, for 15 days. (A sample from the golden-yellow solution gave with 2 *N* NaOH a bright purple colouration.) Removing the solvent in vacuo, the deep-brown oily residue (4,7 g) slowly crystallized. After addition of acetone (5 ml), the crystals were collected, washed with acetone (3 × 1 ml) and dried. Yield: 1,1 g (0,466 centimole) of pyridinium benzenesulphonate. M.p. and mixed m.p.: 132—134°.

The filtrate of this salt gave the strong purple colour test with dilute sodium hydroxide.

b) To a solution of 8,95 g of **II** in dry pyridine (50 ml.) and chilled in an ice-salt mixture, 12,7 ml of **I** was added dropwise. The pale yellowish solution, kept at room temperature, soon became deep-red and began to set crystals. Kept overnight, these were transferred to a suction-filter and washed with dry acetone. Yield 4,5 g of (±)-N-methyl-ephedrine hydrochloride, m.p. 205°; for identification, a sample of this hydrochloride was converted by picric acid in water to the picrate (m.p. and mixed m.p. 125—126°).

c) Freshly distilled dry pyridine (31,4 g) was mixed with 6,5 ml of freshly distilled **I**; no heat evolved. The initially colourless solution, kept in a ground joint stoppered round bottom flask, was left in a desiccator over phospboric oxide. The colour gradually changed to deep red and finally to deep reddish-brown. After standing for four days, a withdrawn sample of

* Referees have commented that there is no convincing evidence for an intramolecular migration of the benzenesulphonyl group and recommended a mechanism in the first stage of which a benzenesulphonyl cation attacks the N atom yielding **X**, followed in the second stage by an attack of a second benzenesulpbonyl cation now on the side-chain carbon atom of **X** with elimination of the first entered benzenesulphonyl cation from the nitrogen.

the mixture cautiously diluted with a few drops of 1 *N* NaOH gave a deep blood-red colouration that will fade out on subsequent shaking ; further dropwise addition of 1 *N* NaOH evoked a deep somewhat more persistent violet colouration.

Now, from the reaction-mixture the pyridine has been distilled off at room temperature in a vacuum of about 0,01 mm ; in the recipient (cooled with ice) only some milliliters of a colourless pyridine-like liquid were condensed which, on chilling with ice-salt mixture, partly crystallized and at room-temperature remelted. This condensate exhibited an intensive violet colour-reaction with 1 *N* NaOH solution.

The deep-brown oily residue (10,6 g) of the distillation was mixed with ice-cold water (20 ml) and twice extracted with benzene (20 ml each) ; the combined benzene layers yielded on evaporation a pale brown liquid (9,2 g) which distilled at 65—70° (0,2 mm) and melted sharply at 14,5°. The yield of recovered pure benzenesulphonyl chloride was 8,04 g (91,5%).

d) Freshly distilled dry pyridine (26,2 g), mixed with 6,5 ml of **I,** was allowed to stand for 30 days. From the deep-red solution the pyridine was distilled off (at 0,2 mm at room temperature) ; in the recipient cooled with dry-ice (CO_2), 22,7 g of colourless, frozen pyridine could be recovered (it gave red-violet colour-reaction with 1 *N* NaOH). The deep-red residue (9,91 g) afforded, on working up as described above, 7,84 g (89%) of pure benzenesulphonyl chloride (b.p.$_{16\ mm}$: 125—128° ; m.p. 14,5°).

Experiments with alkyl-pyridines

To 1,79 g (1 centimole) of **II,** dissolved in 5 ml of dry **III,** 1,27 ml (1 centimole) of **I** was added. The reaction mixture turned red, under development of heat and rapid crystallization set in. On allowing to stand, well stoppered, for 4 days in a desiccator (P_2O_5), the mixture was centrifuged, the crystals washed with dry acetone (2×3 ml and 2×1 ml). Yield of (±)-N-methyl-ephedrine hydrochloride : 1,9175 g (89,2%), m.p. 206—208°.

In another experiment, in which more sulphonylchloride was used, *i. e.* starting from 1 centimole of (±)-N-methylephedrine, 2 centimoles of benzenesulphonyl chloride and 10 ml of γ-ethyl-pyridine, the following reaction products could be isolated : 0,93 centimole of (±)-N-methyl-ephedrine hydrochloride (m.p. 208—209°), 0,52 centimole of 1-benzene-sulphonyl-1-(γ-pyridyl)-ethane hydrochloride (m.p. 223—225°). The base liberated from this hydrochloride melted at 88—89°. This is the hemihydrate of IV.

Action of benzenesulphonyl chloride (I) on γ-ethylpyridine (III) alone

To 42 ml of freshly distilled **III,** 8,8 g (5 centimoles) of freshly distilled **I** was added. The solution became yellow and warm (about 40°) ; in about 15 minutes the colour changed to deep-red and colourless granular crystals of γ-ethyl-pyridine hydrochloride deposited.

Allowed to stand, well stoppered and stored, in a desiccator (P_2O_5) for a day, the crystals were collected by centrifugation. Yield : 5,3 g (74%). Washed with icecold acetone (4 ml), the crystals were nearly colourless. M.p. and mixed m.p.: 138—139°.

$C_7H_9N \cdot HCl$ (143,63). Calcd. Cl 24,69. Found Cl 24,20 (by argentometric titration), 24,20 (by acidimetric titration), 24,20 (by acidimetric titration, indicator : phenolphthaleine),

After removing from the filtrate the most part of **III** by distillation at 0,05 mm and at about 30° bath temperature, the ochre-brown crystalline residue was ground with icecold water (45 ml), the crystals collected on a suction-filter, washed with water and dried. Yield of crude benzenesulphonyl-γ-ethyl-pyridine (**IV**), m.p. 86—90° : 11,0 g (89%). Repeated washing with dry ethylether (4×12 ml) removed some brownish colouration and reduced the weight to 9,2 g ; the melting point became sharper : 89—90°. Recrystallization from aqueous methanol (1 : 1) and treatment with charcoal yielded colourless, thick lancets or rosettes of **IV** (7,9 g) with m.p. 106—107°. For analysis it was dried in vacuo (0,1 mm) at 65° over P_2O_5.

$C_{13}H_{13}NO_2S$ (247,30). Calcd. C 63,13 ; H 5,30 ; N 5,70 ; S 12,96. Found C 62,83 ; 62,85 ; H 5,85 ; 5,70 ; N 6,15 ; 6,10 (Dumas) ; S 12,90% ; mol. weight 231 (Rast).

600 mg of **IV** — dissolved in an excess of 1 *N* HCl (3,5 ml), evaporated to dryness and kept over NaOH, then over P_2O_5 to constant weight — gave the hydrochloride (m.p. 222°) in a weight of 688,5 mg, which corresponds to a molecular weight (for the base) of 247 (calculated : 247,30).

$C_{13}H_{13}NO_2S \cdot HCl$ (283,77). Calcd. Cl 12,49. Found Cl 12,40, 12,25%.

0,32 g of **IV** could be distilled at 130—140° (airbath temperature) in a vacuum of 0,05 mm, leaving less than 0,01 g residue. The colourless, crystalline distillate melted at 102,5—103°.

IV is hardly soluble in water, slightly soluble in ether, petroleumether, rather soluble in methanol, ethanol, acetone, benzene, ethylacetate, pyridine.

For characterization, several salts have been prepared : hydrochloride (m.p. 224—225°) : hydrobromide (m.p. 237°) ; sulphate (m.p. 142—143°) ; oxalate (m.p. 158—159°) ; perchlorate (m.p. 180—181°) ; picrate (m.p. 198—199°) ; addition compound with 1 molecule of $AgNO_3$ (m.p. 175—183°), addition compound with 1 molecule of $HgCl_2$ (m.p. 163—164° and 177—178°, respectively ; this compound appears to exist in two forms).

Ethyl benzenesulphonate (372 mg ; 2 millimoles) and benzenesulphonyl-γ-ethylpyridine (494 mg ; 2 millimoles) were heated at 60—80° for about 8 hours ; the melt changed gradually to a colourless glassy solid. It was insoluble in ether, easily soluble in acetone and more so in water ; it could not be induced to crystallize.

Action of p-toluenesulphonyl chloride on γ-ethyl-pyridine

p-Toluenesulphonyl chloride (1,9 g ; 1 centimole) was dissolved in 8 ml of freshly distilled dry **III** ; soon, colourless granular crystals (the hydrochlorides of **III** and **VIII**) began to deposit ; the reaction-mixture was set aside for 11 days in a well stoppered flask placed in a desiccator (P_2O_5). Then from the pale brown partly crystalline mixture the crystals were collected by centrifugation, treated with 0,25 *N* NaOH, filtered, washed with water and dried (in vacuo over P_2O_5). Yield : 1,15 g of 1-(p-toluenesulphonyl)-1-(γ-pyridyl)-ethane (**VIII**), m.p. 143—143,5°. The filtrate, obtained in the centrifuge, yielded — after removing the excess of **III** at 0,1 mm Hg and treating as described for the first crop — a second crop of **VIII** weighing 0,69 g (m.p. 140—142°). Total yield : 70%. For analysis the first crop has been used.

$C_{14}H_{15}NO_2S$ (261,33). Calcd. C 64,34 ; H 5,79 ; N 5,36 ; S 12,27. Found C 64,29 ; 64,32 ; H 5,78 ; 5,96 ; N 5,38 ; 5,64 (Dumas) ; S 12,54 ; 12,77%.

VIII is hardly soluble in water, slightly soluble in ether and moderately in acetone. Its hydrochloride, slightly soluble in acetone, melts at 210—212° ; addition compound with 1 molecule of $HgCl_2$ melts at 157—158° to a turbid liquid.

γ-(Benzenesulphonyl-methyl)-pyridine (VII)

I and an excess of dry γ-picoline **VI**, when mixed, turned deep-violet with some development of heat (about 40°) and in some minutes deposition of crystals appeared. The reaction conditions as given are useful when the colour phenomena are to be studied ; the working up of such a mixture is, however, rather tedious ; therefore the following reaction conditions have been adopted for preparing **VII** :

In benzene (18 ml), dried over sodium, 3,84 ml (3 centimoles) of **I** was dissolved, the solution chilled with ice, and 4,17 ml (3 centimoles) of **V**, dried likewise over sodium and freshly distilled, was slowly added. Finally 2,92 ml (3 centimoles) of dry **VI** was admixed. The mixture gradually changed to a lilac-brownish crystal pulp. Kept for about 7 hours, the mixture was poured into ice (25 g), the pale lilac crystals filtered, washed with water and dried in vacuo over P_2O_5. The yield of crude **VII** was 4,064 g (58%) ; buff-coloured powder, m.p. 180—190°. Trituration with methanol (5 ml) raised the m.p. to 195—200° and, finally, recrystallization from boiling ethanol and treating with charcoal afforded colourless, bright platelets (m.p. 201,5°). Yield of pure **VII** 2,860 g (about 40%).

$C_{12}H_{11}NO_2S$ (233,28). Calcd. C 61,78, H 4,75 ; N 6,00 ; S 13,75. Found C 61,38 ; 61,40 ; H 4,83 ; 4,99 ; N 6,04 ; 6,11 (Dumas) ; S 13,88 ; 14,02%.

For characterization, the hydrochloride (m.p. 237—238°), the picrate (m.p. 199—200°) and the molecule compound with $HgCl_2$ (m.p. 194—195°) were also prepared.

Some experiments with 1-benzenesulphonyl-1-(γ-pyridyl)-ethane (IV)

a) Nitration

To concentrated sulphuric acid (0,35 ml) and pulverized sodium nitrate (0,09 g), 0,25 g of **IV** was thoroughly admixed. Then, the jelly-like, slightly turbid mixture was heated at 100° for 3/4 hour. Diluted with water (8 ml), it was made alkaline with concentrated NH_3 (1,5 ml). The pasty mass slowly desintegrated to powder ; it was filtered, washed with water, and dried. Crude yield : 0,2704 g with unsharp m.p. (125—135°). When repeatedly washed with minimal amounts of methanol, pale yellowish microcrystals of a mononitro derivative (**IVa**) resulted (0,1634 g ; m.p. 154—155°).

In another experiment, in which a mixture of concd. H_2SO_4 and of HNO_3 (of 95% strength) was used, the crude yield (starting from 1,0 g of **IV**) was 1,06 g (m.p. 130—140°). Careful washing with minute amounts of methanol gave 0,6434 g of the mono-nitro product

(**IVa**) (m.p. 150—151°); recrystallization from boiling ethanol (5,7 ml) raised the m.p. to 155° (0,53 g of pale yellow needles). $C_{13}H_{12}N_2O_4S$ (292,30). Calcd. N 9,58. Found N 10,06; 9,95% (Dumas).

b) Sulphonation

418,5 mg of fuming sulphuric acid (containing 25% of free SO_3) and 322 mg of **IV** were sealed in a tube and kept at 100° for an hour. Then, the tube was opened; as a small sample was not completely soluble in dilute NaOH, the tube was resealed and heated at 180° for another hour. The mixture was diluted with water (6 ml), treated with $BaCO_3$ (0,80 g), $BaSO_4$ removed by centrifugal sedimentation and the clear aqueous solution evaporated to dryness. The residue (432,5 mg) was taken up in water (1 ml) and $Hg(OOC \cdot CH_3)_2$ (0,19 g), dissolved in water (1 ml), was added. The mercuric salt of the sulphonic acid precipitated as a pasty mass which on trituration with renewed amounts of fresh water disintegrated to a fine, white powder. This was filtered, washed with ethanol and dried (0,44 g; it did not melt till 250°). Suspended in water and decomposed by passing H_2S, HgS was removed by centrifugal sedimentation and the resulting clear liquid brought to dryness. The amorphous residue (280,8 mg) was taken up in ethanol, neutralized with 1 *N* KOH (0,8 ml) and set aside to secure a slow evaporation. White, radial crystals of the potassium salt of **IVb** developed. Yield: 295 mg.

$C_7H_8N \cdot O_2S \cdot C_6H_4SO_3K$ (365,47). Calcd. S 17,55; N 3,83. Found S 17,68; 17,88; N 3,76; 3,87% (Dumas).

c) Oxidative degradation.

To a suspension of 1,0 g of pulverized **IV** in water (20 ml), a solution of $KMnO_4$ (2,5 g) in water (65 ml) was slowly added drop by drop. At the beginning the temperature was kept at 50° and gradually raised to 70°. The discharge of the permanganate colour was very slow; the rate of the permanganate addition was adjusted to the consumption, the total time amounting thus to about 16 hours. Manganese dioxide was removed by filtration, the filtrate brought to dryness and acidified by 2 *N* HCl (4 ml). White, granular crystals of iso-nicotinic acid precipitated; these were collected, washed with cold water (3×100 mm^3) and dried over P_2O_5. Yield: 245 mg.

$C_6H_5NO_2$ (123,11). Calcd. neutr. equiv. 123,11. Found neutr. equiv. 126.

To the mother liquors of the iso-nicotinic acid 0,23 molar copper acetate (5 ml) was added. Deep-blue granular crystals of copper iso-nicotinate deposited. Allowed to stand overnight, they were filtered, washed with water and dried at 100°. Yield: 249 mg. The total yield of iso-nicotinic acid was, thus, 444 mg (89%).

From the filtrate of the copper salt copper-ion was removed by H_2S, the nearly colourless copper-free solution evaporated to a syrupy consistence, then benzyl-thiuronium chloride (800 mg), dissolved in water (3 ml), was added. The oil which precipitated, rapidly turned to a thick pulp of white crystals. After standing for about an hour, they were filtered, washed twice with cold water (0,5 and 0,4 ml) and dried over P_2O_5. The yield of benzyl-thiuronium benzenesulphonate was 1,2120 g (i.e. 92%). M.p. and mixed m.p. 148—150°.

Synthesis of α-benzenesulphonyl-γ-ethyl-pyridine (IX)
α-Amino-γ-ethyl-pyridine (IIIa)

Sodamide (8 g), well ground to powder under xylene (25 ml), and 11,2 ml of **III** were gently refluxed until the evolution of gas ceased (about 4 hours). On allowing to stand overnight, the mixture was cooled in an ice-salt bath, water (50 ml) was added and acidified with concd. hydrochloric acid (35 ml). The separated aqueous layer was made strongly alkaline by adding 13,5 *N* NaOH, thoroughly extracted with ether, the combined ethereal extracts dried over solid NaOH and concentrated. The residual oil was distilled under a pressure of about 1 mm. After a fore-run, the main-fraction (**IIIa**) (9 g) distilled over at 80—90°. It solidified in the recipient and was recrystallized from a mixture of ether and light petroleum (yield 5,8 g; m.p. 69—70°).

α-Bromo-γ-ethyl-pyridine (IIIb)

The method of CRAIG [4] used for α-bromo-pyridine was adapted.

To 53% hydrobromic acid (57 ml), well stirred and kept in an ice-salt bath, 16 g of **IIIa** was added in portions over a period of about 10 minutes, thereafter bromine (19,6 ml) dropwise during about 75 minutes and finally a solution of sodium nitrite (22,6 g) in water (32 ml) dropwise over a period of half an bour. A deep-red oil separated. The ice-salt bath was removed; after an additional 30 minutes of stirring the gas evolution stopped. To the stirred mixture, cooled now with ice bath, an ice-cold solution of sodium hydroxide (49 g) in water (130 ml) was allowed to drop. The pale yellow oil was extracted with two portions of ether (120 and

80 ml), the combined ethereal extracts dried over anhydrous Na_2SO_4 and the solvent distilled off; the residual orange-red oil distilled at 118°/11 mm as a colourless, mobile liquid (20 g of **IIIb**; i.e. 82%). Its odour reminds one of dried hay.

C_7H_8BrN (186,06). Calcd. Br 42,94. Found Br 44,3% (Carius).

This bromo-compound (**IIIb**), immiscible with water, is of hardly basic properties; its hydrochloride (m.p. 120—121°) readily hydrolyzes in water. For characterization, the picrate (m.p. 79—80°) and the addition compound with $HgCl_2$ (m.p. 113—118°; insoluble in ether) were prepared.

Much to our surprise, the bromo group, though in α-position to the nitrogen, exhibited a great inertness towards prolonged attack by hot 1 *N* $AgNO_3$ solutions acidified by 2 *N* HNO_3

α-Phenylmercapto-γ-ethyl-pyridine (IIIc)

Method a). 3,80 g of (**IIIb**) (2,04 centimoles) and thiophenol (2,41 g; 2,19 centimoles) were heated in a sealed tube at 125° for about 2 hours. Allowed to stand overnight, the crystalline solid block of the hydrobromide of **IIIc** was ground, then brought on a filter and, to remove some excess of thiophenol, washed with ether. The crude yield of the hydrobromide of **IIIc** was nearly theoretical (5,96 g; m.p. 125—126°). Washed with acetone, the m.p. rose to 127° and the yield decreased to 4,753 g. The hydrobromide crystallizes from acetone in huge, colourless, water-clear rhombohedra.

$C_{13}H_{13}NS \cdot HBr$ (296,23). Calcd. Br 26,98. Found Br 26,70%.

The hydrobromide, when mixed with some water, hydrolyzed, immediately depositing the free base (**IIIc**) as a colourless, heavy oil. To obtain the free base, the mixture was made alkaline with an excess of concd. NH_3, the oil taken up by repeated extractions with ether. **IIIc** distilled at 130° (0,01 mm) as a colourless mobile liquid. Its odour reminds one of the green, fresh, unripe fruits of paprika. It was characterized as its picrate (m.p. 148—149°) and the $HgCl_2$-compound (m.p. 124—125°).

Method b). To a solution of sodium (0,23 g) in anhydrous ethanol (8 ml), thiophenol (1,198 g; 1 centimole), then α-bromo-γ-ethyl-pyridine (1,844 g; 0,995 centimole) were added, the liquid heated in a sealed tube at 120° for six hours. Then the solvent was distilled off, the residue was taken up in water (5 ml) and benzene (10 ml). The benzene layer was separated, washed with 0,5 *N* NaOH (2 ml), then dried over Na_2SO_4. Evaporation of the solvent yielded α-phenylmercapto-γ-ethyl-pyridine as a pale brownish mobile liquid (2,1125 g; 98%). It could be distilled under diminished pressure (0,01 mm) at 130° (air-bath temperature); yield 2,0395 g (95%).

α-Benzenesulphonyl-γ-ethyl-pyridine (IX)

To a solution of 628 mg (0,29 centimole) of **IIIc** in 1 *N* H_2SO_4 (6 ml), potassium permanganate (632 mg; 0,4 centimole) dissolved in water (16 ml) was added dropwise; at the beginning, permanganate was rapidly comsumed; the temperature rose to about 40—45°. After allowing to stand for about an hour, the mixture was made neutral (litmus) by addition of 1 *N* NaOH (2,9 ml), the brown solids collected on a filter, washed with water (3×1 ml) and dried over P_2O_5. The resulting brown powder (1,099 g) was extracted with warm ethanol (4×5 ml). The combined extracts when evaporated to dryness left colourless rhombuslike platelets (638 mg) with unsharp m.p. These crystals when triturated in the cold with three 1 ml portions of aqueous methanol (1 : 1) yielded 620 mg of **IX** (m.p. 87—88°). Mixed with 1-benzenesulphonyl-1-(γ-pyridyl)-ethane (**IV**) of m.p. 106—107°, a m.p. of 76° was observed.

$C_{13}H_{13}NO_2S$ (247,30). Cald. C 63,13; H 5,30; N 5,70. Found C 61,54; 61,52; H 5,24; 5,31; N 6,08; 6,12% (Dumas).

This substance is of a hardly basic nature; when 62 mg (0,25 millimole) was mixed with 0,26 ml of 1,0 *N* HCl the crystals did not dissolve; after addition of ethanol (0,1 ml) it was brought to dryness. The residue (62 mg) proved to be unchanged base (m.p. 85—87°). There was neither a tendency to form molecular compound with $HgCl_2$. It was, however, possible to obtain some other salts, namely: the picrate (m.p. 65—75°), perchlorate (m.p. 153—163°), the hydrobromide (m.p. 169—170°). The free base (**IX**) recovered from the hydrobromide melted at 89—90°.

Synthesis of 1-benzenesulphonyl-1-(γ-pyridyl)-ethane (IV)

γ-Acetyl-pyridine

The method of BURRUS and POWELL [5] was followed. This compound, previously described as an oil, melts sharply at 15°. It was, further, characterized as its picrate (m.p.

130—131°), its hydrobromide (m.p. 195°), its mol. compound with $HgCl_2$ (m.p. 165—173°), thiosemicarbazone (m.p. 225°), azine (yellow crystals ; m.p. 121—122°), benzenesulphonyl-hydrazone (m.p. 126—128°).

1-(γ-Pyridyl)-ethanol (IIId)

While chilled in an ice-salt bath, to sodium borohydride (0,23 g) dissolved in anhydrous ethanol (5 ml), a solution of dry $CaCl_2$ (0,40 g) in anhydrous ethanol (5 ml) was admixed and a chilled solution of γ-acetyl-pyridine (1,21 g ; 1 centimole) in ethanol (3 ml) added. Allowing the mixture to stand overnight, 10 *N* sodium hydroxide (1 ml) was added ; the resulting jelly-like precipitate became granular on gently heating in the water-bath ; then water (2 ml) was added, set aside for half an hour and filtered. The filtrate acidified with acetic acid (1,5 ml) was evaporated to dryness. The residue was made strongly alkaline by adding 10 *N* NaOH (2 ml), the oil which separated extracted twice with chloroform (2×15 ml). On removing the solvent, the resulting pyridyl-ethanol (**IIId**) (1,142 g) crystallized (m.p. 61—63°). Distillation (at 90—95° bath-temperature at 0,1 mm) yielded colourless crystals (1,116 g ; 95%) of m.p. 62—64°.

IIId was characterized by its picrate (orange needles, m.p. 125—126°), its hydrobromide (hygroscopic, lustrous plates, m.p. 100—102°), its deliquescent hydrochloride (m.p. 85—96°).

1-Phenylmercapto-1-(γ-pyridyl)-ethane (IIIf)

To a solution of 2,46 g (2 centimoles) of **IIId** in chloroform (100 ml), hydrobromic acid of 53% strength (1,95 ml) was added and the solvent evaporated to dryness. The slightly orange coloured, hygroscopic, partly crystalline residue (the hydrobromide of **IIId**) was treated with chloroform (5 ml) and $SOCl_2$ (2 ml) ; gentle development of heat and abundant evolution of gases were observed. The resulting solution was allowed to stand overnight ; then volatile matters evaporated under reduced pressure (first at about 20 mm, then at about 1 mm) until constant weight (4,382 g) was reached. The pale brown, hard crystals [the hydrobromide of crude 1-(γ-pyridyl)-1-chloroethane (**IIIe**)] were dissolved in thiophenol (4 ml) and heated for about 8 hours at 125—130° (evolution of HCl). Set aside overnight, excess thiophenol was distilled off in a vacuum of about 1 mm and the residue (7,142 g) taken up in water (20 ml) and ether (16 ml), the aqueous layer separated and extracted with a new portion (5 ml) of ether. (These ethereal extracts were discarded.) The aqueous layer was made alkaline with concd. NH_3 (3 ml) and repeatedly extracted with ether. The combined ethereal extracts were dried over K_2CO_3 and the solvent removed ; the oily residue (3,8 g) was distilled at 100—107° air-bath temperature under a pressure of about 0,01 mm and yielded a colourless mobile oil (3,1 g of **IIIf**), leaving a green tarry residue (0,59 g).

To purify, the oily base was converted into its hydrobromide : the base (3,1 g) was dissolved in an equivalent amount of 1 *N* hydrobromic acid, evaporated to dryness and the resulting crystals (4,456 g) of the hydrobromide of **IIIf** washed with small amounts of acetone (1,5 and 1 ml). Yield (4,007 g ; m.p. 117—119°). The free base (**IIIf**) liberated from this hydrobromide with dilute ammonia was a colourless liquid, immiscible with water ; its picrate melted at 119—121°.

1-Benzenesulphonyl-1-(γ-pyridyl)-ethane (IV)

IIIf (448 mg) dissolved in 1 *N* sulphuric acid (17 ml) was oxidized by very slow addition of a solution of $KMnO_4$ (330 mg) in water (10 ml). The manganese dioxide precipitate was filtered, the filtrate made alkaline with concd. NH_3 (1,25 ml) and the resulting fine crystals collected and dried. Extraction by boiling ethanol (10 ml) to remove some insoluble, manganese-containing contaminations and evaporation to dryness yielded 359 mg of the crude sulphone (**IV**) m.p. 100—102°. On dissolving this in acetone (3,5 ml), and adding 5 *N* hydrochloric acid (0,28 ml) the hydrochloride of **IV** crystallized in bright, well developed rhombohedra, m.p. 225°.

The picrate of **IV**, prepared from the hydrochloride and recrystallized from a hundredfold amount of hot water, melted at 199—200° and showed no depression of m.p. when mixed with the picrate (m.p. 198—199°) prepared from **IV** obtained by the direct action of **I** on **III**.

The base prepared from the hydrochloride melted at 89—90° [hemihydrate of (**IV**)].

$C_{13}H_{13}NO_2S \cdot 0{,}5\ H_2O$. Calcd. H_2O 3,51. Found H_2O 3,1% (Karl Fischer).

Synthesis of γ-(benzenesulphonyl-methyl)-pyridine (VII) γ-(Hydroxymethyl)-pyridine (VId)

Ethyl iso-nicotinate (15,1 g ; 0,1 mole) was reacted with calcium borohydride, obtained by mixing chilled alcoholic solutions of 3,8 g (0,1 mole) of $NaBH_4$ and of dry $CaCl_2$ (8,8 g), to afford **VId** in a yield of about 90%. **VId** distils at 106—110°/0,5 mm and melts at 53—57°. Previously reported melting points : 47—50° (C. A. **1938,** 8421) and 57,8—58,8° [3]. It was further characterized by its picrate (m.p. 162°).

The hydrochloride of γ-chloromethyl-pyridine (VIe)

To 1,09 g (1 centimole) of **VId** and chloroform (10 ml) thionylchloride (1 ml) was added. Stored for some days in a desiccator over P_2O_5, the resulting crystals (the hydrochloride of **VIe**) were collected, washed with small amounts of chloroform and dried. Yield : 1,495 g (91%) ; m.p. 165—166° (in some experiments, data of m.p. as high as 172—173° were obsered).

$C_6H_6ClN \cdot HCl$ (164,05). Calcd. Cl 43,23; $Cl^{\ominus}$ 21,61. Found Cl 42,30; 41,50 (Carius); $Cl^{\ominus}$ 21,4%.

This hydrochloride is readily soluble in water, methanol ; slightly soluble in acetone.

The free base (**VIe**) is greatly unstable as shown in the following experiment : 1,640 g (0,01 mole) of the hydrochloride of **VIe** was dissolved in chilled water (5 ml), mixed with chilled 2 *N* NaOH (5 ml) and the oil which separated was extracted twice with ice-cold chloroform (12 and 6 ml). The combined chloroform extracts were dried without delay over Na_2SO_4 ; on evaporation, the solvent left the free base as a reddish, pungent oil which changed in 24 hours to an amorphous, brick red powder (1,268 g ; 99%). This does not melt till 300°, is readily soluble in water, insoluble in acetone. Its aqueous solution turns, when made alkaline towards phenolphthaleine, deep reddish-violet and a dark bluish precipitate occurs.

$(C_6H_6ClN)_x$ (127,58)$_x$. Calcd.: Total Cl 27,80. Found: Ionized Cl 19,9% (1st day) ; 21,5% (2nd day) ; 23,2% (3rd day ; after heating).

γ-Phenylmercaptomethyl-pyridine (VIf)

The hydrochloride of **VIe** (164 mg ; 1 millimole) and thiophenol (121 mg) were fused by heating between 120—150° for several hours until HCl evolution ceased. Next day, the crystalline, pale brown residue was mixed with concd. ammonia, the separated oil taken up in ether. The dried ethereal solution left on evaporation 195 mg (97%) of the crude base (**VIf**) as an oil which slowly solidified to needles (m.p. 46—48°).

For characterization some salts were prepared : the hydrochloride (bright platelets ; from acetone m.p. 142—143°) ; the picrate (m.p. 131—132°) ; $HgCl_2$ addition compound (m.p. 103—105°, with previous sintering).

γ-(Benzenesulphonyl-methyl)-pyridine (VII)

Method a) **VIf** (88 mg) was suspended in 0,5 *N* H_2SO_4 (1 ml) and a solution of $KMnO^4$ (93 mg) in water (1,2 ml) added in small portions. Set aside overnight, the brown precipitate was collected, washed with water (0,2 ml), dried in a desiccator in vacuo, finely powdered and thoroughly extracted with warm ethanol (6 × 1 ml). The ethanolic extracts left on evaporation 80 mg (82%) of **VII,** m.p. 194—196°. Recrystallization from hot ethanol (1 ml) yielded as first crop 59 mg of pure **VII** as bright, tiny, colourless plates (m.p. 201—202° ; no depression when mixed with **VII** obtained directly from **VI**).

For further comparison, the hydrochloride (m.p. 238° ; decomp.) and the picrate (m.p. 199—200°) were also prepared. On admixture of these with the corresponding specimens obtained by action of **I** on **VI,** no depression of m.p. was observed.

Method b) The hydrochloride of **VIe** (218 mg ; 1,33 millimole), sodium benzenesulphinate (bihydrate) (262 mg ; 1,31 millimole) and ethanol (2,5 ml) were heated in a sealed tube for a while on the water-bath, then set aside for 48 bours. After an additional heating of 2 hours in the water-bath, the solvent was removed, water (1 ml) added, neutralised (litmus) with 1 *N* NaOH (0,5 ml) and the resulting lustrous crystals collected, washed and dried. Yield : 160 mg (52%) of **VII** (m.p. 200—201°) ; for comparison, the picrate was also made : m.p. 200—201° ; both compounds when mixed with the corresponding specimens prepared as described under *a)*, showed no depression of m.p.

Authors' thanks are due to G. MATKO and DOROTHEA LÁNYI for technical help.

SUMMARY

A new reaction was found, according to which alkyl pyridines (as γ-picoline, γ-ethyl-pyridine) afford with aryl sulphonyl chlorides (as benzenesulphonyl chloride, p-tosyl chloride) under mild conditions, in fair yields, C-aryl sulphonyl derivatives without the use of catalysts. The arylsulphonyl group is linked to the α-positioned C-atom of the side chain. The position of this bond was proved by independent syntheses of the new compounds. Besides, a series of new compounds are described : 1-benzenesulphonyl-1-(γ-pyridyl)-ethane (m.p. 107°), 1-(p-tosyl)-1-(γ-pyridyl)-ethane (m.p. 143°), γ-(benzenesulphonyl-methyl)-pyridine (m.p. 201°), α-amino-γ-ethylpyridine (m.p. 69—70°), α-bromo-γ-ethylpyridine ($b.p._{11mm}$ 118°), α-phenylmercapto-γ-ethylpyridine ($b.p._{0,01mm}$ 130°, m.p. of the hydrobromide 127°), α-benzenesulphonyl-γ-ethylpyridine (m.p. 87—88°), 1-(γ-pyridyl)-ethanol (m.p. 61—63°, $b.p._{0,1mm}$ 99,5°), 1-phenylmercapto-1-(α-pyridyl)-ethane ($b.p._{0,01mm}$ 100—107°, m. p. of the hydrobromide 117—119°), γ-chloromethyl-pyridine (m.p. of the hydrochloride 172—173°), γ-(phenylmercapto-methyl) pyridine (m.p. 46—48°, m.p. of the hydrochloride 142—143°, m.p. of the picrate 131—132°).

Further, it was found that aryl sulphonyl chlorides, in the course of a side reaction, are capable of cleaving the pyridine ring, under formation of coloured glutacone dialdehyde derivatives.

A mechanism is presented, in order to interpret the migration of the arylsulphonyl group from the nitrogen atom (*i. e.* the primary site of attack) to the side-chain.

LITERATURE

1. V. Boekelheid, W. J. Linn : J. Am. Chem. Soc. **76,** 1286 (1954).
2. O. H. Bullitt, jr., J. T. Maynard : J. Am. Chem. Soc. **76,** 1370 (1954).
3. J. A. Berson, Th. Cohen : J. Am. Chem. Soc. **77,** 1281 (1955).
4. L. C. Craig : J. Am. Chem. Soc. **56,** 232 (1934).
5. H. O. Burrus, G. Powell : J. Am. Chem. Soc. **67,** 1468 (1945).

ÜBER EINE NEUE REAKTION DER ALKYL-PYRIDINE

Z. FÖLDI

Eingegangen am 14. Juni 1958

Zusammenfassung

Es wurde eine neue Reaktion gefunden, nach welcher Alkyl-Pyridine (z. B. γ-Picolin, γ-Äthyl-pyridin) mit Arylsulfonsäurechloriden (z. B. mit Benzolsulfonsäurechlorid, p-Tosylchlorid) in ziemlich guten Ausbeuten unter milden Umständen C-Arylsulfonylderivate liefern können und zwar ohne Anwendung irgendwelcher Katalysatoren. Die Arylsulfonylgruppe tritt an das α-ständige Kohlenstoffatom der Seitenkette. Diese Haftstelle wurde durch unabhängige Synthesen der neuen Verbindungen festgestellt. Eine Reihe von neuen Verbindungen wurde beschrieben : 1-Benzolsulfonyl-1-(γ-pyridyl)-äthan (Schmp. 107°), 1-(p-Tosyl)-1-(γ-pyridyl)-äthan (Schmp. 143°), γ-(Benzolsulfonyl-methyl)-pyridin (Schmp. 201°), α-Amino-γ-äthyl-pyridin (Schmp. 69—70°), α-Brom-γ-äthyl-pyridin ($Sdp._{11}$ 118°), γ-Phenylmercapto-α-äthyl-pyridin ($Sdp._{0,01}$ 130° ; Schmp. des Hydrobromids 127°), α-Benzolsulfonyl-γ-äthyl-pyridin (Schmp. 87—88°), 1-(γ-pyridyl)-äthanol (Schmp. 61—63° ; $Sdp._{0,1}$ 99,5°), 1-Phenyl-merkapto-1-(γ-pyridyl)-äthan ($Sdp._{0,01}$ 100—107° ; Schmp. des Bromhydrats 117—119°), γ-Chlormethyl-pyridin (Schmp. des Chlorhydrats 172—173°), γ-(Phenylmerkapto-methyl)-pyridin (Schmp. 46—48° ; Schmp. des Chlorhydrats 142—143°, des Pikrats 131—132°).

Es wurde ferner festgestellt, daß Arylsulfonylchloride in einer Nebenreaktion den Pyridinring unter Entstehung von farbigen Glutacon-dialdehydderivaten spalten können.

Für die Wanderung der Arylsulfonylgruppe vom Stickstoffatom (d.h. von der primären Angriffstelle) in die Seitenkette wird ein Mechanismus vorgeschlagen.

О НОВОЙ РЕАКЦИИ АЛКИПИРИДИНОВ

З. ФЁЛЬДИ

Поступило 14 июня 1958 г.

Р е з ю м е

Автор обнаружил новую реакцию, согласно которой алкилпиридины (например γ-пиколин, γ-этилпиридин) с хлоридами арилсульфоновой кислоты (например с хлоридом бензолсульфоновой кислоты или п-тозила) дают производные С-арилсульфонила с довольно хорошим выходом, в мягких экспериментальных условиях, и без применения катализаторов. Арил-сульфониловая группа присоединяется к α-углеродному атому цепи. Эту точку присоединения автор подтвердил независимыми друг от друга синтезами новых соединений. Автор описывает ряд новых соединений а именно: 1-бензолсульфонил-(γ-пиридил)-этан (т. п.: 107° С), 1-(п-тозил)-1-(γ-пиридил)-этан (т. п.: 143° С), γ-(бензолсульфонил-метил)-пиридин (т. п.: 201° С), α-амино-γ-этилпиридин (т. п.: 69—70° С), α-бром-γ-этилпиридин (т. к.$_{11}$: 118° С), α-фенилмеркапто-γ-этилпиридин (т. к.$_{0,01}$: 113° С, т. п. бромистоводородной соли: 127° С), α-бензолсульфонил-γ-этилпиридин (т. п.: 87—88° С), 1-(γ-пиридил)-этанол (т. п.: 61—63° С, т. к.$_{0,1}$: 99,5° С),1-[ефилмеркапто-1-(γ-пиридил)-этан (т. к.$_{0,01}$: 100—107° С, т. п. гидрата брома: 117—119° С), γ-хлорметил-пиридин (т. п. гидрата хлора: 172—173° С), γ-(фенилмеркапто-метил)-пиридин (т. п.: 46—48° С, т. п. гидрата хлора: 142—143° С, а пикрата: 131—132° С).

Далее автор установил, что хлориды арилсульфонила в процессе побочной реакции способны к разрыву пиридинового кольца, при чем образуются цветные производные глютакон-диальдегида.

Наконец автор приводит механизм для объяснения перехода (миграции) арилсульфониловой группы от атома азота (т. е. из точки первичной атаки) в боковую цепь.

Dr. Zoltán Földi; Budapest II. Ábrányi Emil u. 10.

UNTERSUCHUNG DER GLYKOSIDE VON BAPTISIA TINCTORIA L., I.

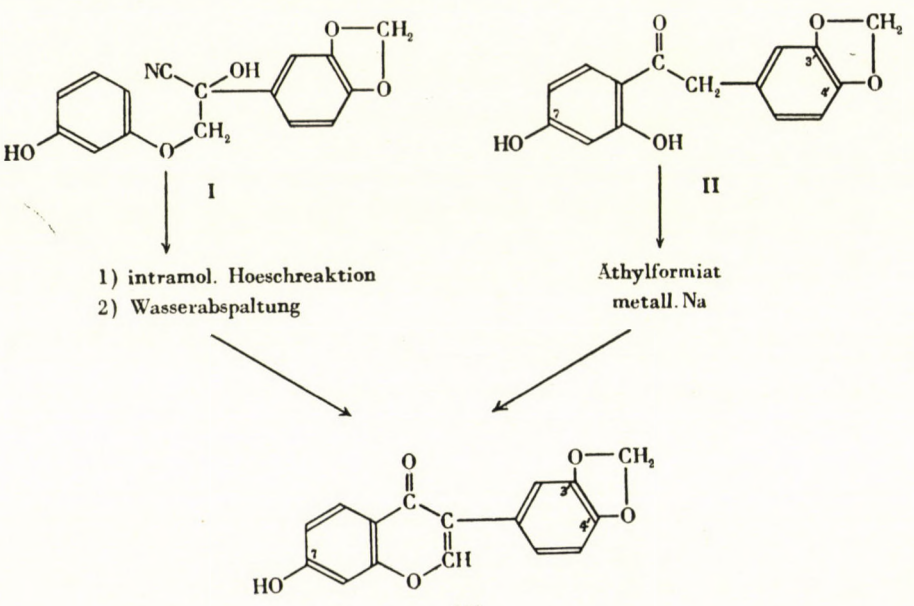
EINE VEREINFACHTE SYNTHESE DES PSEUDOBAPTIGENINS

L. FARKAS und V. SZÁNTHÓ*

(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 25. Juni 1958**

Das von GOERTER [1] in dem Wurzelextrakt des »wilden Indigos« *(Baptisia tinctoria L.)* entdeckte Glykosid Pseudobaptisin wurde von SPÄTH [2] als an ein aus d-Glucose und Rhamnose aufgebautes Disaccharid gebundenes 7-Hydroxy-3′,4′-methylen-dioxy-isoflavon (Pseudobaptigenin) **(III)** erkannt. Die erkannte Struktur des Aglykons wurde von SPÄTH [3] bereits durch zwei Synthesen erwiesen. Von diesen geht die eine vom Cyanhydrin des ω-(m-Hydroxyphenoxy)-acetopiperons **(I)**, die andere vom (2,4-Dihydroxyphenyl)-(3′,4′-methylendioxy-benzyl)-keton **(II)** aus.



Die von **II** ausgehende Synthese wurde später von verschiedenen Forschern (VENKATARAMAN u. Mitarb. [4], BAKER u. Mitarb. [5, 6], FARKAS u.

* Diplomarbeit von V. SZÁNTHÓ.
** Vorgelegt am 5. Juni 1959 von Z. CSŰRÖS.

Mitarb. [7] zur Erzielung einer besseren Ausbeute modifiziert, mit dem Ergebnis, daß diese bis auf 30—45% gesteigert werden konnte.

Wir haben nun aus Piperonal 3,4-Methylendioxyphenyl-brenztraubensäureoxim nach einem, im Versuchsteil eingehend beschriebenen modifizierten Verfahren von KROPP und DECKER [8] hergestellt und dieses in **II** umgewandelt. Die unmittelbare Umsetzung von **II** nach VENKATARAMAN mit Äthylformiat in der Kälte ergibt zwar **III**, doch bleibt die Ausbeute wegen Schwierigkeiten der Reinigung des unmittelbar anfallenden Produktes mäßig. Wird jedoch **II** mit Orthoameisensäureester in Pyridin in Gegenwart von etwas Piperidin formyliert und dann mit Salzsäure behandelt, so entsteht Pseudobaptigenin **III** in etwa 80%iger Ausbeute.

Wir haben das Produkt auch in Form seines Acetats wie auch seines Methyläthers hergestellt und als Pseudobaptigenin identifizieren können.

Beschreibung der Versuche*

2-Phenyl-4-piperonyliden-oxazolon-(5)

Unter Modifizierung der Methode von KROPP und DECKER [8] wurden 50 g Piperonal, 75 g Hippursäure und 25 g Natriumacetat in einem Mörser innig miteinander vermengt und das Gemisch mit 130 ml Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade mehrmals schüttelt. Nach beginn der Auflösung erhielt die Lösung eine rotgelbe Färbung. Nach 1-stündigem Erhitzen wurde die Lösung heiß filtriert und der Niederschlag, mit viel heißem Wasser, sodann mit wenig Methanol nachgewaschen. Fp. 195° C. Durch Umkristallisieren aus Aceton, steigt der Fp. in Übereinstimmung mit der Literaturangabe [8] auf 197° C.

$C_{17}H_{11}O_4$ (293,3). Ber. N 4,8. Gef. N 4,9%.

3,4-Methylendioxy-phenylbrenztraubensäure

50 g des oben gewonnenen Oxazolons wurden mit der Lösung von 25 g NaOH in 150 ml Wasser im Stickstoffstrom auf dem Luftbade 1 Stunde gekocht und die Lösung nach Zugabe von weiteren 100 ml Wasser mit Schwefeldioxydgas gesättigt. Nach 10-stündigem Stehen wurde die Lösung vom Niederschlag abfiltriert, die Mutterlauge mit Salzsäure auf Kongo angesäuert und das Schwefeldioxyd durch Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt. Beim Abkühlen schieden sich 24 g 3,4-Methylendioxy-phenylbrenztraubensäure ab. Fp. 212° C. Durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus Eisessig erhielt man in Übereinstimmung mit der Literatur [8] eine bei 215° C schmelzende Substanz.

$C_{10}H_8O_5$ (208,2). Ber. C 57,7; H 3,9. Gef. C 57,6; H 4,3.

1-Hydroxy-2-(3,4-methylendioxy-benzyl)-chinoxalin

Eine Lösung von 0,5 g 3,4-Methylendioxyphenylbrenztraubensäure in 5 ml Wasser und 10 ml Alkohol wurde mit 0,4 g o-Phenylendiamin-dihydrochlorid versetzt und 0,23 g Natriumacetat unter Erwärmen auf dem Wasserbade hinzugefügt. Nach einigen Minuten schieden sich gelblichweiße Kristalle ab, die filtriert, getrocknet und aus 40—45 ml Methanol umkristallisiert wurden. Der Fp. des so erhaltenen weißen kristallinen Stoffes betrug 212° C.

$C_{16}H_{12}O_3N_2$ (280,3). Ber. N 10,0. Gef. N 10,2%.

3,4-Methylendioxy-benzylcyanid

5 g aus der Brenztraubensäure auf bekannte Weise gewonnenes Oxim [8] wurde auf dem Wasserbade mit 3 ml Essigsäureanhydrid in 3—4 Portionen versetzt. Nach Ablauf der

* Die Darstellung der Homopiperonylsäure bildet einen Teil der Doktorarbeit von A. FONÓ (1945). Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

heftigen Reaktion wurde die Lösung noch 1 Stunde erwärmt, 50 ml Wasser zur Lösung gegeben und 7-mal mit je 10 ml Äther, sodann die ätherische Lösung mehrmals mit 5%iger Natronlauge extrahiert und schließlich bis zur neutraler Reaktion mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über $CaCl_2$ wurde der Äther abdestilliert. Der Rückstand erstarrte alsbald zu einer kristallinen Masse, Fp. 39° C. (Lit. 42° C.) Ausbeute: 2,5 g. Die Substanz konnte ohne weitere Reinigung zur HOESCHschen Synthese benutzt werden.

7-Hydroxy-3′,4′-methylendioxy-isoflavon. Pseudobaptigenin (II)

A) Man versetzte eine Lösung von 1 g 2,4-Dihydroxyphenyl-3′,4′-methylendioxybenzylketon in 30 ml Äthylformiat unter starker Kühlung mit 1 g Natriumpulver, ließ 1 Stunde rühren und dann 12 Stunden im Eisschrank stehen. Am nächsten Tage wurde die Lösung mit etwas Eis versetzt und mit Salzsäure angesäuert. Nach Abdestillieren des Äthylformiats bildete sich ein fester amorpher Niederschlag (0,7 g). Nach 8maligem Umkristallisieren aus Äthylacetat, bzw. Aceton erhielt man daraus das bei 296° C schmelzende Produkt. (Lit.-Fp.: 292° C [6], 292—293° C [4], 296—298° C [3]).

$C_{16}H_{10}O_5$ (282,2). Ber. C 68,1; H 3,6. Gef. C 68,2; H 3,9%.

B) Man erhitzte ein Gemisch von 5 g 2,4-Dihydroxy-phenyl-3′,4′-methylendioxybenzylketon, 40 ml Pyridin, 13 ml Orthoameisensäureester und 2 ml Piperidin auf dem Ölbade 5 Stunden zum schwachen Sieden, goß das Reaktionsgemisch in 300 ml Wasser und säuerte mit 400 ml 10%iger Salzsäure an.

Am nächsten Tage filtrierte man, kochte den getrockneten Niederschlag mit 35—40 ml Methanol aus und filtrierte ihn heiß. Ausbeute 4,2 g. Fp.: 292° C. Mit einer authentischen Probe wurde keine Mischschmelzpunktsdepression beobachtet.

$C_{16}H_{10}O_5$ (282,2). Ber. C 68,1; H 3,6. Gef. C 67,9; H 4,0%.

7-Acetoxy-3′,4′-methylendioxy-isoflavon. 7-Acetyl-pseudobaptigenin

a) 0,5 g des nach *A)* erhaltenen Pseudobaptigenins wurden mit 0,5 g Natriumacetat und 2,5 ml Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade 1 Stunde gekocht, sodann in 25 ml Wasser gegossen, filtriert und säurefrei gewaschen. Ausbeute: 0,5 g. Fp.: 176° C (aus Alkohol) (Lit.: 173° C [1], 176° C [3], 165° C [6]).

$C_{18}H_{12}O_6$ (324,3). Ber. C 66,7; H 3,7. Gef. C 66,8; H 4,2%.

b) Das nach *B)* gewonnene Pseudobaptigenin wurde ebenso acyliert. Fp.: 176° C. Mit einer authentischen Probe erhielt man keine Mischschmelzpunktsdepression.

$C_{18}H_{12}O_6$ (324,3). Ber. C 66,7; H 3,7. Gef. C 66,6; H 4,0%.

7-Methoxy-3′,4′-methylendioxy-isoflavon. 7-Methylpseudobaptigenin

a) 0,5 g des nach *A)* erhaltenen Pseudobaptigenins wurden mit 20 ml wasserfreiem Aceton, 6,6 ml Methyljodid und 3,3 g K_2CO_3 5 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Eingießen in 50 ml Wasser wurde der Überschuß des Methyljodids durch Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt.

Ausbeute: 0,5 g, Fp. in Übereinstimmung mit der Literatur [2]: 180° C.

$C_{17}H_{12}O_5$ (296,3). Ber. $(CH_3O)_2$ 10,5. Gef. $(CH_3O)_2$ 9,9%.

b) Das nach *B)* dargestellte Pseudobaptigenin wurde ebenso methyliert. Fp.: 180° C. Mit einer authentischen Probe erhielt man keine Mischschmelzpunktsdepression.

$C_{17}H_{12}O_5$ (296,3). Ber. C 68,9; H 4,1. Gef. C 68,9; H 4,3%.

*

Wir danken der Ungarischen Akademie der Wissenschaften für die Unterstützung vorliegender Arbeit, sowie Frl. I. BATTA für die Durchführung der Mikroanalysen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde das Pseudobaptigenin, das Aglykon des einen Glykosids von *Baptisia tinctoria L.*, auf zwei Wegen dargestellt. Durch Reaktion von 2,4-Dihydroxy-3′,4′-methylendioxydesoxybenzoin mit Orthoameisensäureester in Gegenwart von Piperidin als Katalysator wurde das Pseudobaptigenin (7-Hydroxy-3′,4′-methylendioxy-isoflavon) in einer einzigen Operation in 80 %iger Ausbeute erhalten.

Die Kondensation mit Äthylformiat in Gegenwart von Na-Metall ergab eine Ausbeute von nur 10%, und das entstandene Produkt war nur sehr schwer zu reinigen.

LITERATUR

1. K. GORTER: Arch. d. Pharm. **235,** 301, 494 (1907); **244,** 401 (1906); **245,** 561 (1907).
2. E. SPÄTH, O. SCHMIDT: Mh. Chem. **53—54,** 454 (1929).
3. E. SPÄTH, E. LEDERER: Ber. **63,** 743 (1930).
4. VENKATARAMAN und Mitarbeiter: J. Chem. Soc. London **1934,** 1769.
5. W. BAKER, R. ROBINSON, N. N. SIMPSON: J. Chem. Soc. London **1937,** 805.
6. W. BAKER und Mitarbeiter: J. Chem. Soc. London **1953,** 1852.
7. L. FARKAS, Á. MAJOR, L. PALLOS, J. VÁRADY: Vortrag am Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, Mai 1958; Chem. Ber. **91,** 2858 (1958).
8. W. KROPP, H. DECKER: Ber. **42,** 1188 (1909).

INVESTIGATION OF THE GLYCOSIDES OF BAPTISIA TINCTORIA L., I.

Simplified synthesis of pseudobaptigenin

L. FARKAS and V. SZÁNTHÓ

(Institute for Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received June 25, 1958

Summary

The authors synthesized pseudobaptigenin, the aglycone of one of the glycosides of *Baptisia tinctoria L.* in two different ways.

2,4-Dioxy-3′,4′-methylenedioxy-deoxybenzoin was reacted with ethyl ortho-formate in the presence of piperidine as catalyst. Pseudobaptigenin (7-oxy-3′,4′-methylenedioxy-isoflavone) was obtained in a one-step operation in 80% yield.

With ethyl formate, in the presence of metallic sodium, the condensation gave only a 10% yield, affording a product which could hardly be refined.

ИЗУЧЕНИЕ ГЛЮКОЗИДОВ BAPTISIA TINCTORIA L., I.

Упрощенный синтез псевдобаптигенина

Л. ФАРКАШ и В. САНТО

(Институт органической химии Технического Университета, г. Будапешт)

Поступило 25. июня 1958 г.

Резюме

Авторы двумя различными методами получили псевдобаптигенин, аглюкон одного глюкозида Baptisia tinctoria L.

При реакции 2,4-диокси-3′4′-метилендиокси-дезоксибензоина с этиловым эфиром ортомуравьиной кислоты в присутствии катализатора пиперидина получили псевдобаптигенин (7-окси-3′4′-метилендиокси-изофлавон) с 80%-ым выходом.

С этиловым эфиром муравьиной кислоты в присутствии металлического натрия конденсация проходит только с 10%-ым выходом и получается продукт, трудно поддающийся очистке.

Loránd FARKAS
Vilma SZÁNTHÓ
Budapest XI. Gellért tér 4.

INVESTIGATIONS ON CATALYSTS, XXX.*

INVESTIGATIONS WITH NICKEL CATALYSTS ON CARRIER, II.

POSSIBILITIES OF INCREASING THE ACTIVITY AND THE EFFECTIVENESS OF NICKEL-MAGNESIUM OXIDE CATALYSTS PREPARED FROM FORMATES

Z. CSŰRÖS and J. PETRÓ

(Institute of Organic Chemical Technology, Technical University, Budapest)

Received July 4, 1958

Introduction

In a preceding communication [1] we studied the possibilities of increasing the activity and effectiveness of Raney-nickel by alloying it with cobalt. It was found that, on adding cobalt, a definite optimum appears with some per cents of cobalt. The purpose of the present study was to establish whether the results obtained in the preceding examinations could also be attained with nickel catalysts on carrier. Catalyst consisting of nickel and magnesium-oxide prepared from formates by the method evolved by RIENÄCKER and co-workers [2] served as model substance. Another purpose of our studies was to clear up the role of other gases than hydrogen, applied at the decomposition of salts serving as initial substances of the preparation of catalysts (in the present case: ammonia), on the activity of catalysts.

Survey of earlier works

Our studies are closely connected with an earlier communication [3] where a survey of the basic literature was given. This must be complemented by two more data. Namely, LANGENBECK and co-workers [4] prepared from oxalates, besides a catalysts of the composition Ni-MgO, also another one of Co-MgO, which latter proved to be of high activity, when tested on model substances. In addition, FISCHER and MEYER [5] stated earlier that the activity of the nickel catalyst used in gasolene synthesis can be raised by the admixture of ammonia to hydrogen at the preparation of catalyst, and by applying it at reduction temperatures over 250° C. The highest increase in activity was attained on applying temperatures between 300 and 350° C. The use of catalysts obtained in this way increased the gasolene yields by 5—10%.

* Z. CSŰRÖS, GY. DEÁK and GY. VARSÁNYI: Investigations on Catalysts, XXIX. Acta Chim. Hung. **19,** 181 (1959).

Experimental technique

The experimental technique was the same as described in previous communications [1, 6]. The experiments were conducted with a shaking machine (at 90 swingings in a minute), at ordinary pressure and room temperature. Throughout the experiments, 1 ml samples of the catalyst were taken, and the total volume of the mixture including also the substrate, was complemented with waterfree anhydrous ethanol to 14 ml.

The model substances applied comprised of compounds with aliphatic double bond (eugenol), keto-group (acetone, acetophenone, benzophenone), aldehyde group (benzaldehyde), nitrile group (benzyl cyanide) and nitro-group (nitrobenzene). In order to operate with a theoretical hydrogen uptake of 0,01 mole (244,5 ml), samples of 0,0033 mole were taken from nitrobenzene, of 0,005 mole from benzyl cyanide and 0,01 mole of the other substances.

Own experiments

1. *Preparation of catalysts*

Catalysts were prepared by the procedure suggested by RIENÄCKER and co-workers [2], on heating mixtures of formates. Starting with a catalyst containing about 25 mole% of nickel and 75 mole% of magnesium oxide, varying portions of nickel were replaced by cobalt, maintaining the sum of (Ni + Co) near to the level of 25 mole%.

Data of the composition and characteristic properties of the prepared catalysts are summarized in Table I.

One batch consisted of 30—35 g of a mixture of formates. This was decomposed in a quartz tube by thermal treatment for 3 hours at 310—320°.

On preparing ammonia-treated catalysts, a current of NH_3 was led, in a quantity identical to that of H_2, through the tube at various periods and for various lengths of time (cf. also Table X).

Table I

Characteristic data of Ni—Co—MgO *catalysts*

Number of catalyst	Ni mole%	Co mole%	MgO mole%	Ni + Co (active metal) % by wt.	Quantity of active metal	
					g/ml	g/g of catalyst
0	24,93	—	75,07	32,59	0,5705	0,328
0,4	23,70	0,44	75,86	31,59	0,5528	0,317
0,7	22,67	0,66	76,67	29,46	0,5165	0,295
0,9	21,77	0,91	77,32	29,73	0,5270	0,301
1,4	23,78	1,43	74,89	32,12	0,5620	0,323
2,6	21,59	2,58	75,83	31,64	0,5537	0,318
Raney nickel	100	—	—	100	1,6	1,6

2. *Changes in the activity of catalysts with varying cobalt contents*

To begin with, it must be stated that, in the following, activities (A) will be expressed as ml of hydrogen uptake/min./ml of Raney-nickel whereas

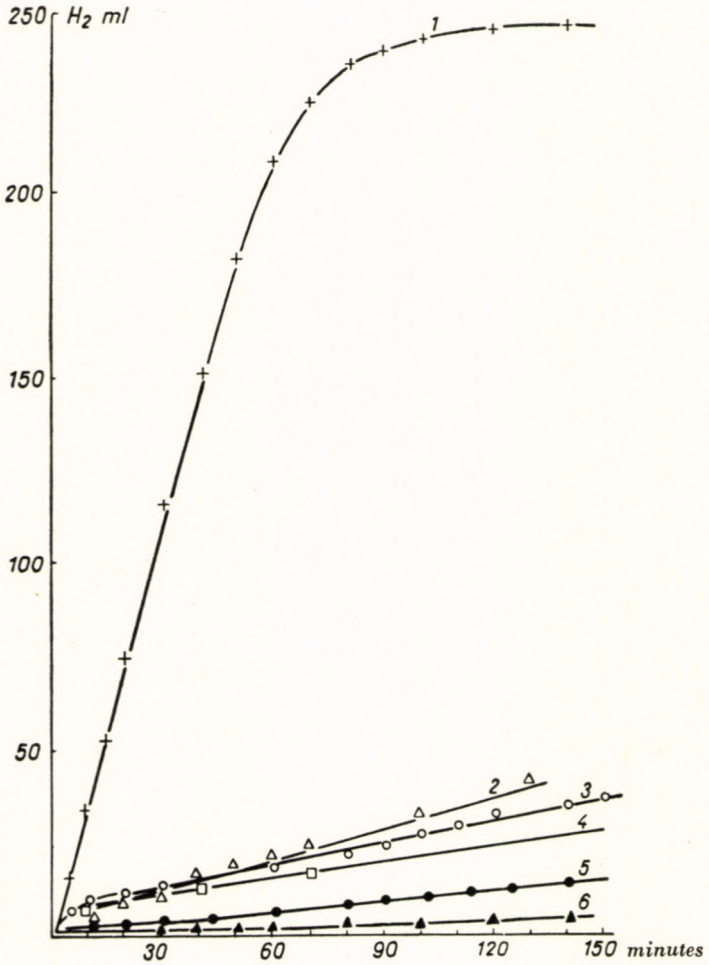


Fig. 1. Selectivity of catalyst containing 16 mole% of nickel 1. eugenol ; 2. benzaldehyde ; 3. acetophenone ; 4. benzyl cyanide ; 5. nitrobenzene ; 6. benzophenone

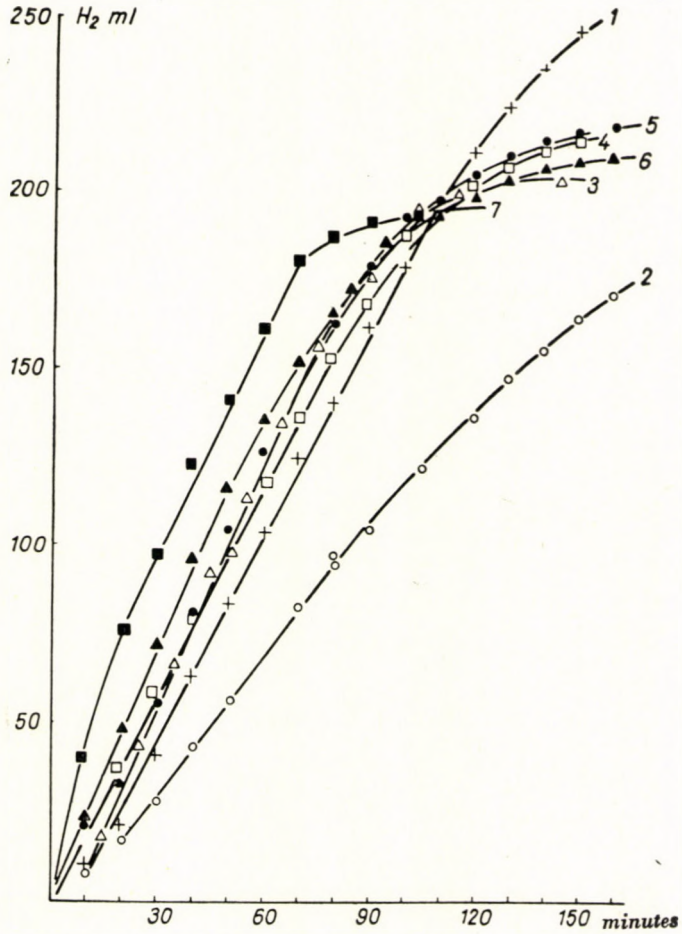


Fig. 2. Hydrogenation of acetone with cobalt-free catalysts and with catalysts of varying cobalt content 1. without cobalt ; 2. 0,4% Co ; 3. 0,7% Co ; 4. 0,9% Co ; 5. 1,4% Co ; 6. 2,6% Co ; 7. Raney-nickel

specific activities (A_{sp}) as ml of hydrogen/min./g of active metal. Accordingly, values of specific activity are calculated with respect to the combined sum of active metals (Ni + Co). The experiments were conducted, in general, with catalysts containing 25 mole% of nickel and nickel plus cobalt, respectively. The highest specific activities were observed by RIENÄCKER, LANGENBECK and co-workers [2, 7] when the model substances were treated in the presence of catalysts of 20 mole%.

In one of our experiments, a catalyst of a nickel content of 16 mole% was prepared from the corresponding mixture of formates (by heating at 380° for 6 hours). This product proved to possess certain selectivity. Namely, its activity in saturating aliphatic double bonds was lower than that of the 25 mole% catalyst prepared by heating at about 300°. At the same time, it was of a specific effect on double bonds in that it proved to be unable to hydrogenate the other five model compounds (Fig. 1). Apart from this exceptional case, experiments were throughout conducted with catalysts of pure nickel and, in the majority of cases, of mixtures of nickel with cobalt, containing a combined quantity of metals of 25 mole%.

Of the model substances tested in hydrogenations, with *acetone* the optimum content of cobalt ranged 0,66 mole%. This catalyst yielded favourable results, in that it showed a 3,5 times as high specific activity as Raney-nickel and about 1,5 times as high as the catalyst cobalt-free of 25 mole% nickel content. The uptake of hydrogen was the quickest catalyst containing 1,43 mole% of cobalt, the activity of which was the same as that of Raney-nickel (cf. Table II and Fig. 2).

Table II

Hydrogenation of acetone with catalysts of varying cobalt content

Number of catalyst	Ratio of cobalt to nickel, mole%	Activity	Specific activity
0	0/24,93	1,10	3,36
0,4	0,44/23,70	0,67	2,12
0,7	0,66/22,07	1,28	4,89
0,9	0,91/21,77	1,10	3,69
1,4	1,43/23,78	1,29	4,02
2,6	2,58/21,59	1,33	4,21
Raney-nickel	0/100	1,30	1,30

In the hydrogenation of *acetophenone,* similarly good results were obtained with cobalt. Catalysts containing cobalt disclosed 3 times as high specific activities as cobalt-free catalysts (Table III, Fig. 3) and double values of activity as well.

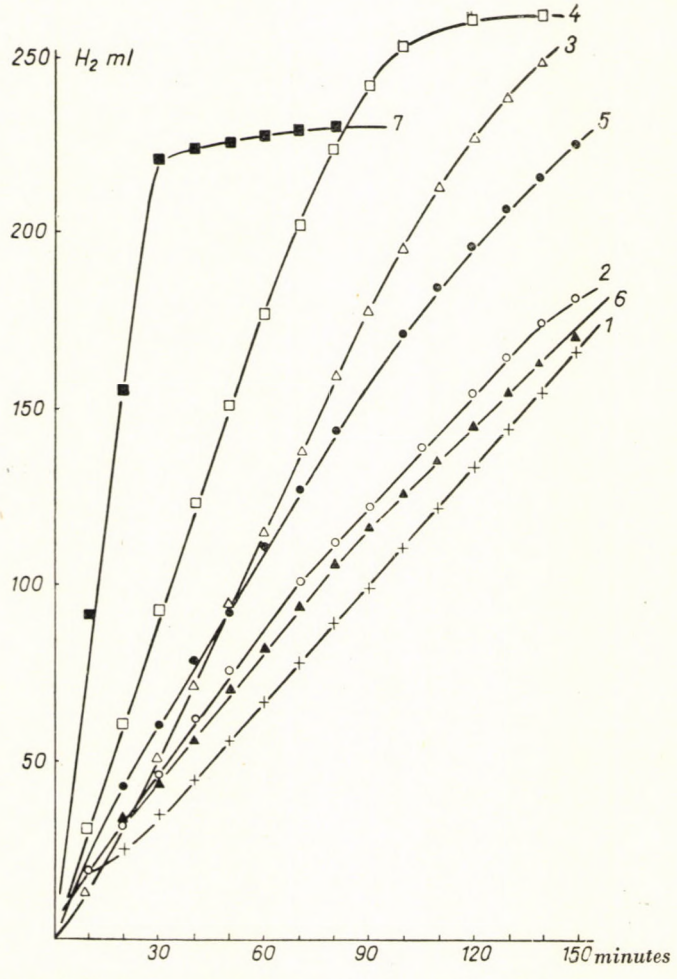


Fig. 3. Hydrogenation of acetophenone with cobalt-free catalysts and with catalysts of varying cobalt content 1. without cobalt ; 2. 0,4% Co ; 3. 0,7% Co ; 4. 0,9% Cl ; 5. 1,4% Co ; 6. 2,6% Co ; 7. Raney-nickel

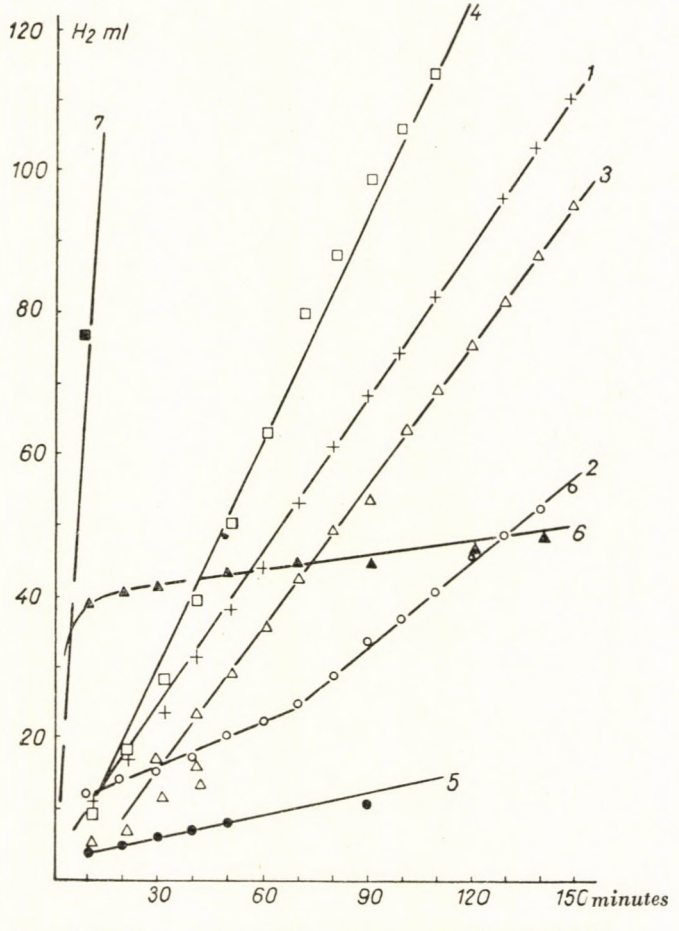


Fig. 4. Hydrogenation of benzophenone with cobalt-free catalysts and with catalysts of varying cobalt content 1. without cobalt ; 2. 0,4% Co ; 3. 0,7% Co ; 4. 0,9% Co ; 5. 1,4% Co ; 6. 2,6% Co ; 7. Raney-nickel

Table III

Hydrogenation of acetophenone with catalysts of varying cobalt content

Number of catalyst	Ratio of cobalt to nickel, mole%	Activity	Specific activity
0	0/24,93	0,65	1,98
0,4	0,44/23,70	0,79	2,48
0,7	0,66/22,07	1,44	5,51
0,9	0,91/21,77	1,74	5,84
1,4	1,43/23,78	0,98	3,10
2,6	2,58/21,59	0,71	2,24
Raney-nickel	0/100	4,60	4,60

It must be noted, however, that catalysts containing cobalt showed throughout higher specific activities than cobalt-free ones. Values of specific activity indicated an optimum which, in the case of catalyst N° 0,9 exceeded that of Raney-nickel as well.

When hydrogenating *benzophenone*, effects were appreciably weaker than the preceding ones. Cobalt, with the exception of catalyst 0,9 of an activity over that of pure nickel, generally had an unfavourable effect. Although a significant increase in activity was attained in the initial period with catalyst 2,6, it had a poor effectiveness (Table IV, Fig. 4). Both the activity and the effectiveness of catalysts decreased with rising contents of cobalt.

With *benzaldehyde* as model substance, also an appreciable increase of activity was observed, in comparison to that containing 25 mole% of nickel. Although the activity as well as the specific activity could be raised to double values, they ranged low in comparison to those of Raney-nickel (Table V, Fig. 5).

Table IV

Hydrogenation of benzophenone with catalysts of varying cobalt content

Number of catalyst	Ratio of cobalt to nickel, mole%	Activity	Specific activity
0	0/24,93	0,37	1,11
0,4	0,44/23,70	0,24	0,76
0,7	0,66/22,07	0,37	1,43
0,9	0,91/21,77	0,49	1,64
1,4	1,43/23,78	0,05	0,16
2,6	2,58/21,59	5,70	18,02
Raney-nickel	0/100	5,70	5,70

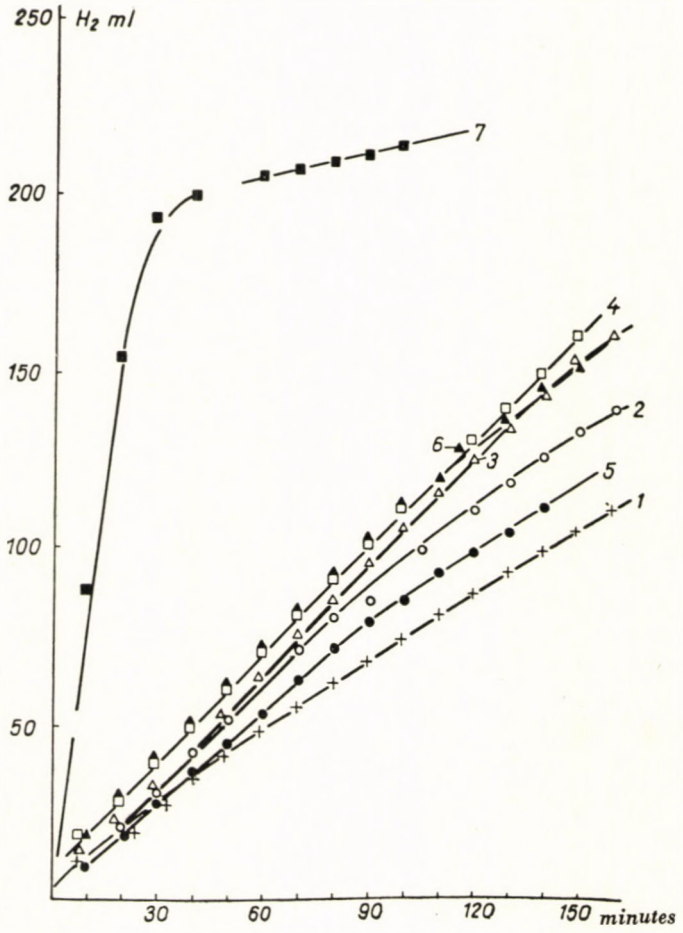


Fig. 5. Hydrogenation of benzaldehyde with cobalt-free catalysts and with catalysts of varying cobalt content 1. without cobalt; 2. 0,4% Co; 3. 0,7% Co; 4. 0,9% Co; 5. 1,4% Co; 6. 2,6% Co; 7. Raney-nickel

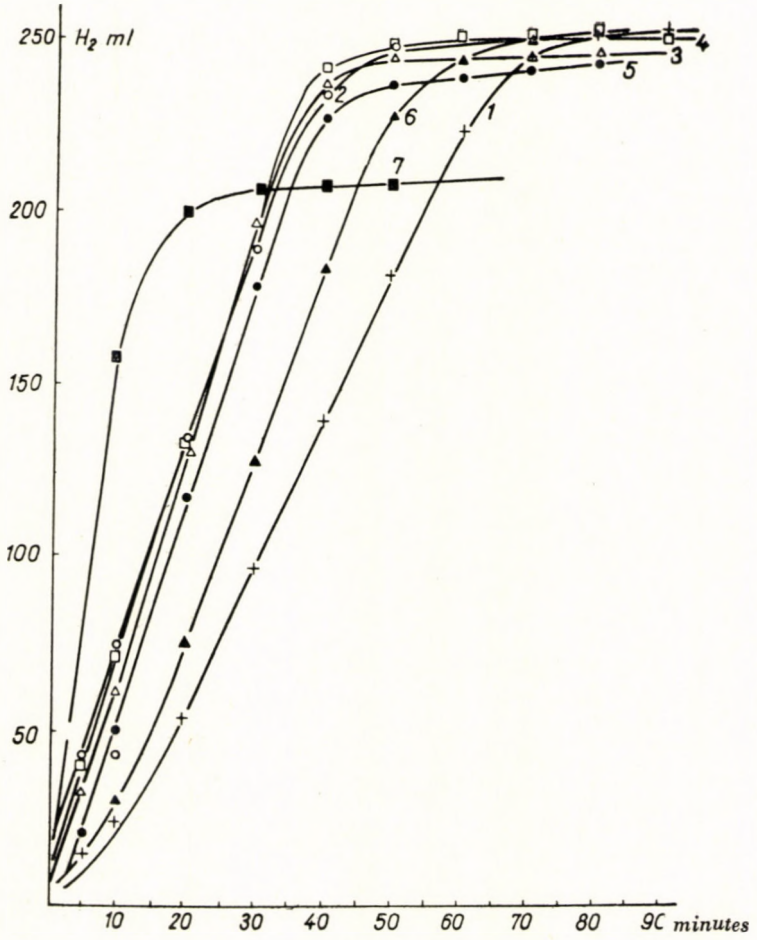


Fig. 6. Hydrogenation of eugenol with cobalt-free catalysts and with catalysts of varying cobalt content 1. without cobalt; 2. 0,4% Co; 3. 0,7% Co; 4. 0,9% Co; 5. 1,4% Co; 6. 2,6% Co 7. Raney-nickel

Table V

Hydrogenation of benzaldehyde with catalysts of varying cobalt content

Number of catalyst	Ratio of cobalt to nickel, mole%	Activity	Specific activity
0	0/24,93	0,32	0,97
0,4	0,44/23,70	0,57	1,81
0,7	0,66/22,07	0,60	2,31
0,9	0,91/21,77	0,58	1,96
1,4	1,43/23,78	0,30	0,95
2,6	2,58/21,59	0,22	0,70
Raney-nickel	0/100	9,60	9,60

On hydrogenating *eugenol*, activity and specific activity could be raised to the double of values obtained with catalyst containing 25 mole% of nickel. The optimum amount of cobalt ranged 0,91 mole% whereas the specific activity was about 1,5 times as high as that of Raney-nickel (Table VI, Fig. 6).

Table VI

Hydrogenation of eugenol with catalysts of varying cobalt content

Nnmber of catalyst	Ratio of cobalt to nickel, mole%	Activity	Specific activity
0	0/24,93	2,48	7,58
0,4	0,44/23,70	3,66	11,58
0,7	0,66/22,07	3,53	11,41
0,9	0,91/21,77	4,52	15,24
1,4	1,43/23,78	3,90	12,10
2,6	2,58/21,59	3,57	11,29
Raney-nickel	0/100	9,80	9,80

With *benzyl cyanide* as model substance, doubled values for activity and specific activity were obtained with catalyst 0,2. These values, however, ranged far below those of Raney-nickel (Table VII, Fig. 7).

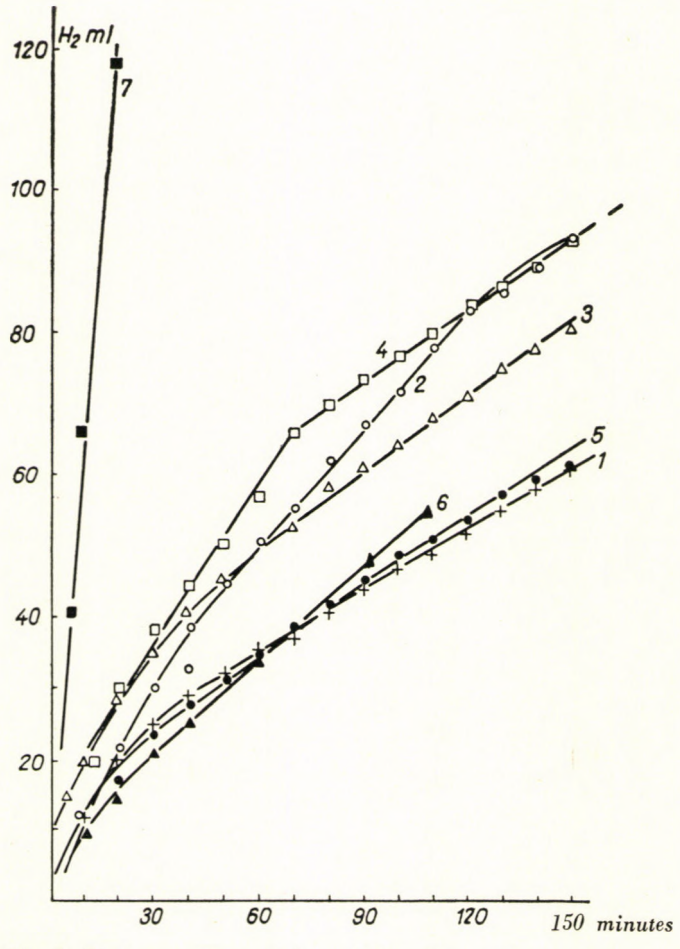


Fig. 7. Hydrogenation of benzyl cyanide with cobalt-free catalysts and with catalysts of varying cobalt content 1. without cobalt; 2. 0,4% Co; 3. 0,7% Co; 4. 0,9% Co; 5. 1,4% Co; 6. 2,6% Co; 7. Raney-nickel

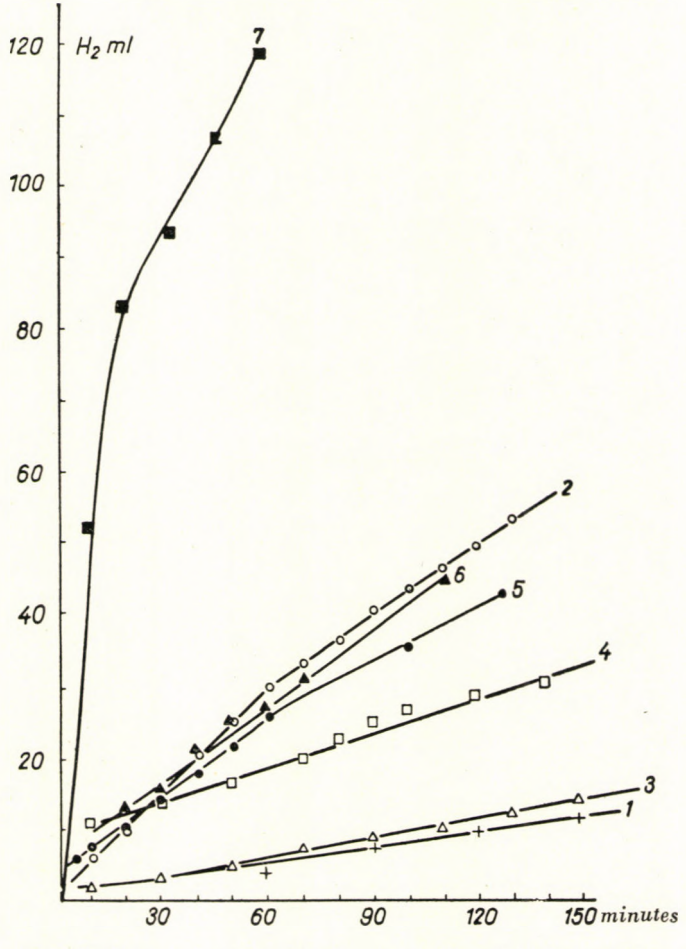


Fig. 8. Hydrogenation of nitrobenzene with cobalt-free catalysts and with catalysts of varying cobalt content 1. without cobalt; 2. 0,4% Co; 3. 0,7% Co; 4. 0,9% Co; 5. 1,4% Co; 6. 2,6% Co; 7. Raney-nickel

Table VII

Hydrogenation of benzyl cyanide with catalysts of varying cobalt content

Number of catalyst	Ratio of cobalt to nickel, mole%	Activity	Specific activity
0	0/24,93	0,16	0,49
0,4	0,44/23,70	0,32	1,04
0,7	0,66/22,07	0,20	0,79
0,9	0,91/21,77	0,20	0,66
1,4	1,43/23,78	0,19	0,58
2,6	2,58/21,59	0,26	0,83
Raney-nickel	0/100	3,60	3,60

In the case of *nitrobenzene*, the highest rise in specific activity (about 7,5-times of the initial value) was observed. However, its effect is rather weak when compared to that of Raney-nickel (Table VIII, Fig. 8).

Table VIII

Hydrogenation of nitrobenzene with catalysts of varying cobalt content

Number of catalyst	Ratio of cobalt to nickel, mole%	Activity	Specific activity
0	0/24,93	0,04	0,12
0,4	0,44/23,70	0,29	0,90
0,7	0,66/22,07	0,05	0,17
0,9	0,91/21,77	0,08	0,27
1,4	1,43/23,78	0,13	0,39
2,6	2,58/21,59	0,26	0,82
Raney-nickel	0/100	2,70	2,70

The increasing effect of cobalt added, on the values of activity is disclosed by Table IX.

Table IX

Increasing effect of Ni—Co—MgO *catalyst on activity*

Model substance	Activity of			Specific activity of		
	Raney-nickel	catalyst of		Raney-nickel	catalyst of	
		25 mole% nickel	optimum cobalt content		25 mole% nickel	optimum cobalt content
Acetone	1,3	1,10	1,28	1,3	3,36	4,89
Acetophenone	4,6	0,65	1,74	4,6	1,98	5,84
Benzophenone	5,7	0,37	0,49	5,7	1,11	1,64
Benzaldehyde	9,6	0,32	0,60	9,6	0,97	2,31
Eugenol	9,8	2,48	4,52	9,8	7,58	15,24
Benzyl cyanide	3,6	0,16	0,32	3,6	0,49	1,04
Nitrobenzene	2,7	0,04	0,29	2,7	0,12	0,90

3. *Changes in the activity and effectiveness of catalysts under the effect of treatment with ammonia*

In further experiments with catalysts of varying cobalt content, partly the duration of the treatment with ammonia, partly the starting and ending points of the treatment with ammonia were varied, within the period of reduction (5 hours). The composition of catalysts and the ways of treatment are shown by Table X.

Table X

Characteristic data of Ni—Co—MgO *catalysts treated with ammonia*

Number of catalyst	Ratio of cobalt to nickel, mole%	Way of treatment with ammonia
1	0,66/22,67	5 hours, ($H_2 + NH_3$)
2		8 hours, ($H_2 + NH_3$)
3	1,43/23,78	4 hrs. H_2, 1 hour NH_3, 1 hour H_2
4		$^1/_2$ hour H_2, 1 $^1/_2$ hours ($NH_3 + H_2$), 3 hours H_2
5	2,58/21,59	1 $^1/_2$ hours ($H_2 + NH_3$), 3 $^1/_2$ hours H_2
6		1 hour H_2, 1 hour ($NH_3 + H_2$), 3 hours H_2
7		$^1/_2$ hour H_2, 1 hour ($NH_3 + H_2$), 3 $^1/_2$ hours H_2
8		$^1/_2$ hour H_2, 2 hours ($NH_3 + H_2$), 2 $^1/_2$ hours H_2
9	0,44/23,70	$^1/_2$ hour H_2, 2 $^1/_2$ hours ($NH_3 + H_2$), 2 hours H_2
10		$^1/_2$ hour H_2, 3 hours ($NH_3 + H_2$), 1 $^1/_2$ hours H_2

Acta Chim. Hung. Tomus 19. 1959.

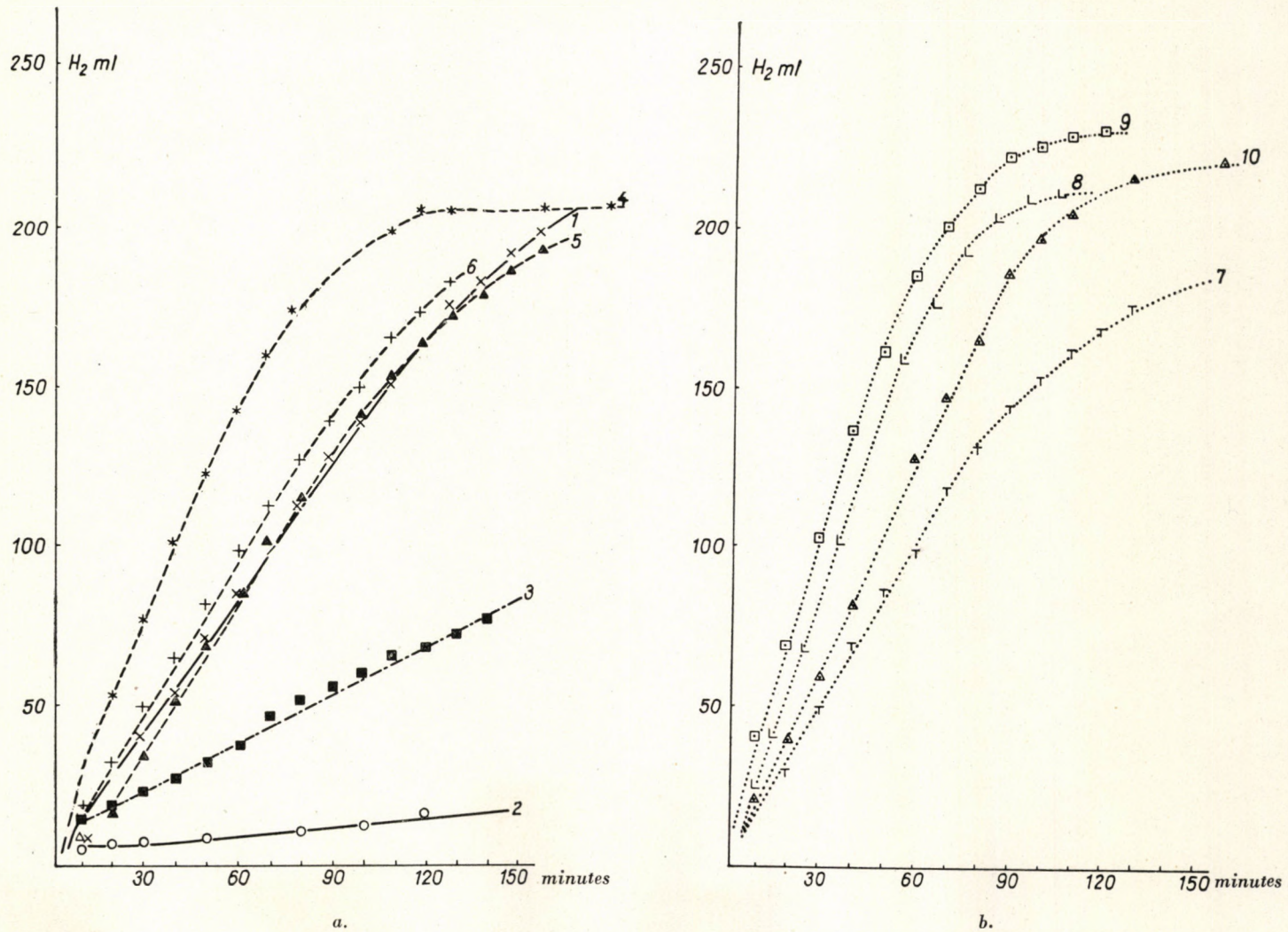


Fig. 9. Hydrogenation of acetone with ammonia-treated catalysts of varying cobalt content. *a)* Numbers of curves refer to the corresponding types of catalyst, cf. Table X; *b)* Numbers of curves refer to the corresponding types of catalyst, cf. Table X

In experiments with catalysts prepared by ammonia, on hydrogenating *acetone*, an increase of activity to 1,5 times the initial value was attained in the case of catalyst 0,4, which, without treatment with ammonia, belongs to those of lower activity. With catalysts of marked activity, no appreciable rise could be attained (Table XI, Fig. 9a, b, c).

Table XI

Hydrogenation of acetone by catalysts treated with ammonia

Number of catalyst	$A_{sp}N$	$A_{sp}H$	ΔA_{sp}	$\Delta A_{sp}/A_{sp}H$
1	3,08	4,90	—1,82	—0,37
2	0,78	4,72	—3,94	—0,83
3	4,56	4,19	+0,37	+0,09
4	3,07	4,19	—1,12	—0,27
5	2,92	4,19	—1,27	—0,44
6	3,08	2,39	+0,69	+0,29
7	5,32	2,39	+2,93	+1,23
8	6,20	2,39	+3,81	+1,59
9	3,80	2,39	+1,41	+0,58

Legend: $A_{sp}N$ is the specific activity on treatment with NH_3
A_{sp} H is the specific activity without treatment with NH_3
A_{sp} is the difference between both the above values

Table XII

Hydrogenation of acetophenone by catalysts treated with ammonia

Number of catalyst	$A_{sp}N$	$A_{sp}H$	ΔA_{sp}	$\Delta A_{sp}/A_{sp}H$
1	2,46	5,51	—3,05	—0,66
2	0,39	3,10	—2,71	—0,87
3	5,93	2,24	+3,69	+1,65
4	3,66	2,24	+1,42	+0,64
5	4,15	2,24	+1,91	+0,85
6	5,58	2,48	+3,40	+1,59
7	7,01	2,49	+4,52	+1,82
8	4,75	2,48	+2,27	+0,91
9	7,24	2,48	+4,76	+1,92

In the case of *acetophenone*, an appreciable rise of specific activity was attained by treatment with ammonia. Catalyst 0,4 proved also in this case

Acta Chim. Hung. Tomus 19. 1959.

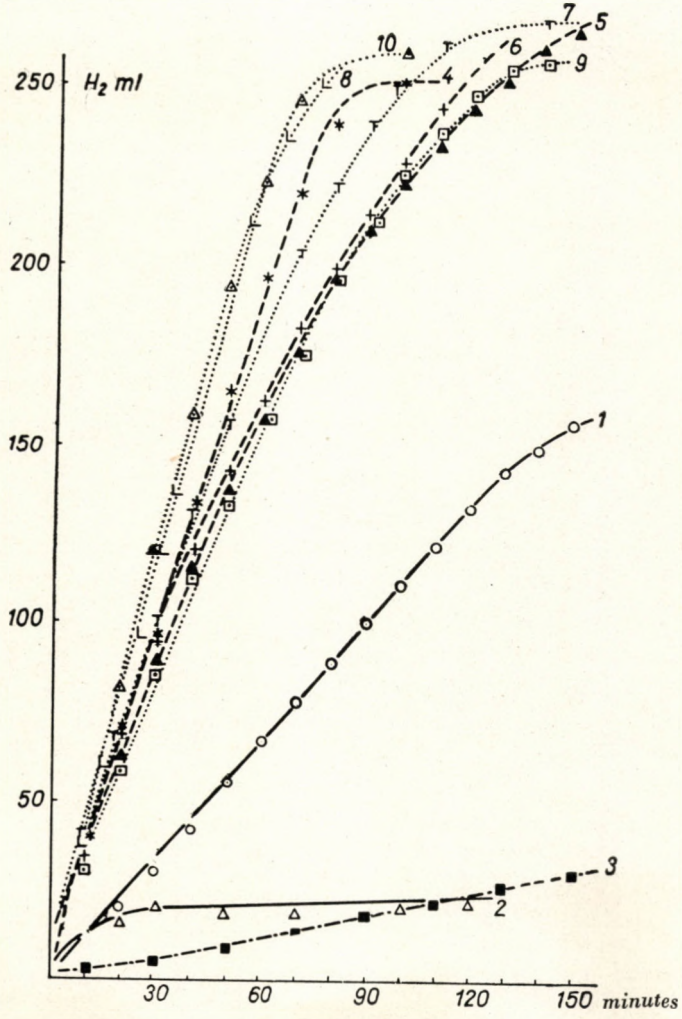


Fig. 10. Hydrogenation of acetophenone with ammonia-treated catalysts of varying cobalt content. Numbers of curves refer to the corresponding types of catalyst, cf. Table X

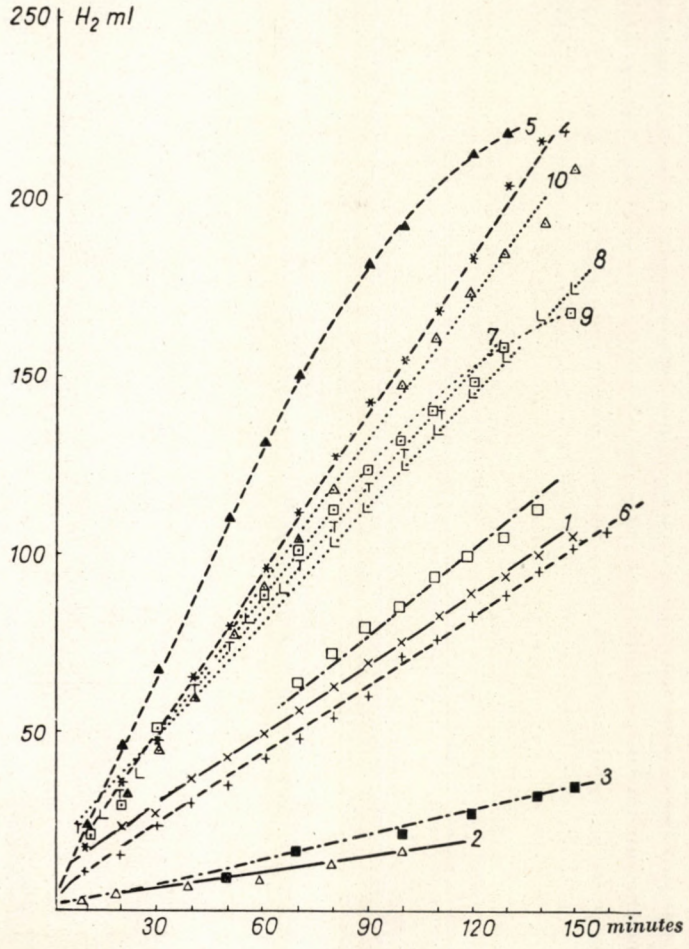


Fig. 11. Hydrogenation of benzaldehyde with ammonia-treated catalysts of varying cobalt content. Numbers of curves refer to the corresponding types of catalyst, cf.Table X

to be the best. The maximum increase (doubled value) was observed with an ammonia-treatment for 2 hours. Also the activity of catalyst 2,6 could be doubled by treatment with ammonia (Table XII, Fig. 10).

With *benzaldehyde*, the activity could be increased similarly to the experiments with acetophenone, however, to a smaller degree, *e. g.* in the case of catalyst 0,4. With catalyst 2,6, in turn, treatments had favourable effects (Table XIII, Fig. 11).

Table XIII

Hydrogenation of benzaldehyde by catalysts treated with ammonia

Number of catalyst	$A_{sp}N$	$A_{sp}H$	ΔA_{sp}	$\Delta A_{sp}/A_{sp}H$
1	1,52	2,31	—0,79	—0,34
2	0,46	0,94	—0,48	—0,51
3	2,77	0,72	+2,05	+2,85
4	1,15	0,72	+0,43	+0,60
5	1,48	0,73	+0,75	+1,05
6	2,04	1,81	+0,23	+0,07
7	2,06	1,81	+0,29	+0,16
8	2,10	1,81	+0,29	+0,16
9	2,70	1,81	+0,89	+0,49

With *eugenol* as model compound the increase of activity was the highest (about 50%) in the case of catalyst 2,6 (Table XIV, Fig. 12).

Table XIV

Hydrogenation of eugenol by catalysts treated with ammonia

Number of catalyst	$A_{sp}N$	$A_{sp}H$	ΔA_{sp}	$\Delta A_{sp}/A_{sp}H$
1	11,89	14,41	—2,54	—0,21
2	7,18	12,10	—4,92	—0,41
3	16,25	11,29	+4,96	+0,44
4	14,81	11,29	+3,52	+0,31
5	10,53	11,29	—0,76	—0,07
6	12,78	11,58	+1,20	+0,10
7	12,81	11,58	+1,23	+0,11
8	11,52	11,58	—0,06	—0,01
9	12,84	11,58	+1,26	+0,11

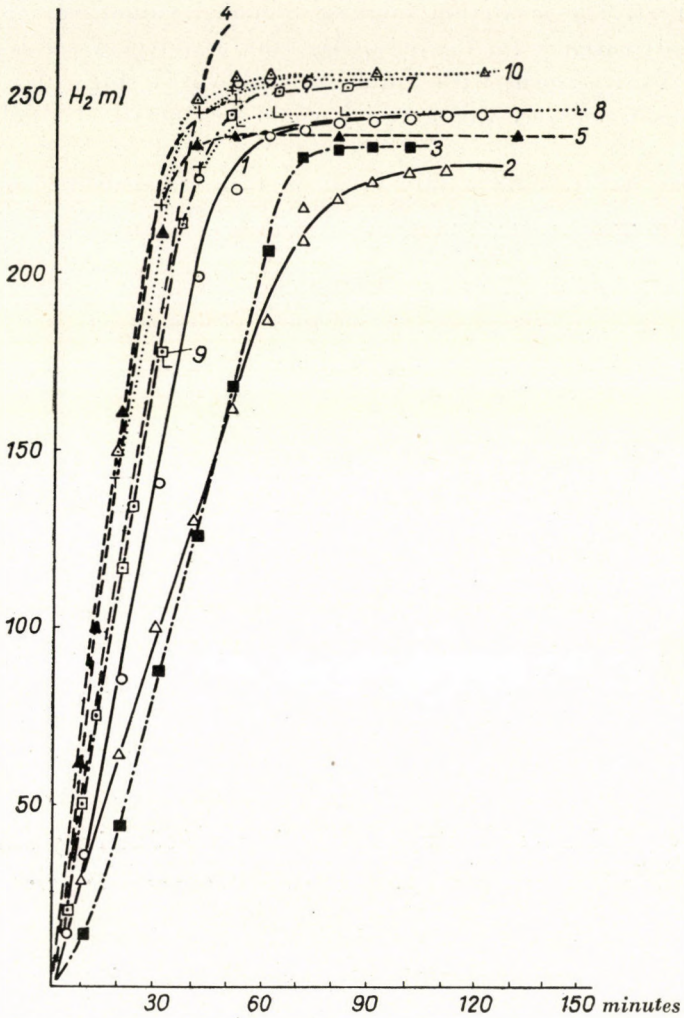


Fig. 12. Hydrogenation of eugenol with ammonia-treated catalysts of varying cobalt content Numbers of curves refer to the corresponding types of catalyst, cf. Table X

Evaluation of experimental results

The present experiments unambiguously proved that, by introducing cobalt, the activity of nickel catalysts on carrier, prepared from formate, could appreciably be raised, similarly to that of Raney-nickel. The rise of activity plotted against cobalt contents shows a definite maximum (Fig. 13) ranging, in general, about 0,8% of cobalt, in various model compounds. The increase of activity may be 2—3 times as high as the activity of catalysts

free of cobalt. On raising the content of cobalt over 1,5 mole%, there is practically no change in activity, ranging about the level of the cobalt-free catalyst.

Absolute values of specific activities with these catalysts proved to depend to a great extent on the nature of substrate (cf. Table XV).

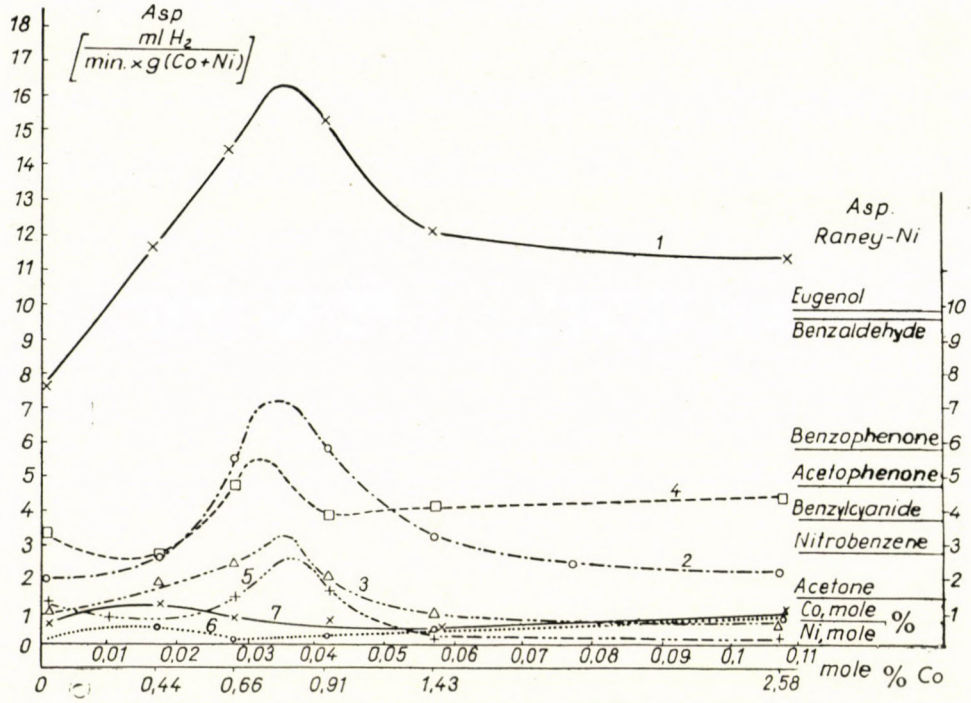


Fig. 13. Changes in the specific activity of Co—Ni—Mg mixed formate catalysts, plotted against cobalt contents
1. eugenol ; 2. acetophenone ; 3. benzaldehyde ; 4. acetone ; 5. benzophenone ; 6. nitrobenzene ; 7. benzyl cyanide

Whilst aliphatic double bond and keto-group proved to be relatively easily hydrogenated with the tested catalysts, benzaldehyde was less processable. It may be possible that the presence of an aromatic ring beneath the functional group to be reduced aggravates the hydrogenation with these catalysts. Namely, whilst acetone was readily hydrogenated (Fig. 2), processing was more difficult with acetophenone (Fig. 3), possessing one aromatic ring, and still more difficult with benzophenone (Fig. 4) of two aromatic rings. A similar case exists with benzaldehyde (Fig. 5), however, the phenomenon was not observable with Raney-nickel. This explains presumably the poor hydrogenation of nitrobenzene (Fig. 8) and benzyl cyanide (Fig. 7) as well. Although certain kind of maximum activity can be observed as a function of contents of cobalt, this shifts towards lower contents of cobalt (0,4 mole%).

Table XV

Maximum increases in activities with various model compounds attained by admixture of cobalt

Compound	Values of		Values of		Increase of		Number of most active catalyst
	A_{sp}	A	A_{sp}	A	A_{sp}	A	
	attained with catalyst containing 25% of nickel		attained with admixture of cobalt				
Acetone	3,36	1,10	4,89	1,28	1,45	1,16	0,7
Acetophenone	1,98	0,65	5,84	1,74	2,95	2,68	0,9
Benzophenone	1,11	0,37	1,64	0,49	1,48	0,76	0,9
Benzaldehyde	0,97	0,32	2,31	0,60	2,39	1,88	0,7
Eugenol	7,58	2,48	15,24	4,52	2,02	1,83	0,9
Benzyl cyanide	0,49	0,16	1,04	0,32	2,13	2,00	0,4
Nitrobenzene	0,12	0,04	0,90	0,29	7,50	7,20	0,4

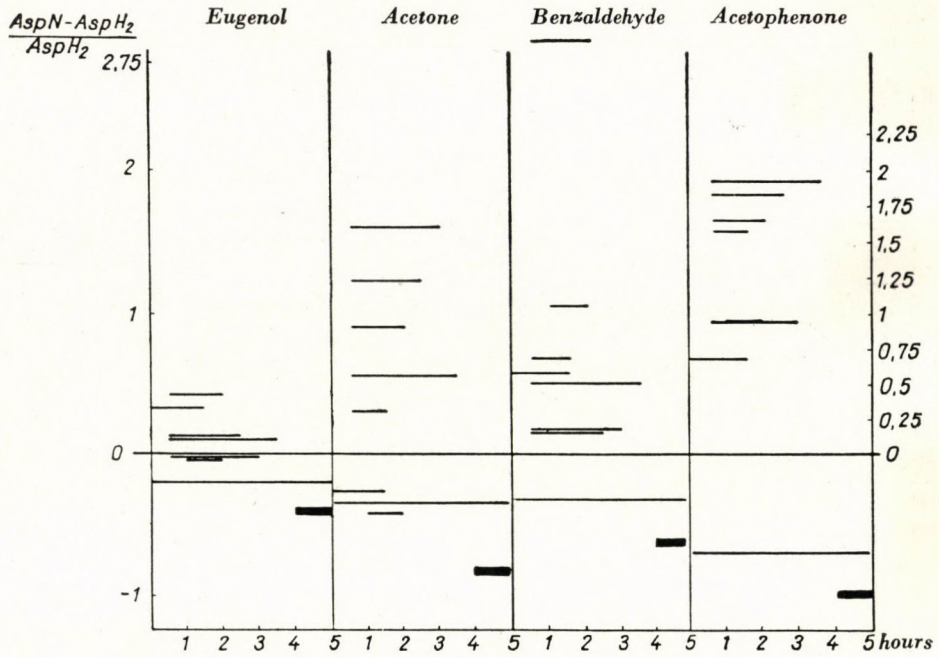


Fig. 14. Effect of the starting point and duration of treatment with ammonia on the activity of catalysts. Thin line: ammonia + hydrogen, thick line: ammonia

In the second part of the present experiments, the effect of ammonia was examined. It was found that the introduction of ammonia should only be begun after the termination of the decomposition of salts and oxides,

indicated partly by the colour change of catalysts, partly by the decrease of the quantity of end gases and steam (in our tests this required about 25—30 minutes). When the introduction of ammonia was started just at the beginning of decomposition, the activity of catalyst was lower (cf. Figs. 9—12). When, however, ammonia is not introduced till after the first half hour of decomposition, the rise of activity becomes smaller.

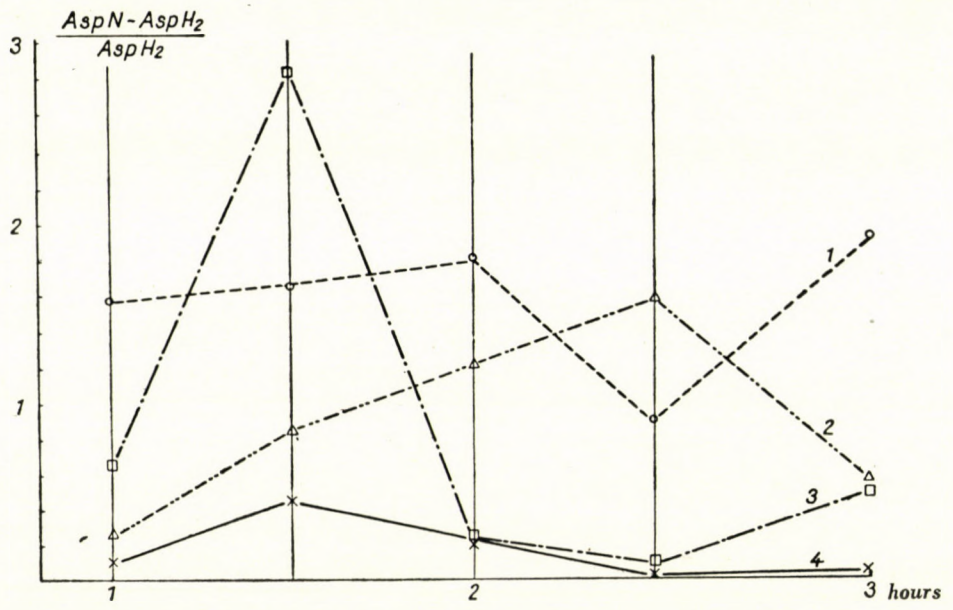


Fig. 15. Determination of the optimum duration of treatment with ammonia, in the case of various model substances
1. acetophenone ; 2. acetone ; 3. benzaldehyde ; 4. eugenol

On treatment with ammonia, the activity of catalyst can be raised, in general, to values 1,5—2,0 times as high as that of catalysts not treated with ammonia. The optimum duration of treatment with ammonia varied, depending on the nature of substrate, from 1 to 3 hours.

The maximum increases of activity attained with the tested model substances by treatment with ammonia are shown in Table XVI, whereas the effect of varying conditions of the treatment with ammonia by Figs. 14 and 15.

It can be seen in Table XVI that, on combining the admixture of cobalt and the treatment with ammonia, the activity of catalysts, although their content of active metal ranges only 25 mole%, may in certain cases attain the activity of Raney-nickel as well.

The present experiments also proved that it is practical to apply half an hour of initial hydrogen treatment with any catalyst containing cobalt,

Table XVI

Maximum activities with various model compounds, attained by addition of cobalt and treatment with ammonia

Compound	Values of		Maximum values of		Increase of		Raney nickel A
	A_{sp}	A	A_{sp}	A	A_{sp}	A	
	with catalyst containing 25 mole% Ni						
Acetone	3,36	1,10	6,20	1,42	1,84	1,29	1,3
Acetophenone	1,98	0,65	7,24	2,29	3,67	2,85	4,6
Benzaldehyde	0,97	0,32	2,77	0,87	3,50	2,72	9,6
Eugenol	7,58	2,48	16,25	5,14	2,15	2,08	9,8

further, that the optimum content of cobalt shifts, in general, on treating the catalysts with ammonia: catalysts which possess, prior to treatment with ammonia, poor activities, may become more active when processed by ammonia.

SUMMARY

The effect of the admixture of cobalt and of the treatment with ammonia on activity were investigated with nickel-magnesium oxide catalysts. The experiments proved that

1. the activity of catalysts was favourably affected by the introduction of small amounts of cobalt into the crystal lattice of nickel, containing magnesium oxide,
2. with the majority of the model compounds tested, values of specific activity plotted against contents of cobalt showed readily discernible maxima at about 0,8 mole% of cobalt content,
3. the specific activity, at its maxima, ranged 1,5-4,0 times as high as the specific activities of catalysts free of cobalt,
4. treatment with ammonia can appreciably raise the activity of catalysts. Particularly favourable results can be attained when
5. the treatment with ammonia is started after the first half hour of reduction.

LITERATURE

1. Z. CSŰRÖS, J. PETRÓ, J. HEISZMANN: Acta Chim. Hung. **17,** 309 (1958).
2. G. RIENÄCKER, M. SCHUBERT-BIRKENSTÄDT, W. BIRKENSTÄDT, H. WALTER: Z. anorg. allg. Chem. **279,** 59 (1955).
3. Z. CSŰRÖS, J. PETRÓ, P. KÖNIG: Acta Chim. Hung. **17,** 419 (1958).
4. W. LANGENBECK, H. DREYER, D. NEHRING, J. WELKER: Z. anorg. allg. Chem. **291,** 90 (1955).
5. F. FISCHER, K. MEYER: Brennstoff-Chemie **14,** 86 (1933).
6. Z. CSŰRÖS, I. GÉCZY, Á. LENGYEL née FARAGÓ: Hung. Acta Chim. **1,** 45 (1949).
7. W. LANGENBECK, H. DREYER: J. prakt. Chem. **1,** 288 (1955).

UNTERSUCHUNGEN MIT KATALYSATOREN, XXX.

Untersuchungen mit Nickelkatalysatoren auf Trägerstoffen, II. Über die Möglichkeiten der Steigerung der Aktivität und Wirksamkeit von aus Formiaten hergestellten Nickel-Magnesiumoxyd-Katalysatoren

Z. CSŰRÖS und J. PETRÓ

(Institut für Organische Chemische Technologie der Technischen Universität Budapest)

Eingegangen am 4. Juli 1958

Zusammenfassung

Es wurde die Wirkung von Kobaltzugaben und die der Behandlung mit Ammonia auf die Aktivität der Nickel-Magnesiumoxyd-Katalysatoren untersucht. Die Versuche bewiesen, daß

1. durch Einbau kleiner Mengen von Kobalt ins Kristallgitter des Magnesiumoxyd enthaltenden Nickels die Aktivität der Katalysatoren günstig beeinflußt wird,
2. bei der Mehrheit der untersuchten Modellverbindungen die Werte der spezifischen Aktivität als Funktion der Kobaltzugabe bei etwa 0,8 Mol% Kobaltgehalt ein gut beobachtbares Maximum aufweisen,
3. bei den Maxima die spezifischen Aktivitäten 1,5—4,0fach höher waren, als die der kobaltfreien Katalysatoren,
4. die Aktivität der Katalysatoren durch eine Behandlung mit Ammonia beträchtlich erhöht werden kann,
5. besonders wenn die Behandlung mit Ammonia nach der ersten halben Stunde der Reduktion begonnen wird.

ИССЛЕДОВАНИЯ С КАТАЛИЗАТОРАМИ, XXX.

Исследования с никелевыми катализаторами на носителях, II. Активность и возможность повышения эффективности катализаторов состава никель-окись магния, изготовленных из формиатов

З. ЧЮРОШ и Й. ПЕТРО

(Институт органо-химической технологии Технического Университета, Будапешт)

Поступило 4. июня 1958 г.

Резюме

Авторы изучали влияние добавки кобальта, а также обработки аммиаком на активность катализаторов, изготовленных из никеля и окиси магния. Результаты исследования показывает следующее:

1. Включение небольшого количества кобальта в кристаллическую решетку Ni—MgO благоприятно влияет на активность катализаторов;
2. У большинства исследованных авторами соединений-моделей обнаруживается хорошо видимый максимум специфической активности в зависимости от содержания кобальта, примерно вблизи 0,8М%-го содержания кобальта;
3. На месте максимумов специфическая активность катализаторов в 1,5—4 раза превышает специфическую активность катализаторов без добавки кобальта;
4. Обработка аммиаком способна значительно повысить активность катализаторов; особенно хороший результат получается, если обработка аммиаком начинается после первого полчаса восстановления.

Prof. Dr. Zoltán CSŰRÖS
József PETRÓ
Budapest XI. Műegyetem

UNTERSUCHUNGEN VON VERBINDUNGEN MIT STERANGERÜST, II.*

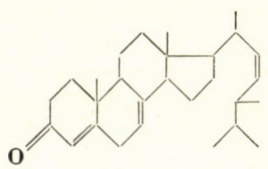
ÜBER DIE STRUKTUR VON ERGOSTERON-ISOMEREN

I. DŐRY und G. SZABÓ

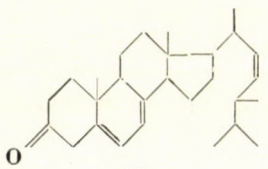
(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest, und Chinoin, Fabrik für Arzneimittel und chemische Produkte, Budapest)

Eingegangen am 4. Juli 1958**

In unserer vorangehenden Mitteilung [1] berichteten wir über die Anwendung der ZEMPLÉNschen katalytischen Desacetylierung bei Steroiden, welche Methode, infolge ihrer außerordentlich milden Reaktionsbedingungen, beim Entscheiden der Strukturprobleme von Steroidverbindungen nützlich sein kann. Es wurde versucht, die Stellungen der Doppelbindungen von Ergosterin-Isomeren mit diesem Verfahren zu bestimmen. Während man nämlich Isoergosteron eindeutig als $\Delta^{4,6,22}$-Ergostatrien-3-on (**IV**) annimmt, wird »Ergosteron« von der Mehrheit der Autoren als $\Delta^{4,7,22}$-Ergostatrien-3-on (**I**) beschrieben, manche Autoren bezeichnen es jedoch als $\Delta^{5,7,22}$-Ergostatrien-3-on (**II**).



I



II

Auffallend ist ferner, daß man in der Literatur bei einem beinahe gleichen Schmelzpunkt voneinander sehr abweichende Werte für das optische Drehvermögen findet (s. Tabelle I), in Abhängigkeit von der Herstellungs- bzw. Reinigungsmethode der Verbindungen.

Obwohl es bekannt ist, daß die Oxydation von Δ^5-ungesättigten 3-Oxysteroiden zu 3-Keto-Δ^4-ungesättigten Steroiden führt [6], und daß die 3-keto-Δ^5-ungesättigten Steroide bestrebt sind, eine α,β-Ketonkonjugation zu bilden, ist im Falle des »Ergosterons« eine Δ^5-Doppelbindung [8] theoretisch annehmbar, weil sie durch eine Konjugation mit der Doppelbildung Δ^7 stabilisiert werden kann.

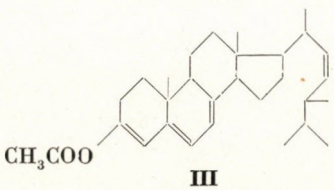
* Mitteilung I.: I. DŐRY, I. GERI: Acta Chim. Hung. **17**, 411 (1958).
** Vorgelegt von Á. GERECS am 13. Februar 1959.

Tabelle I

Physikalische Konstanten des »Ergosterons«

Nummer	Schmp., °C	$[\alpha]_D$	Herstellungs- bzw. Reinigungsmethode
1.	131—132,5	—15,7°	Oxydation von Ergosterin in Benzol mit Aceton und Aluminium-t.-butylat [2]
2.	132	— 0,52°	Thermische Zersetzung des Ergosteron-3-Maleinsäureanhydrids [3]
3.	129—130	—10°	Oxydation von Ergosterin in Toluol mit Cyclohexanon und Aluminiumisopropylat [4]
4.	132	— 0,8°	Dreimal wiederholtes Umkristallisieren von mittels Oxydation hergestelltem Ergosterin [5]

Mehrere Autoren [3, 5] nehmen als einen Beweis der 3-Keto-$\Delta^{4,7}$-Struktur die Beobachtung an, daß man im ultravioletten Absorptionsspektrum des »Ergosterons« — ganz ähnlich dem Δ^4-Cholesten-3-on — bei der für die α, β-ungesättigten Ketone kennzeichnenden Wellenlänge von 242 mμ ein Maximum fand. Diesem Befund widerspricht das Versuchsergebnis, laut welchem das »Ergosteron« in Pyridin mit Essigsäureanhydrid zu 3-Acetoxy-$\Delta^{3,5,7,22}$-ergostatetraen (**III**) acetyliert werden kann [5], während z. B. das Δ^4-Cholesten-3-on in Pyridin nicht acetylisierbar ist, im Gegensatz zu Δ^5-Cholesten-3-on, das leicht in ein Enolacetat überführbar ist [1], welch letzteres in den Ringen *A* und *B* je eine Doppelbindung besitzt. Aus Δ^4-Cholesten-3-on bildet sich dasselbe Enolacetat nur bei energischerer Behandlung ($AcCl + Ac_2O$) [9]. Daraus würde jedoch folgen, daß im »Ergosteron« eine $\Delta^{5,7}$-Konjugation existiere. Um diesen Widerspruch zu erklären, nehmen wir an, daß das Acetylieren des »Ergosterons« über das $\Delta^{5,7,22}$-Isomer (**II**) erfolgt, welch letzteres — in Abhängigkeit von der angewandten Herstellungsmethode — in geringeren oder größeren Mengen im »Ergosteron« immer anwesend ist und während der Reaktion — seinem Verbrauch entsprechend — aus dem $\Delta^{4,7,22}$-Isomer (**I**) ersetzt wird:



III

Die Existenz des $\Delta^{5,7,22}$-Isomers wollen wir durch folgende, mit »Ergosteron« durchgeführte Versuche beweisen. Das durch eine OPPENAUERsche Oxydation des Ergosterins dargestellte »Ergosteron« zeigt ein optisches Drehungsver-

mögen von $[\alpha]_D$: $-11{,}5°$, während sein ultraviolettes Absorptionsspektrum außer dem bekannten, bei 242 mμ gemessenen Absorptionsmaximum eine flache Absorptionslinie bei 294 mμ besitzt. Das Drehungsvermögen wird noch niedriger ($-0{,}8°$) und der flache Anteil der Absorptionskurve bei 294 mμ noch ausgesprochener, wenn man das »Ergosteron« in Anwesenheit einer schwachen Säure (wie Oxalsäure) erwärmt.* Wird jedoch das »Ergosteron« aus 3-Acetoxy-$\Delta^{3,5,7,22}$-ergostatetraen (**III**) durch katalytisches Desacetylieren nach ZEMPLÉN hergestellt, so erhält man ein Produkt mit einem Drehungs-

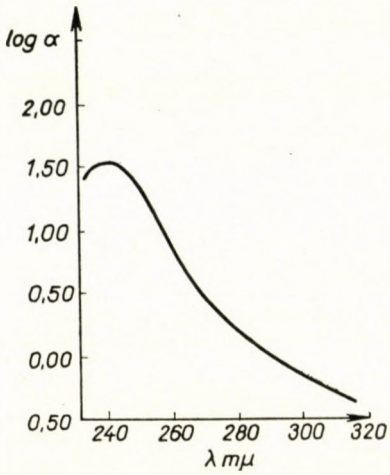


Abb. 1. Ergosteron, gewonnen durch katalytische Desacetylierung

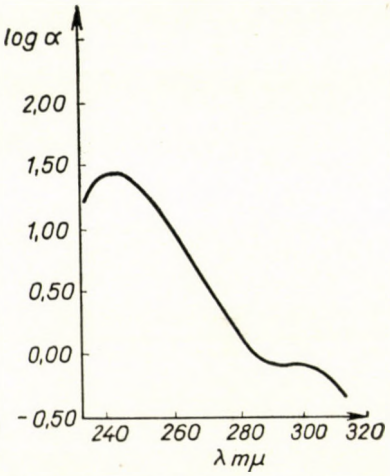


Abb. 2. Ergosteron, gewonnen durch OPPENAUERsche Oxydation

vermögen von $-21{,}8°$, welches nur ein Absorptionsmaximum bei 242 mμ aufweist. Da der flache Teil bei 294 mμ auf dieser Absorptionskurve nicht erscheint, besteht das Produkt annehmbar einheitlich aus $\Delta^{4,7,22}$-Ergostatrien-3-on (**I**). Die bei 294 mμ einen flachen Teil aufweisenden »Ergosteron«-Proben sind mit etwa 3—5% $\Delta^{5,7}$ konjugiertem Keton verunreinigt, da nach ANTONUCCI und Mitarbeiter [11] bzw. anderer Literaturangaben gemäß [12] die $\Delta^{5,7}$-Diene ein Absorptionsmaximum bei 294 mμ besitzen. Das dritte Ergosteronisomer, das $\Delta^{4,6,22}$-Ergostatrien-3-on (**IV**, Isoergosteron) besitzt ein Drehungsvermögen von $-27°$ und ein Absorptionsmaximum bei dem, die dreifache Konjugation kennzeichnenden Wert von 280 mμ.

Die gemessenen ultravioletten Absorptionsspektren der von uns untersuchten Ergosteronisomere sind auf Abb. 1, 2, 3 und 4 dargestellt. Das bei unseren Aufnahmen benützte Isoergosteron (**IV**) wurde aus 3-Acetoxy-$\Delta^{3,5,7,22}$-ergostatetraen (**III**) durch eine, mit einem katalytischen Desacetylie-

* Oxalsäure als eine schwache Säure wurde von FIESER [10] im Falle des Cholestenons für die Isomerisierung der Doppelbindung verwendet.

ren verknüpfte Isomerisierung hergestellt u. zw. mit einer Ausbeute, die die in der Literatur bisher beschriebenen Werte weit übertraf.*

Die angeführten Untersuchungsdaten unterstützen unsere Annahme bezüglich der katalytischen Desacetylierung nach ZEMPLÉN bzw. der OPPENAUERschen Oxydation genannter Ergosterinderivate. Unserer Meinung gemäß

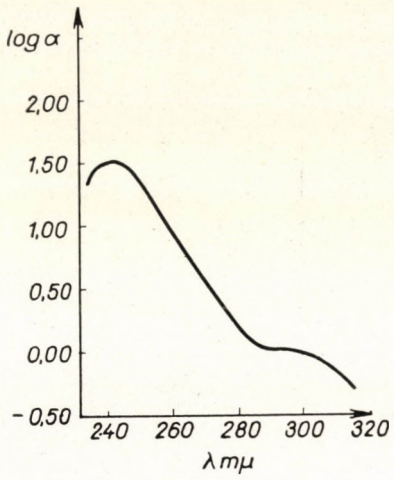


Abb. 3. Mit Oxalsäure behandeltes Ergosteron

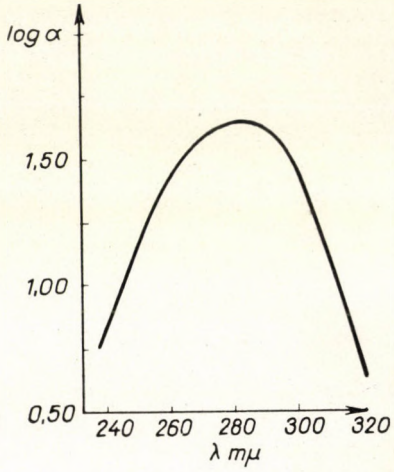
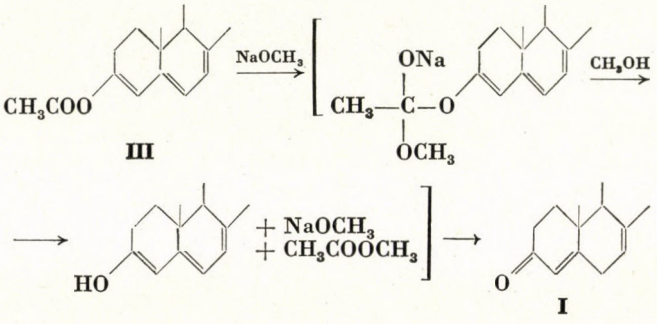


Abb 4. Isoergosteron

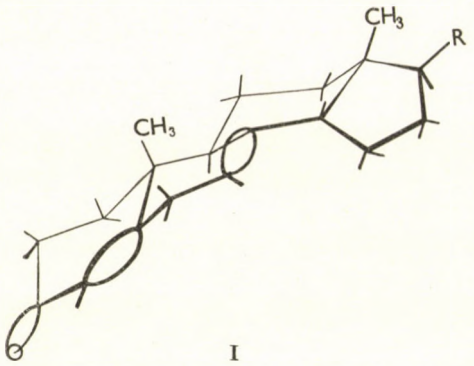
ist bei der Desacetylierung des Ergosteronenolacetates (**III**) das $\Delta^{3,5,7,22}$-Ergostatetraen-3-ol das labile Zwischenprodukt, welches in einer 3-keto-$\Delta^{4,7,22}$-ungesättigten Form (**I**) stabilisiert wird:



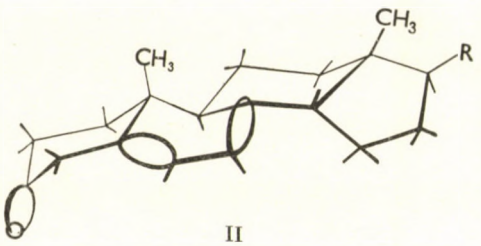
Das Proton des Enols heftet sich aus raumstrukturellen Gründen — im Falle einer Wannenform des *A*-Ringes [15] — an das am leichtesten anzunähernde

* Isoergosteron kann durch die in Gegenwart von Alkali [3] oder Säure [4] durchgeführte Isomerisierung des Ergosterons bzw. durch die alkalische [5] oder saure [13, 14] Hydrolyse des Ergosteronenolacetates hergestellt werden.

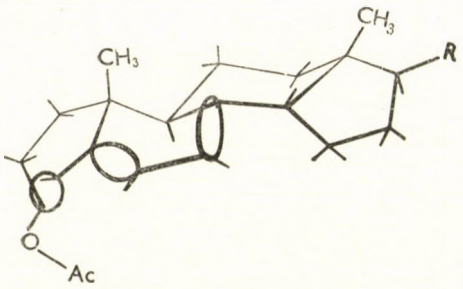
6. Kohlenstoffatom. Dies folgt auch daraus, daß von den Atommodellen der genannten Verbindungen die nachstehenden die geringste Spannung besitzen:



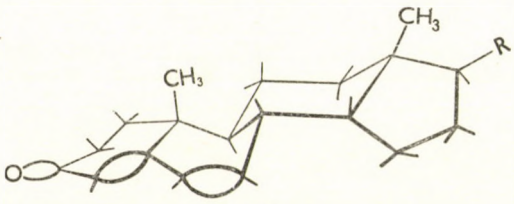
I



II



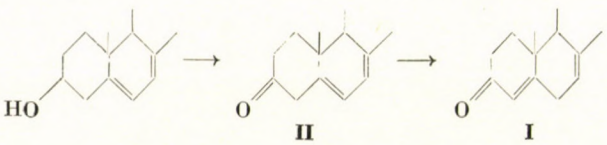
III



IV

Die milden Versuchsbedingungen der katalytischen Desacetylierung ermöglichen keine weiteren Umwandlungen des gebildeten **I**, im Gegensatz zum alkalischen [5] bzw. zum sauren [13, 14] Verseifen des Ergosteron-enolacetates (**III**), welche Prozesse zu Isoergosteron (**IV**) führen.

Wir sind der Meinung, daß bei der Oxydation des Ergosterins das primäre Produkt das $\Delta^{5,7,22}$-Ergostatrien-3-on (**II**) ist, das unter den gegebenen Versuchsbedingungen im Großteil zu $\Delta^{4,7,22}$-Ergostatrien-3-on (**I**) isomerisiert wird:



II I

Unter Berücksichtigung der angeführten Erwägungen ziehen wir aus den vorliegenden Untersuchungsergebnissen die Folgerung, daß die in Tabelle I zusammengefaßten Substanzen, die von verschiedenen Autoren als $\Delta^{4,7,22}$-Ergostatrien-3-on (**I**) beschrieben wurden, gewisse Mengen von $\Delta^{5,7,22}$-Ergostatrien-3-on (**II**) enthielten. Den Drehungsvermögen gemäß war in den

mit Oxydation bereiteten Produkten die Menge dieses Isomers geringer, als in den durch Erwärmen bzw. durch wiederholtes Umkristallisieren hergestellten Substanzen.

Die von uns aufgenommenen infraroten Spektren scheinen diese Annahme zu unterstützen (Abb. 5).

Es wurde schon in der Einleitung darauf hingewiesen, daß das Δ^4-Cholesten-3-on durch Einwirkung von Acetylchlorid mit Essigsäureanhydrid dasselbe Enolacetat liefert, das aus Δ^5-Cholesten-3-on in Gegenwart von Pyridin erhalten wird. Diese Erscheinung wird von WESTPHAL durch das Bestreben der 3-Keto-Δ^4-Sterene in ihrer enolischen Form ihre Doppelbin-

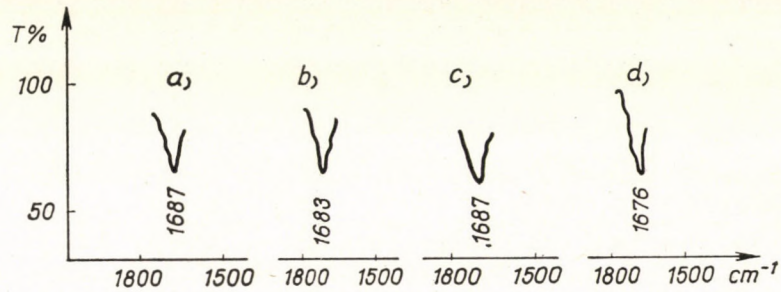
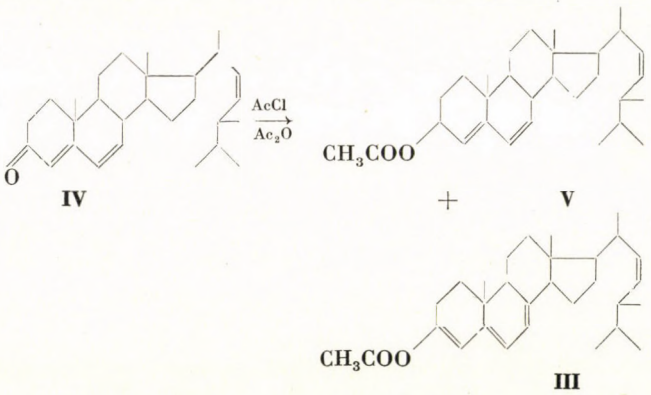


Abb. 5. *a:* durch Desacetylierung erhaltenes, *b:* durch OPPENAUERsche Oxydation hergestelltes, *c:* durch Oxalsäure behandeltes Ergosteron, *d:* Isoergosteron

dungen in den Stellungen 3 und 5 der *A* und *B* Ringe zu stabilisieren [9] erklärt. Diese Erklärung wird durch unsere Beobachtung bekräftigt, laut welcher man auch das 3-Acetoxy-$\Delta^{3,5,7,22}$-ergostatetraen (**III**) aus dem gleichfalls nur in Gegenwart von Acetylchlorid acetylierbaren Isoergosteron (**IV**) erhalten kann. Wir fanden nämlich, daß bei der nach HEILBRON und Mitarbeitern [5] durchgeführten Acetylierung (mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid) des Isoergosterons (**IV**) — außer 3-Acetoxy-$\Delta^{2,4,6,22}$-ergostatetraen (**V**, Isoergosteron-enolacetat) auch Ergosteronenolacetat (**III**) entsteht, obwohl dies von keinem der Autoren erwähnt wird.



IV + **V**

III

Auf Grund der Mitteilung von DAUBEN und Mitarbeitern [16] über die Herstellung von $\Delta^{5,7}$-Steroiddienen könnten wir aus Isoergosteron (IV) — durch ein entsprechendes Modifizieren der Acetylierungsumstände — Ergosteronenolacetat (III) als Hauptprodukt erhalten.

Es wurde dadurch bewiesen, daß unter entsprechenden Versuchsbedingungen alle drei Ergosteronisomere (I, II, IV) dasselbe Enolacetat (III) liefern können, dessen katalytische Desacetylierung zu $\Delta^{4,7,22}$-Ergostatrien-3-on (I), während seine alkalische bzw. saure Hydrolyse bzw. mit einer Desacetylierung verknüpfte Isomerisierung zu $\Delta^{4,6,22}$-Ergostatrien-3-on (IV) führt. Infolge Einwirkung von Oxalsäure wird das $\Delta^{4,7,22}$-Ergostatrien-3-on (I) in geringer Menge zu $\Delta^{5,7,22}$-Ergostatrien-3-on (II) umgewandelt. Auf diese Weise verfügt man über eine Möglichkeit, die verschiedenen Ergosteronisomere ineinander zu überführen.

Beschreibung der Versuche

Die Oppenauersche Oxydation des Ergosterins

Die Oxydation des Ergosterins wurde nach der Vorschrift von SHEPHERD und Mitarbeitern [4] mit gewissen Modifikationen durchgeführt. Nachdem auf diese Weise die Ausbeute etwas gesteigert wurde, scheint es zweckdienlich, unsere Methode ausführlich mitzuteilen.

550 ml Toluol und 120 ml frisch destilliertes Cyclohexanon, in welchem 0,60 g Hydrochinon gelöst waren, wurden in einen, mit Dosierungstrichter, Rührer, Thermometer und einer theoretisch 20 Böden entsprechenden Kolonne versehenen 1 Lit. Kolben eingewogen. Durch Kochen wurde das Wasser aus dem Gemisch entfernt, wobei die Kopftemperatur auf 109° stieg (Destillat: 20 ml wäßriges Toluol). Nach gelindem Abkühlen des Kolbens wurden 40,00 g Ergosterin (Schmp. 150—153°; $[\alpha]_D$: —118°) hinzugefügt, sodann — nach Zugabe von 10 ml Isopropylalkohol — das mit dem Ergosterin eingeführte Wasser in Form eines ternären Azeotropgemisches unter Rühren durch Kochen entfernt (Kopftemperatur 75—109°; Destillat 56 ml, aus welchem sich 1,3 g Wasser abschied).

Nach Abtreiben des Wassers wurde eine Lösung von 14,00 g Aluminiumisopropylat in 40 ml absolutem Toluol innerhalb 5 Minuten dem Gemisch zugetropft, wobei das Erwärmen eingestellt wurde. Sodann erfolgte ein mildes Kochen in solchem Maße, daß die Kopftemperatur binnen 1 Stunde 110° erreichte und während dieser Zeit ungefähr 80 ml Destillat übergingen. Das auf +5° abgekühlte orangenrote Gemisch wurde mit 600 ml 10%iger eiskalter Salzsäurelösung geschüttelt. Die Toluollösung wurde sodann der Reihe nach mit 200 ml Wasser, 500 ml 2%iger $NaHCO_3$-Lösung und 200 ml Wasser gewaschen, während die wäßrige Phase nochmals mit 100 ml Toluol extrahiert wurde. Die vereinigten Toluollösungen wurden — nach Filtrieren durch eine 10 mm dicke Aluminiumoxydschicht (Brockmann) — im Vakuum eingedampft, dann die Lösungsmittelspuren unter einem Druck von 5 mm Hg (auf dem Wasserbade) beseitigt. Rückstand: 57,00 g eines beim Abkühlen kristallisierenden Harzes, das in zwei gleiche Teile geteilt wurde.

a) Gewinnung von Ergosteron

Das Gemisch von 28,5 g Rohkristall und 30 ml Petroläther wurde filtriert und im Exsikkator getrocknet: 15,42 g gelbliche Kristalle (Ausbeute 78%), Schmp. 128—130°. Aus einem 15fachen Volum von Aceton-Petroläther (1 : 5) umkristallisiert, Schmp. 131—135°. $[\alpha]_D^{16}$ —11,5 (c = 2,08 in Chloroform). Verlust beim Umkristallisieren 8%.

$C_{28}H_{42}O$ (394,62). Ber. C 85,22; H 10,73. Gef. C 84,98; 85,07. H 10,69; 10,89%.

b) Herstellung von Ergosteronenolacetat (III)

Der andere Teil (28,50 g) des rohen Ergosterons wurde mit einem Gemisch von 25 ml Pyridin und 25 ml Essigsäureanhydrid unter Rückflußkühler 2 Stunden gekocht. Zur noch

warmen Lösung gab man eine Mischung aus 4 ml Essigsäure und 4 ml Wasser, um den Anhydridüberschuß zu zerlegen, sodann kristallisierte man bei —10° 12 Stunden. Nach Filtrieren wurden die Kristalle mit 4 ml Mutterlauge gewaschen und mit 25 ml Methanol abgedeckt: 17,60 g blaßgelbes 3-Acetoxy-$\Delta^{3,5,7,22}$-ergostatetraen (**III**), Schmp. (139)—147—148°; $[\alpha]_D^{15}$ —133,5° (c = 3,0 in Chloroform). Ausbeute 80,5% auf wasserfreies Ergosterin berechnet.

Eine ähnliche Acetylierung des nach Punkt *a)* gereinigten Ergosterons lieferte Enolacetat mit Schmp. 149—150° und $[\alpha]_D^{18}$ —140,5° (c = 1,7 in Chloroform).

Desacetylierung von Ergosteronenolacetat (III)

Eine Suspension von 4,37 g Ergosteronenolacetat (**III**) (Schmp. 149—150°; $[\alpha]_D$ —140,5°) in 50 ml wasserfreiem Methanol wurde auf dem Wasserbade erwärmt, sodann nach Hinzufügen von 10 ml 0,1n Natriummethylatlösung 30 Minuten unter Rückflußkühlung gekocht. Die Substanz färbte sich blaßgelb und wurde schnell gelöst. Nach Neutralisieren der Lösung mit einigen Tropfen Eisessig (Entfärbung), kristallisieren: 3,90 g Ergosteron (99% d. Th.), Schmp. 135—138°; $[\alpha]_D^{16}$ —21,8° (c = 0,70 in Chloroform).

$C_{28}H_{42}O$ (394,62). Ber. C 85,22; H 10,73. Gef. C 84,89; 84,92. H 10,90; 10,69%.

Behandlung von Ergosteron mit Oxalsäure

5,00 g Ergosteron (Schmp. 131—133°; $[\alpha]_D$ —11,5°) und 0,50 g wasserfreie Oxalsäure wurden in 40 ml 96% Äthanol heiß aufgelöst und 10 Minuten unter Rückflußkühlung gekoch. Beim Abkühlen schieden sich aus der blaßgelben Lösung lange Kristallnadeln aus. Die abfiltrierten Kristalle wurden mit 96% Äthanol gewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet: 4,25 g (85%) Substanz vom Schmp. 130—131°; $[\alpha]_D^{19}$ —0,82° (c = 1,1 in Chloroform).

$C_{28}H_{42}O$ (394,62). Ber. 85,22. H 10,73. Gef. 85,13; 84,99. H 10,50; 10,44%.

Darstellung von Isoergosteron aus Ergosteronenolacetat

Eine Suspension von 15,00 g Ergosteronenolacetat (**III**) (Schmp. (139)—147—148°; $[\alpha]_D$ —133,5°) in 500 ml wasserfreiem Methanol wurde mit 15 ml 0,1n Natriummethylatlösung versetzt und auf dem Wasserbade 30 Minuten gekocht. Zur gelblichen Lösung wurde unter Kochen ein Gemisch von 82 ml wasserfreiem Methanol und 8,2 ml konzentrierter Schwefelsäure innerhalb 10 Minuten hinzugetropft. Die Lösung entfärbte sich rasch, sodann erschien reichlich ein flockiger Niederschlag (Enolmethyläther). Das Gemisch wurde 6 Stunden gekocht, wobei sich der Niederschlag fast vollkommen löste. Die noch warme Lösung wurde unter lebhaftem Rühren in 750 g Eiswasser abfiltriert. Die ausgeschiedenen blaßgelben Kristalle wurden nach dem Filtrieren mit Wasser säurefrei gewaschen: 13,35 g (98,7%) rohes Isoergosteron (**IV**), Schmp. 102—105°. Nach Umkristallisieren aus einer minimalen Menge Isopropylalkohol: 12,60 g (93,2%), Schmp. 107—108°; $[\alpha]_D^{17}$ —27,0° (c = 2,04 in Chloroform).

$C_{28}H_{42}O$ (394,62). Ber. C 85,22. H 10,73. Gef. C 85,23; 85,48. H 10,66; 10,82%.

Acetylierung von Isoergosteron (IV)

a) Acetylierung nach HEILBRON *und Mitarbeitern* [5]

Die Lösung von 3,95 g Isoergosteron in 32 ml Essigsäureanhydrid und 32 ml Acetylchlorid wurde unter einer 25 cm langen Wigreux-Kolonne im Stickstoffstrom 6 Stdn. mild gekocht, um während dieser Zeit das Acetylchlorid aus dem System abzudestillieren. Sodann wurde ein Großteil des Essigsäureanhydrids im Vakuum auch verjagt und das rückständige dunkle Harz (8,3 g) mit 25 ml 96%igem Äthanol vermischt. Der im Äthanol unlösliche Teil wurde abfiltriert: 1,6 g, Schmp. 144—146° (3-Acetoxy-$\Delta^{3,5,7,22}$-ergostatetraen, **III**), während die äthanolische Lösung durch langsame Verdampfung kristallisiert wurde: 2,3 g Substanz vom Schmp. (133)—135—137° (nach Angaben der Literatur: 3-Acetoxy-$\Delta^{2,4,6,22}$-ergostatetraen **V**). Gesamtausbeute für beide Produkte 89,3%.

1,6 g 3-Acetoxy-$\Delta^{3,5,7,22}$-ergostatetraen lieferte nach Umkristallisieren aus einer 15-fachen Menge wasserfreiem Isopropylalkohol Schuppenkristalle vom Schmp. 149—150°, die mit authentischem Ergosteronenolacetat vermischt, keine Schmelzpunktserniedrigung aufwiesen; $[\alpha]_D^{28}$ —134,5° (in Chloroform c = 2,5).

$C_{30}H_{44}O_2$ (436,65). Ber. C 82,51. H 10,16. Gef. C 82,37; 82,20. H 10,10; 10,05%.

1,00 g der erhaltenen Substanz wurde nach der oben geschilderten Methode einer katalytischen Desacetylierung unterworfen (in 10 ml wasserfreiem Methanol mit 2 ml 0,1n Natrium-

methylatlösung), wobei sich eine Substanz (0,91 g) mit Schmp. 132—133° und $[\alpha]_D^{17}$ —14,6° ergab, die auf Grund ihres Mischschmelzpunktes mit $\Delta^{4,7,22}$-Ergostatrien-3-on identisch war.

Die andere Kristallfraktion (2,3 g) wurde aus einer zehnfachen Menge Äthanol umkristallisiert, wobei 3-Acetoxy-^{2,4,6,22}-ergostatetraen von aus der Literatur bekannter Qualität entstand: Schmp. 136—137°; $[\alpha]_D^{19}$ —80,3° (c = 0,80 in Chloroform).

$C_{30}H_{44}O_2$ (436,65). Ber. C 82,51. H 10,16. Gef. C 82,30; 82,30. H 10,17; 9,86%.

Die katalytische Desacetylierung des letzteren Enolacetates (Kochen von 0,50 g Substanz 15 Minuten in 5 ml wasserfreiem Methanol mit 1 ml 0,1n Natriummethylatlösung) lieferte Isoergosteron (**IV**): 0,27 g, Schmp. 105—107°, Misch-Schmp. 105—108°; $[\alpha]_D^{17}$ —25,2° (c = 2,00 in Chloroform).

b) Mit Isomerisierung verbundenes Acetylieren

7,50 g Isoergosteron (**IV**) (Schmp. 107—108°; $[\alpha]_D$ —27,0°) wurden in einem Gemisch von 60 ml frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 60 ml chemisch reinem Acetylchlorid unter Lichtabschluß im Stickstoffstrom 6 Stdn. unter Rückflußkühlung gekocht, sodann das Acetylchlorid bei 50—55° abdestilliert. Nach Zugabe von 4 ml Wasser zur rückständigen dunkelbraunen Lösung begann das Kristallisieren: 5,32 g blaß drappfarbige Kristalle (Ausbeute 64,2%), Schmp. 142—144°. Aus einer 60fachen Menge 96%igen Äthanol umkristallisiert, erhielt man 3-Acetoxy-^{3,5,7,22}-ergostatetraen (**III**) von entsprechender Qualität, Schmp. 147—149°, keine Schmp.-Erniedrigung mit dem aus Ergosteron hergestellten Enolacetat. $[\alpha]_D^{16}$ —139° (in Chloroform, c = 0,8).

$C_{30}H_{44}O_2$ (436,65). Ber. C 82,51. H 10,16. Gef. C 82,23; 82,37. H 10,11; 10,20%.

2,2 g Enolacetat in üblicher Weise desacetyliert (in wasserfreiem Methanol mit Natriummethylat) lieferte 1,92 g Ergosteron, Schmp. 131—133°, $[\alpha]_D^{17}$ —16,2°. Keine Schmp.-Erniedrigung mit authentischem $\Delta^{4,7,22}$-Ergostatrien-3-on.

Verfasser sprechen ihren aufrichtigen Dank aus: Herrn Prof. D. BEKE, Vorstand des Instituts für Organische Chemie der Technischen Universität Budapest, ferner der Direktion der Chinoin-Fabrik für ihren Beistand bei der Durchführung vorliegender Versuche, dem Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Technischen Universität Budapest für die Aufnahme der ultravioletten bzw. infraroten Spektren, Frl. I. BATTA für die Mikroanalysen, Herrn I. GERI, Frl. J. BORSI und Frl. P. BÖRCS für die Ausführung einiger Teile der präparativen Arbeit.

ZUSAMMENFASSUNG

Auf Grund der Untersuchung des Drehungsvermögens bzw. der ultravioletten und infraroten Lichtabsorption von »Ergosteron«-Proben verschiedenen Ursprungs bewiesen Verfasser, daß das — den Großteil der Proben bildende — $\Delta^{4,7,22}$-Ergostatrien 3-on in Abhängigkeit von der angewandten Darstellungsmethode durch 3—5% $\Delta^{5,7,22}$-Ergostatrien-3-on verunreinigt sei. Reines $\Delta^{4,7,22}$-Ergostatrien-3-on konnte nur durch katalytische Desacetylierung des Ergosteronenolacetates erhalten werden.

Es wird eine Methode für die Herstellung von $\Delta^{4,7,22}$-Ergostatrien-3-on und $\Delta^{4,6,22}$-Ergostatrien-3-on aus 3-Acetoxy-$\Delta^{3,5,7,22}$-ergostatetraen mit katalytischer Desacetylierung beschrieben.

Es wurde aus $\Delta^{4,6,22}$-Ergostatrien-3-on mit einer durch Acetylchlorid katalysierten Isomerisierung und Acetylierung 3-Acetoxy-$\Delta^{3,5,7,22}$-ergostatetraen dargestellt.

Es wird eine Möglichkeit der gegenseitigen Umwandlung von Ergosteronisomeren ineinander vorgeschlagen.

LITERATUR

1. I. DŐRY, I. GERI: Acta Chim. Hung. **17,** 411 (1958).
2. R. V. OPPENAUER: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **56,** 137 (1937).
3. F. WETTER, C. DIMROTH: Ber. **70 B,** 1665 (1937).
4. D. A. SHEPHERD, R. A. DONIA, J. ALLAN CAMPBELL, B. A. JOHNSON, R. P. HOLYSZ, G. SLOMP, J. E. STAFFORD, R. L. PEDERSON, A. C. OTT: J. Amer. Chem. Soc. **77,** 1212 (1955).
5. I. M. HEILBRON, T. KENNEDY, F. S. SPRING, G. SWAIN: J. Chem. Soc. **1938,** 869.
6. I. N. NASAROW, L. D. BERGELSSON: Химия стероидных гормонов (Die Chemie der Streoidhormone) (Akad. Wiss. UdSSR, Moskau) 1955. S. 40.

7. A. BUTENANDT, J. SCHMIDT-THOMÉ: Ber. **69,** 886 (1936).
8. I. N. NASAROW, L. D. BERGELSSON: siehe unter 6. S. 207—208.
9. U. WESTPHAL: Ber. **70,** 2134 (1937).
10. L. F. FIESER: J. Amer. Chem. Soc. **75,** 5421 (1953).
11. I. N. NASAROW, L. D. BERGELSSON: siehe unter 6. S. 47.
12. A. F. DAGLISH, J. GREEN, V. D. POOLE: Chem. Ind. **1953,** 1207.
13. A. F. DAGLISH, J. GREEN, V. D. POOLE: J. Chem. Soc. **1954,** 2627.
14. R. ANTONUCCI, S. BERNSTEIN, R. LITTEL, K. J. SAX, J. H. WILLIAMS: J. Org. Chem. **17,** 1341 (1952).
15. H. SCHALTEGGER: Helv. Chim. Acta **33,** 2101 (1950).
16. D. A. SHEPHERD, G. SLOMP: Chem. Eng. News **1953,** 3977.
17. W. G. DAUBEN, J. F. EASTHEM, R. A. MICHELI, K. H. TAKEMURA, L. MANDELL, J. M. CHEMERDA: J. Amer. Chem. Soc. **75,** 3255 (1953).

INVESTIGATIONS ON COMPOUNDS OF A STERANE SKELETON, II.

On the structure of ergosteron isomers

I. DŐRY and G. SZABÓ

(Institute for Organic Chemistry, Technical University, Budapest, and Chinoin Factory of Drugs and Chemical Products, Budapest)

Received July 4, 1958

S u m m a r y

It was proved on the basis of the investigation of the rotatory power and ultraviolet and infrared absorption of "ergosteron" samples of various origin that they contain, besides the bulk of $\Delta^{4,7,22}$-ergostatriene-3-one, 3—5% of $\Delta^{5,7,22}$-ergostatriene-3-one as a defilement, depending on the applied method of preparation.

A method is presented for the preparation of $\Delta^{4,7,22}$-ergostatriene-3-one and $\Delta^{4,6,22}$-ergostatriene-3-one from 3-acetoxy-$\Delta^{3,5,7,22}$-ergostatetraene, by catalytic deacetylation.

The treatment of $\Delta^{4,6,22}$-ergostatriene-3-one with acetyl chloride yielded, on catalytic isomerisation and acetylation, 3-acetoxy-$\Delta^{3,5,7,22}$-ergostatetraene.

A possibility is suggested for the conversion into each other of ergosterone isomers.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СОЕДИНЕНИЙ СО СТЕРАНОВЫМ СКЕЛЕТОМ, II.

О строении изомеров эргостерона

И. ДЭРИ и Г. САБО

(Институт органической химии Технического Университета, г. Будапешт, и завод фармацевтических и химических препаратов »Хиноин«, г. Будапешт)

Поступило 4. июля 1958 г.

Р е з ю м е

На основании исследования оптического вращения и светопоглощения в ультрафиолетовом и инфракрасном свете образцов «эргостерона» авторы установили, что составляющий основную массу образцов $\Delta^{4,7,22}$-эргостатриен-3-он, в зависимости от метода получения, в 3—5%-ом количестве загрязнен $\Delta^{5,7,22}$-эргостатриен-3-он-ом. Чистый $\Delta^{4,7,22}$-эргостатриен-3-он получается только в результате каталитического дезацетилирования эргостерон-энольацетата.

Описан метод получения $\Delta^{4,7,22}$-эргостатриен-3-он-а и $\Delta^{4,6,22}$-эргостатриен-3-он-а из 3-ацетокси-$\Delta^{3,5,7,22}$-эргостатетраена путем каталитического дезацетилирования.

Из $\Delta^{4,6,22}$-эргостатриен-3-он-а получен 3-ацетокси-$\Delta^{3,5,7,22}$-эргостатетраен путем катализированных хлористым ацетилом изомеризации и ацетилирования.

Указывается возможность взаимопревращения изомеров эргостерона.

István DŐRY
Gábor SZABÓ
Budapest IV. (Újpest), Tó u. 1—3.

UNTERSUCHUNGEN VON VERBINDUNGEN MIT STERANGERÜST, III.*

DEHALOGENIEREN VON CHOLESTERINDIBROMIDESTERN MIT TRIALKYLPHOSPHITEN

I. Dőry

(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Budapest, und Chinoin, Fabrik für Arzneimittel- und chemische Produkte, Budapest)

Eingegangen am 4. Juli 1958**

Vor kurzem veröffentlichten Hunziker und Müllner [1] eine neue Methode zur Herstellung des 7-Dehydrocholesterins, die im wesentlichen darin besteht, daß man 7-Bromcholesterylester in heißem Xylol mit Trialkylphosphiten dehydrohalogeniert, wobei eine Ausbeute erhalten wird, die jene der bisher üblichen Methoden (Anwendung organischer bzw. anorganischer Basen) übertrifft. Der Prozeß stellt — wie von den erwähnten Autoren erklärt wird — einen besonderen Fall der Arbusowschen Reaktion dar.

Trialkylphosphite reagieren bekanntlich sehr leicht nicht nur mit Halogenwasserstoffen, sondern auch mit elementaren [2] bzw. organisch gebundenen Halogenen [3, 4], wobei unter Bildung von Alkylhalogeniden fünfwertige Phosphorderivate entstehen:

$$(RO)_3P + X_2 \rightarrow (RO)_3PX_2 \rightarrow RX + (RO)_2P(O)X \tag{1}$$

wobei X ein Halogenatom bedeutet, und

$$(RO)_3P + CHBr_3 \longrightarrow \begin{matrix} (RO)_2 & & CHBr_2 \\ & \diagdown\!\!\!\!\diagdown P \diagup & \\ RO & & Br \end{matrix} \longrightarrow (RO)_2 = \underset{\underset{O}{\|}}{P} - CHBr_2 + RBr \tag{2}$$

Die Reaktionen (1) und (2) können auch in die Reihe der Nebenprozesse der Arbusowschen Umwandlung eingeteilt, und zum Dehalogenieren von Polyhalogenverbindungen angewendet werden. So entstehen z. B. aus vizinalen Dihalogenverbindungen (Styroldibromid) auf Einwirkung von Phosphorsäureestern ungesättigte Verbindungen (Styrol) [5] nach folgender Reaktionsgleichung:

$$C_6H_5 \cdot CHBr{-}CH_2Br + (C_2H_5O)_3P \longrightarrow \tag{3}$$

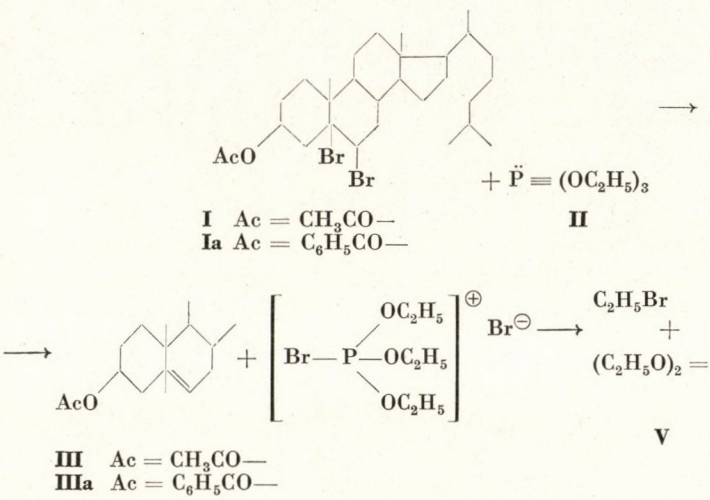
$$\longrightarrow C_6H_5 \cdot CH = CH_2 + \left[\begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix} \diagdown P \begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ - OC_2H_5 \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix} \right] \longrightarrow C_2H_5Br + (C_2H_5O)_2{=}P{=}O{-}Br$$

* Mitteilung II.: I. Dőry, G. Szabó: Acta Chim. Hung. **19**, 243 (1959).
** Vorgelegt von Á. Gerecs am 13. Februar 1959.

Die als Zwischenprodukt gebildete fünfwertige Phosphorverbindung — wie bereits in der Reaktion (1) — wandelt sich unter Abspaltung von Alkylhalogenid zu einem Phosphorsäurederivat um.

In Kenntnis der beim Dehydrohalogeniere der Monobromderivate des Cholesterins erhaltenen guten Ergebnisse wurde versucht, Cholesterindibromidester durch Trialkylphosphite zu dehalogenieren. Im Vergleich mit dem in üblicher Weise mit Zinkstaub durchgeführten Dehalogenieren versprach die Arbeit in homogener Phase gewisse Vorteile. Nachdem in der Chemie der Sterine die Doppelbindung vorübergehend oft durch Sättigung mit Brom und durch ein später erfolgendes Dehalogenieren geschützt wird, haben die vorliegenden Untersuchungen vom praktischen Gesichtspunkte gewisse Wichtigkeit.

Bei den Vorversuchen erhielten wir aus Cholesterindibromidacetat (**I**) bzw. -benzoat (**Ia**) in heißem Xylol durch Einwirkung von Trimethylphosphit ein bromfreies Produkt, das sich als Cholesterylacetat (**III**) bzw. -benzoat (**IIIa**) erwies. Bei den ausführlicheren Untersuchungen wurde als Trialkylphosphit der Triäthylester der phosphorigen Säure (**II**) herangezogen, da in dieser Weise das entstehende Nebenprodukt (Äthylbromid, **IV**) quantitativ bequem zu messen war.* Im Falle des Entbromierens vom Acetylcholesterindibromid (**I**) mit Triäthylphosphit [6] deutete die isolierte und gemessene Menge des Äthylbromids (**IV**) darauf hin, daß der Prozeß ähnlich der Reaktionsfolge (3) verläuft:



* HUNZIKER und MÜLLNER [1] weisen — obwohl sie den Mechanismus der Dehalogenierungsreaktion ausführlich beschreiben — auf die Messung bzw. auf den Nachweis des entstandenen Alkylhalogenids nicht hin.

und daß das entstandene Diäthylphosphorsäurebromid (V) mit dem im Überschuß angewandten Triäthylphosphit (II) unter Bildung von Äthylbromid (IV) reagiert:

$$\underset{\mathbf{V}}{(C_2H_5O)_2=P(=O)Br} + \underset{\mathbf{II}}{\ddot{P}\equiv(OC_2H_5)_3} \rightleftharpoons \underset{\mathbf{IV}}{(C_2H_5O)_2=P-O-P(=O)=(OC_2H_5)_2} + C_2H_5Br \qquad (5)$$

Auf die Möglichkeit der Reaktion (5) wurde schon von ARBUSOW und LUGOWKIN [5] hingewiesen.

Den Reaktionsgleichungen (4) und (5) gemäß sollte nach dem Dehalogenieren die Gesamtmenge des Broms als Äthylbromid anwesend sein. Die Versuchsergebnisse zeigten jedoch, daß die Menge des isolierten Äthylbromids um 10—15% weniger als die berechnete betrug (2 Mole). Dagegen konnte während der Verarbeitung des Reaktionsgemisches, bei der die Rückstände des Lösungsmittels durch Destillation entfernt wurden, in geringer Menge ein bromhaltiges Destillat isoliert werden, das auf Grund seines Siedepunktes und seiner Refraktion mit dem von GILJM KAMAJ beschriebenen Diäthylphosphorsäurebromid [4] identisch ist. Daraus folgt aber, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen die Reaktion (5) nicht quantitativ verlief.

Daher führte das in heißem Xylol mit Triäthylphosphit (II) durchgeführte Dehalogenieren des Acetylcholesterindibromids (I) zu Cholesterylacetat (III), welches außer der Elementaranalyse und den physikalischen Konstanten auch durch Umwandlung mittels katalytischer Desacetylierung zu Cholesterin [7] identifiziert wurde. Ähnlicherweise lieferte Benzoylcholesterindibromid (Ia) [8] auf Einwirkung von Triäthylphosphit Cholesterylbenzoat (IIIa), das auf bekannte Weise, sowie durch Verseifung identifiziert wurde.

Unsere Versuche zum Dehalogenieren in heißem Benzol blieben erfolglos: es konnte kein Äthylbromid isoliert werden, die Bromprodukte wurden unverändert rückgewonnen. Diese Beobachtung stimmt mit den Angaben von ARBUSOW [5] über das Dehalogenieren des Styroldibromids völlig überein.

Beschreibung der Versuche

Entbromieren des Acetyl-cholesterindibromids durch Triäthylphosphit

120 ml abs. Xylol und 60,0 g (0,36 Mol) Triäthylphosphit (II, Sdp. $_{20-24\ mm\ Hg}$: 60—65°) wurden in einen mit einem Dosierungstrichter und mit einer theoretisch 20 Böden entsprechenden Kolonne versehenen 500 ml Rundkolben eingewogen. Dem kochenden Gemisch wurde tropfenweise, innerhalb 10 Minuten, die Lösung von 58,9 g (0,1 Mol) Acetylcholesterindibromid (I, Schmp. 111—112°) in 160 ml abs. Xylol hinzugefügt und das Kochen noch 3 Stunden fortgesetzt. Während dieser Zeit gingen bei 38—40° C langsam 13,5 ml (9,40 g, 86,2% d. Th.) Äthylbromid über, sodann noch 12 ml eines Übergangsdestillats (bis 120° C). Nach

Abkühlung der Lösung wurde das Lösungsmittel auf dem Wasserbade im Vakuum abdestilliert und die Spuren der anwesenden flüchtigen Komponenten in einem Vakuum von 2—3 mm Hg entfernt. Das um 140° C übergehende Destillat von einigen Tröpfchen zeigte den Brechungsindex n_D^{22}: 1,4320 (Diäthyl-phosphorsäurebromid, V). Das rückständige lichtbraune Harz (50,90 g) wurde in 85 ml heißem Aceton gelöst, filtriert und nach Zugabe von 40 ml Methanol kristallisiert. Nach Abkühlen mit Salz—Eismischung, wurden die Kristalle abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Exsikkator getrocknet: 35,80 g (85,8% d. Th.), Schmp. 95—108°. Nach Umkristallisieren aus einem Gemisch von Aceton und Methanol: 34,20 g schneeweiße Kristalle, Schmp. 110—115°; $[\alpha]_D^{19}$ —36,5° (c = 2,2, in Chloroform). Auf Grund des Schmelzpunktes, des Drehungsvermögens und der Analysenergebnisse ist die Substanz Cholesterylacetat (**III**).

$C_{29}H_{48}O_2$ (428,67). Ber. C 81,25. H 11,29. Gef. C 81,33; 81,31. H 11,11; 11,19%.

Desacetylieren

Eine aus 5,00 g der oben erhaltene Substanz und 50 ml abs. Methanol bereitete Suspension wurde bis zum Sieden erwärmt, der heißen Flüssigkeit 10 ml 0,1n Natriummethylatlösung zugefügt, und 1 Stunde gekocht. Nach Filtrieren und Zugabe einiger Tropfen Eisessigs begann die Kristallisation. Nach starker Abkühlung wurden die Kristalle abfiltriert und getrocknet: 3,20 g, Schmp. 145—147°; $[\alpha]_D^{25}$ —39,1° (c = 1,9 in Chloroform). Mit Cholesterin vermischt, wurde keine Schmelzpunktserniedrigung beobachtet.

Reaktion von Benzoyl-cholesterindibromid mit Triäthylphosphit

60 ml abs. Xylol und 30,0 g (0,18 Mol) Triäthylphosphit wurden in einen, dem vorangehender Versuche ähnlich versehenen 300 ml Rundkolben eingemessen und bis zum Sieden erwärmt. Das heiße Gemisch wurde sodann innerhalb 10 Minuten mit einer tropfenweise hinzugefügten lauwarmen Lösung von 32,5 g (0,05 Mol) Benzoyl-cholesterindibromid (**Ia**, Schmp. 125—130°) in 80 ml Xylol versetzt. Während eines 3,5 Stunden langen Kochens gingen durch die Kolonne, bei 38—40° Kopftemperatur, 7 ml Destillat über: 4,90 g Äthylbromid (90% d. Th.). Die Verarbeitung des Gemisches nach der vorangehend angeführten Methode lieferte 33,90 g eines rasch kristallisierenden Harzes, das aus 100 ml heißem Aceton umkristallisiert wurde. Nach Filtrieren bei —10° und Trocknen im Exsikkator: 19,80 g (80,8%) einer weißen, kristallinen Substanz, Schmp. 138—142°. Nach Umkristallisieren aus Aceton: 17,30 g, Schmp. 142—150°; $[\alpha]_D^{28}$ —12,0° (c = 2,2 in Chloroform). Auch den Analysenergebnissen nach erwies sich die Substanz als Cholesterylbenzoat (**IIIa**).

$C_{34}H_{50}O_2$ (490,74). Ber. C 83,21. H 10,27. Gef. C 83,12; 83,15. H 10,24; 10,19%.

Verseifung

Einer Lösung von 2,00 g Kaliumhydroxyd in 50 ml 96% Äthanol wurden 5,00 g der obigen Substanz zugegeben, und nach Verdünnen mit 50 ml Äthanol eine halbe Stunde gekocht. Im Eisschrank schieden sich aus der homogenen orangefarbigen Lösung Kristalle ab: 3,10 g, Schmp. 146—149°; $[\alpha]_D^{25}$ —37,3° (c = 2,3 in Chloroform). Misch-Schmp. mit authentischem Cholesterin 146—149°.

Verfasser spricht hier Prof. D. BEKE, Vorstand des Instituts für Organische Chemie der Technischen Universität Budapest, sowie den Leitern der Fabrik Chinoin seinen aufrichtigen Dank für die Untersuchungsmöglichkeit und für das stätige Interesse aus. Für die Durchführung der Mikroanalysen gebührt Frl. I. BATTA, für die Mithilfe bei den Versuchsarbeiten Frau E. SMUDLA-HOLCZHAKKER Dank.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Cholesterindibromidester wandeln sich bei der Reaktion mit Trialkylphosphiten in heißem Xylol infolge Bromabspaltung — unter Bildung von Alkylbromiden — zu Cholesterinestern um.

Wird Triäthylphosphit in Überschuß angewandt, so erscheinen 85—90% des Bromgehaltes des Cholesterindibromidderivates als Äthylbromid, da das unter Abspaltung von 1 Mol Äthylbromid entstehende Diäthylphosphorsäurebromid mit dem anwesenden Triäthylphosphit zum Teil reagiert, wobei ein weiteres Mol Äthylbromid abgespalten wird.

LITERATUR

1. F. HUNZIKER, F. X. MÜLLNER: Helv. Chim. Acta **41,** 70 (1958).
2. G. M. KOSOLAPOFF: Organophosphorus Compounds (J. Wiley and Sons, New York) 1950. S. 213.
3. B. A. ARBUSOW: Реакции и методы исследования органических соединений (Reaktionen und Methoden der Untersuchung organischer Verbindungen) (Goschimisdat, Moskau) 1954. Bd. 3, S. 17.
4. GILJM KAMAJ: Докл. акад. наук СССР. (Ber. Akad. Wiss. UdSSR.) **79,** 795 (1951).
5. B. A. ARBUSOW, B. P. LUGOWKIN: Ж. общ. хим. (Z. allg. Chem.) **21,** 99 (1951).
6. F. REINITZER: Monatsh. Chem. **9,** 428 (1888).
7. I. DŐRY, I. GERI: Acta Chim. Hung. **17,** 411 (1958).
8. D. H. R. BARTON, E. MILLER, H. T. YOUNG: J. Chem. Soc. **1951,** 2598.

INVESTIGATIONS ON COMPOUNDS OF STERANE SKELETON, III.

Dehalogenation of esters of cholesterine dibromide with the use of trialkyl phosphites

I. DŐRY

(Institute for Organic Chemistry, Technical University, Budapest, and Chinoin Factory of Drugs and Chemical Products, Budapest)

Received July 4, 1958

Summary

It was found that the esters of cholesterine dibromide, on reacting in hot xylene with trialkyl phosphites, convert into esters of cholesterine, during formation of alkyl bromides.

On applying triethyl phosphite in excess, 85—90% of the bromine content of the cholesterine dibromide derivate appears as ethyl bromide, because diethyl phosphoric bromide, which forms during development of 1 mole of ethylbromide, further partially reacts with the present triethyl phosphite, during the formation of another mole of ethylbromide.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СОЕДИНЕНИЙ СО СТЕРАНОВЫМ СКЕЛЕТОМ, III.

Дегалогенирование эфиров дибромхолестерина триалкилфосфитами

И. ДЭРИ

(Институт органической химии Технического Университета, г. Будапешт, и Завод фармацевтических и химических препаратов «Хиноин», г. Будапешт)

Поступило 4. июля 1958 г.

Резюме

Эфиры дибромхолестерина при их реакции с триалкилфосфитами в горячем ксилоле в результате потери брома превращаются в эфиры холестерина, при образовании алкилбромида.

При применении триэтилфосфита в избытке, 85—90%-ов содержания брома производного дибромхолестерина появляется в виде бромистого этила, так как образующийся наряду с 1 молем бромистого этила бромангидрид диэтилового эфира фосфорной кислоты отчасти реагирует с присутствующим в избытке триэтилфосфитом, образуя при этом дальнейший моль бромистого этила.

István DŐRY; Budapest IV. Újpest, Tó u. 1—3.

EINE NEUE ISOCHINOLIN-RINGSCHLUSS-REAKTION, III.*

DIE REAKTION DES KOTARNONS MIT AROMATISCHEN AMINEN

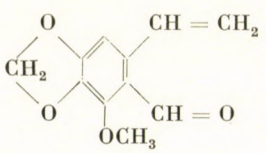
D. Beke, K. Harsányi und D. Korbonits

(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

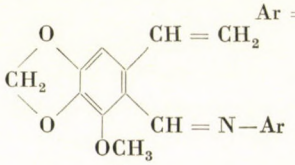
Eingegangen am 29. August 1958**

In der ersten Mitteilung dieser Reihe [1] berichteten wir, daß das Kotarnon (2-Vinyl-4,5-methylendioxy-6-methoxy-benzaldehyd, **I**) mit Anilin in alkoholisch-alkalischer Lösung je nach den Reaktionsbedingungen entweder unter Bildung einer Schiffschen Base (Kotarnonanil, **IIa**) oder von 1-Äthoxy-2-phenyl-norhydrokotarnin (**IIIa**) reagiert. Letztere Verbindung entsteht in guter Ausbeute auch beim Erwärmen des Kotarnonanils in alkoholischer Lauge.

Beim weiteren Studium der Reaktion gelang uns in einigen Versuchen die Isolierung geringer Mengen einer, bei 142° schmelzenden Verbindung aus den Mutterlaugen, welche sich auf Grund der Analysendaten, sowie ihres chemischen Verhaltens mit dem aus dem N-Phenyl-norkotarnin (**IVa**) bei der Einwirkung von Anilin entstehenden 1-Anilino-2-phenyl-norhydrokotarnin (**Va**) als identisch erwies. Beim Erwärmen eines Gemisches von Anilin und Kotarnon in butyl-, statt äthylalkoholischer Lauge trat die Bildung des 1-Anilino-2-phenyl-norhydrokotarnins gegenüber der des 1-[n-Butoxy]-2-phenyl-norhydrokotarnins (**IIIb**) auch dann in den Vordergrund, wenn

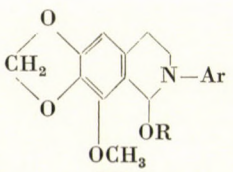


I



II

Ar = Phenyl (a)
p-Tolyl (b)
p-Methoxyphenyl (c)
p-Chlorphenyl (d)
p-Carbäthoxyphenyl (e)
p-Acetylphenyl (f)
2,4-Dichlorphenyl (g)

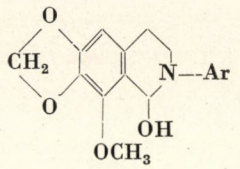


III

R = C_2H_5, Ar = Phenyl (a)
n—C_4H_9, Phenyl (b)
C_2H_5, p-Tolyl (c)
C_2H_5, p-Methoxyphenyl (d)
C_2H_5, p-Chlorphenyl (e)
C_2H_5, p-Bromphenyl (f)

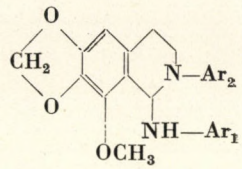
* II. Mitteilung: D. Beke, K. Harsányi, D. Korbonits: Magy. Kém. Folyóirat **64,** 118 (1958); Acta Chim. Hung. **16,** 439 (1958).

** Vorgelegt von Z. Csűrös am 13. Februar 1959.



IV

Ar = Phenyl (a)
p-Tolyl (b)
p-Methoxyphenyl (c)



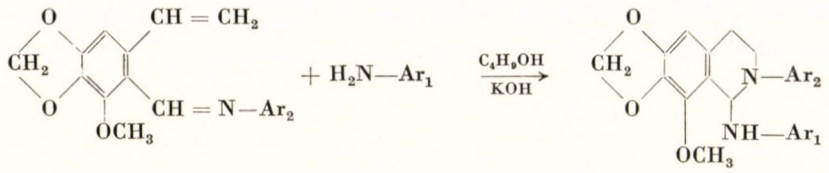
V

man pro Mol Kotarnon nur 1 Mol Anilin benutzte. Beim Erwärmen von Kotarnonanil in butylalkoholischer Lauge entstehen auch ohne Zugabe von Anilin die 1-(n-Butoxy)- und die 1-Anilino-Verbindung nebeneinander; d. h., daß die primär gebildete 1-(n-Butoxy)-Verbindung Anilin auch dem Kotarnonanil zu entziehen vermag.

Bekanntlich [2] reagieren primäre aromatische Amine mit Aldehyden unter Bildung SCHIFFscher Basen um so leichter, je basischer sie sind. Bei der Untersuchung der gegenseitigen Einwirkung von Kotarnon und in p-Stellung verschieden substitutierten Anilinen fanden wir, daß die Basizität auch in Hinsicht auf die Cyklisierung von entscheidender Wichtigkeit ist. Das p-Toluidin, welches wegen des +I und des Hyperkonjugationseffektes der Methylgruppe basischer als das Anilin ist, liefert je nach den Reaktionsbedingungen in guter Ausbeute entweder die SCHIFFsche Base, oder das 1-Alkoxy-, bzw. 1-Arylamino-2-aryl-norhydrokotarnin. Ähnlich reagieren mit Kotarnon die in p-Stellung durch —I- und +T-Effekte ausübende Substituenten substituierte Aniline, u. zw. unabhängig davon, ob der +T-Effekt den —I-Effekt überwiegt (wie beim p-Anisidin) oder umgekehrt (wie beim p-Chlor- und p-Bromanilin). Bei der Einführung eines zweiten Chloratoms in die o-Stellung des p-Chloranilins verarmt jedoch das N-Atom wegen der gleichzeitigen Einwirkung beider Chloratome derart an Elektronen, daß es nur zur Bildung der SCHIFFschen Base kommt, und sich kein Ringschluß abspielen kann. Die durch die —I- und —T-Effekte ausübenden Oxo-und Carbäthoxygruppen substituierten Aniline (p-Aminoacetophenon und p-Aminobenzoesäureester) bilden mit dem Kotarnon ebenfalls nur SCHIFFsche Basen, während das p-Nitranilin wegen des überaus starken —I- und —T-Effektes der Nitrogruppe unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht einmal zur Bildung der SCHIFFschen Base fähig ist.

Die aus dem p-Toluidin, dem p-Chlor- und p-Bromanilin mit Kotarnon gebildeten SCHIFFschen Basen liefern beim Erwärmen mit äthylalkoholischer Lauge ebenfalls die entsprechenden 1-Äthoxy-2-aryl-norhydrokotarnine, in butylalkoholischer Lauge in Gegenwart von Arylaminen dagegen verschiedene 1-Arylamino-2-aryl-norhydrokotarnine. Beim Erwärmen dieser SCHIFFschen Basen in butylalkoholischer Lauge in Gegenwart eines von dem an ihrem Aufbau teilnehmenden verschiedenen Amins wurde in keinem der in großer Zahl ausgeführten Versuche die Verdrängung des einen Amins durch das

andere beobachtet [3]; es entstand immer nur ein einziges Derivat, u. zw. das, in welchem die schon in der SCHIFFschen Base anwesende Arylgruppe am Ringstickstoff steht:



In der ersten Mitteilung [1] wurde schon erwähnt, daß sich die verschiedenen 1-Alkoxy-2-phenyl-nor-hydrokotarnine durch kurzes Erwärmen mit dem betreffenden Alkohol gegenseitig ineinander umwandeln lassen. So kann man die durch direkten Ringschluß nicht zugänglichen 1-n-Butoxyderivate einfach durch Umkristallisieren z. B. der 1-Äthoxyderivate aus n-Butanol darstellen. Die Alkoxygruppen in Stellung 1 lassen sich durch Einwirkung des betreffenden aromatischen Amins auch gegen Arylaminogruppen austauschen. Die Reaktion spielt sich auch in umgekehrter Richtung ab; Arylaminogruppen in Stellung 1 können durch ein einige Minuten langes Erwärmen mit dem betreffenden Alkohol leicht gegen die Methoxy-, Äthoxy- oder n-Propoxy-Gruppe ausgetauscht werden. Eine Ausnahme bildet der n-Butylalkohol, aus welchem sich die meisten 1-Arylaminoderivate unverändert umkristallisieren lassen; von den untersuchten Verbindungen konnte nur das 1-(p-Tolylamino)-2-(p-tolyl)-nor-hydrokotarnin durch wiederholtes Umkristallisieren aus n-Butylalkohol in das 1-(n-Butoxy)-2-(p-tolyl)-nor-hydrokotarnin umgewandelt werden. Die Arylaminogruppe in Stellung 1 läßt sich durch kurzes Erwärmen mit Aminen in n-butanolischer Lösung auch gegen andere Arylaminogruppen austauschen.

Sowohl die 1-Alkoxy- als auch die 1-Arylaminoderivate können durch Zersetzen mit Mineralsäuren in die in Tabelle II angeführten 3,4-Dihydroisochinoliniumsalze umgewandelt werden, aus welchen sich bei der Einwirkung von Lauge die entsprechenden Aminocarbinole (IV, Tabelle III) gewinnen lassen.

Beschreibung der Versuche

A) *Gewinnung der* SCHIFF*schen Basen*

Kotarnon-p-methylanil (IIb)

10,30 g (0,05 Mol) Kotarnon wurden im Porzellanmörser mit 5,90 g (0,055 Mol) p-Toluidin verrieben, wobei das Gemisch zerfloß. Nach einigen Stunden begann die Substanz fest zu werden und nach 2tägigem Stehen wurde sie völlig fest. Man verrieb mit 60 ml kaltem Äthanol und filtrierte. Ausbeute: 12,90 g (87,5%), schwach cremefarbenes Pulver, Fp.: 80° C.
$C_{18}H_{17}O_3N$ (295,33). Ber. N 4,74. Gef. N 4,74%.

Kotarnon-p-methoxyanil (IIc)

10,30 g (0,05 Mol) Kotarnon und 9,30 g (0,075 Mol) p-Anisidin wurden mit einem Gemisch von 3 ml Pyridin und 150 ml Äthanol bei Zimmertemperatur 10 Minuten lang geschüttelt, bis sich eine völlig homogene Lösung bildete. Man schüttelte noch eine Minute mit Tierkohle, filtrierte, ließ 3 Tage im Eisschrank stehen und saugte die abgeschiedenen Kristalle ab. Ausbeute: 12,65 g (81,3%), Fp.: 82° C.

$C_{18}H_{17}O_5N$ (311,33). Ber. C 69,44; H 5,50; N 4,50. Gef. C 69,37; H 5,24; N 4,85%.

Ebenso wurden folgende SCHIFFschen Basen dargestellt:

Kotarnon-p-chloranil (IId)

Ausbeute: 82%, Fp.: 91—92° C.

$C_{17}H_{14}O_3NCl$ (315,75). Ber. C 64,66; H 4,47; N 4,44. Gef. C 64,90; H 4,44; N 4,80%.

Kotarnon-p-carbäthoxyanil (IIe)

Ausbeute: 68%, Fp.: 92—95° C.

$C_{20}H_{19}O_5$ (353,36). Ber. C 67,98; H 5,42; N 3,96. Gef. C 67,88; H 5,20; N 3,95%.

Kotarnon-p-acetylanil (IIf)

10,30 g (0,05 Mol) Kotarnon und 8,80 g (0,065 Mol) p-Aminoacetophenon wurden mit einem Gemisch von 4 ml 50%iger Kalilauge und 150 ml Äthanol bei Zimmertemperatur bis zur völligen Auflösung geschüttelt, nach Behandlung mit Tierkohle filtriert, dann 2 Tage lang bei Zimmertemperatur und noch einige Tage im Eisschrank stehen gelassen. Ausbeute: 12,38 g (76,5%), nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 130—131° C schmelzende gelbe, pulverförmige Substanz.

$C_{19}H_{17}O_4N$ (323,34). Ber. C 70,57; H 5,30; N 4,33. Gef. C 70,40; H 5,05; N 4,34%

Kotarnon-2,4-dichloranil (IIg)

1,03 g (0,005 Mol) Kotarnon und 0,9 g (0,0055 Mol) 2,4-Dichloranilin wurden in Gegenwart von 4 ml Benzol im Mörser gründlich verrieben, wobei das Gemisch ganz zerfloß. Nach dem Verdunsten des Benzols pulverisierte man den harten Rückstand und wusch ihn mit Benzol. Ausbeute: 1,1 g (63%), Fp.: 88—90° C.

$C_{17}H_{13}O_3NCl_2$ (350,19). Ber. N 3,24. Gef. N 3,26%.

B) *Darstellung der 1-Alkoxy-2-aryl-nor-hydrokotarnine*

1-Äthoxy-2-(p-tolyl)-nor-hydrokotarnin (IIIc)

a) 6,00 g (0,029 Mol) Kotarnon und 4,70 g (0,044 Mol) p-Toluidin wurden mit einem Gemisch von 70 ml Äthanol und 1,2 ml 60%iger Kalilauge auf dem Wasserbade zwei Stunden erwärmt, sodann mit Tierkohle behandelt und filtriert. Nach einige Tage langem Stehen im Eisschrank filtrierte man die abgeschiedenen farblosen Kristalle. Ausbeute: 5,52 g (55,5%), Fp.: 128° C.

b) 1,47 g (0,005 Mol) Kotarnon-p-methylanil wurden mit einem Gemisch von 15 ml Äthanol und 0,2 ml 50%iger Kalilauge 2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, über Nacht im Eisschrank stehen gelassen und die abgeschiedenen Kristalle filtriert. Ausbeute: 1,24 g (72,7%), Fp.: 127—128° C.

$C_{20}H_{23}O_4N$ (341,39). Ber. C 70,36; H 6,79. Gef. C 70,55; H 6,62%.

Ebenso wurden folgende Verbindungen dargestellt:

1-Äthoxy-2-(p-methoxyphenyl)-nor-hydrokotarnin (IIId)

Ausbeute: 66% (aus Kotarnon und p-Anisidin), bzw. 67% (aus der SCHIFFschen Base), Fp.: 115—117° C.

$C_{20}H_{23}O_5N$ (357,39). Ber. C 67,21; H 6,48. Gef. C 67,38; H 6,46%.

1-Äthoxy-2-(p-chlorphenyl)-nor-hydrokotarnin (IIIe)

Ausbeute: 89% (aus Kotarnon und p-Chloranilin), bzw. 85% (aus der SCHIFFschen Base), Fp.: 154° C.

$C_{19}H_{20}O_4NCl$ (361,82). Ber. C 63,07; H 5,57; N 3,87. Gef. C 63,25; H 5,68; N 4,17%.

1-Äthoxy-2-(p-bromphenyl)-nor-hydrokotarnin (IIIf)

Ausbeute: 78% (aus Kotarnon und p-Bromanilin), Fp.: 162—163° C.
$C_{19}H_{20}O_4NBr$ (406,28). Ber. C 56,16; H 4,92. Gef. C 56,04; H 4,82%.

1-(n-Butoxy)-2-phenyl-nor-hydrokotarnin (IIIg)

a) 2,0 g (0,0061 Mol) 1-Äthoxy-2-phenyl-nor-hydrokotarnin wurden in 9 ml n-Butanol 10 Minuten hindurch erwärmt. Nach dem Abkühlen im Eisschrank saugte man die Kristalle ab. Ausbeute: 1,35 g (62%), Fp.: 59—60° C.
$C_{21}H_{25}O_4N$ (355,42). Ber. C 70,96; H 7,00. Gef. C 70,87; H 7,15%.
b) 2,81 g (0,01 Mol) Kotarnonanil wurden mit einem Gemisch von 60 ml n-Butanol und 0,4 ml 50%iger Kalilauge 40 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Ausbeute: 0,80 g (23%), Fp.: 57—59° C. Nach längerem Stehen scheiden sich aus der Mutterlauge 0,52 g (14%) 1-Anilino-2-phenyl-norhydrokotarnin, Fp.: 135—138° C, ab.

Durch Umäthern des entsprechenden 1-Äthoxy-Derivates wurden auch folgende Verbindungen dargestellt:

1-(n-Butoxy)-2-(p-tolyl)-nor-hydrokotarnin (IIIh)

Ausbeute: 69%, Fp.: 82° C.
$C_{22}H_{27}O_4N$ (369,45). Ber. C 71,52; H 7,37. Gef. C 71,28; H 7,10%.

1-(n-Butoxy)-2-(p-chlorphenyl)-nor-hydrokotarnin (IIIi)

Ausbeute: 81,3%, Fp.: 84—86° C.
$C_{21}H_{24}O_4NCl$ (389,87). Ber. C 64,69; H 6,21. Gef. C 64,26; H 5,96%.

C) *Darstellung der 1-Arylamino-2-aryl-nor-hydrokotarnine*

1-Anilino-2-phenyl-nor-hydrokotarnin (Va)

Ein Gemisch von 1,45 g KOH, 1,45 ml Wasser, 100 ml n-Butanol, 12,36 g (0,06 Mol) Kotarnon und 11,5 ml (0,127 Mol) Anilin wurden 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Man ließ die Lösung 2 Tage im Eisschrank stehen und saugte dann die abgeschiedenen Kristalle ab. Ausbeute: 18,02 g (80,5%) einer nach Umkristallisation aus n-Butanol bei 142° C schmelzenden Substanz, welche mit dem aus N-Phenyl-nor-kotarnin bei der Einwirkung von Anilin entstehenden Produkt keine Schmelzpunktsdepression zeigte.
$C_{23}H_{22}O_5N_2$ (374,43). Ber. C 73,77; H 5,92; N 7,48. Gef. C 73,80; H 5,55; N 7,40%.

1-(p-Tolylamino)-2-phenyl-nor-hydrokotarnin (Vb)

1,40 g (0,005 Mol) Kotarnonanil und 0,59 g (0,0055 Mol) p-Toluidin wurden mit einem Gemisch von 12 ml n-Butanol mit 0,2 ml Kalilauge 30 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Man filtrierte sodann, ließ abkühlen und saugte die Kristalle ab. Ausbeute: 1,30 g (67%) einer nach mehrmaligem Umkristallisieren aus n-Butanol bei 140° C schmelzenden Substanz, die mit dem aus dem N-Phenyl-nor-kotarnin bei der Einwirkung von p-Toluidin entstehenden Produkt keine Schmelzpunktsdepression aufwies.
$C_{24}H_{24}O_3N_2$ (388,45). Ber. C 74,20; H 6,23. Gef. C 74,22; H 6,21%.

1-(α-Naphthylamino)-2-phenyl-nor-hydrokotarnin (Ve)

Man ließ ein Gemisch von 1,87 g (0,005 Mol) 1-Anilino-2-phenyl-nor-hydrokotarnin, 0,78 g (0,0051 Mol) α-Naphthylamin und 8 ml n-Butanol auf der Maschine 1 Stunde bei Zimmertemperatur schütteln. Ausbeute: 1,95 g (92%), Fp.: 157—158° C.
$C_{27}H_{24}O_3N_2$ (424,48). Ber. C 76,39; H 5,70. Gef. C 76,48; H 6,11%.

Analog den genannten Verbindungen wurden auch die in der Tabelle I angeführten 1-Arylamino-2-aryl-nor-hydrokotarnine dargestellt.

Tabelle I

1-Arylamino-2-aryl-nor-hydrokotarnine (V)

Ar_1	Ar	Fp C°	Ausbeute	Bruttoformel	Mol. Gew.	C%		H%		N%	
						Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
p-Methoxyphenyl	Phenyl	133	77[d], 75[b]	$C_{22}H_{24}O_4N_2$	404,45	71,27	71,41	5,98	5,50		
p-Chlorphenyl	,,	135—136	77[b], 70[c]	$C_{23}H_{21}O_3N_2Cl$	408,88	67,56	67,80	5,18	4,89		
p-Acetylphenyl	,,	172	93[b], 98[d]	$C_{25}H_{24}O_4N_2$	416,46					6,73	6,51
p-Nitrophenyl	,,	170	80[b], 77[d]	$C_{23}H_{21}O_5N_3$	419,42	65,86	65,74	5,05	4,81		
Phenyl	p-Tolyl	126	71[b], 99[c]	$C_{24}H_{24}O_3N_2$	388,45	74,20	74,34	6,23	6,23		
p-Tolyl	,,	129	80[a]	$C_{25}H_{26}O_3N_2$	402,48					6,96	7,09
p-Methoxyphenyl	,,	123	33[b], 95[c]	$C_{25}H_{26}O_4N_2$	418,48					6,69	6,64
α-Naphthyl	,,	159	75[b], 97[c]	$C_{28}H_{26}O_3N_2$	438,50	76,69	76,51	5,98	5,80		
p-Chlorphenyl	,,	142	60[b], 87[c]	$C_{24}H_{23}O_3N_2Cl$	422,90	68,16	68,03	5,49	5,19		
p-Acetylphenyl	,,	182	90[b], 96[c]	$C_{26}H_{26}O_4N_2$	430,48	72,54	72,55	6,09	6,13		
p-Nitrophenyl	,,	175	86[b], 64[c]	$C_{24}H_{23}O_5N_3$	417,45	66,50	66,68	5,35	5,41	9,70	9,59
Phenyl.....	p-Methoxyphenyl	136	84[b], 94[c]	$C_{24}H_{24}O_4N_2$	404,45	71,27	70,93	5,97	5,82		
p-Tolyl	,,	139	79[b], 93[c]	$C_{25}H_{26}O_4N_2$	418,48	71,74	71,67	6,26	6,04		
p-Methoxyphenyl	,,	137	72[a]	$C_{25}H_{26}O_5N_2$	434,48					6,45	6,65
α-Naphthyl	,,	162—163	96[b], 87[c]	$C_{28}H_{26}O_4N_2$	454,51	73,99	74,03	5,77	6,04	6,16	6,20
p-Chlorphenyl	,,	137	42[b], 97[c]	$C_{24}H_{23}O_4N_2Cl$	438,90	65,67	65,39	5,28	5,55		
p-Nitrophenyl	,,	157	72[b], 86[c]	$C_{24}H_{23}O_6N_3$	449,44					9,35	9,34
Phenyl	p-Chlorphenyl	162—163	73[b], 98[c]	$C_{23}H_{21}O_3N_2Cl$	410,87	67,56	67,83	5,18	5,13		
p-Tolyl	,,	140	76[b], 95[c]	$C_{24}H_{23}O_3N_2Cl$	422,90	68,16	68,03	5,49	5,17		
p-Methoxyphenyl	,,	148	57[b], 100[c]	$C_{24}H_{23}O_4N_2Cl$	438,90	65,67	65,94	5,28	5,58		
α-Naphthyl	,,	179	46[b]	$C_{27}H_{23}O_3N_2Cl$	458,93					6,11	6,35
p-Chlorphenyl	,,	155	58[a]	$C_{23}H_{20}O_3N_2Cl_2$	443,33	62,31	62,36	4,55	4,36	6,32	6,51
p-Nitrophenyl	,,	176	69[b]	$C_{23}H_{26}O_5N_3Cl$	453,87					9,26	9,08
p-Bromphenyl	p-Bromphenyl	169	72[a]	$C_{23}H_{20}O_3N_2Br_2$	532,25					5,26	5,43

a: durch Kochen von Kotarnon mit dem Arylamin in butylalkoholischer Lauge — *b:* durch Kochen der SCHIFFschen Base mit dem Arylamin in butylalkoholischer Lauge — *c:* durch Einwirkung des Arylamins auf das betreffende Aminocarbinol — *d:* durch Transaminierung aus einem 1-Arylamino-2-aryl-nor-hydrokotarnin

Tabelle II

2-Aryl-6,7-methylendioxy-8-methoxy-3,4-dihydroisochinoliniumsalze

Ar	Fp C°	Bruttoformel	Mol. Gew.	C%		H%		N%		Hlg%	
				Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
p-Tolyl	164	$C_{18}H_{18}O_3NBr$	376,25	57,45	57,48	4,82	4,81			21,24	21,10
p-Methoxyphenyl	158	$C_{18}H_{18}O_4NBr$	392,25							20,37	19,83
p-Chlorphenyl ..	151	$C_{17}H_{15}O_3NCl_2$	352,22					3,98	4,05	10,06	9,93
p-Bromphenyl ..	232	$C_{17}H_{15}O_3NBr_2$	441,14	46,28	46,71	3,43	3,24			18,12	18,44

Tabelle III

1-Hydroxy-2-aryl-6,7-methylendioxy-8-methoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinoline **(IV)**

Ar	Fp. C°	Bruttoformel	Mol. Gew.	C%		H%		N%	
				Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
p-Tolyl	95— 97	$C_{18}H_{19}O_4N$	313,34	68,99	69,39	6,11	5,85		
p-Methoxyphenyl	101—102	$C_{18}H_{19}O_5N$	329,34	65,64	65,81	5,82	5,72		
p-Chlorphenyl ..	102—103	$C_{17}H_{16}O_4NCl$	333,77	61,17	61,44	4,83	4,38		
p-Bromphenyl ..	160	$C_{17}H_{16}O_4NBr$	378,23	53,98	53,95	4,26	3,89	3,70	3,62

Wir danken Frl. Dipl. Chem. I. BATTA, sowie Frau Ing. Che C. SIMON-ORMAI für die Ausführung der Mikroanalysen, Herrn Ing.-Chem. P. KOLONITS, sowie Herrn Chemotechniker G. VADÁSZ für ihre wertvolle Hilfe bei der Ausführung der Versuche sowie der Chemischen Fabrik »Alkaloida« für die Überlassung des für die Darstellung des Ausgangsstoffes nötigen Kotarnins.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde gezeigt, daß die durch +I, +T, sowie —I, +T Effekte ausübende Gruppen substituierten aromatischen Amine — ähnlich dem Anilin — mit Kotarnon **(I)** in alkalischer Lösung je nach den Reaktionsbedingungen entweder SCHIFFsche Basen **(II)** oder 1-Alkoxy- **(III)** bzw. 1-Arylamino-Derivate **(V)** am Stickstoff durch verschiedene Arylgruppen substituierter Hydrokotarnin-analoga bilden; zu letzteren Verbindungen mit Isochinolinskelett gelangt man auch durch Erwärmen der SCHIFFschen Basen in alkalisch-alkoholischer Lösung. Aromatische Amine mit —I, —T Effekte ausübenden Substituenten bilden ausschließlich SCHIFFsche Basen oder reagieren unter den gegebenen Reaktionsbedingungen überhaupt nicht. — Es wurde weiterhin die gegenseitige Austauschmöglichkeit der Alkoxy-, bzw. Arylaminogruppen in Stellung 1 untersucht.

LITERATUR

1. D. BEKE, K. HARSÁNYI, D. KORBONITS: Magy. Kém. Folyóirat **63,** 265 (1957); Acta Chim. Hung. **13,** 377 (1958).
2. B. A. PORAJ-KOSCHITZ, A. L. REMISOW: Ж. общ. хим. (Z. allg. Chem.) **24,** 372 (1954).
3. B. A. PORAJ-KOSCHITZ, A. L. REMISOW: Проблемы механизма органических реакций (Probleme des Mechanismus von organischen Reaktionen) (Kiew) 1954. S. 238.

A NEW ISOQUINOLINE RING CLOSURE REACTION, III.

Reaction of cotarnone with aromatic amines

D. BEKE, K. HARSÁNYI and D. KORBONITS

(Institute of Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received August 29, 1958

Summary

It was found that aromatic amines substituted in p-position by groups with +I, +T or —I, +T effects react, similarly to aniline, with cotarnone (I) in an alkaline ethanolic solution under formation, depending on the experimental conditions, of either SCHIFF bases (II) or of the 1-alkoxy (III) and 1-arylamino derivatives (V) of hydrocotarnine analogons substituted on their N atoms by various aryl groups. These latter compounds of isoquinoline skeleton can also be obtained by heating the corresponding SCHIFF bases in an alkaline ethanolic solution. Aromatic amines with substituents of —I, —T effect form only SCHIFF bases or do not react at all with cotarnone, under the given conditions of reaction.

The mutual exchangeability of the alkoxy and arylamino groups in position 1 was investigated by the authors as well.

НОВАЯ РЕАКЦИЯ ЗАМЫКАНИЯ ИЗОХИНОЛИНОВОГО КОЛЬЦА, III.

Реакция котарнона с ароматическими аминами

Д. БЕКЕ, К. ХАРШАНИ и Д. КОРБОНИЧ

(Кафедра органической химии Технического Университета, г. Будапешт)

Поступило 29. августа 1958 г.

Резюме

Авторы установили, что ароматические амины, замещенные в пара-положении группами, обладающими эффектом + I, + T или — I, + T — подобно к анилину — реагируют с котарноном (I) в щелочно-спиртовом растворе в зависимости от экспериментальных условий либо с образованием оснований Шиффа (II), либо с образованием 1-алкокси-(III) и 1-ариламино- производных(V) аналогов гидрокотарнина, замещенных на N различными ариловыми группами. Соединения изохинолинового скелета можно получить также путем нагревания в щелочно-спиртовом растворе соответствующих оснований Шиффа. Ароматические амины, содержащие заместители эффекта —I, —T образуют только основание Шиффа или-же при данных условиях реакции вообще не реагируют с котарноном. Авторы изучали также и возможность взаимного обмена алкокси- и ариламино-групп, имеющихся в положении 1.

Prof. Dr. Dénes BEKE
Kálmán HARSÁNYI
Dezső KORBONITS
Budapest XI. Gellért tér 4.

EINE NEUE ISOCHINOLIN-RINGSCHLUSSREAKTION, IV.*

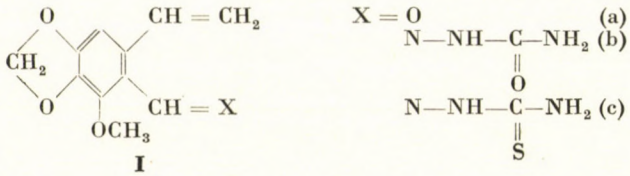
DIE REAKTION DES KOTARNONS MIT ALIPHATISCHEN AMINEN

D. Beke, K. Harsányi und D. Korbonits

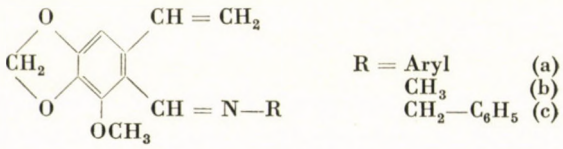
(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 29. August 1958**

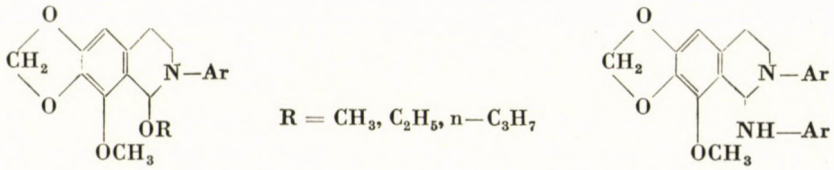
In den vorangehenden Mitteilungen [1—3] berichteten wir, daß das Kotarnon (2-Vinyl-4,5-methylendioxy-6-methoxy-benzaldehyd, **Ia**) in Gegenwart von alkoholischer Lauge mit aromatischen Aminen je nach den Reaktionsbedingungen und den Substituenten des Amins entweder Schiffsche Basen (**IIa**) oder 1-Alkoxy- (**III**) und 1-Arylamino-derivate (**IV**) von am Stickstoff durch verschiedene Arylgruppen substituierten Hydrokotarninanalogen, mit Ammoniak dagegen Norkotarnin (**V**) liefert; durch Quaternärisierung des Norkotarnins gelangten wir zu Salzen von am Stickstoff durch verschiedene Alkyl- bzw. Aralkylgruppen substituierten Kotarninanalogen (**VIa**).



I



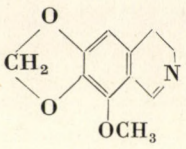
II



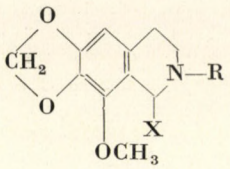
III **IV**

* III. Mitteilung: D. Beke, K. Harsányi, D. Korbonits: Acta Chim. Hung. **19**, 259 (1959).

** Vorgelegt von Z. Csűrös am 13. Februar 1959.



V

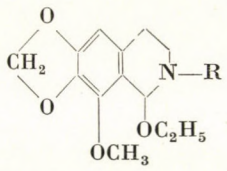


VI

R = Alkyl, Aralkyl
X = OH (a)
CN (b)
$NHCONH_2$ (c)
$NHNHCONH_2$ (d)

Es wurde versucht, letztere Verbindungen auch unmittelbar aus dem Kotarnon durch Erwärmen in alkoholischer Lauge mit dem betreffenden Amin darzustellen. Von den untersuchten Aminen lieferte das Methyl- sowie das Benzylamin nach kurzem gelindem Erwärmen vorzüglich kristallisierende SCHIFFsche Basen (**IIb** und **c**), während wir mit Äthyl- und tert.-Isobutylamin nicht zu einheitlichen Kondensationsprodukten gelangen konnten. Sowohl die ursprünglichen Reaktionsgemische als auch die isolierten SCHIFFschen Basen lieferten beim weiteren Erwärmen mit alkoholischer Lauge in sehr geringer Ausbeute die entsprechenden Isochinolinverbindungen, die wir in Form ihrer schwer löslichen und vorzüglich kristallisierenden Pseudocyanide (**VIb**) isolieren und identifizieren konnten.

Die Cyklisierung verläuft in bedeutend besserer Ausbeute, wenn man entweder das Amin und das Kotarnon oder die SCHIFFsche Base mit alkoholischer Lauge in Gegenwart von Alkalicyanid erwärmt; in diesem Falle wandeln sich das primär gebildete, äußerst leicht zersetzliche 1-Äthoxy-hydrokotarnin [4] (**VIIa**) bzw. seine Analoga (**VIIb—d**) sofort in die stabilen Pseudocyanide um. Unter diesen Umständen konnte der Ringschluß auch mit solchen Aminen in befriedigender Ausbeute verwirklicht werden, die keine wohldefinierte SCHIFFsche Base bilden; u. a. gelang so auch die Darstellung des tert.-Isobutylderivates, welches durch Alkylierung des Norkotarnins nicht zugänglich ist, weil dieses mit tert.-Isobutylhalogeniden unter Halogenwasserstoffabspaltung reagiert.



VII

R = CH_3 (a)
C_2H_5 (b)
$C(CH_3)_3$ (c)
$CH_2—C_6H_5$ (d)

Es lassen sich auch dann gute Ausbeuten erzielen, wenn man die Reaktion in Gegenwart von Harnstoff unternimmt, wobei sich die ebenfalls gut kristallisierenden, stabilen 1-Ureidoderivate [5, 6] (**VIc**) bilden.

Beim Erhitzen der SCHIFFschen Basen in alkoholisch-alkalischer Lösung in Gegenwart von Semicarbazid bilden sich die erwarteten 1-Semicarbazido-

verbindungen (**VId**) nur in geringer Menge, und der größere Teil der SCHIFFschen Base wandelt sich in das Kotarnon-semicarbazon (**Ib**) um; dies bedeutet, daß sich parallel mit dem Ringschluß eine Umaminierung abspielt. Der Versuch der Cyklisierung in Anwesenheit von Thiosemicarbazid führte ausschließlich zu Kotarnon-thiosemicarbazon (**Ia**); in diesem Falle ist also die Geschwindigkeit der Umaminierung viel größer als die des Ringschlusses.

Die Pseudocyanide, Ureido- sowie Semicarbazidoderivate lassen sich mittels Mineralsäuren leicht spalten und in die entsprechenden 3,4-Dihydroisochinoliniumsalze umwandeln.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der SCHIFF*schen Basen*

2-Vinyl-4,5-methylendioxy-6-methoxy-benzyliden-methylimin (IIb)

5,15 g (0,025 Mol) Kotarnon wurden in einem Gemisch von 40 ml Methanol und 4 ml 50%iger Kalilauge bei 40° C gelöst, sodann unter Schütteln mit 10 ml 50%iger Methylaminlösung (0,15 Mol) versetzt. Beim Anreiben der Wand des Gefäßes mit einem Glasstab begann alsbald die Abscheidung von Kristallen, die man nach eintägigem Stehenlassen im Eisschrank filtrierte. Ausbeute : 5,12 g (93%), bei 85—87° C schmelzende Kristalle.

$C_{12}H_{13}O_3N$ (219,23). Ber. C 65,74 ; H 5,98 ; N 6,39. Gef. C 65,75 ; H 5,90 ; N 6,29%

2-Vinyl-4,5-methylendioxy-6-methoxy-benzyliden-benzylimin (IIc)

1,03 g (0,005 Mol) Kotarnon wurden in einem Gemisch von 15 ml Methanol, 4 ml 50%iger Kalilauge und 2 ml Pyridin bei 40° C gelöst, sodann mit 0,9 ml (0,92 g, 0,009 Mol) Benzylamin versetzt. Das sich abscheidende gelbe Öl erstarrte beim Anreiben zu einer kristallinen Masse, die man über Nacht in Eisschrank stehen ließ und dann absaugte. Ausbeute : 1,35 g (92%), nach Umkristallisieren aus Methanol bei 70—71° C schmelzende nadelförmige Kristalle.

$C_{18}H_{17}O_3N$ (295,33). Ber. C 73,20 ; H 5,80. Gef. C 73,02 ; H 5,45%.

Ringschluß in Gegenwart von Alkalicyanid

N-Äthyl-nor-kotarnin-pseudocyanid (2-Äthyl-6,7-methylendioxy-8-methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolincarbonsäure-(1)-nitril)

Eine Lösung von 0,52 g (0,0025 Mol) Kotarnon, 4 ml Äthanol, 0,05 ml 60%iger Kalilauge, 2 ml 50%iger Äthylaminlösung (0,02 Mol) und 0,2 g Kaliumcyanid in 4 ml Wasser wurde 30 Minuten gekocht. Man ließ einen Tag im Eisschrank stehen und filtrierte dann die sich beim Abkühlen abscheidenden Kristalle. Ausbeute : 0,38 g (58%) einer nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 146° C schmelzenden Substanz, welche mit dem aus N-Äthyl-nor-kotarninjodid [2] mittels Kaliumcyanid gewonnenen Pseudocyanid keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

$C_{14}H_{16}O_3N_2$ (260,29). Ber. C 64,60 ; H 6,20 ; N 10,76. Gef. C 64,49 ; H 6,19 ; N 10,79%.

N-tert.-Isobutyl-nor-kotarnin-pseudocyanid (2-tert.-Isobutyl-6,7-methylendioxy-8-methoxy- 1,2,3,4-tetrahydroisochinolincarbonsäure-(1)-nitril)

Ein Gemisch von 1,03 g (0,005 Mol) Kotarnon, 6 ml Alkohol, 0,2 ml 60%iger Kalilauge, 3 ml 50%iger tert.-Isobutylaminlösung, 0,33 g Kaliumcyanid und 2 ml Wasser wurde auf dem

Wasserbade 10 Minuten gekocht. Ausbeute 0,75 g (52%), Fp. nach Umkristallisieren aus Alkohol: 106—107° C.

$C_{16}H_{20}O_3N_2$ (288,34). Ber. C 66,63; H 6,99. Gef. C 66,79; H 6,88%.

N-Benzyl-nor-kotarnin-pseudocyanid (2-Benzyl-6,7-methylendioxy-8-methoxy-1,2,3,4-tetra-hydroisochinolincarbonsäure-(1)-nitril)

1,48 g (0,005 Mol) **IIc** wurden in 6 ml Alkohol nach Zugabe von 0,1 ml 60%iger Kalilauge und 0,32 g Kaliumcyanid auf dem Wasserbade 1 Stunde gekocht. Beim Abkühlen schied sich ein, beim Anreiben erstarrendes Öl ab. Ausbeute: 1,15 g (71,5%) einer nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 135° C schmelzenden Substanz, die mit dem aus dem N-Benzyl-nor-kotarninbromid durch Einwirkung von Kaliumcyanid entstehenden Pseudocyanid [2] keine Schmelzpunktsdepression zeigte.

Ringschluß in Gegenwart von Harnstoff

1-Ureido-hydrokotarnin (1-Ureido-2-methyl-6,7-methylendioxy-8-methoxy-1,2,3,4-tetra-hydroisochinolin)

Ein Gemisch von 1,1 g (0,005 Mol) **IIb**, 5 ml Alkohol, 0,2 ml 60%iger Kalilauge und 0,33 g (0,0055 Mol) Harnstoff wurde auf dem Wasserbade 10 Minuten gekocht.

Nach einige Tage langem Stehen tritt Kristallabscheidung ein, die man durch Abkühlen im Eisschrank vollständig werden ließ. Ausbeute: 0,71 g (51%) einer bei 171° C schmelzenden Substanz, die mit dem aus Kotarnin und Harnstoff gebildeten 1-Ureidohydrokotarnin [6] keine Schmelzpunktsdepression aufwies.

1-Ureido-2-benzyl-nor-hydrokotarnin (1-Ureido-2-benzyl-6,7-methylendioxy-8-methoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin)

Ein Gemisch von 1,48 g (0,005 Mol) **IIc**, 4,2 ml Alkohol, 0,2 ml 60%iger Kalilauge und 0,32 g (0,053 Mol) Harnstoff wurde auf dem Wasserbade 10 Minuten gekocht. Beim Abkühlen schied sich 1,30 g (73%) eines nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 159—160° C schmelzenden Stoffes ab.

$C_{19}H_{21}O_4N_3$ (355,38). Ber. C 64,21; H 5,96; N 11,38. Gef. C 64,24; H 5,44; N 11,46%.

Durch Zersetzen mittels Salzsäure und Umwandeln des Produktes nach Neutralisation in das Pseudocyanid erhielt man eine Substanz, die mit dem aus dem N-Benzyl-nor-kotarninbromid mittels Kaliumcyanid gewonnenen Pseudocyanid keine Schmelzpunktsdepression aufwies.

Ringschluß in Gegenwart von Semicarbazid

1-Semicarbazido-2-benzyl-nor-hydrokotarnin (1-Semicarbazido-2-benzyl-6,7-methylendioxy-8-methoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin)

Ein Gemisch von 1,48 g (0,005 Mol) **IIc**, 10 ml Alkohol, 0,6 ml, 60%iger Kalilauge und 0,65 g (0,006 Mol) Semicarbazidhydrochlorid wurde auf dem Wasserbade 10 Minuten gekocht. Am nächsten Tage filtrierte man die abgeschiedenen Kristalle ab und wusch sie mit Wasser, um das Natriumchlorid zu entfernen. Es blieben auf dem Filter 1,0 g (76%) einer nach dem Umkristallisieren aus Butanol bei 194° C schmelzenden Substanz zurück, die mit dem Kotarnon-semicarbazon keine Schmelzpunktsdepression aufwies. — Aus der Mutterlauge schieden sich im Eisschrank nach einigen Tagen noch 0,40 g (21,6%) farblose Kristalle ab, die aus Butanol umkristallisiert bei 147° C schmelzen und mit der aus dem N-Benzyl-norkotarninbromid gewonnenen 1-Semicarbazidoverbindung keine Schmelzpunktserniedrigung gaben.

$C_{19}H_{22}O_4N_4$ (370,40). Ber. C 61,61; H 5,99; N 15,13. Gef. C 61,54; H 5,72; N 15,45%.

Kotarnon-semicarbazon (Ib) Fp. 194° C

$C_{12}H_{13}O_4N_3$ (263,24). Ber. C 54,75; H 4,97. Gef. C 54,89; H 4,95%.

Kotarnon-thiosemicarbazon (Ic) Fp. 194° C

$C_{12}H_{13}O_3N_3S$ (279,30). Ber. C 51,60 ; H 4,69 ; N 15,04. Gef. C 51,51 ; H 4,65 ; N 15,01%.

Wir danken Frl. Dipl. Chem. I. BATTA, sowie Frau Chem. Ing. C. SIMON-ORMAI für die Ausführung der Mikroanalysen, der Laborantin Frl. TH. TÓTH für ihre wertvolle Hilfe bei der Ausführung der Versuche, sowie der Chemischen Fabrik »Alkaloida« für die Überlassung der für die Darstellung des Ausgangsmaterials nötigen Kotarnins.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser haben durch Erwärmen von Kotarnon (**Ia**) und aliphatischen Aminen bzw. Benzylamin, oder aber der aus denselben hergestellten SCHIFFschen Basen (**IIb** und **IIc**) in alkoholischer Lauge in Gegenwart von Alkalicyaniden oder Harnstoff Verbindungen mit Isochinolinskelett : in Stellung 1 durch eine Cyan- bzw. Ureidogruppe substituierte Hydrokotarninanaloga (**VIb** bzw. **VIc**) gewonnen, welche durch Einwirkung von Mineralsäuren in die Salze von am Stickstoff durch verschiedene Alkyl- bzw. Aralkylgruppen substituierten Kotarninanalogen (**VIa**) überführbar sind.

LITERATUR

1. D. BEKE, K. HARSÁNYI, D. KORBONITS : Magyar Kém. Foly. **63,** 265 (1957); Acta Chim. Hung. **13,** 377 (1958).
2. D. BEKE, K. HARSÁNYI, D. KORBONITS : Magyar Kém. Foly. **64,** 118 (1958); Acta Chim. Hung. **16,** 439 (1958).
3. D. BEKE, K. HARSÁNYI, D. KORBONITS : Magyar Kém. Foly. **65,** 37 (1959); Acta Chim. Hung. **19,** 259 (1959).
4. M. FREUND, P. BAMBERG : Ber. **35,** 1753 (1902).
5. B. B. DEY, P. L. KANTAM : J. Indian Chem. Soc. **12,** 421 (1935).
6. D. BEKE, K. HARSÁNYI : Magyar Kém. Foly. **62,** 201 (1956).

A NEW ISOQUINOLINE RING CLOSURE REACTION, IV.

Reaction of cotarnone with aliphatic amines

D. BEKE, K. HARSÁNYI and D. KORBONITS

(Institute for Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received August 29, 1958

Summary

By heating cotarnone (**Ia**) and various aliphatic amines, further benzylamine or SCHIFF bases prepared from them (**IIb** and **IIc**) in alkaline alcoholic solution in the presence of alkali cyanides or urea, the authors succeeded in preparing various compounds of isoquinoline skeleton: analogues of hydrocotarnine substituted in position 1 by a cyano or an ureido group (**VIb** and **VIc**, respectively), which can be converted under the action of mineral acids into the salts of cotarnine analogues substituted on the nitrogen atom by various alkyl or aralkyl groups (**VIa**).

НОВАЯ РЕАКЦИЯ ЗАМЫКАНИЯ ИЗОХИНОЛИНОВОГО КОЛЬЦА, IV.

Реакция котарнона с алифатическими аминами

Д. БЕКЕ, К. ХАРШАНИ и Д. КОРБОНИТШ

(Институт органической химии Технического Университета, г. Будапешт)

Поступило 29. августа 1958 г.

Резюме

Путем нагревания котарнона (**Ia**) и алифатических аминов, а также бензиламина, или полученных из них оснований Шиффа (**IIb** и **IIc**), в щелочном спирте, в присутствии алкалицианидов или мочевны, авторы получили соединения изохинолинового скелета, как то : аналоги гидрокотарнина замещенные в положении 1 цианидной или уреидной группой (**VIb**, **VIc**). Под влиянием неорганических кислот эти соединения могут превратиться в соли аналогов котарнина, замещенных на атоме азота различными алкильными или аралкильными группами (**VIa**).

Prof. Dr. Dénes BEKE
Kálmán HARSÁNYI
Dezső KORBONITS
Budapest XI. Gellért tér 4.

ÜBER UNTERSUCHUNGEN VON PROMETHAZIN, I.

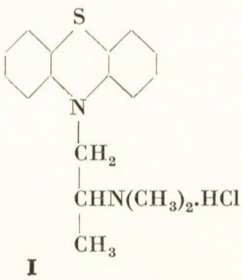
L. Toldy, L. Vargha, I. Tóth und J. Borsy

(Forschungsinstitut für die Pharmazeutische Industrie, Budapest)

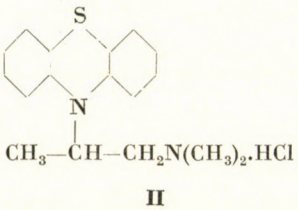
Eingegangen am 18. September 1958

10-(2'-Dimethylamino)-propyl-phenothiazin-hydrochlorid (Promethazin) (**I**) ist ein, unter den Namen Phénergan, Atosyl, usw. bekanntes höchst wirksames Antihistaminikum.

Die eine basische Seitenkette enthaltende isomere Verbindung (**II**) besitzt schon wesentlich schwächere Antihistaminwirkung [1].



I



II

Es ist interessant, daß — obwohl die biologischen Wirkungen dieser Strukturisomere (**I, II**) miteinander verglichen wurden [1] —, die optischen Isomeren und deshalb natürlich auch die Pharmakologie der Antipoden des in zwei optischen Modifikationen vorkommenden Promethazins bisher unbekannt sind.

Mit dieser Zielsetzung resolvierten wir die Promethazinbase mit Dibenzoyl-D-Weinsäure. Unseren Untersuchungen gemäß bestehen keine Unterschiede zwischen den Toxizitäten und Antihistaminwirkungen des (+)- bzw. (−)-Promethazins (Phénergan).

Beschreibung des Versuche*

(+)-Promethazin

Die Lösung von 11,36 g (1 Mol) racemer Promethazinbase in 40 ml wasserfreiem Äthanol wurde bei Zimmertemperatur mit der Lösung von 15,04 g (1 Mol) Dibenzoyl-D-Weinsäuremonohydrat in 60 ml wasserfreiem Äthanol vermischt. Zuerst war ein gelindes Erwärmen zu

* Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

beobachten, dann begann nach 2—3 Stunden die Ausscheidung von Kristallen. Nach Stehenlassen über Nacht wurden die Kristalle abfiltriert und die Mutterlauge zwecks Gewinnung des (—)-Promethazins beiseite gestellt.

Durch Trocknen des Niederschlages an der Luft bei Zimmertemperatur, erhielt man 12,5 g (97%) einer Substanz mit Schmp. 129—130°. Das so erhaltene rohe Dibenzoyl-D-tartrat der (+)-Promethazinbase wies nach Umkristallisieren aus wasserfreiem Äthanol einen Schmp. von 131—132° auf; $[\alpha]_D^{20} = -57{,}6°$ (c = 2,3 in wasserfreiem Methanol).

8,5 g der letztgenannten Substanz wurden in 50 ml wasserfreiem Äthanol suspendiert, die Suspension in Gegenwart von Congo mit 20% abs. äthanolischer Salzsäure angesäuert, sodann die erhaltene klare Lösung im Vakuum auf dem Wasserbade auf 3—4 ml eingeengt und nach Abkühlen bei Zimmertemperatur 10—12 ml wasserfreier Äther vorsichtig hinzugefügt.

Das nach einigen Stunden ausgeschiedene (+)-Promethazin wurde abfiltriert und zuerst mit einer 3 : 1 Mischung von wasserfreiem Äther und wasserfreiem Äthanol, dann mit wasserfreiem Äther gewaschen. Ausbeute 3,48 g (80%), Schmp. 218—219°; $[\alpha]_D^{20} = +6{,}7°$ (c = 4,5 im Wasser). Zwecks Reinigung wurde dieses Produkt in 70 ml Wasser gelöst, mit 10n Natronlauge alkalisch gemacht, das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, sodann die ätherische Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet und abdestilliert. Nach Auflösen des Rückstandes in 4 ml wasserfreiem Äthanol wurde die Lösung in Gegenwart von Congo mit 20%igem salzsaurem abs. Äthanol angesäuert und mit 8 ml wasserfreiem Äther vermischt. Die ausgeschiedene Substanz (2,9 g; Schmp. 219—220°) wurde aus einer 3—4-fachen Menge von wasserfreiem Äthanol-Äthylacetat umkristallisiert: 1,9 g reines (+)-Promethazin, Schmp. 220—221°; $[\alpha]_D^{20} = +7{,}6°$ (c = 4,5 im Wasser).

(—)-Promethazin

Die nach Abfiltrieren des Dibenzoyl-D-tartrats des (+)-Promethazins zurückgebliebene Mutterlauge wurde zur Trockne verdampft und nach Reiben mit wasserfreiem Äther abfiltriert. Ausbeute 11 g (85%) von (—)-Promethazin-dibenzoyl-D-tartrat, Schmp. 116—117° (Sinterung); $[\alpha]_D^{20} = -58{,}7°$ (c = 2,3 in wasserfreiem Methanol). Aus dieser Substanz wurde das (—)-Promethazin nach dem, bei der Herstellung des (+)-Promethazins beschriebenen Verfahren erhalten. Schmp. 219—221°; $[\alpha]_D^{20} = -7{,}6°$ (c = 4,5 im Wasser).

Über die Ergebnisse der biologischen Untersuchungen berichten wir in den Acta Physiol. Hung.

ZUSAMMENFASSUNG

Das unter dem Namen Promethazin (Phénergan) als Antihistaminikum bekannte racemе 10-(2'-Dimethylamino)-propyl-phenothiazin wurde mit Dibenzoyl-D-Weinsäure resolviert. Es erwies sich kein Unterschied zwischen den Toxizitäten bzw. den Antihistaminwirkungen der Modifikationen (+) und (—).

LITERATUR

1. P. CHARPENTIER, R. DUCROT: Compt. rend. **232,** 415 (1951).

INVESTIGATIONS ON PROMETHAZINE, I.

L. TOLDY, L. VARGHA, I. TÓTH and J. BORSY

(Research Institute for the Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received September 18, 1958

Summary

Racemic 10-(2'-dimethylamino)-propyl phenothiazine known as an antihistaminic agent under the names prométhazine (phénergan) was resolved by the authors with the use of dibenzoyl-D-tartaric acid. No differences were perceptible between the toxicities and antihistamine effects of the modifications (+) and (—).

ИССЛЕДОВАНИЯ С ПРОМЕТАЗИНОМ, I.

Л. ТОЛЬДИ, Л. ВАРГА, И. ТОТ и И. БОРШИ

(Исследовательский институт фармацевтической промышленности, г. Будапешт)

Поступило 18. сентября 1958 г.

Резюме

Известный под названием прометазин (фенерган) антигистамин, рацемический 10-(2′-диметиламино)-пропил-фенотиазии, авторы резольвировали с помощью дибензоил-D-виннокаменной кислоты. Между токсичностью и антигистаминным действием модификаций (+) и (−) не обнаруживалось никакой разницы.

Dr. Lajos TOLDY
Prof. Dr. László VARGHA
Dr. István TÓTH
Dr. József BORSY
Budapest VII. Rottenbiller u. 26.

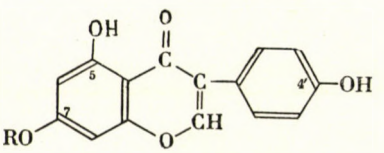
ÜBER EINE NEUE SYNTHESE DES GENISTEINS*

† G. ZEMPLÉN, L. FARKAS und N. SCHULLER

(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 27. Oktober 1958

In einer früheren Mitteilung berichtete einer der Verfasser [1], daß die Keimblätter der *Sojabohne* — außer dem *Daidzein* — noch ein Isoflavon enthalten, dessen Struktur sich nach WALZ [2] als 5,7,4'-*Trioxy-isoflavon* (**Ia**) erwies.



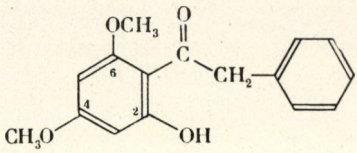
Ia : R = H

Ib : R = $C_6H_{11}O_5$

Verbindung **Ia** zeigte sich mit dem *Genistein* identisch, das von PERKIN und NEWBURY [3] im *Genista tinctoria* L. nachgewiesen wurde. Diese Autoren schrieben jedoch der Verbindung eine Cumaranstruktur zu. Der Isoflavoncharakter der Verbindung wurde erst i. J. 1928 von BAKER and ROBINSON [4] aufgeklärt, wobei auch eine mehrstufige Synthese der Substanz veröffentlicht wurde. Das *Genistein* kommt in der Sojabohne als ein Glucosid (**Ib**) vor, dessen Synthese i. J. 1943 bereits durch ZEMPLÉN und FARKAS [5] durchgeführt wurde.

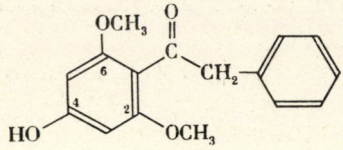
Bei unseren Versuchen zwecks einer einfacheren Synthese des Genisteins beabsichtigten wir zuerst die Herstellung des dem Genistein sehr nahe stehenden 5,7-*Dioxy-isoflavons*. Das als Ausgangsmaterial nötige 4,6-*Dimethoxy*-2-*oxyphenyl-benzylketon* (**IIa**) wurde durch HOESCH-Synthese aus Dimethoxyphloroglucin und Benzylcyanid dargestellt.

* Dissertation von Frl. NORA SCHULLER, vorgetragen auf der Sitzung der Abteilung für Chemie der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Gesellschaft, am 28. Februar 1944. Der experimentelle Teil vorliegender Abhandlung wurde in den Jahren 1943—1944 durchgeführt, die Veröffentlichung der Versuchsergebnisse wurde jedoch durch Umstände, die nicht von den Verfassern abhingen, verzögert.



II a

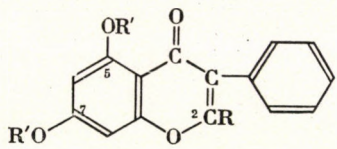
Schmp. 118°



II b

Schmp. 76°

Bei der Synthese ergaben sich zwei Ketone. Das eine wies einen Schmelzpunkt von 118° und in einer abs. alkoholischen Lösung eine positive Ferrichloridreaktion auf. Die andere Verbindung zeigte einen Schmelzpunkt von 76° und eine *negative* Ferrichloridreaktion. Jene Verbindung, die eine *positive Ferrichloridreaktion* ergab, konnte durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Anwesenheit von Natriumacetat zu 2-*Methyl*-5,7-*dimethoxy-isoflavon* (**IIIa**) umgewandelt werden, dessen Entmethylieren zu dem, von BAKER und ROBINSON [6] auf einem anderen Weg erhaltenen 2-*Methyl*-5,7-*dioxy-isoflavon* (**IIIb**) führte.



III

a: R=R′ $=CH_3$
b: R=H, R′$=CH_3$
c: R$=CH_3$, R′=H
d: R=R′=H

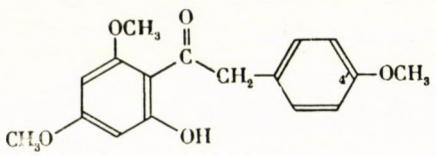
Daraus folgt, daß das, eine positive Ferrichloridreaktion aufweisende Keton der Verbindung **IIa** entsprechen muß, während das andere Keton unter den gegebenen Umständen nur acetyliert wurde, daher diesem letzteren die Struktur **IIb** zugeschrieben werden soll.

Die Kondensation des Ketons **IIa** mit Ameisensäure-äthylester in Gegenwart von metallischem Natrium ergab 5,7-*Dimethoxy-isoflavon* (**IIIc**), aus welchem wir durch Entmethylieren mit Eisessig und Bromwasserstoff in einer vorteilhaften Ausbeute das 5,7-*Dioxy-isoflavon* (**IIId**) erhielten.

Die Isoflavone **IIIc** und **IIId** wurden erst nach mehreren Jahren (1951) durch VENKATARAMAN und Mitarbeiter [7] bzw. SESHADRI und Mitarbeiter [8] dargestellt. Bei der Darstellung des Ketons **IIa** wurde das 2,4,6-*Trioxyphenylbenzylketon* von den vorher genannten Autoren unmittelbar methyliert, während die letztgenannten Autoren das Keton **IIa** durch eine Friedel-Crafts'sche Synthese aus Phloroglucin-trimethyläther und Phenylessigsäure-

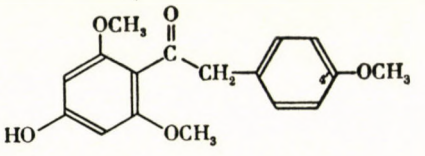
chlorid gewannen. BAKER und Mitarbeiter [9] führten dagegen den Ringschluß mit Oxalesterchlorid durch.

Nach diesen Untersuchungen haben wir das, zur Synthese des Genisteins nötige Keton **IVa** durch eine HOESCH'sche Synthese aus *Phloroglucin-dimethyläther* und *p-Methoxy-benzylcyanid* dargestellt. Auch in diesem Fall konnten wir zweierlei isomere Ketone isolieren. Das Keton mit Schmp. 89° ergab eine positive, das Keton mit Schmp. 73° dagegen eine negative Ferrichloridreaktion. Die vorangehend beschriebene Ringschlußreaktion erwies unzweifelhaft, daß das Keton mit positiver Ferrichloridreaktion mit dem *(2-Oxy-4,6-dimethoxyphenyl)-(4'-methoxybenzyl)-keton* (IVa), die andere Verbindung jedoch mit dem *(2,6-Dimethoxy-4-oxyphenyl)-(4'-methoxybenzyl)-keton* (IVb) identisch ist.



IV a

Schmp. 89°



IV b

Schmp. 73°

Bei der Kondensation mit Ameisensäure-äthylester in Gegenwart von metallischem Natrium lieferte das Keton IVa das 5,7,4'-*Trimethoxy-isoflavon*, dessen Entmethylieren zu dem, mit dem nativen Genistein identischen 5,7,4'-*Trioxy-isoflavon* (**Ia**) führte.

Das Genistein wurde durch sein Trimethyläther auch von SESHADRI und Mitarbeitern [10] dargestellt, wobei zur Herstellung des zum Ringschluß benötigten Ketons IVa das *(2,4,6-Trioxyphenyl)-(4'-methoxybenzyl)-keton* methyliert und der Ringschluß gleichfalls mit Ameisensäuremethyläther durchgeführt wurde. Diese Autoren gelangten auch zu Ergebnissen, die mit den unsrigen übereinstimmen.

Beschreibung der Versuche

Synthese des 4,6-Dimethoxy-2-oxyphenylbenzylketons (IIa) und des 2,6-Dimethoxy-4-oxy-phenylbenzylketons (IIb)

In eine Lösung von 3 g *Dimethoxyphloroglucin*, 3,3 g *Benzylcyanid* und 2 g Zinkchlorid in 30 ml abs. Äther wurde bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach zweitägigem Stehen wurde der Äther abgegossen, das gebildete *Ketimid-chlorhydrat* dreimal mit je 20 ml Äther behandelt, sodann das Ketimid in 2 Liter Wasser 1,5 Stunden gekocht, das Wasser abgegossen, und das erstarrende Öl in Äther gelöst. Aus der, die isomeren Ketone enthaltenden ätherischen Lösung wurden die Isomere folgendermaßen isoliert. Nach Filtrieren wurde die Lösung dreimal mit je 20 ml 1%iger Natronlauge geschüttelt, dann die alkalische Lösung mit 5%iger Schwefelsäure angesäuert, und die gelbliche, rosafarbene Ölsubstanz aus 800 ml Wasser umkristallisiert. Bei der Abkühlung schieden sich 1,4 g 2,6-*Dimethoxy-4-oxyphenylbenzylketon*,

Schmp. 72°, aus. Nach Umkristallisieren aus äthanolischem Wasser erhöhte sich der Schmp. auf 76°. In äthanolischem Medium gab die Verbindung keine positive Ferrichloridreaktion.

$C_{16}H_{16}O_4$ (272,3). Ber. $(OCH_3)_2$ 22,8. Gef. $(OCH_3)_2$ 22,9%.

Nach Abdestillieren des Äthers aus der ätherischen Lösung blieb eine kristalline Substanz zurück, deren Umkristallisieren aus Äthanol 1 g 2-*Oxy*-4,6-*dimethoxyphenylbenzylketon* ergab. Nach fünfmal wiederholtem Umkristallisieren: Schmp. 118°. (Nach der Literatur [7] 116°). In äthanolischen Medium wurde eine bräunlich-violette Ferrichloridreaktion erhalten.

$C_{16}H_{16}O_4$ (272,3). Ber. $(OCH_3)_2$ 22,8. Gef. $(OCH_3)_2$ 22,2%.

Die beiden isomeren Ketone wurden auch mit fraktionierter Kristallisation getrennt. Die nach der Hydrolyse zurückgebliebene, erstarrte ölige Substanz wurde aus 110 ml Äthanol kristallisiert. Die nach Stehen über Nacht ausgeschiedene Verbindung wies, nach vielfach wiederholtem Umkristallisieren, einen Schmp. von 118° auf. Aus der Mutterlauge schied bei Zugabe von heißem Wasser das isomere Keton von Schmp. 76° aus.

2,6-Dimethoxy-4-acetoxyphenylbenzylketon

1 g 2,6-*Dimethoxy*-4-*oxy-phenylbenzylketon* wurde mit 25 ml Essigsäureanhydrid und 1 g wasserfreiem Natriumacetat 14 Stunden auf einem Ölbad von 150—160° gekocht, sodann das Gemisch auf eine ungefähr sechsfache Menge Wasser gegossen. Nach Steben über Nacht erstarrte das braune Öl. Nach dreimal wiederholtem Umkristallisieren aus wäßrigem Methanol erhöhte sich der Schmp. auf 108—110°.

$C_{18}H_{18}O_5$ (314,3). Ber. $(OCH_3)_2$ 19,7. Gef. $(OCH_3)_2$ 19,5%.

2,6-Dimethoxy-4-oxy-phenylbenzylketon (IIb)

0,3 g des vorangehend acetylierten Ketons wurden in 6 ml Äthanol auf dem Wasserbade gelöst, 4 ml 3%ige Natronlauge hinzugefügt, einige Minuten erwärmt und zur gelblichen Lösung 5 ml warmes Wasser gegeben. Nach Klären mit Beinkohle wurde die Lösung filtriert und mit 5%iger warmer Schwefelsäure angesäuert: 0,2 g Keton, Schmp. 77°. Mit dem Ausgangsketon vermischt, wurde keine Schmp.-Erniedrigung beobachtet. Keine positive Ferrichloridreaktion n äthanolischer Lösung.

$C_{16}H_{16}O_4$ (272,3). Ber. $(OCH_3)_2$ 22,8. Gef. $(OCH_3)_2$ 23,0%.

2-Methyl-5,7-dimethoxy-isoflavon (IIIa)

Eine Lösung von 1,2 g 2-*Oxy*-4,6-*dimethoxy-phenylbenzylketon* in 25 ml Essigsäureanhydrid wurde mit 1,2 g Natriumacetat 14 Stunden gekocht und nach Gießen auf Wasser in der vorangehend beschriebenen Weise behandelt. Nach mehrfachem Umkristallisieren bis zum konstanten Schmp. wies das Isoflavon einen Schmp. von 139° auf.

$C_{18}H_{16}O_4$ (296,3). Ber. $(OCH_3)_2$ 20,9. Gef. $(OCH_3)_2$ 20,2%.

2-Methyl-5,7-diacetoxy-isoflavon

0,5 g 2-Methyl-5,7-dimethoxy-isoflavon wurden mit 12 ml Bromwasserstoff in Eisessig 5 Stunden gekocht, sodann das Gemisch in eine gesättigte Natriumbisulfitlösung gegossen, die ausgeschiedene grauweiße Substanz abfiltriert, mit Wasser gründlich gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde auf bekannte Weise mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetyliert. Schmp. des acetylierten Produktes nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äthanol 169°. Mit dem, nach ROBINSON [6] hergestellten 2-Methyl-5,7-diacetoxy-isoflavon vermischt, zeigte sich keine Schmp.-Erniedrigung.

$C_{20}H_{16}O_6$ (352,3). Ber. C 68,2. H 4,6. Gef. C 68,1. H 5,1%.

2-Methyl-5,7-dioxy-isoflavon (IIb)

0,15 g 2-*Methyl*-5,7-*diacetoxy-isoflavon* wurden in äthanolischer Lösung mit 3%iger Lauge auf bekannte Weise verseift. Nach Umkristallisieren des Rohproduktes aus wäßrigem Äthanol ergab sich eine kristalline Verbindung, Schmp. 228°. Mit dem, nach ROBINSON [6] hergestellten 2-*Methyl*-5,7-*dioxy-isoflavon* vermischt, wurde keine Schmp.-Erniedrigung beobachtet. In äthanolischer Lösung dunkelviolette Farbenreaktion mit Ferrichlorid.

$C_{16}H_{12}O_4$ (268,3). Ber. C 71,6. H 4,5. Gef. C 71,2. H 4,6%.

5,7-Dimethoxy-isoflavon (IIIc)

3,5 g 2-*Oxy*-4,6-*dimethoxyphenyl-benzylketon* wurden in 35 ml Ameisensäure-äthylester gelöst, sodann kleine Anteile der bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung, unter Kühlen, zu 2,3 g pulverisiertem Natrium hinzugefügt, und das Gemisch über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Nach Zugabe von wenig Eis wurde die Lösung mit Salzsäure angesäuert und der Ester abdestilliert. Die Ausscheidung der Substanz begann schon während der Destillation. Schmp. nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol: 112° (nach der Literatur [9] 107°, [7] 120°).

$C_{17}H_{14}O_4$ (282,3). Ber. $(OCH_3)_2$ 22,0. Gef. $(OCH_3)_2$ 21,1%.

5,7-Diacetoxy-isoflavon

0,5 g 5,7-*Dimethoxy-isoflavon* wurden, wie vorangehend beschrieben, mit Eisessig-Bromwasserstoff entmethyliert und das Rohprodukt mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat acetyliert. Nach Umkristallisieren der rohen Substanz aus einem Gemisch von Chloroform und Äthanol: Schmp. 177° (nach der Literatur [7] 180°, [9] 174°). Die Verbindung enthält keine Methoxygruppe. In äthanolischem Medium keine positive Ferrichloridreaktion.

$C_{19}H_{14}O_6$ (338,3). Ber. C 67,45. H 4,2. Gef. C 67,2. H 4,4%.

5,7-Dioxy-isoflavon (IIId)

0,5 g 5,7-*Diacetoxy-isoflavon* wurden auf bekannte Weise in äthanolischer Lösung auf dem Wasserbade mit 3%iger Lauge verseift. Nach dreimal wiederholtem Umkristallisieren aus wäßrigem Äthanol erhöhte sich der Schmp. des Rohrproduktes auf 205° (nach der Literatur [7] 194°, [9] 196°). In äthanolischem Medium olivgrüne Farbenreaktion mit Ferrichlorid.

$C_{15}H_{10}O_4$ (254,2). Ber. C 70,9. H 4,0. Gef. C 71,1. H 4,2%.

Synthese des (2-Oxy-4,6-dimethoxyphenyl)-(4'-methoxybenzyl)-ketons (IVa) und des (2,6-Dimethoxy-4-oxyphenyl)-(4'-methoxybenzyl)-ketons (IVb)

In eine Lösung von 9,7 g *Dimethoxyphloroglucin*, 10 g *p-Methoxy-benzylcyanid* und 5,4 g Zinkchlorid in 60 ml abs. Äther wurde bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas geleitet. Die durch die Synthese nach Hoesch erhaltenen Produkte wurden, wie vorangehend schon beschrieben, aufgearbeitet und die Isomere durch alkalisches Ausschütteln getrennt. Schmp. des *(2,6-Dimethoxy-4-oxyphenyl)-(4'-methoxybenzyl)-ketons* 73°. Keine Ferrichloridreaktion in äthanolischem Medium.

$C_{17}H_{18}O_5$ (302,3). Ber. $(OCH_3)_2$ 30,8. Gef. $(OCH_3)_2$ 20,6%.

Das in der ätherischen Lösung zurückgebliebene *(2-Oxy-4,6-dimethoxyphenyl)-(4'-methoxybenzyl)-keton* wies einen Schmp. von 89° auf (nach der Literatur [10] 89°). In äthanolischem Medium rote Farbenreaktion mit Ferrichlorid.

$C_{17}H_{18}O_5$ (302,3). Ber. $(OCH_3)_2$ 30,8. Gef. $(OCH_3)_2$ 31,8%.

(2,6-Dimethoxy-4-acetoxyphenyl)-(4'-methoxybenzyl)-keton

1,5 g *(2,6-Dimethoxy-4-oxyphenyl)-(4'-methoxybenzyl)-keton* wurden mit 25 ml Essigsäureanhydrid in Gegenwart von 1,5 g Natriumacetat 14 Stunden gekocht und auf die beschriebene Weise behandelt. Nach mehrfach wiederholtem Umkristallisieren erhöhte sich der Schmp. des Rohrproduktes auf 137°.

$C_{19}H_{20}O_6$ (344,4). Ber. $(OCH_3)_2$ 27,0. Gef. $(OCH_3)_2$ 26,4%.

(2,6-Dimethoxy-4-oxyphenyl)-(4'-methoxybenzyl)-keton

0,4 g *(2,6-Dimethoxy-4-acetoxyphenyl)-(4'-methoxybenzyl)-keton* wurden in äthanolischem Medium mit 3%iger Natronlauge auf die bekannte Weise verseift. Das Produkt zeigte, wie das Ausgangsketon, einen Schmp. von 73°.

$C_{17}H_{18}O_5$ (302,3). Ber. $(OCH_3)_2$ 30,8. Gef. $(OCH_3)_2$ 30,6%.

2-Methyl-5,7,4'-trimethoxy-isoflavon

1,5 g *(2-Oxy-4,6-dimethoxyphenyl)-(4'-methoxybenzyl)-keton* wurden mit 25 ml Essigsäureanhydrid in Anwesenheit von Natriumacetat gekocht und auf die beschriebene Weise

behandelt. Schmp. des erhaltenen Isoflavons 181°. Mit dem, nach ROBINSON [6] hergestellten 2-Methyl-5,7,4'-trimethoxy-isoflavon vermischt, war keine Schmp.-Erniedrigung wahrnehmbar.

$C_{19}H_{18}O_5$ (326,3). Ber. $(OCH_3)_3$ 28,5. Gef. $(OCH_3)_3$ 27,9%.

5,7,4'-Trimethoxy-isoflavon

3,5 g *(2-Oxy-4,6-dimethoxyphenyl)-(4'-methylbenzyl)-keton* wurden in 35 ml Ameisensäure-äthylester gelöst und in kleinen Anteilen zu 2,3 g pulverisiertem Natrium hinzugefügt, sodann auf die beschriebene Weise behandelt. Nach mehrfach wiederholtem Umkristallisieren des Rohproduktes aus einem Gemisch von Äthanol und Wasser: Schmp. 160° (nach der Literatur [4] 163°). Mit dem o-Trimethyläther des nativen Genisteins vermischt, zeigte sich keine Schmp.-Erniedrigung.

$C_{18}H_{16}O_5$ (312,3). Ber. $(OCH_3)_3$ 29,8. Gef. $(OCH_3)_3$ 28,8%.

5,7,4'-Triacetoxy-isoflavon (5,7,4'-Triacetyl-genistein)

0,5 g *Triemthyl-genistein* wurden auf die beschriebene Weise mit Eisessig-Bromwasserstoff entmethyliert, sodann das erhaltene Rohprodukt sofort acetyliert. Die Triacetyl-verbindung wurde aus einem Gemisch von Chloroform und Äthanol kristallisiert: Schmp. 202° (nach der Literatur [4] 195—198°). Mit dem *Triacetylderivat* des nativen Genisteins vermischt, wurde keine Schmp.-Erniedrigung beobachtet.

$C_{21}H_{16}O_8$ (396,3). Ber. C 63,6. H 4,7. Gef. C 63,2. H 4,9%.

5,7,4'-Trioxy-isoflavon. Genistein (Ia)

0,4 g *Genistein-triacetat* wurden auf die beschriebene Weise in äthanolischem Medium mit 3%iger Lauge verseift. Nach Kristallisieren aus Äthanol zeigte das Genistein einen Schmp. von 296° (nach der Literatur [4] 290—291°). Mit dem nativen Genistein vermischt, war keine Schmp.-Erniedrigung wahrnehmbar.

$C_{15}H_{10}O_5$ (270,2). Ber. C 66,7. H 3,7. Gef. C 66,3. H 3,2%.

5,7,4'-Tribenzyloxy-isoflavon. 5,7,4'-Tribenzoyl-genistein

0,2 g *Genistein* wurden in einem Gemisch von 3 ml Pyridin und 3 ml *Benzoylchlorid* 12 Stunden stehen gelassen, sodann auf Wasser gegossen. Die ausgeschiedene rosafarbene Substanz erstarrte nach 24 Stunden. Nach Filtrieren und Kristallisieren aus 60 ml Benzol: 0,3 g Tribenzoyl-genistein, Schmp. 244° (nach der Literatur [2] 239°).

$C_{36}H_{22}O_8$ (585,5). Ber. C 74,2. H 3,8. Gef. C 74,0. H 4,1%.

ZUSAMMENFASSUNG

Genistein, das Aglykon des einen Glycosids von *Soja hispida L.* wurde von den Verfassern dargestellt. Zuerst wurde aus Phloroglucin-dimethyläther und p-Methoxybenzylcyanid durch eine Synthese nach HOESCH das *(2-Oxy-4,6-dimethoxyphenyl)-(4'-methoxybenzyl)-keton* hergestellt, dessen Ringschluß mit Ameisensäure-äthylester zu dem 5,7,4'-*Trimethoxy-isoflavon* führte. Das Entmethylieren letzterer Verbindung mit Eisessig-Bromwasserstoff lieferte das mit dem nativen Genistein identische 5,7,4'-*Trioxy-isoflavon.*

In Verbindung mit den vorliegenden Versuchen wurden von den Verfassern auch das 2-*Methyl*-5,7-*dimethoxy-isoflavon*, das 2-*Methyl*-5,7-*dioxy-isoflavon*, das 5,7-*Dimethoxy-isoflavon* und das 5,7-*Dioxy-isoflavon*, ferner ihre im experimentellen Teil beschriebenen Derivate hergestellt.

LITERATUR

1. L. FARKAS, L. VÁRADY: Magyar Kém. Foly. **65,** 94 (1959).
2. E. WALZ: Ann. **489,** 118 (1931).
3. A. G. PERKIN, H. L. HORSFALL: J. Chem. Soc. **1900,** 1310.
4. W. BAKER, R. ROBINSON: J. Chem. Soc. **1928,** 3115.
5. G. ZEMPLÉN, L. FARKAS: Ber. **76,** 1110 (1943).

6. W. BAKER, R. ROBINSON: J. Chem. Soc. **1925,** 1931.
7. R. N. IYER, K. H. SHAH, K. VENKATARAMAN: Proc. Indian Acad. Sci. **33A,** 116 (1951).
8. K. AGHORAMURTY, N. NARASIMHACHARI, T. R. SESHADRI: Proc. Indian Acad. Sci. **33A,** 257 (1951).
9. W. BAKER, J. CHADDERTON, I. B. HARBORNE, W. D. OLLIS: J. Chem. Soc. **1953,** 1852.
10. N. NARASIMHACHARI, T. R. SESHADRI: Proc. Ind. Acad. Sci. **32A,** 256 (1950); N. NARASIMHACHARI, P. RAJAGOPLAN, T. R. SESHADRI: J. Sci. Ind. Research (India) **11B,** 347 (1952).

A NEW SYNTHESIS OF GENISTEIN

†G. ZEMPLÉN, L. FARKAS and N. SCHULLER

(Institute for Organic Chemistry, Technical University, Budapest

Received October 27, 1958

Summary

Genistein, the aglycone of one of the glycosides of *Soja hispida L.* was by the authors synthesized as follows. Starting from dimethyl phloroglucinate and p-methoxy-benzyl cyanide, they prepared (2-hydroxy-4,6-dimethoxyphenyl)-(4'-methoxybenzyl)-ketone by the HOESCH synthesis. This latter compound afforded, on ring closure by ethyl formate, 5,7,4'-trimethoxy-isoflavone. Demethylation of the product with glacial acetic acid and hydrogen bromide gave 5,7,4'-trihydroxy-isoflavone, a compound identical with native genistein.

In connection with the present experiments, also 2-methyl-5,7-dimethoxy-isoflavone, 2-methyl-5,7-dihydroxy-isoflavone, 5,7-dimethoxy-isoflavone and 5,7-dihydroxy-isoflavone, further the derivatives of these compounds described in the experimental part were prepared by the authors.

НОВЫЙ СИНТЕЗ ГЕНИСТЕИНА

†Г. ЗЕМПЛЕН, Л. ФАРКАШ и Н. ШУЛЛЕР

(Институт органической химии Технического Университета, г. Будапешт)

Поступило 27. октября 1958 г.

Резюме

Авторы получили генистеин, аглюкон одного глюкозида *Soja hispida L.* Из диметилового эфира флороглюцина и п-метокси-бензилцианида с помощью синтеза Хёш получили (2-окси-4,6-диметоксифенил)-(4'-метокси-бензил)-кетон, из которого затем замыканием кольца с помощью этилового эфира муравьиной кислоты получили 5,7,4'-триметокси-изофлавон. Деметилирование этого последнего соединения с помощью уксусной кислоты и бромистого водорода привело к 5,7,4'-триокси-изофлавону, являющемуся тождественным нативному генистеину.

В процессе исследований авторы получили еще 2-метил-5,7-диметокси-изофлавон, 2-метил-5,7-диокси-изофлавон, 5,7-диметокси-изофлавон и 5,7-диокси-изофлавон, а также их производные, описанные в экспериментальной части работы.

Loránd FARKAS; Budapest XI. Gellért tér 4.

ATTEMPTS TO SYNTHESIZE SALICYLOYL-POPULIN AND SALICYLOYL-SALICIN

A NEW WAY OF FORMATION OF LEVOGLUCOSAN TRIACETATE

†G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR and †G. PONGOR

Received January 28, 1959*

CHARAUX and RABATÉ succeeded in 1942 [1] in isolating, besides the already known salicin ("salicoside"), two new crystalline glycosides from the chloroform extract of the leaves of *Populus tremula L.*, a tree common in Hungary. These glycosides proved to be natural salicin derivatives and were named as "salicyl populoside" and "salicyl salicoside", respectively. However, it appears more correct to denominate these derivatives of populin and salicin as *salicyloyl-populin* and *salicyloyl-salicin.*

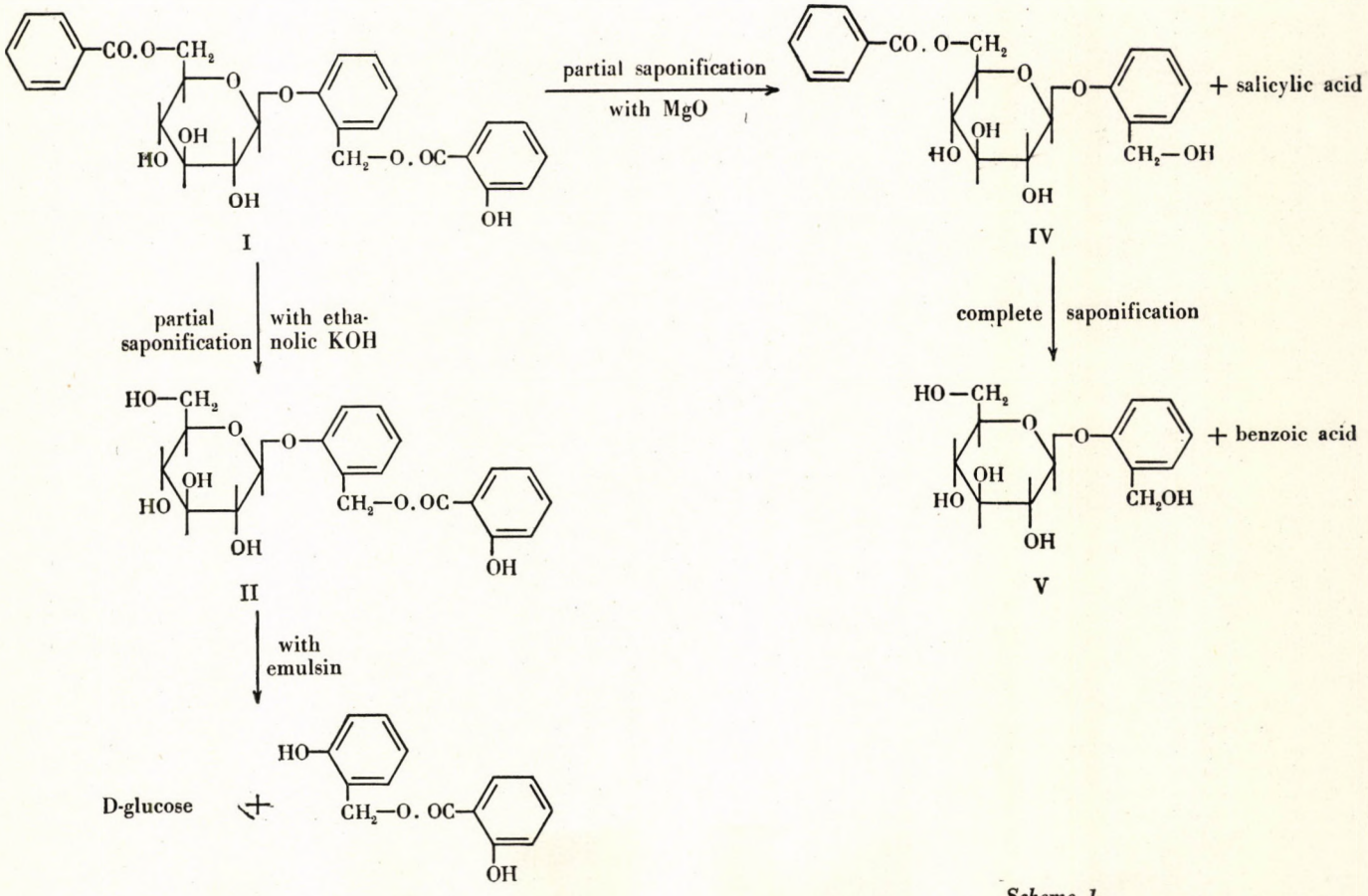
The suggested structure of these compounds was established by CHARAUX and RABATÉ by the conversions and hydrolytic decompositions shown in Scheme 1.

On preparing first an ethanolic extract of the leaves, this was converted into an aqueous extract, the latter shaken with ether and then extracted with chloroform. As the chloroform extract did not contain any free populin, it was presumed that populin is a secondary glycoside of the plant which forms from salicyloyl- populin, due to the partial hydrolysis of salicylic acid. Salicyloyl-salicin is similarly a secondary glycoside which develops from salicyloyl-populin on hydrolysis of the benzoyl group.

Our experiments aimed at the synthesis of salicyloyl-salicin and salicyloyl-populin.

We succeeded in synthesizing the tetraacetate of salicyloyl-salicin (as a compound of simpler structure) by reacting the known tetraacetyl-salicin bromide [2] with sodium salicylate. On starting with a stoichiometric mixture of these compounds, and boiling their solution in anhydrous benzene, salicyloyl-salicin tetraacetate, a compound readily crystallising from ethanol, was obtained in excellent yield (about 80%), m. p. 163°, $[\alpha]_D = +46{,}1°$ (in chloroform, c = 0,24). Saponification of the product with sodium methylate gave salicin (Scheme 2).

* The experiments described in the present paper were carried out in 1944 at the Institute of Organic Chemistry of the Technical University, Budapest, partly as the dissertation of the late G. PONGOR in partial fulfillment of the requirements of Ph. D. The publication of the experiments was retarded for reasons beyond the control of the authors.



I

IV

II

V

III

Scheme 1

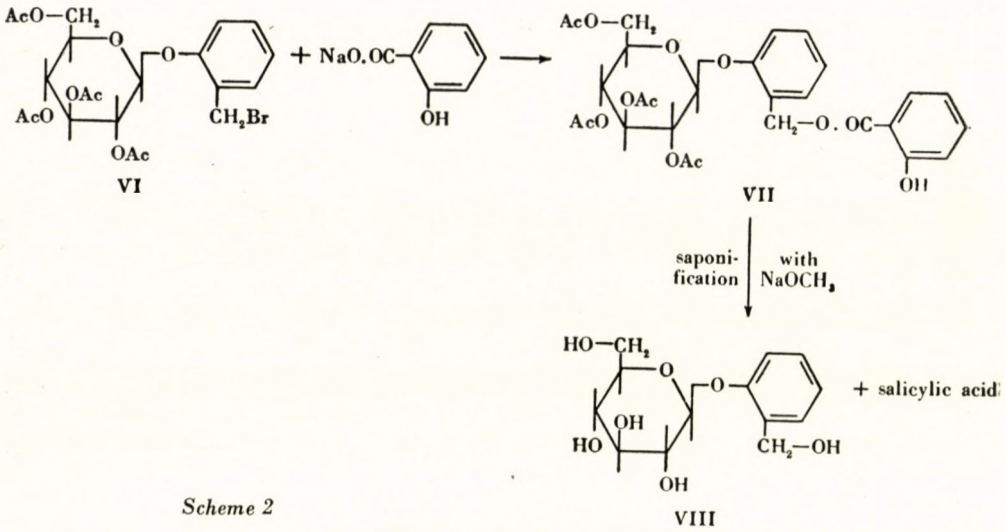
I : Salicyloyl-populin = [6-benzoyl-glucosyl]-salicyloyl-saligenin

II : Salicyloyl-salicin

III : Salicyloyl-saligenin

IV : Populin = 6-benzoyl glucosyl-saligenin

V : Salicin



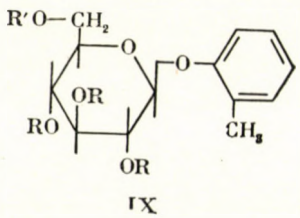
Scheme 2

VI : Tetraacetyl-salicin bromide
VII : Salicyloyl-salicin tetraacetate
VIII : Salicin

Of the different methods available for the preparation of salicyloyl-populin and its derivatives, the following was chosen. Similarly to the above reaction, we planned the condensation of triacetyl-populinbromide with sodium salicylate, with the aim of obtaining the triacetate of salicyloyl-populin which latter, on further acetylation, was expected to yield the desired tetraacetate.

The preparation of triacetyl-deoxy-populin, a compound necessary for obtaining triacetyl- populinbromide, was attempted in two different ways, one of which proved to be successful, as follows.

Deoxy-populin was prepared according to RICHTMYER and YEAKEL [3] by the partial benzoylation of *β-o*-cresyl glucoside [4], then the product was acetylated with acetic anhydride in the presence of anhydrous sodium acetate and anhydrous pyridine, respectively. The product was the desired triacetyl-deoxy-populin (2,3,4-triacetyl-6-benzoyl-*β-o*-cresyl-D-glucoside), m. p. 159—160°; $[\alpha]_D = -12{,}0$ (in chloroform, c = 0,2). (Scheme 3)



Scheme 3

β-o-cresyl glucoside : R = R' = H
Deoxy-populin : R = H ; R' = —OC—C_6H_5
Triacetyl-deoxy-populin: R = —CO · CH_3 ;
R' = —OC—C_6H_5

The bromination of triacetyl-deoxy-populin to triacetyl-populinbromide, on the analogy of the reaction by which tetraacetyl-salicinbromide was prepared by KUNZ [2] from tetraacetyl-*o*-cresyl-glucoside, and the condensation of the product with sodium salicylate has not yet been carried out by us.

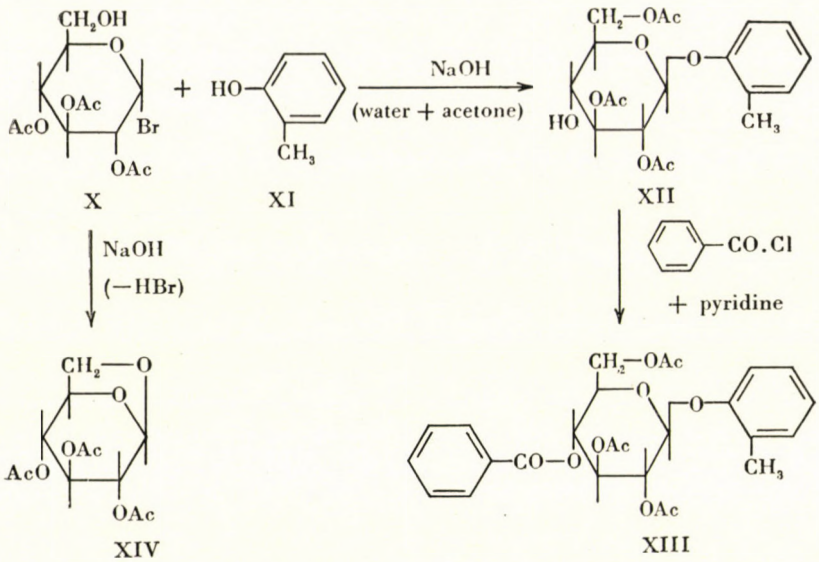
Although the alternative route tested as a possible way of preparing triacetyl-deoxy-populin did not yield the desired product, it presented two unexpected results of interest. Namely, we planned to condensate 1-bromo-2,3,4-triacetyl-glucose with *o*-cresol and then to carry out benzoylation of the formed 2,3,4-triacetyl-glucosyl *o*-cresol on the free hydroxyl group of position 6 in the sugar part.

These experiments gave the following results. Condensation of 1-bromo-triacetyl-glucose with *o*-cresol [5] in an aqueous acetonic medium, in the presence of alkali yielded the triacetate of *o*-cresyl glucoside, m. p. 157—158°; $[\alpha]_D = -21{,}9°$ (in chloroform, c = 0,2), which on saponification gave the known β-*o*-cresyl glucoside and, on further acetylation, the similarly well-known tetraacetyl-β-*o*-cresyl glucoside, also prepared in another way. However, the benzoylation of triacetyl-*o*-cresyl glucoside yielded in place of the expected 6-benzoyl 2,3,4-triacetyl-glucosyl *o*-cresol, *i. e.* triacetyl-deoxy-populin of already established structure, as obtained in the previously described reaction, the isomer of the expected substance. Determinations of the acetyl content proved the presence of three acetyl groups in the molecules of both the initial substance and of its benzoylated derivative. Presumably, an acyl migration takes place at the condensation carried out in an aqueous acetonic medium, in the presence of alkali, just as 1,2,3,4-tetraacetyl-glucose rearranges in the presence of weak alkalies into 1,2,3,6-tetraacetyl-glucose [6]. Analogously, the condensation of 1-bromo-triacetyl-glucose with *o*-cresol may yield 2,3,6-triacetyl-4-benzoyl-*o*-cresol glucoside.

Another observation of interest was made at the glucoside condensation in question. Namely, in addition to the formation of glucoside, the reaction gave levoglucosan triacetate as by-product which could be isolated in a pure state from the reaction mixture, after working up the glucoside, in a small yield but in reproducibly identical amounts.

The formation of triacetyl-levoglucosan is interpreted as follows. In the alkaline medium applied at the reaction of glucoside formation, 1-bromo-2,3,4-triacetyl-glucose suffers a loss of hydrogen bromide. The cleavage of hydrogen bromide takes place in that a hydrogen atom of the free hydroxyl-group in position 6 and a bromine atom of the anomeric C_1 of the molecule are eliminated (Scheme 4).

The described reaction offers a new, so far unknown way of formation of 1—6 inner anhydrides and, in this case a new method for forming and preparing of 1,6-anhydro-β-D-glucopyranose ("levoglucosan") triacetate.



Scheme 4

X : 1-Bromo-2,3,4-triacetyl-D-glucose
XI : *o*-cresol
XII : 2,3,6(?)-Triacetyl glucosyl-*o*-cresol
XIII : 2,3,6-Triacetyl-4-benzoyl-glucosyl-*o*-cresol
XIV : Triacetyl-levoglucosan = glucosan $\alpha\langle 1,5\rangle\beta\langle 1,6\rangle$ triacetate

Experimental

Salicyloyl-salicin tetraacetate

A mixture of 2,5 g of tetraacetyl-salicin bromide (1 mole) and 0,78 g anhydrous sodium salicylate (1 mole) was dissolved in a 100 ml round-bottomed flask equipped with a reflux condenser and a calcium chloride tube in 60 ml of anhydrous benzene and refluxed on the water bath for 4 hours. During this treatment, sodium bromide precipitated. Then the filtered solution was evaporated under reduced pressure, the residue repeatedly treated with ethanol and the solvent removed by distillation. On repeatedly recrystallising the crude product (2,45 g) from about 100 ml of ethanol, 2,2 g of white needles of the pure substance were obtained, m. p. 163°. Rotatory power $[\alpha]_D^{\vartheta}$: +46,1° (in chloroform, c = 2,4).

$C_{28}H_{30}O_{13}$ (574,52). Calcd.: No reducing power prior to hydrolysis. On hydrolysis, reducing power according to Bertrand, expressed as glucose 31,3%. Acetyl content 29,9%. Found : Without hydrolysis no $KMnO_4$ was consumed. Reducing power after hydrolysis according to Bertrand, expressed as glucose 30,6%. Acetyl content 29,9%.

Saponification of tetraacetyl-salicyloyl-salicin to salicin

On treating 0,5 g of tetraacetyl-salicyloyl-salicin with 8 ml of anhydrous methanol, the mixture was neutralized with 0,1 *N* sodium methylate and 1,0 ml excess sodium methylate added. After 4 hours of mechanical shaking, the substance completely dissolved. A sample proved to be water-soluble, indicating that the saponification does not yield salicyloyl-salicin, a compound insoluble in water. On slightly acidifying with glacial acetic acid, methanol was removed under reduced pressure on a water bath of 40°, the residue dissolved in 2 ml of hot

water. After allowing to stand for two days, the precipitated white needle crystals were filtered (0,2 g), m. p. 195—196°. On admixture of salicin, no depression of m. p. was observed.

6-Benzoyl-2,3,4-triacetyl-β-*o*-cresyl glucoside. Deoxy-populin triacetate

Deoxy-populin (1,0 g) prepared according to RICHTMYER and YEAKEL [3] from β-*o*-cresyl glucoside was treated with 1 g anhydrous sodium acetate and 5 ml of acetic anhydride, heated for 1 hour on the water bath and poured in 200 ml of water. On allowing to stand overnight, the white, solid product was filtered by suction, washed with water, dried in a desiccator over calcium chloride and recrystallized from 17 ml of ethanol. Yield: 1,2 g, m. p. 156—157°. On recrystallizing from 20 ml of etbanol, the product (1,15 g) showed m. p. 159—160° which did not rise after further recrystallizations.

Triacetyl-deoxy-populin was also prepared by acetylation in a pyridine medium as follows. Deoxy-populin (0,2 g) was treated with 1 ml of anhydrous pyridine and 1,5 ml of acetic anhydride. After allowing the mixture to stand for 24 hours, the acetylation reagent was removed by distillation under reduced pressure and the obtained solid residue (0,28 g) recrystallized from 6 ml of ethanol (0,25 g), m. p. 159—160° which did not rise after further recrystallizations.

On mixing the two types of triacetyl-deoxy-populin obtained by different methods in a ratio 1 : 1, no depression of m. p. was perceptible.

Rotatory power $[\alpha]_D^{24} = -12{,}0°$ (in chloroform, c = 2,0).

Saponification of triacetyl-deoxy-populin and also of deoxy-populin with sodium methylate yielded β-*o*-cresyl glucoside.

$C_{26}H_{28}O_{10}$ (500,48). Calcd.: Reducing power according to Bertrand expressed as glucose 36,0%. Acetyl content 25,8%. Found: Without hydrolysis no $KMnO_4$ consumed. After hydrolysis, reducing power according to Bertrand, expressed as glucose 35,1%. Acetyl content 25,5%.

β-*o*-cresyl glucoside triacetate

The solution of 24 g of 1-bromo-2,3,4-triacetyl-glucose and 7,0 g of o-cresol in 120 ml of acetone was treated with 23,8 ml of a 9% solution of sodium hydroxide, the mixture shaken overnight mechanically for about 16 hours, then the homogeneous yellow liquid poured in 700 ml of water acidified with glacial acetic acid. On allowing the mixture to stand overnight, the yellowish flocculated precipitate was filtered by suction, the aqueous mother liquor put aside (for a later processing of by-products) and the filtered substance recrystallized from 10 ml of ethanol. On recrystallizing repeatedly the crude product of an unsharp m. p. of about 130°, 1,3 g of white needles were obtained, m. p. 157—158°.

On admixture with β-*o*-cresyl glucoside, an appreciable depression of m. p. was observed (143—144)°.

Rotatory power: $[\alpha]_D^{20}$: —21,9° (in chloroform, c = 1,0).

$C_{19}H_{24}O_9$ (396,38). Calcd. Reducing power according to Bertrand expressed as glucose 45,4%. Acetyl content 32,56%. Found: No $KMnO_4$ consumed without hydrolysis. After hydrolysis: reducing power according to Bertrand expressed as glucose 44,2%. Acetyl content 32,4%.

Saponification of triacetyl-β-o-cresyl glucoside

Triacetyl-β-*o*-cresyl glucoside (0,3 g) obtained by the condensation of bromo-triacetyl-glucose and *o*-cresol was treated with 4 ml of anhydrous methanol. The substance did not completely dissolve. On neutralizing the mixture with 0,1 *N* sodium methylate, adding 1 ml of excess sodium methylate and mechanical shaking for 1 hour, the substance completely dissolved. Acidifying this solution with some glacial acetic acid, it was evaporated under reduced pressure, repeatedly treated with small portions of anhydrous ethanol and again evaporated, then the dry residue recrystallized from 1,5 ml of water. Yield: 0 15 g, m. p. 161—162°. On repeated recrystallization, m. p. 162—163°. On admixture of β-*o*-cresyl glucoside, no depression of m. p. was perceptible.

Acetylation of triacetyl-β-o-cresyl glucoside

The mixture of 0,2 g of triacetyl-β-*o*-cresyl glucoside, 0,2 g of anhydrous sodium acetate and 0,8 g of acetic anhydride was heated on the water bath for 1 hour, poured in 80 ml of water, allowed to stand overnight and the flocculated precipitate filtered, dried in a desiccator over

calcium chloride and crystallized from 4 ml of ethanol. Yield : 0,15 g, m. p. 143—144°. On admixture of tetraacetyl-β-*o*-cresyl glucoside prepared by another method, no depression of m. p. was observed. The pure substance obtained by our method had m. p. 145° (in literature [4] : 141°).

Monobenzoyl-triacetyl-β-*o*-cresyl glucoside

The solution, in 2 ml of anhydrous pyridine, of 0,4 g of triacetyl-β-*o*-cresyl glucoside prepared by the alkaline condensation of 1-bromo-2,3,4-triacetyl-glucose and *o*-cresol was treated, during cooling by ice, with small portions of 0,28 g of benzoyl chloride. On allowing the mixture to stand at room temperature for one day, it was processed with 20 ml of ice-water. The benzoylated product solidified the next day. On filtering the substance and, drying in a desiccator over calcium chloride and crystallizing from 4 ml of ethanol, yield : 0,5 g of crystalline product, m. p. 141—142°. Recrystallization afforded 0,48 g of an agglomeration of long crystalline needles of silky lustre, m. p. 142—143°.

On admixture of the starting material or of 6-benzoyl-2,3,4-triacetyl-β-*o*-cresyl glucoside (by another name : triacetyl-deoxy-populin, the preparation of which was previously described here), an appreciable depression of m. p. was observed. Rotatory power $[\alpha]_D^{24}$: +28,8° (in chloroform, c = 2,0).

$C_{26}H_{28}P_{10}$ (500,48). Calcd.: Reducing power expressed as glucose 36,0%. Acetyl content 25,8%. Found : No $KMnO_4$ consumed, without hydrolysis. After hydrolysis, reducing power according to Bertrand, expressed as glucose 35,1%. Acetyl content 25,9% by the Freudenberg method [7].

Control tests carried out with synthetic mixtures of pentabenzoyl-glucose and octaacetyl-cellobiose of adequate ratio proved in the case of the ratio acetyl to benzoyl corresponding to that in the present experiment, the surplus in the analytical data of the content of acetyl does not exceed 0,2% of relative error. Thus, the method is suitable for triacetyl monobenzoyl compounds.

Saponification of monobenzoyl-triacetyl-β-o-cresyl glucoside

Monobenzoyl-triacetyl-β-*o*-cresyl glucoside (0,4 g) was treated with 6 ml of anhydrous methanol. The substance did not dissolve. On adding 1,0 ml of 0,1 *N* sodium methylate, the mixture was mechanically shaken for 1 hour, acidified with glacial acetic acid, evaporated to dryness under reduced pressure, repeatedly processed with ethanol and this solvent removed by distillation, then the residue crystallized from 2 ml of water. Yield : 0,2 g, m. p. 161—162°. On admixture of β-*o*-cresyl glucoside, no depression of m. p. was perceptible. Rotatory power $[\alpha]_D^{19}$: —37,1° (in pyridine, c = 0,0), in accordance with the value $[\alpha]_D^{20}$: —36,8° (in pyridine, c = 1,8) of β-*o*-cresyl glucoside prepared in another way.

Preparation of the by-product of condensation. Levoglucosan triacetate

On extracting the aqueous glacial acetic acid solution obtained from the glucoside condensation with 3×20 ml portions of benzene, the combined benzene fractions were shaken three times with 3% sodium hydroxide and washed with water until neutral. Subsequent to drying over calcium chloride and shaking with charcoal, the benzene solution was evaporated under reduced pressure, the residue three times processed with ethanol and the solvent removed by distillation. Yield : 2,0 g, m. p. 107°. On repeated recrystallization from 5 ml of ethanol, 1,8 g of white columnar crystals, m. p. 109°. Rotatory power $[\alpha]_D^{20}$: —46,2° (in ethanol, c = 3,1). in literature : —45,5° (in ethanol).

The by-product of the condensation prepared in this way could not be acetylated by a mixture of either sodium acetate and acetic anhydride or pyridine and acetic anhydride. On saponification, it did not reduce the Fehling solution whilst a strong reducing power appeared when after saponification the substance was hydrolysed by a 2,5% solution of hydrochloric acid for 2 hours.

On admixture of authentic levoglucosan triacetate in a ratio 1 : 1, no depression of m. p. was observed (the m. p. of the mixture was 108—109°).

$C_{12}H_{16}O_8$ (288). Calcd.: Acetyl 44,6. Found : Acetyl 44,0%.

Thus, on the basis of the analytical data and of the properties examined, the substance proved to be identical with levoglucosan triacetate.

On reproducing this experiment several times, the obtained yields of levoglucosan were the same as above.

SUMMARY

The authors attempted to synthesize salicyloyl-populin and salicyloyl-salicin, compounds isolated from the chloroform extract of the leaves of *Populus tremula L.* [1]. The tetraacetate of salicyloyl-salicin was prepared by reacting tetraacetyl-salicin bromide with sodium salicylate.

Further, 2,3,4-triacetyl-6-benzoyl-β-*o*-cresyl-D-glucoside was produced by acetylating deoxy-populin [3]. Also another way was attempted for the preparation of the compound, in that 1-bromo-2,3,4-triacetyl-glucose was condensated with *o*-cresol in an alkaline medium. On subjecting the obtained triacetyl-*o*-cresyl glucoside to benzoylation, an isomeric triacetyl-benzoyl-*o*-cresyl glucoside formed. Presumably, acyl migration took place in the alkaline medium applied. Accordingly, the obtained products may be assumed to possess the structure: 2,3,6-triacetyl-glucosyl-*o*-cresol and 2,3,6-triacetyl-6-benzoyl-*o*-cresol, respectively.

In addition, it was found that also levoglucosan triacetate formed from bromo-triacetyl-glucose when the glucoside condensation was carried out in an alkaline medium. In all experiments, this compound could be isolated and prepared. In this way, a new method is presented for the formation of levoglucosan triacetate, as a β ⟨1,6⟩ anhydro-ring developed from 1-bromo-2,3,4-triacetyl-glucose, under the effect of alkali, due to the elimination of hydrogen bromide.

LITERATURE

1. C. CHARAUX, J. RABATÉ: J. Pharm. Chim. (9) **2,** 133, 289 (1942); C. **133,** 2599 (1942).
2. A. KUNZ: J. Am. Chem. Soc. **48,** 262 (1926).
3. N. K. RICHTMYER, E. YEAKEL: J. Am. Chem. Soc. **56,** 2495 (1934).
4. B. HELFERICH, E. SCHMITZ-HILLEBRECHT: Ber. **66,** 378 (1933).
5. G. ZEMPLÉN, A. GERECS: Ber. **64,** 1545 (1931).
6. B. HELFERICH, W. KLEIN: Ann. **450,** 219 (1926); **455,** 173 (1927).
7. K. FREUDENBERG: Ann. **433,** 230 (1923).

ÜBER VERSUCHE ZUR SYNTHESE DES SALICYL-POPULINS UND SALICYL-SALICINS

Über eine neue Darstellung des Triacetyl-Lävoglucosans

† G. ZEMPLÉN, R. BOGNÁR und † G. PONGOR

Eingegangen am 28. Januar 1959

Zusammenfassung

Es wurden Versuche durch die Verfasser mit der Zielsetzung durchgeführt, die aus dem Chloroform-Auszug der Blätter von *Populus tremula L.* [1] isolierten Verbindungen Salicyl-Populin und Salicyl-Salicin synthetisch darzustellen. Das Tetraacetat des Salicyl-Salicins wurde durch die Reaktion des Tetraacetyl-salicinbromids mit Natriumsalicylat hergestellt.

Es wurde ferner das 2,3,4-Triacetyl-6-benzoyl-β-*o*-cresyl-D-glucosid aus Desoxypopulin [3] durch Acetylieren hergestellt. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde auch ein anderer Weg versucht, wobei 1-Brom-2,3,4-triacetyl-β-D-glucose mit *o*-Cresol in einem alkalischen Medium kondensiert wurde. Die nachfolgende Benzoylierung des entstandenen Triacetyl-*o*-cresylglucosids führte zu einem Isomer des Triacetyl-benzoyl-*o*-cresylglucosids. Im alkalischen Medium fand annehmbar eine Acylwanderung statt. Den erhaltenen Produkten wird die Struktur 2,3,6-Triacetyl-glucosyl-*o*-cresol, bzw. 2,3,6-Triacetyl-6-benzoyl-*o*-cresol zugeschrieben.

Es wurde überdies festgestellt, daß bei der Glykosidkondensation der Bromtriacetyl-glucose in alkalischem Medium auch Triacetyl-lävoglucosan entsteht. Diese Verbindung war bei jedem Versuch isolierbar. Damit wurde eine neue Methode für die Bildung von Triacetyl-lävoglucosan gefunden, indem aus 1-Brom-2,3,4-triacetylglucose durch die auf Einwirkung von Lauge stattfindende Abspaltung von Bromwasserstoff ein β ⟨1,6⟩ Anhydroring entstand.

ОПЫТЫ В СВЯЗИ С СИНТЕЗОМ САЛИЦИЛОИЛ-ПОПУЛИНА И САЛИЦИЛОИЛ-САЛИЦИНА

О новом методе получения триацетил-левоглюкозана

† Г. ЗЕМПЛЕН, Р. БОГНАР и † Г. ПОНГОР

Поступило 28. января 1959 г.

Р е з ю м е

Авторы проводили опыты с целью синтетического получения салицилоил-популина и салицилоил-салицина, выделенных до сих пор только из хлороформной вытяжки (1) листьев Populus tremula L. Тетраацетат салицилоил-салицина получили помощью реакций тетраацетила бромистого салицина с салицилатом натрия.

Затем из дезоксипопулина (3) путем ацетилирования получили 2,3,4-триацетил-6-бензоил-β-о-крезил-D-глюкозид. Это соединение удалось им получить и иным путем, а именно конденсацией в щелочном растворе 1-бром-2,3,4-триацетил-о-крезил-глюкозы с о-крезолом. Последующее бензоилирование образовавшегося триацетил-о-крезил-глюкозида приводит к одному из изомеров триацетил-бензоил-о-крезил-глюкозида. Предполагается, что в щелочной среде происходит миграция ацилей. Строение полученных таким образом продуктов следующее: 2,3,6-триацетил-глюкозил-о-крезол, собственно 2,3,6-триацетил-6-бензоил-о-крезол.

Кроме этого авторы установили, что при проводимой в щелочной среде глюкозидной конденсации бромтриацетил-глюкозы образуется и триацетил-левоглюкозан, ибо это соединение можно было препарировать во всех опытах. Таким образом авторы нашли новый метод получения триацетил-левоглюкозана, поскольку из 1-бром-2,3,4-триацетил-глюкозы под действием щелочи отщепляется бромистый водород и в результате этого образуется ангидрокольцо $\beta\langle 1,6\rangle$.

Prof. Dr. Rezső Bognár; Debrecen 10. Kossuth L. Tudományegyetem.

ÜBER DIE SYNTHESE NEUER ZUCKERDERIVATE MIT POTENTIELLER CYTOSTATISCHER WIRKSAMKEIT, III.*

ÜBER 2-HALOGENÄTHYLAMINO- UND ÄTHYLENIMINODERIVATE VON ZUCKERALKOHOLEN

L. VARGHA, L. TOLDY und E. KASZTREINER

(Forschungsinstitut für die pharmazeutische Industrie, Budapest)

Eingegangen am 6. Februar 1959

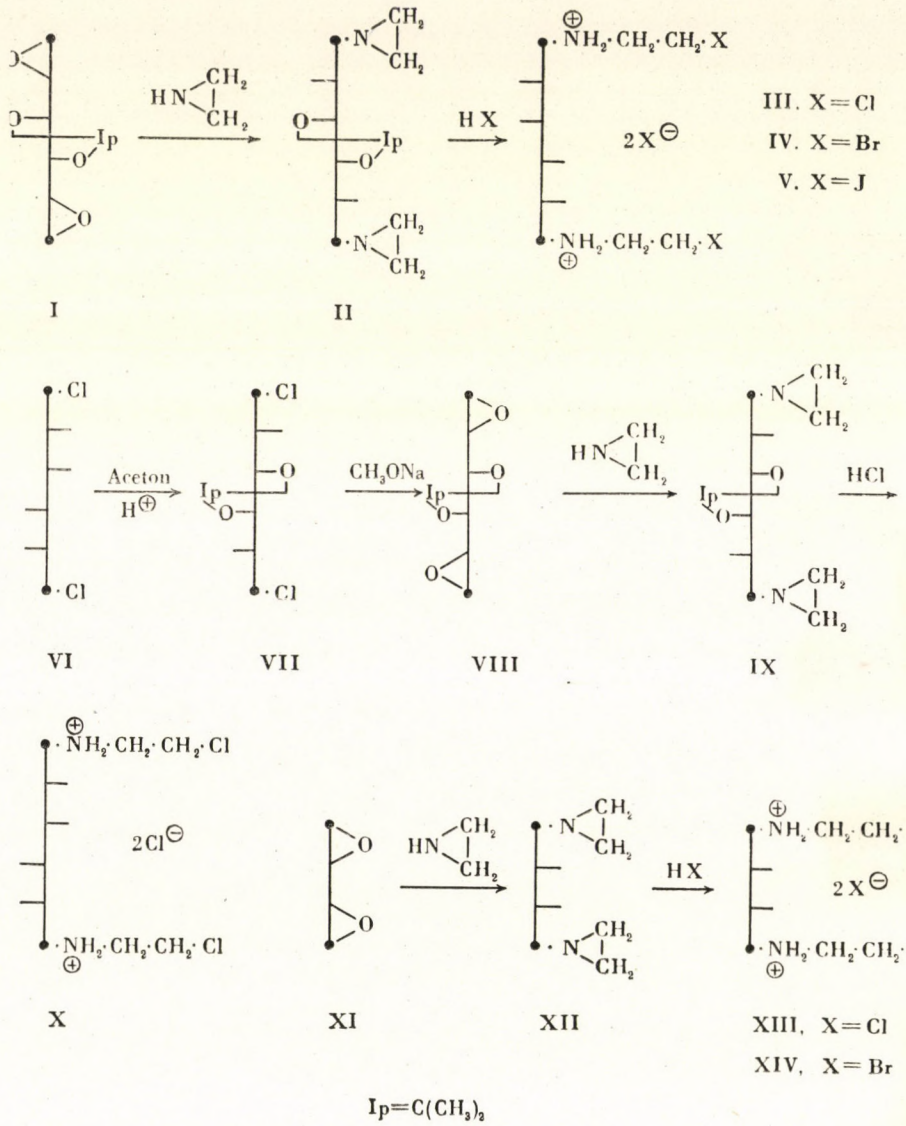
Es wurde vor kurzem über die Synthese [1] und cytostatische Aktivität [2] eines Mannitderivates, des 1,6-Di-(2-chloräthyl-amino)-1,6,-didesoxy-D-mannit-dichlorhydrats (**III**) berichtet, welches sich unter dem Namen »Degranol« (BCM) zur Behandlung von malignen Erkrankungen des blutbildenden Systems auch in der klinischen Praxis bewährte [3].

In Fortsetzung unserer Forschungen studierten wir in der Gruppe der Zuckeralkohole die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und biologischer Aktivität, um die optimal wirksame Substanz in dieser Gruppe auswählen zu können. In Zusammenarbeit mit KELLNER und NÉMETH [1] haben wir schon früher festgestellt, daß die Hydroxyle in **III** eine wichtige Rolle spielen, da sich das hydroxylfreie Hexananalog [1,6-Di-(2-chloräthylamino)-n-hexan-dichlorhydrat] als unwirksam erwies. Im Laufe unserer weiteren Versuche wurde die Rolle der Konfiguration, der Kohlenstoffkettenlänge zwischen den beiden Stickstoffatomen und der Einfluß der verschiedenen Halogene studiert.

Um den Einfluß der Konfiguration studieren zu können, tauschten wir den D-Mannitanteil des Degranols (**III**) mit L-Mannit- (**X**), D-Sorbit- (**XIX**), Dulcit- (**XXIII**) und L-Iditanteilen (**XXXI**) aus. Die so gewonnenen Verbindungen unterscheiden sich voneinander nur in der sterischen Lage der Hydroxyle und Wasserstoffatome, indem das L-Mannitderivat (**X**) das Antipod, die übrigen jedoch Diastereomere des Degranols sind. Um die Rolle der Kettenlänge prüfen zu können, wurden die mit dem Degranol analogen Mesoerythritderivate (**XIII**, **XIV**) hergestellt, welche zwischen den beiden Stickstoffatomen nicht sechs, sondern nur vier Kohlenstoffatome besitzen. Schließlich wurden zur Prüfung der Halogene die Chloratome des Degranols durch Brom (**IV**) und Jod (**V**) ersetzt. Das entsprechende Fluoranalog konnte bisher nicht dargestellt werden.

Es wurden nicht nur 2-Chloräthylamino-, sondern auch Äthyleniminoderivate synthetisiert, da manche Äthyleniminoderivate gleichfalls cytoaktiv

* Mitteilung II: J. Chem. Soc. (London) **1957**, 805.



sind. Es ist uns gelungen, das 1,6-Diäthylenimino-1,6-desoxy-3,4-isopropyliden-D-mannit (**II**) und das um zwei Kohlenstoffatome kürzere analoge Meso-erythritderivat (**XII**) in kristallinem Zustande zu gewinnen.

Die erwähnten Verbindungen wurden im allgemeinen auf zwei verschiedenen Wegen (A und B) gewonnen, beide wurden schon zur Herstellung des Degranols selbst angewandt [1].

Nach Verfahren A läßt man ω,ω'-Diepoxyde der Zuckeralkohole, deren Hydroxyle mit Acetalgruppen geschützt sind (**I, VIII, XI**), mit Äthylenimin

reagieren. Es entstehen dabei unter Öffnung der Epoxydringe und Addition von Äthylenimin ω, ω'-Äthyleniminoderivate (**II, IX, XII**), welche mit wäßriger Halogenwasserstoffsäure unter Öffnung der Azirinringe und Abspaltung eventuell vorhandener Acetalgruppen ω,ω'-Di-(2-halogenäthyl-amino)-Derivate liefern.

Nach Verfahren B werden Acetale (Methylen-, Benzal-, Isopropylidenderivate) von ω,ω'-Dihalogen-ω,ω'-didesoxy-, oder ω,ω'-Disulphonylderivate der Zuckeralkohole mit 2-Aminoäthanol zu den entsprechenden ω,ω'-Di-(2-hydroxyäthyl-amino)-ω,ω'-didesoxyderivaten umgewandelt, die Hydroxyle der letzteren mit Halogen ersetzt und schließlich die Acetalgruppen entfernt.

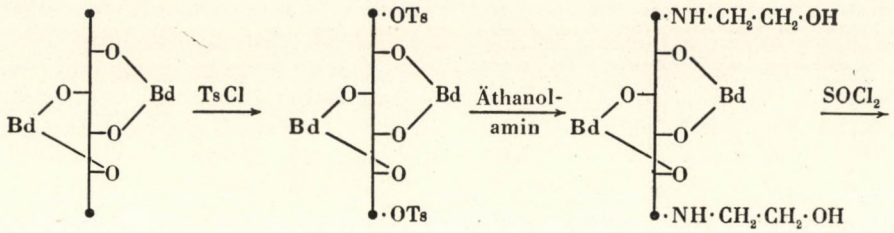
In folgendem wollen wir die Synthese und Eigenschaften der erwähnten Verbindungen etwas ausführlicher schildern.

Die Verbindungen **II, III, IV, V, X, XII, XIII** und **XIV** haben wir mit Verfahren A hergestellt.

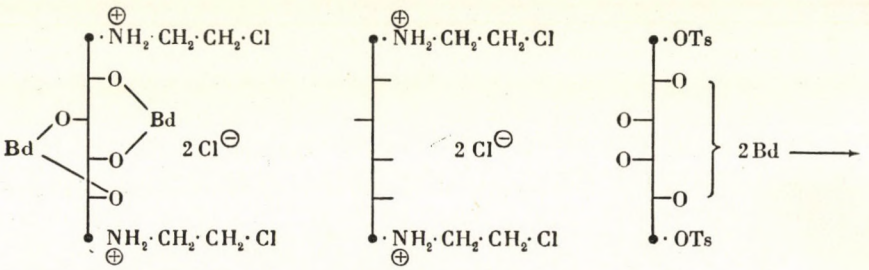
Die Brom- (**IV**) und Jodanaloga (**V**) des Degranols wurden aus dem in der I. Mitteilung beschriebenen [1] 1,6-Diäthylenimino-1,6-didesoxy-3,4-isopropyliden-D-mannit (**II**) durch Behandeln mit konz. Bromwasserstoffsäure, bzw. konz. Jodwasserstoffsäure gewonnen. Sie stellen gut kristallisierende, wasserlösliche Verbindungen dar. Das Bromderivat (**IV**) ist in wäßriger Lösung noch ziemlich beständig, das Jodderivat (**V**) hydrolysiert viel schneller unter Bildung von Jodwasserstoffsäure. Das früher [1] amorph erhaltene Diäthyleniminoderivat (**II**) konnte inzwischen in kristalliner, für die biologische Prüfung geeigneter Form gewonnen werden. Es ist allerdings nur in zugeschmolzenen Röhren haltbar, an der Luft polymerisiert es zu hochmolekularen, wasserunlöslichen Produkten.

Das L-Mannitderivat (**X**) wurde analog dem D-Mannitderivat (**III**) aus dem bisher unbekannten 1,2-5,6-Dianhydro-3,4-isopropyliden-L-mannit (**VIII**) über das entsprechende Diäthyleniminoderivat (**IX**) gewonnen. Die angegebene Konstitution dieser L-Mannitderivate ruht auf dem Konstitutionsbeweis der entsprechenden D-Mannitanaloga [1]. Das als Ausgangsmaterial gebrauchte **VIII** konnte aus L-Mannit analog [4] dem entsprechenden D-Mannitderivat über 1,6-Dichlor-1,6-didesoxy-L-mannit (**VI**) und 1,6-Dichlor-1,6-didesoxy-3,4-isopropyliden-L-mannit (**VII**) hergestellt werden. Diese bisher unbekannten L-Mannitderivate zeigten die erwarteten physikalischen Konstanten. Die Darstellung des L-Mannits haben wir so weit modifiziert, daß wir die Reduktion der nach SOWDEN und FISCHER [5] aus L-Arabinose gewonnenen L-Mannose mit Natriumborhydrid ausführten. Die Synthese der Mesoerythritderivate **XII, XIII** und **XIV** erfolgte analogerweise aus Diepoxybutan [6] (**XI**). Der kristalline 1,4-Diäthylenimino-1,4-desoxy-mesoerythrit (**XII**) zeigt ähnliche Eigenschaften, wie das entsprechende Mannitderivat (**II**).

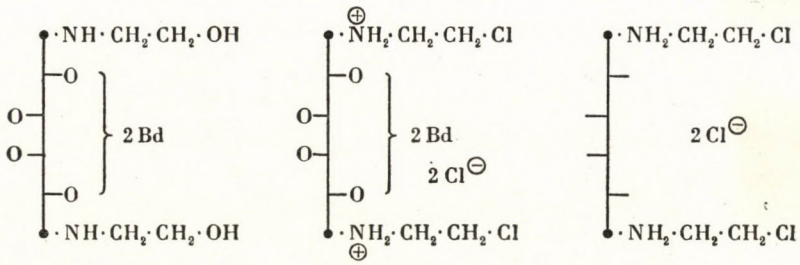
Die Verbindungen **XIX, XXIII** und **XXXI** haben wir mit Verfahren B gewonnen.



XV XVI XVII



XVIII XIX XX



XXI XXII XXIII

Das Sorbitderivat **XIX** wurde aus dem bisher unbekannten 1,6-Ditosyl-2,4-3,5-Dibenzyliden-D-sorbit (**XVI**) über **XVII** und **XVIII** dargestellt. Das zum Ausgangsmaterial gebrauchte **XVI** gewannen wir aus 2,4-3,5-Dibenzal-D-sorbit [7] durch Tosylierung.

Auf Grund der physikalischen Konstanten (Schmp. 87—89°, $[\alpha]_D^{20} = +11{,}9°$, in Chloroform) scheint **XVI** von dem 1,6-Ditosyl-2,4-3,5-dibenzal-D-sorbit (Schmp. 123—124°, $[\alpha]_D^{20} = +7{,}8°$, in Chloroform) von HUDSON und Mitarbeitern [8] verschieden zu sein.

Analogerweise gewannen wir das Dulcitderivat **XXIII** aus dem durch HUDSON und Mitarbeiter [9] beschriebenen 1,6-Ditosyl-dibenzyliden-dulcit (**XX**) über **XXI** und **XXII**.

Zur Herstellung des L-Iditderivates **XXXI** beabsichtigten wir zunächst den ebenfalls von HUDSON und Mitarbeitern [10] beschriebenen 1,6-Dijod-1,6-didesoxy-, bzw. 1,6-Ditosyl-2,4-3,5-dimethylen-L-idit (**XXIV**, **XXV**) als Ausgangsstoffe anzuwenden. Diese Substanzen lieferten zwar mit Äthanolamin und Thionylchlorid die gewünschten Zwischenprodukte **XXVI** und **XXVII** in kristallinem Zustande, jedoch ließen sich die Methylengruppen weder mit Salzsäure, noch mit Phloroglucin [11] ohne tiefgehende Zersetzung entfernen. Wie bekannt, sind Methylenacetalbindungen im allgemeinen schwer hydrolysierbar, die außergewöhnliche Beständigkeit dieser Bindung in **XXVII** läßt sich wohl auf die sterisch besonders stabile β, cis-Lage der Methylene zurückführen [12].

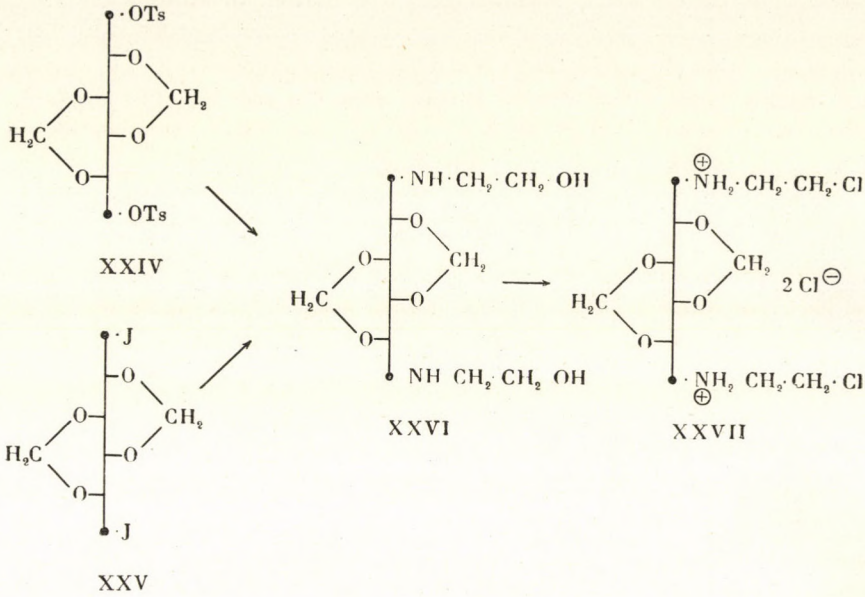
Dieser Mißerfolg veranlaßte uns [13] zur Synthese des bisher unbekannten, 1,6-Ditosyl-dibenzal-L-idits (**XXVIII**), welcher die Darstellung von **XXXI** über die Zwischenstufen **XXIX** und **XXX** ohne Schwierigkeit ermöglichte. Weil sich das erhaltene Chlorhydrat (**XXXI**) als sehr hygroskopisch erwies, haben wir es über die freie Base in das gut kristallisierende Dioxalat überführt. Den als Ausgangsmaterial gebrauchten L-Idit gewannen wir aus L-Sorbose durch Reduktion mit Natriumborhydrid und trennten ihn vom mitgebildeten D-Sorbit über das Hexaacetat in bekannter Weise.

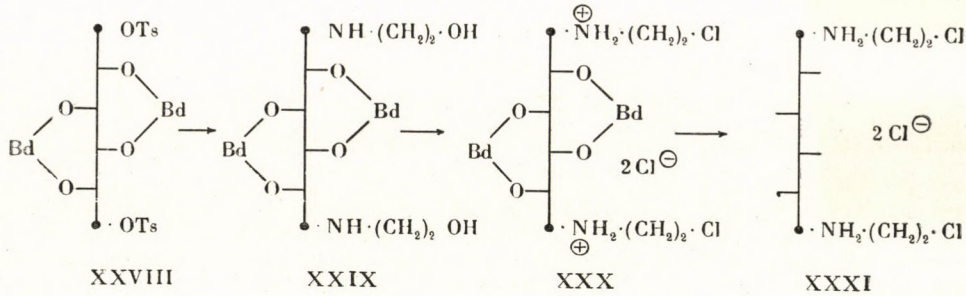
Die beschriebenen Salze **III**, **IV**, **V**, **X**, **XIII**, **XIV**, **XIX**, **XXIII** und **XXXI** sind gut definierte, stabile Verbindungen. Die entsprechenden freien Basen, die in Wasser schwer löslich sind, lassen sich zwar in kristallinem Zustande gewinnen, sie verändern sich jedoch beim Stehen schon in einigen Tagen unter Bildung von in Salzsäure unlöslichen Produkten.

Diese Instabilität läßt sich auf die reaktionsfähigen Halogenbindungen zurückführen, die das Entstehen von hochmolekularen Kondensationsprodukten ermöglichen.

Die biologische Prüfung der Verbindungen wurde im Institut für Pathologie und experimentelle Krebsforschung der Medizinischen Universität Budapest von Prof. BALÓ und Mitarbeitern durchgeführt. Es konnte festgestellt werden, daß einige der erwähnten Substanzen das Wachstum von verschiedenen transplantierten Tumoren bedeutend hemmen. Die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und biologischer Wirksamkeit können im folgenden kurz zusammengefaßt werden.

Es ließ sich eindeutig feststellen, daß die biologische Wirksamkeit in der Degranolreihe von der Konfiguration abhängig ist. Das L-Mannitderivat (**X**) ist an Guerin-Tumor weniger wirksam, als sein Antipod, das Degranol (**III**). Das Dulcitderivat (**XXIII**) zeigte erst in viel größeren Dosen eine bedeutende tumorhemmende Wirkung noch ohne toxische Erscheinungen. Dagegen entfalteten die D-Sorbit- (**XIX**) und L-Iditderivate (**XXXI**) selbst in toxischen Dosen nur eine geringe Hemmwirkung. Es stellte sich also heraus,





$Ts = p\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2$, $Bd = C_6H_5 \cdot CH$

daß sich die gleich am Anfang unserer Untersuchungen gewählte Mannitkonfiguration unter all den anderen als die günstigste erwies.

Der Ersatz der Chloratome des Degranols mit Brom und Jod beeinflußt die cytostatische Wirkung ebenfalls wesentlich. Man findet in der Literatur wenig über die Rolle der Halogene in cytoaktiven Substanzen. Es wird allgemein angenommen, daß die biologische Aktivität in der Stickstofflostreihe mit der chemischen Reaktivität der Chloratome proportional sei. Man konnte aus diesem Grund erwarten, daß die mit dem Degranol (**III**) analogen Brom- (**IV**) und Jodderivate (**V**) schon in kleineren Dosen wirksam sein würden, als das Degranol, weil Brom- und Jodalkylbindungen allgemein leichter

ionisieren, als die Chloralkylbindung. Diese Annahme konnte im Falle der Bromverbindung (IV) experimentell bestätigt werden, nicht aber im Falle des Jodderivates (V). Die geringere Aktivität des Jodderivates läßt sich wohl auf die allzugroße Hydrolysegeschwindigkeit der Kohlenstoff-Jodbindung zurückzuführen, demzufolge sich die Substanz zersetzt, ehe sie an den eigentlichen Wirkungsort gelangen könnte. Das Bromderivat (IV) erwies sich in Tierversuchen als das therapeutisch günstigste unter all den bisher untersuchten Verbindungen.

Die Verkürzung der Kohlenstoffkette hat sich als ungünstig erwiesen, denn das Mesoerythritderivat (XIII) zeigte selbst in toxischen Dosen geringe Wirksamkeit. Diese Beobachtung wiederholte sich auch im Falle der beiden Äthyleniminoderivate, weil sich das D-Mannitderivat (II) therapeutisch wesentlich vorteilhafter erwies, als das um zwei Kohlenstoffatome kürzere Mesoerythritderivat (XII).

Über die biologische Prüfung werden Prof. BALÓ und Mitarbeiter an anderer Stelle ausführlich berichten.

Beschreibung der Versuche*

1,6-Diäthylenimino-1,6-didesoxy-3,4-isopropyliden-D-mannit (II). [1]**

Man gab zu 27 g 1,2-5,6-Dianhydro-3,4-isopropyliden-D-mannit 40 ml Äthylenimin und hielt die Temperatur der exothermen Reaktion bei 45°. Nach beendigter Reaktion destillierte man das überschüssige Äthylenimin im Vakuum ab und entfernte die Reste der Base durch 3maliges Eindampfen mit je 30 ml wasserfreiem Benzol. Zum Rückstand (ungefähr 50 g) gab man 100 ml abs. Äther, filtrierte die auskristallisierte Substanz nach 24stündigem Stehen bei 0° ab und trocknete sie über Kaliumhydroxyd im Vakuum. Ausbeute 17,5 g, Schmp. 91—92°. Die Substanz kann aus wasserfreiem Aceton durch Zugabe von Äther umgelöst werden. Schmp. 93°. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol und chlorierten Kohlenwasserstoffen, fast unlöslich in Äther und Dioxan. $[\alpha]_D^{20} = +30{,}0°$ (c = 1,83, in Chloroform). Die Substanz ist an der Luft wenig beständig, in zugeschmolzenen Röhren kann sie jedoch mehrere Monate ohne wesentliche Zersetzung aufbewahrt werden.

$C_{13}H_{24}O_4N_2$ (272,4). Ber.: C 57,4 ; H 8,8 ; N 10,3. Gef.: C 57,7 ; H 9,0 ; N 10,3%.

1,6-Di-(2-bromäthyl-amino)-1,6-didesoxy-D-mannit-dibromhydrat (IV)***

8 g rohes, frisch bereitetes II wurden in 9 ml Methanol gelöst und die Lösung bei 0° allmählich unter Umrühren zu 42 g 48%iger wäßriger Bromwasserstoffsäure gegeben. Nach einer Stunde begann eine kristalline Ausscheidung, sie wurde nach 24stündigem Stehen bei 0° abfiltriert, mit wenig 96%igem Äthanol gewaschen und im Vakuum über Kalilauge getrocknet. Ausbeute 10 g. Das Produkt kann aus wäßrigem Dioxan oder wäßrigem Isopropanol umkristallisiert werden. Schmp. 204—205° unter Zersetzung. $[\alpha]_D^{20} = +10{,}0°$ (c = 1, in Wasser).

$C_{10}H_{24}O_4N_2Br_4$(556). Ber.: N 5,0; Br 57,6; $Br^{\ominus}$ 28,8. Gef.: N 5,2 ; Br 57,4 ; $Br^{\ominus}$ 28,5%.

* Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

** Experimentell ausgeführt von Dipl. Ing. Frau P. HORVÁTH und Dipl. Ing. L. INSTITORIS.

*** Experimentell ausgeführt von dr. T. HORVÁTH.

1,6-Di-(2-jodäthyl-amino)-1,6-didesoxy-D-mannit-dijodhydrat (V)***

Aus 15 g 1,2-5,6-Dianhydro-3,4-isopropyliden-D-mannit bereitetes **II** in 15 ml Methanol wurde bei 0° unter Rühren allmählich zu 115 g 50%iger Jodwasserstoffsäure gegeben. Nach Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur wurde die ausgeschiedene Kristallmasse abfiltriert, mit wenig eiskaltem Wasser und Äthanol gewaschen und über Kalilauge getrocknet. Aus der Mutterlauge schied auf Zugabe von 20 ml konz. Jodwasserstoffsäure eine weitere Menge aus. Ausbeute 46 g. Das Produkt wurde aus Wasser bei 50° schnell umkristallisiert. Schmp. 178—180° (Zers.). $[\alpha]_D^{20} = +9{,}5°$ (c = 1, in Wasser).

$C_{10}H_{24}O_4N_2J_4$ (744). Ber.: N 3,75 ; J 68,2. Gef.: N 3,6 ; J 68,6%.

L-Mannit.

Eine L-Mannoselösung, welche nach SOWDEN und FISCHER [5] aus 176 g L-Arabinose, bzw. aus 74,2 g L-Mannosephenylhydrazon erhalten wurde, hat man im Vakuum auf 450 ml eingeengt. Zur der mit 10n Natronlauge alkalisch gemachten (Lakmus) Flüssigkeit gab man eine Lösung von 11 g Natriumborhydrid in 500 ml Wasser. Das Reaktionsgemisch wurde nach 4 Stunden mit Eisessig angesäuert und im Vakuum eingetrocknet. Den Rückstand kochte man 1 Stunde in 1200 ml 6%igem salzsaurem Methanol, bis eine klare Lösung entstand. Der auskristallisierte L-Mannit wurde nach Stehen über Nacht bei 0° abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen. Man erhielt 15 g Substanz von Schmp. 164—166°. Aus der auf 200 ml eingeengten Mutterlauge gewann man noch 29 g rohen (Schmp. 155—156°), bzw. nach Umkristallisieren aus 80%igem Äthanol 21,6 g reinen L-Mannit. Gesamtausbeute : 36,6 g.

1,6-Dichlor-1,6-didesoxy-L-mannit (VI)

Es wurde analog dem D-Derivat [14] hergestellt. Schmp. 173—174°.

$C_6H_{12}O_4Cl_2$ (219). Ber.: C 32,9 ; H 5,5 ; Cl 32,2. Gef.: C 32,7 ; H 5,6 ; Cl 32,3%.

1,6-Dichlor-1,6-didesoxy-3,4-isopropyliden-L-mannit (VII)

Analog dem D-Derivat [4] hergestellt. Schmp. 74—75°. $[\alpha]_D^{20} = -26.3°$ (c = 1,0, in Chloroform).

$C_9H_{18}O_4Cl_2$ (261). Ber.: Cl 27,2. Gef.: Cl 27,3%.

1,2-5,6-Dianhydro-3,4-isopropyliden-L-mannit (VIII)

Hergestellt, wie das D-Derivat [4]. Sdp. 105—107°/1,5 mm. $[\alpha]_D^{20} = 0°$ (c = 1, in Chloroform).

$C_9H_{14}O_4$ (186). Ber.: C 58,1 ; H 7,5. Gef.: C 57,9 ; H 7,7%.

1,6-Di-(2-chloräthyl-amino)-1,6-didesoxy-L-mannit-dichlorhydrat (X)

Es wurde analog dem entsprechenden D-Derivat dargestellt [1]. Schmp. 238—240° unter Zersetzung. $[\alpha]_D^{20} = -19{,}1°$ (c = 1,8, in Wasser).

$C_{10}H_{24}O_4N_2Cl_4$ (378). Ber.: C 31,8 ; H 6,4; N 7,4; Cl 37,5; $Cl^{\ominus}$ 18,75. Gef.: C 31,7; H 6,3 ; N 7,6 ; Cl 37,7 ; $Cl^{\ominus}$ 18,8%.

1,4-Diäthylenimino-1,4-didesoxy-mesoerythrit (XII)

Man löste 20 g Diepoxybutan (**XI**) [6] in 64 ml frisch destilliertem Äthylenimin. Die Temperatur des sich allmählich erwärmenden Reaktionsgemisches wurde unter 45° gehalten und nach Abspielen der exothermen Reaktion wurde es über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann der kristalline Niederschlag abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute 19 g, Schmp. 168—170°. Das Produkt ist mit wenig wasserunlöslichem Polymerisationsprodukt verunreinigt, das durch Umkristallisieren aus Methanol nicht entfernt werden kann. Die Substanz kann in zugeschmolzenem Rohr mehrere Monate ohne wesentliche Änderung aufbewahrt werden, sie polymerisiert aber bei erhöhter Temperatur schnell zu einem, in Wasser und Salzsäure unlöslichen Produkt.

$C_8H_{16}O_2N_2$ (172). Ber.: C 55,8 ; H 9,3 ; N 16,3. Gef.: C 55,6 ; H 9,4 ; N 15,9%.

1,4-Di-(2-chloräthyl-amino)-1,4-didesoxy-meso-erythrit-dichlorhydrat (XIII)

3,5 g fein pulverisierte Äthyleniminoverbindung (**XII**) wurden bei —5° in 50 ml konz. Salzsäure eingetragen, nach 30 Minuten die Lösung von ungelöstem Polymerisat abfiltriert

und im Vakuum zur Trockne eingeengt. Den Rückstand kristallisierte man aus 80%igem Äthanol um. Ausbeute 2,14 g, Zersetzungspunkt 240—242°.

$C_8H_{20}O_2N_2Cl_4$ (318). Ber.: C 30,2 ; H 6,3 ; N 8,8; Cl 44,7; $Cl^{\ominus}$ 22,3. Gef.: C 30,3 ; H 6,5 ; N 8,6 ; Cl 44,9 ; $Cl^{\ominus}$ 22,7%.

1,4-Di-(2-bromäthyl-amino)-1,4-didesoxy-meso-erythrit-dibromhydrat (XIV)

7 g fein gepulvertes **XII** wurden unter Rühren bei —5° in 200 ml konz. wäßrige Bromwasserstoffsäure eingetragen, die Lösung nach 30 Minuten filtriert und im Vakuum eingetrocknet. Der Rückstand wurde mit abs. Äthanol zerrieben, und abfiltriert (13,3 g, Schmp. 222—223° unter Zersetzung). Zur Reinigung wurden 5 g Rohprodukt in 75 ml heißem Methylzellosolv gelöst und die Lösung nach Abkühlung mit 250 ml abs. Äther versetzt. Die auskristallisierte Substanz wurde nach Stehen über Nacht abfiltriert nnd mit abs. Äthanol gewaschen. Ausbeute 3,8 g, Zersetzungspunkt 225—227°.

$C_8H_{20}O_2N_2Br_4$ (496). Ber.: C 19,4; H 4,0; Br 64,5; $Br^{\ominus}$ 32,2. Gef.: C 19,4 ; H 4,2 ; Br 64,7 ; $Br^{\ominus}$ 32,4%.

1,6-Ditosyl-2,4-3,5-dibenzyliden-D-sorbit (XVI)

Zur Lösung von 30,5 g 2,4-3,5-Dibenzyliden-D-sorbit [7] in 300 ml Pyridin gab man bei 0° unter Rühren 65 g Tosylchlorid. Nach Stehen über Nacht goß man die Lösung in Eiswasser, saugte die ausgeschiedene Substanz ab, trocknete sie nach Waschen mit Wasser und kristallisierte aus wenig Äthylacetat um. Ausbeute 50 g, Schmp. 87—89°. $[\alpha]_D^{20} = +11{,}9°$ (c = 2, in Chloroform).

$C_{34}H_{34}O_{10}S_2$ (667). Ber.: C 61,2 ; H 5,1 ; S 9,6. Gef.: C 61,0 ; H 4,9 ; S 9,8%.

1,6-Di-(2-hydroxyäthyl-amino)-1,6-didesoxy-2,4-3,5-dibenzyliden-D-sorbit (XVII)

Man erhitzte ein Gemisch von 30 g Ditosyl-dibenzyliden-sorbit (**XVI**) und 410 ml Äthanolamin 10 Stdn. bei 150—160°. Hierauf wurde das überschüssige Äthanolamin im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 150 ml 15%iger Natronlauge verrührt. Der hierbei ausgeschiedene pulverartige Niederschlag wurde abfiltriert, mit 24 ml 30%igem Alkohol heiß ausgezogen und heiß filtriert. Die beim Abkühlen ausgeschiedene Substanz (11,3 g) kristallisierte man aus 75%igem Äthanol um. Ausbeute 9,7 g, Schmp. 155—157°. $[\alpha]_D^{20} = -8{,}4°$ (c = 2, in Methanol).

$C_{24}H_{32}O_6N_2$ (444). Ber.: C 64,9 ; H 7,2 ; N 6,3. Gef.: C 64,9 ; H 7,3 ; N 6,3%.

1,6-Di-(2-chloräthylamino)-1,6-didesoxy-D-sorbit-dichlorhydrat (XIX)

10 g **XVII** wurden mit 50 ml Thionylchlorid erst vorsichtig, dann bei 60° behandelt Nach Aufhören der Gasentwicklung entfernte man das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum, durch Eindampfen mit wenig Benzol. Der Rückstand (**XVIII**) wurde in 100 ml n Salzsäure 30 Minuten bei 60° erwärmt und das gebildete Benzaldehyd mit Äther ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wurde nach Behandeln mit Kohle im Vakuum eingetrocknet und der Rückstand aus 20 ml 80%igem Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 4 g (45%), Zersetzungspunkt 212°. $[\alpha]_D^{20} = -7{,}6°$ (c = 2, in Wasser).

$C_{10}H_{24}O_4N_2Cl_4$ (378). Ber.: C 31,8 ; H 6,4 ; N 7,4 ; Cl 37,5. Gef.: C 31,6 ; H 6,4 ; N 7,7 ; Cl 37,7%.

1,6-Di-(2-hydroxyäthyl-amino)-1,6-didesoxy-2,3,4,5-dibenzal-dulcit-I (XXI)

Eine Lösung von 40 g 1,6-Ditosyl-2,3,4,5-dibenzal-dulcit-I [9] (**XX**) in 160 ml Aminoäthanol wurde 8 Stdn. im Sieden gehalten, das überschüssige Aminoäthanol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 300 ml Chloroform gelöst. Die Chloroformlösung schüttelte man mit 64 ml 3n Natronlauge aus und dampfte sie nach Trocknen mit Magnesiumsulfat im Vakuum ein. Den Rückstand (20 g) löste man in 20 ml Äthylacetat und filtrierte nach einigen Stdn. die ausgeschiedenen Kristalle ab. Ausbeute 15 g. Schmp. nach Umkristallisieren aus Äthylacetat 104—106°.

$C_{24}H_{32}O_6N_2$ (444). Ber.: C 64,9 ; H 7,2 ; N 6,3. Gef.: C 65,0 ; H 7,4 ; N 6,4%.

1,6-Di-(2-chloräthyl-amino)-1,6-didesoxy-dulcit-dichlorhydrat (XXIII)

30 g rohes **XXI** wurden in 150 ml Thionylchlorid auf dem Wasserbade 40 Minuten erwärmt und die klare Lösung im Vakuum eingeengt. Der harzartige Rückstand (**XXII**) wurde in 100 ml Wasser allmählich bis 60° erwärmt, die abgekühlte Lösung mit 50 ml Äther

ausgeschüttelt und die mit Kohle behandelte wäßrige Schicht im Vakuum eingetrocknet. Den hellbraunen Rückstand kristallisierte man mit Kohle aus 350 ml 70%igem Äthanol um. Ausbeute 15 g, Zersetzungspunkt 260—262°.

$C_{10}H_{24}O_4N_2Cl_4$ (378). Ber.: C 31,8 ; H 6,4; N 7,4 ; Cl 37,5; $Cl^{\ominus}$ 18,8. Gef.: C 31,8 ; H 6,5 ; N 7,4 ; Cl 37,6 ; $Cl^{\ominus}$ 18,8%.

Zur Herstellung der freien Base wurde die Lösung von 1 g Dichlorhydrat (**XXIII**) in 8 ml Wasser unter Eiskühlung mit 2,5 ml 2n Natronlauge versetzt. Der kristalline Niederschlag wurde nach 1—2 Stdn. abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute 0,6 g, Zersetzungspunkt 260—300°. Die Base ist unbeständig, sie wandelt sich beim Stehen in ein, in Salzsäure unlösliches Produkt um.

$C_{10}H_{22}O_4N_2Cl_2$ (305). Ber.: C 39,3 ; H 7,2 ; N 9,2 ; Cl 23,3. Gef.: C 39,4 ; H 7,1 ; N 9,1 ; Cl 23,2%.

Hexaacetyl-L-idit

Eine Lösung von 50 g L-Sorbose in 1 l Wasser wurde mit 3 ml 10n Natronlauge alkalisch gemacht und bei Zimmertemperatur mit 10 g Natriumborhydrid in 500 ml Wasser versetzt. Nach 4 Stunden wurde das überschüssige Reduktionsmittel durch vorsichtige Zugabe von Eisessig zersetzt und die Lösung im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in üblicher Weise mit einem Gemisch von 750 ml Essigsäureanhydrid und 50 ml konz. Schwefelsäure acetyliert. Man erhielt 60 g rohes Hexaacetat (Schmp. 115—117°), welches nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 120—122° schmolz.

1,6-Di-(2-hydroxyläthyl-amino)-1,6-didesoxy-2,4-3,5-dimethylen-L-idit (XXVI)

a) 3,8 g 1,6-Dijod-1,6-didesoxy-2,4-3,5-dimethylen-L-idit (**XXV**) [10] wurden mit 50 ml Äthanolamin 10 Stunden gekocht. Die nach Abkühlung allmählich auskristallisierte Substanz wurde nach 2tägigem Stehen abfiltriert, mit Aceton gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 2 g, Schmp. 180—181°. $[\alpha]_D^{20} = +24{,}7°$ (c = 1, in Wasser).

$C_{12}H_{24}O_6N_2$ (292). Ber.: C 49,3 ; H 8,2 ; N 9,6. Gef.: C 49,3 ; H 8,4 ; N 9,5%.

b) 3,1 g 1,6-Ditosyl-2,4-3,5-dimethylen-L-idit (**XXIV**) [10] wurden mit 30 ml Äthanolamin 24 Stunden gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde wie unter *a)* verarbeitet. Ausbeute 0,9 g, Schmp. 178—180°.

1,6-Di-(2-chloräthyl-amino)1,6-didesoxy-2,4-3,5-dimethylen-L-idit-dichlorhydrat (XXVII)

6 g **XXVI** wurden auf dem Wasserbade mit 80 ml Thionylchlorid 2 Stdn. erwärmt, dann die klare Lösung im Vakuum eingedampft und der dunkle, harzartige Rückstand mit 50 ml Isopropanol zu einem gelben Pulver verarbeitet (7,6 g). Dieses wurde in 100 ml 90%igem Äthanol heiß gelöst, die Lösung mit Kohle behandelt, filtriert und mit 100 ml abs. Äthanol versetzt. Beim Stehen in Eisschrank kristallisierten 3,6 g Substanz aus. Die Substanz hat keinen. Schmp., sie verkohlt allmählich zwischen 260 und 300°. $[\alpha]_D^{20} = 0°$, in Wasser.

$C_{12}H_{24}O_4N_2Cl_4$ (402). Ber.: C 35,8 ; H 6,0 ; N 7,0 ; Cl 35,3; $Cl^{\ominus}$ 17,6. Gef.: C 35,9 ; H 6,0 ; N 7,0 ; Cl 35,3; $Cl^{\ominus}$ 17,6%.

Zur Herstellung der freien Base wurde die Lösung des Dichlorhydrats (**XXVII**) (1 g) in 8 ml Wasser mit 10n Natronlauge alkalisiert, der bald ausgeschiedene kristalline Niederschlag abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute 0,5 g. Die Base verkohlt langsam zwischen 260—300°. Sie ist unbeständig, beim Stehen wandelt sie sich in ein, in Salzsäure unlösliches Produkt um.

$C_{12}H_{22}O_4N_2Cl_2$ (329). Ber.: C 43,8 ; H 6,7 ; N 8,5 ; Cl 21,6. Gef.: C 43,6 ; H 6,7 ; N 8,4 ; Cl 21,8%.

1,6-Di-(2-hydroxyäthyl-amino)-1,6-didesoxy-2,3,4,5-dibenzal-L-idit (XXIX)

20 g 1,6-Ditosyl-2,3,4,5-dibenzal-L-idit (**XXVIII**) [13] wurden mit 120 ml Äthanolamin 12 Stdn. rückfließend gekocht. Die aus der abgekühlten Lösung ausgeschiedene Substanz wurde nach 2tägigem Stehen abfiltriert, mit abs. Äthanol gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 10 g, Schmp. 196—198°, $[\alpha]_D^{20} = -18{,}4°$ (c = 1, in Pyridin).

$C_{24}H_{32}N_2O_6$ (444). Ber.: C 64,8 ; H 7,2 ; N 6,3. Gef.: C 64,7 ; H 7,2 ; N 6,5%.

1,6-Di-(2-chloräthyl-amino)-1,6-didesoxy-2,3,4,5-dibenzal-L-idit (XXX)

4,5 g **XXIX** wurden mit 45 ml Thionylchlorid auf dem Wasserbade 20 Minuten rückfließend gekocht. Hierauf dampfte man die klare Lösung im Vakuum ein und verarbeitete

den hellbraunen harzigen Rückstand mit 20 ml kaltem abs. Äthanol, wobei sich das Harz unter gleichzeitiger Kristallausscheidung allmählich löste. Zur Vervollständigung der Kristallausscheidung versetzte man die Suspension portionsweise mit 50 ml abs. Aceton. Zur Reinigung wurde die abfiltrierte Substanz (2,5 g) in 40 ml abs. Äthanol unter gelindem Erwärmen gelöst, die Lösung filtriert und portionsweise mit 100 ml heißem Aceton versetzt. Die beim Abkühlen auf 0° ausgeschiedenen Nadeln wurden abgesaugt und mit abs. Aceton gewaschen. Ausbeute 2,1 g, Schmp. 172—175°. $[\alpha]_D^{20} = -42{,}6°$ (c = 1, in Wasser).

$C_{24}H_{32}O_4N_2Cl_4$ (554). Ber.: C 52,0; H 5,8; N 5,0; Cl 25,6; $Cl^{\ominus}$ 12,8; C_6H_5CH 32,5. Gef.: C 51,7; H 5,9; N 4,8; Cl 25,5; $Cl^{\ominus}$ 12,7; C_6H_5CH 32,3%.

1,6-Di-(2-chloräthyl-amino)-1,6-didesoxy-L-idit (XXXI)

15 g des nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids erhaltenen rohen **XXX** wurden mit 100 ml 10%iger Salzsäure 30 Minuten bei 80° erwärmt, das gebildete Benzaldehyd mit Äther entfernt und die mit Kohle behandelte Lösung im Vakuum eingedampft. Der sirupartige Rückstand wurde durch Eindampfen mit abs. Äthanol entwässert, wobei die Substanz kristallin wurde. Nach Umkristallisieren einer kleinen Probe aus abs. Äthanol erhielt man das Dichlorhydrat (**XXXI**) in sehr hygroskopischen Nadeln.

Weil dieses Salz schwer zu handhaben ist, wurde es in die Base übergeführt. Man löste das rohe Dichlorhydrat in 18 ml Wasser und versetzte die filtrierte Lösung bei 0° mit 6 ml 10n Natronlauge. Die kristallin ausgeschiedene Base wurde nach 1 Stunde abfiltriert, mit wenig Eiswasser gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute 6,2 g. Die aus Methanol umkristallisierte Base zersetzte sich zwischen 210—260° allmählich. $[\alpha]_D^{20} = -18{,}9°$ (c = 1, in 0,1n Salzsäure).

$C_{10}H_{22}O_4N_2Cl_2$ (305). Ber.: C 39,3; H 7,2; N 9,2; Cl 23,3. Gef.: C 39,2; H 7,4; N 9,3; Cl 23,2%.

Die Base ist unbeständig, sie wandelt sich schon in einigen Tagen in ein, in Salzsäure und Methanol unlösliches Produkt um. Zur Überführung in ihr stabiles Dioxalat wurde 1 g Base in 10 ml heißem abs. Äthanol gelöst und mit 2 g Oxalsäure in 20 ml heißem Äthanol versetzt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, mit abs. Äthanol gewaschen und aus wenig Wasser mit Äthanol umgelöst. Ausbeute 1,5 g, Zersetzungspunkt 160—162°, $[\alpha]_{20}^{D} = -23{,}7°$ (c = 1, in Wasser).

$C_{14}H_{26}O_{12}N_2Cl_2$ (485). Ber.: C 34,6; H 5,4; N 5,8; Cl 14,6; Oxalsäure 37,1. Gef.: C 34,4; H 5,5; N 5,6; Cl 14,5; Oxalsäure 37,6%.

Für die Analysen danken wir Frau dr. L. Szabó und Frau E. Lukács.

ZUSAMMENFASSUNG

Um die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und cytostatischer Wirksamkeit zu prüfen, wurden die ω,ω'-Di-(2-chloräthyl-amino)-ω,ω'-didesoxyderivate des L-Mannits (**X**), Meso-erythrits (**XIII**), D-Sorbits (**XIX**), Dulcits (**XXIII**), L-Idits (**XXXI**), sowie die entsprechenden Brom- und Jodderivate des D-Mannits (**IV, V**), des Mesoerythrits (**XIV**) und ω,ω'-Diäthylenimino-ω,ω'-didesoxy-Abkömmlinge des D-Mannits (**II**), bzw. des Meso-erythrits (**XII**) hergestellt. All die erwähnten Verbindungen übten auf das Wachstum von verschiedenen transplantierten Tumoren eine signifikante hemmende Wirkung aus. Das Bromderivat **IV** erwies sich in Tierversuchen als das therapeutisch günstigste unter all den untersuchten Verbindungen.

LITERATUR

1. L. Vargha, L. Toldy, Ö. Fehér, S. Lendvai: J. Chem. Soc. (London) **1957,** 805.
2. B. Kellner, L. Németh: Z. Krebsforsch. **61,** 165 (1956).
3. C. Sellei, Eckhardt, Hartai, B. Dumbovich: Lancet **1956,** 785.
4. L. Wiggins: J. Chem. Soc. (London) **1946,** 384.
5. J. C. Sowden, H. O. L. Fischer: J. Amer. Chem. Soc. **69,** 1963 (1947).
   M. Abdel-Akher, J. K. Hamilton, F. Smith: J. Amer. Chem. Soc. **73,** 4691 (1951).
6. S. Przbytek: Ber. **17,** 1091 (1884).

7. W. N. HAWORTH, H. GREGORY, L. F. WIGGINS: J. Chem. Soc. (London) **1946,** 488.
8. A. T. NESS, R. M. HANN, C. S. HUDSON: J. Amer. Chem. Soc. **66,** 1901 (1944).
9. W. T. HASKINS, R. M. HANN, C. S. HUDSON: J. Amer. Chem. Soc. **64,** 136 (1942).
10. R. M. HANN, C. S. HUDSON: J. Amer. Chem. Soc. **67,** 602 (1945).
11. G. H. A. CLOWES: Ber. **32,** 2841 (1899).
12. R. M. HANN, C. S. HUDSON: J. Amer. Chem. Soc. **66,** 1909 (1944).
S. A. BARKER, E. J. BOURNE: J. Chem. Soc. (London) **1952,** 905.
13. L. TOLDY, L. VARGHA: Chem. Ber. **92,** (1959) (im Druck).
14. W. N. HAWORTH, R. L. HEATH, L. F. WIGGINS: J. Chem. Soc. (London) **1944,** 155.

SYNTHESIS OF NEW SUGAR DERIVATIVES OF POTENTIAL ANTITUMOUR ACTIVITY, III.

2-Halogeno-ethylamino- and ethyleneimino derivatives of sugar alcohols

L. VARGHA, L. TOLDY and E. KASZTREINER

(Research Institute of the Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received February 6, 1959

Summary

In order to study the correlations between chemical structure and antitumour activity the following compounds were prepared: the ω,ω'-di-(2-chloroethyl-amino)-ω,ω'-dideoxy derivatives of L-mannitol **(X)**, of D-sorbitol **(XIX)**, dulcitol **(XXIII)**, L-iditol **(XXXI)** and of mesoerythritol **(XIII)**, the corresponding bromo **(IV, XIV)** and iodo compound **(V)**, respectively, of D-mannitol and mesoerythritol, further the ω,ω'-di-ethyleneimino-ω,ω'-dideoxy derivatives **(II, XII)** of D-mannitol and mesoerythritol. All the mentioned compounds proved to appreciably inhibit the growth of various transplantated tumours. Of the examined compounds, the bromo-derivative **IV** showed in animal tests the most favourable effects.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ САХАРА ПОТЕНЦИАЛЬНОГО ЦИТОСТАТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ, III

2-галогенэтиламино- и этиленимино-производные многоатомный спиртов

Л. ВАРГА, Л. ТОЛЬДИ и Э. КАСТРЕЙНЕР

(Исследовательский институт фармацевтической промышленности, г. Будапешт)

Поступило 6. февраля 1959 г.

Резюме

С целью изучения взаимодействия между химическим строением и цитостатическим действием авторы получили: ω, ω'-ди-(2-хлорэтил-амино)-ω, ω'-дидезокси-производные L-маннита (X), D-сорбита (XIX), дульцита (XXIII), L-идита (XXXI) и мезоэритрита (XIII), а также соответствующее бромистое (IV, XIV) и иодистое (V) соединение D-маннита и мезоэритрита, а затем ω, ω'-диэтиленимино-ω, ω'-дидезокси-производные (II, XII) D-маннита и мезоэритрита. Все указанные соединения единозначно тормозят рост различных трансплантированных опухолей. В опытах с животными самое благоприятное действие оказывает бромистое производное IV.

Prof. Dr. László VARGHA
Dr. Lajos TOLDY
Endre KASZTREINER
Budapest VII. Rottenbiller u. 26.

ÜBER DIE SYNTHESE NEUER ZUCKERDERIVATE MIT POTENTIELLER CYTOSTATISCHER WIRKSAMKEIT, IV.*

ÜBER 2-DICHLORDIÄTHYLAMINODERIVATE EINIGER MONOSACCHARIDE

L. VARGHA, Ö. FEHÉR und S. LENDVAI

(Forschungsinstitut für die pharmazeutische Industrie, Budapest)

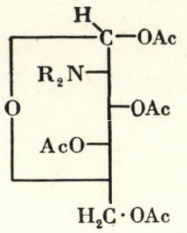
Eingegangen am 6. Februar 1959

In der II. Mitteilung dieser Reihe [1] beschrieben wir die Synthese und cytostatische Aktivität des N,N-Di-2-chloräthyl-D-glucosaminchlorhydrats, eines Stickstofflostanalogons. In Fortsetzung unserer Arbeit haben wir einige Isomere und Analoga dieser Substanz hergestellt, um den Einfluß der Konstitution auf die biologische Aktivität studieren zu können. Es wurden folgende Zuckerderivate synthetisiert: N,N-Di-(2-chloräthyl)-L-glucosaminchlorhydrat (**IV**), 1,2,3,4-Diisopropyliden-6-di-(2-chloräthyl)-amino-6-desoxy-D-galactopyranose-chlorhydrat (**VII**), 5-Di-(2-chloräthyl)-amino-5-desoxyäthyl-D-ribofuranosid-chlorhydrat (**XI**), 1-Di-(2-chloräthyl)-amino-1-desoxy-2,3-isopropyliden-L-sorbofuranose-p-toluolsulfonat (**XV**) und 1-Di-(2-chloräthyl)-amino-1-desoxy-2,3-isopropyliden-D-fructopyranose-p-toluolsulfonat (**XIX**). Besonders interessierten uns das L-Glucosaminderivat (**IV**), weil es den Vergleich der beiden Antipoden ermöglichte und das D-Ribosederivat (**XI**), wegen der biologischen Bedeutung der D-Ribose.

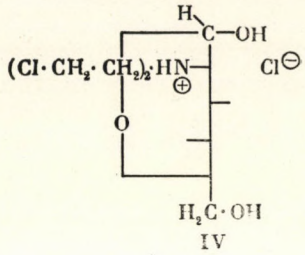
Die Herstellung des L-Glucosaminderivates (**IV**) geschah analog [1] seinem Antipoden: Tetra-O-Acetyl-L-glucosamin (**I**) wurde mit Äthylenoxyd in das N-Di-2-hydroxyäthylderivat (**II**), dieses mit Thionylchlorid ins entsprechende Chlorderivat (**III**) überführt und **III** mit Salzsäure desacetyliert. Diese bisher unbekannte L-Glucosaminderivate zeigten die erwarteten Schmelzpunkte und Drehungsvermögen. Das L-Glucosamin selbst wurde aus L-Arabinose mit der eleganten Methode von R. KUHN [2] gewonnen.

Die Synthese der übrigen Zuckerderivate erfolgte nach dem gleichen Prinzip: man verwendete als Ausgangsmaterialien in der primären Hydroxylgruppe tosylierte Zuckerderivate, deren übrige Hydroxyle durch Acetalisierung maskiert waren. Die Tosyloxylgruppe dieser Substanzen ließ sich bei erhöhter Temperatur mit der Di-(2-hydroxyäthyl)-aminogruppe ersetzen. Durch Behandeln mit Thionylchlorid gewann man die entsprechende Di-(2-chloräthyl)-aminoderivate, welche dann zur Entfernung der schützenden Acetalgruppen der Hydrolyse mit Säuren unterworfen wurden.

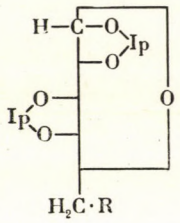
* Mitteilung III: Acta Chim. Hung. **19,** 295 (1959).



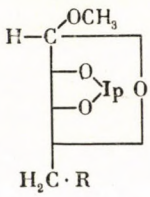
I. R = H
II. R = $CH_2 \cdot CH_2OH$
III. R = $CH_2 \cdot CH_2Cl$



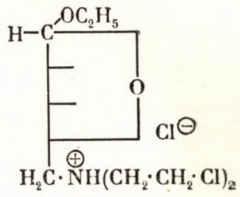
IV



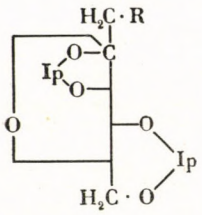
V. R = $O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$–p
VI. R = $N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$
VII. R = $\overset{\oplus}{N}H(CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl)_2 \cdot Cl^{\ominus}$



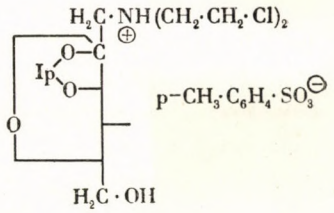
VIII. R = $O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$–p
IX. R = $N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$
X. R = $\overset{\oplus}{N}H(CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl)_2 \cdot Cl^{\ominus}$



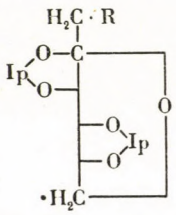
XI



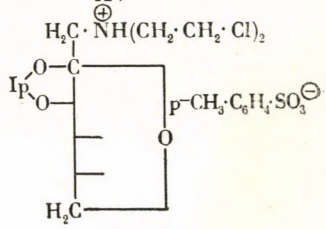
XII. R = $O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$–p
XIII. R = $N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$
XIV. R = $N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl)_2$



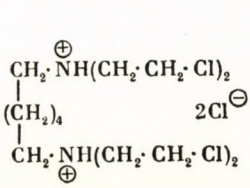
XV



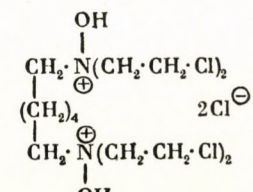
XVI. R = $O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$–p
XVII. R = $N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$
XVIII. R = $\overset{\oplus}{N}H(CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl)_2$ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3^{\ominus}$



XIX



XX



XXI

Ip = $C(CH_3)_2$

So gewannen wir das D-Galactosederivat **VII** aus 6-Tosyl-1,2-3,4-diisopropyliden-D-galactopyranose [3] (**V**) über **VI**, das D-Ribosederivat (**XI**) aus 5-Tosyl-2,3-isopropyliden-methyl-D-ribofuranosid (**VIII**) [4] über **IX** und **X**, das L-Sorbofuranosederivat **XV** aus 1-Tosyl-2,3-4,6-diisopropyliden-L-sorbose [5] (**XII**) über **XIII** und **XIV** und das D-Fructopyranosederivat **XIX** aus 1-Tosyl-2,3-4,5-diisopropyliden-D-fructose [6] (**XVI**) über **XVII** und **XVIII**.

Die Entfernung der Acetalgruppen bereitete manche Schwierigkeiten. Eine totale Hydrolyse unter Freiwerden des glykosidischen Hydroxyls führte in keinem Fall zu einem kristallinen Produkt. Dagegen lieferte die partielle Hydrolyse im Falle der L-Sorbose-(**XIV**) und D-Fructosederivate (**XVIII**) kristalline, nicht reduzierende Monoisopropylidenabkömmlinge, welche in Form von kristallinen p-toluolsulfonsäuren Salzen (**XV**, bezw. **XIX**) isoliert wurden. Die benachbarte 1-ständige umfangreiche Gruppe (Dichlordiäthylamino) scheint die Hydrolysengeschwindigkeit der benachbarten 2,3-ständigen Acetalbindungen von **XIV** und **XVIII** zu hemmen. Für diese Hemmwirkung spricht auch die Tatsache, daß **VII** und **X**, in denen keine umfangreichen Nachbargruppen vorkommen, viel schneller hydrolysierbar sind. Das Ribosederivat **X** liefert nach der Hydrolyse einen reduzierenden Sirup, welcher nach mehrmaligem Eindampfen mit abs. Äthanol kristallisiert. Die kristalline Substanz, welche die *Fehling*sche Lösung nicht mehr reduziert, erwies sich als 5-Di-(2-chloräthyl)-amino-5-desoxy-äthyl-D-ribofuranosid-chlorhydrat (**XI**).

Außer den erwähnten Zuckerderivaten wurde zum Vergleich noch das hydroxylfreie 1,6-Bis-(di-2-chloräthyl)-amino-n-hexan-dichlorhydrat (**XX**) analog **III** aus Hexamethylen-diamin mit Äthylenoxyd und Thionylchlorid hergestellt, welches dann mit Benzopersäure das N-Oxyd **XXI** lieferte.

Alle diese Verbindungen stellen Analoga des Stickstofflosts (N-Methyl-2-dichlor-diäthylamin) dar.

Die biologische Prüfung der Verbindungen wurde im Institut für Pathologie und experimentelle Krebsforschung der Medizinischen Universität Budapest von Prof. BALÓ und Mitarbeitern durchgeführt. Es konnte festgestellt werden, daß die biologischen Eigenschaften des Stickstofflosts durch Ersatz seiner Methylgruppe mit Zuckerresten keine wesentliche Änderung erfahren. Die Toxizität der Zuckerderivate liegt in der Größenordnung des Stickstofflosts. Infolge der hohen Toxizität konnte mit diesen Substanzen kein definierter cytostatischer Effekt erzielt werden und es war kein scharfer Unterschied unter den Isomeren zu beobachten. Auch die Einführung der N-Oxydgruppe in das Hexanderivat (**XXI**), welche im Falle des Stickstofflosts zu dem viel weniger toxischen »Mitomen« [7] führte, hat in diesem Falle keine wesentliche Änderung hervorgerufen.

Beschreibung der Versuche*

Tetra-O-acetyl-L-glucosamin (I)

Die Darstellung erfolgte analog dem Tetra-O-acetyl-D-glucosamin aus L-Glucosaminchlorhydrat [2] nach BERGMANN und ZERVAS [8]. Schmp. 139—141°. $[\alpha]_D^{20}$ = —26,2° (c = 2,0, in Chloroform).

$C_{14}H_{21}O_9N$ (347,2). Ber.: C 48,4; H 6,1; N 4,0. Gef.: C 48,6; H 6,3; N 4,2%.

Die unten beschriebenen L-Glucosaminderivate wurden wie die entsprechenden D-Glucosaminabkömmlinge [1] hergestellt.

Tetra-O-acetyl-N-di-(2-hydroxyäthyl)-L-glucosamin (II)

Schmp. 131—132°. $[\alpha]_D^{20}$ = —39,4° (c = 1, in Chloroform).

$C_{18}H_{29}O_{11}N$ (435,4). Ber.: C 49,7; H 6,7; N 3,2. Gef.: C 49,8; H 6,4; N 3,3%.

Tetra-O-acetyl-N-di-(2-chloräthyl)-L-glucosamin (III)

Schmp. 103—104°. $[\alpha]_D^{20}$ = —39,5° (c = 1, in Chloroform).

$C_{18}H_{27}O_9NCl_2$ (472,3). Ber.: C 45,8; H 5,8; N 3,0; Cl 15,0. Gef.: C 45,5; H 5,6; N 3,0; Cl 15,0%.

N-Di-(2-chloräthyl)-L-glucosamin-chlorhydrat (IV)

Schmp. 75,5—76,5°. $[\alpha]_D^{20}$ = —18,1° (c = 1,14, in Methanol) nach 5 Minuten, —43,3° nach 5 Stunden.

$C_{10}H_{20}O_5NCl_3 \cdot 3\,H_2O$ (395). Ber.: C 30,4; H 6,6; N 3,55; Cl 26,95; $Cl^{\ominus}$ 9,0. Gef.: C 30,7; H 6,3; N 3,4; Cl 27,1; $Cl^{\ominus}$ 9,0%.

6-N-Di-(2-hydroxyäthyl)-amino-6-desoxy-1,2-3,4-diisopropyliden-D-galactose (VI)

21,7 g 6-Tosyl-1,2-3,4-diisopropyliden-D-galactose [3] (**V**) wurden mit 45 ml Diäthanolamin 90 Minuten bei 155—160° gerührt und dann das überschüssige Diäthanolamin im Vakuum (0,5 mm) abdestilliert. Den Rückstand löste man in 60 ml Wasser, gab 32 ml 50%ige Kalilauge zu und schüttelte das Gemisch 6mal mit je 50 ml Äther aus. Die Ätherlösung wurde nach Trocknen mit Natriumsulfat eingedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 184—186° unter 0,3 mm destilliert die Substanz (**VI**) als farbloser Sirup über. Ausbeute 14 g. $[\alpha]_D^{20}$ = —78,4° (c = 1, in Chloroform).

$C_{16}H_{29}O_7N$ (347,4). Ber.: N 4,0. Gef.: N 4,3%.

6-N-Di-(2-chloräthyl)-amino-1,2-3,4-diisopropyliden-D-galactose-chlorhydrat (VII)

5,38 g **VI** wurden mit 43 ml Thionylchlorid 50 Minuten bei Zimmertemperatur gerührt und dann 15 Minuten rückfließend gekocht. Man destillierte den Überschuß des Thionylchlorids im Vakuum ab und dampfte den Rückstand 3mal mit je 20 ml abs. Benzol ein. Man erhielt eine farblose amorphe Masse, deren Gemisch mit 20 ml abs. Äther nach Animpfen mit aus Petroläther lösung gewonnenen Kristallen auskristallisierte. Ausbeute 6 g. Das abfiltrierte Produkt wurde aus einem (1 : 3) Gemisch Aceton-Benzin umgelöst. Schmp. 163—164° unter Zersetzung. $[\alpha]_D^{20}$ = —59,0° (c = 1, in Chloroform).

$C_{16}H_{28}O_5NCl_3$ (420,8). Ber.: C 45,7; H 6,7; N 3,3; Cl 25,3; $Cl^{\ominus}$ 8,4. Gef.: C 45,8; H 7,0; N 3,5; Cl 25,2; $Cl^{\ominus}$ 8,5%.

In 5n Salzsäure werden die Isopropylidengruppen schnell hydrolysiert, es ist jedoch nicht gelungen, ein kristallines Produkt zu erhalten.

5-N-Di-(2-hydroxyläthyl)-amino-5-desoxy-2,3-isopropyliden-methyl-D-ribofuranosid (IX)

35 g 5-Tosyl-2,3-isopropyliden-methyl-D-ribofuranosid [4] (**VIII**) wurden mit 100 ml Diäthanolamin eine Stunde bei 150—155° (Badtemperatur) gehalten und dann das überschüs-

* Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

sige Diäthanolamin im Vakuum (0,5 mm) abdestilliert. Den Rückstand löste man in 160 ml Wasser, fügte 110 ml 50%ige Kalilauge zu und schüttelte die Lösung 6mal mit je 180 ml Äther aus. Die Ätherlösung wurde nach Trocknen mit Natriumsulfat eingedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Die Substanz (**IX**) geht bei 174—176° unter 0,2 mm als farbloses Öl über. Ausbeute 21—22 g. $[\alpha]_D^{20} = -71{,}2°$ (c = 5,0, in Methanol).

$C_{13}H_{25}O_6N$ (291,3). Ber.: N 4,8. Gef.: N 4,5%.

5-N-Di-(2-chloräthyl)-amino-5-desoxy-2,3-isopropyliden-methyl-D-ribofuranosid-chlorhydrat (X)

Man mischte 2,4 g **IX** unter Eiskühlung mit 24 ml Thionylchlorid, ließ das Gemisch 15 Minuten bei Zimmertemperatur stehen und kochte 5 Minuten rückfließend. Nach Abdestillieren des Thionylchlorids wurde der Rückstand 3mal mit je 20 ml Benzol eingedampft. Hierauf löste man den kristallinen Rückstand aus 27 ml wasserfreiem Aceton, unter Behandeln mit Kohle, durch allmähliche Zugabe von 300 ml abs. Äther um. Die Substanz (**XI**) wurde nach 1—2 tägigem Stehen in farblosen Nadeln erhalten. $[\alpha]_D^{20} = -7{,}6°$ (c = 1, in Chloroform). Schmp. 127—128°.

$C_{13}H_{24}O_4NCl_3$ (364,8). Ber.: C 42,8; H 6,6; N 3,8; Cl 29,2; $Cl^{\ominus}$ 9,7. Gef.: C 43,2; H 6,8; N 3,8; Cl 29,1; $Cl^{\ominus}$ 10,0%.

5-N-Di-(2-chloräthyl)-amino-5-desoxy-äthyl-D-ribofuranosid-chlorhydrat (XI)

Eine Lösung von 3,1 g **X** in 30 ml 5n Salzsäure wurde bei Zimmertemperatur 35 Minuten aufbewahrt, dann im Vakuum unter 40° eingetrocknet und der sirupöse Rückstand 3mal mit je 30 ml Äthanol im Vakuum eingedampft. Den kristallinen Rückstand (2,8 g) kristallisierte man 2mal aus abs. Äthanol unter Behandeln mit Kohle um. Schmp. 142—144° unter Zersetzung. $[\alpha]_D^{20} = -14{,}2°$ (c = 1, in Methanol).

$C_{11}H_{22}O_4NCl_3$ (338,7). Ber.: C 39,0; H 6,55; N 4,1; Cl 31,4; $Cl^{\ominus}$ 10,5. Gef.: C 38,8; H 6,8; N 4,3; Cl 31,7; $Cl^{\ominus}$ 10,4%.

1-N-Di-(2-hydroxyäthyl)-amino-1-desoxy-2,3-4,6-diisopropyliden-L-sorbofuranose (XIII)

50 g 1-Tosyl-2,3-4,6-diisopropyliden-L-sorbofuranose [5] (**XII**) wurden mit 100 ml Diäthanolamin eine Stunde bei 155—160° gerührt und dann der Überschuß des Diäthanolamins im Vakuum (0,5 mm) abdestilliert. Den Rückstand löste man in 100 ml Wasser, filtrierte, fügte 80 ml 50%ige Kalilauge zu und schüttelte die Lösung 10mal mit je 50 ml Äther aus. Die Ätherlösung wurde nach Trocknen mit Natriumsulfat eingedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Die Substanz (**XIII**) geht bei 188—192° unter 0,4 mm als farbloser Sirup über. Ausbeute 25 g. $[\alpha]_D^{20} = -11{,}4°$ (c = 1, in Chloroform).

$C_{16}H_{29}O_7N$ (347,4). Ber.: N 4,0. Gef.: N 4,3%.

1-N-Di-(2-chloräthyl)-amino-1-desoxy-2,3-4,6-diisopropyliden-L-sorbofuranose (XIV)

Man löste 11,6 g **XIII** in 40 ml Chloroform, fügte 7,7 ml Pyridin und unter Eiskühlung 6,5 ml Thionylchlorid in 20 ml Chloroform zu. Die Lösung wurde 20 Minuten bei 20° aufbewahrt, dann 30 Minuten rückfließend gekocht und schließlich im Vakuum eingedampft. Den Rückstand wusch man mit 80 ml 1%iger Natriumhydrogenkarbonatlösung bei 0°, dekantierte die wäßrige Schicht und zog den Rückstand 5mal mit je 50 ml Äther aus. Die Ätherlösung wurde filtriert, getrocknet und eingedampft, das zurückgebliebene Öl in 70 ml Hexan mit 1 g Kohle behandelt, die Lösung eingedampft und der ölige Rückstand aus 70 ml 50%igem Methanol umkristallisiert. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Isopropanol erhielt man 6 g XIV. Schmp. 54—55°. $[\alpha]_D^{20} = -24{,}1°$ (c = 1, in Chloroform).

$C_{16}H_{27}O_5NCl_2$ (384,4). Ber.: C 50,0; H 7,0; N 3,6; Cl 18,45. Gef.: C 50,0; H 7,0; N 3,7; Cl 18,5%.

1-N-Di-(2-chloräthyl)-amino-1-desoxy-2,3-isopropyliden-L-sorbofuranose-p-toluolsulfonat (XV)

Man löste 1,5 g **XIV** in 10 ml abs. Äthanol, fügte 0,77 g p-Toluolsulfonsäure-monohydrat zu, trocknete die Lösung im Vakuum ein und löste den Rückstand in 6 ml Isopropanol. Nach 2—3 tägigem Stehen bei 0° wurde die ausgeschiedene Substanz abfiltriert und aus Iso-

propanol nochmals umkristallisiert. Ausbeute 0,8 g. Schmp. 129—130°. $[\alpha]_D^{20} = +11{,}6°$ (c = 1, in Methanol).

$C_{20}H_{31}O_8NSCl_2$ (516,5). Ber.: C 46,5 ; H 6,0 ; N 2,7 ; Cl 13,7 ; S 6,2. Gef.: C 46,8 ; H 5,9 ; N 2,7 ; Cl 13,6 ; S 6,0%.

1-N-Di-(2-hydroxyäthyl)-1-desoxy-2,3-4,5-diisopropyliden-D-fructopyranose (XVII)

100 g 1-Tosyl-2,3-4,5-diisopropyliden-D-fructopyranose [6] (**XVI**) wurden mit 234 g Diäthanolamin 7 Stunden bei 160—170° gerührt und das Diäthanolamin im Vakuum (0,5 mm) abdestilliert. Den Rückstand löste man in 120 ml Wasser, fügte 200 g 50%ige Kalilauge zu und schüttelte die Lösung 10mal mit je 120 ml Äther aus. Die mit Kaliumkarbonat getrocknete Ätherlösung wurde eingedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Die Substanz (**XVII**) ging bei 191—193° unter 0,2 mm als schwach gelbliches Öl über. Ausbeute 60 g.

$C_{16}H_{29}O_7N$ (347,4). Ber.: N 4,0. Gef.: N 4,2%.

1-N-Di-(2-chloräthyl)-amino-1-desoxy-2,3-4,5-diisopropyliden-D-fructopyranose-p-toluolsulfonat (XVIII)

Zu einer Lösung von 50 g **XVII** in 650 ml Chloroform und 46 ml Pyridin wurden bei 0° langsam 61 ml Thionylchlorid gegeben und das Gemisch 2 Stunden rückfließend gekocht. Nach Eindampfen im Vakuum gab man zum Rückstand 2 l einer 7%igen Natriumhydrogenkarbonatlösung und extrahierte mit 1,5 l Äther. Die Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen, mit Kohle behandelt und eingedampft, das zurückgebliebene Öl (48 g) in 140 ml abs. Äthanol gelöst, die Lösung mit 23,6 g p-Toluolsulfonsäure-monohydrat versetzt und das auskristallisierte Toluolsulfonat (**XVIII**) abfiltriert (50 g). Es schmolz nach Umkristallisieren aus abs. Äthanol bei 159—161°. $[\alpha]_D^{20} = -3{,}0°$ (c = 4,0, in Chloroform).

$C_{23}H_{35}O_8NSCl_2$ (556). Ber.: C 49,7 ; H 6,5 ; N 2,5 ; S 5,75 ; Cl 12,8. Gef.: C 49,7 ; H 6,3; N 2,6 ; S 5,9 ; Cl 12,6%.

1-N-Di-(2-chloräthyl)-amino-1-desoxy-2,3-isopropyliden-D-fructopyranose-p-toluolsulfonat (XIX)

Eine Lösung von 12,5 g **XVIII** in 250 ml 5n Salzsäure wurde 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und hierauf bei 0° mit 15%iger Natronlauge neutralisiert, der Niederschlag abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 3,7 g. Schmp. 95—99°. Zur Überführung in ein stabiles Salz wurde die abs. äthanolische Lösung der Substanz mit 2 g p-Toluolsulfonsäure-monohydrat und dann mit 200 ml abs. Äther versetzt. Nach Stehen über Nacht bei 0° wurde die ausgeschiedene Substanz abfiltriert (2,9 g) und aus 15 m Isopropanol mit 50 ml abs. Äther umgelöst. Man erhielt das Salz (**XIX**) in farblosen Nadeln Schmp. 111—113°. $[\alpha]_D^{20} = +16{,}3°$ (c = 1,2, in Wasser).

$C_{20}H_{31}O_8NSCl_2$ (516,5). Ber.: C 46,5 ; H 6,0 ; N 2,7 ; S 6,2 ; Cl 13,7. Gef.: C 46,5 ; H 6,2 ; N 2,75 ; S 6,3 ; Cl 13,7%.

1,6-Bis-(di-2-chloräthyl)-amino-n-hexan-dichlorhydrat (XX)*

Man ließ unter Eiskühlung zu einer Lösung von 5,6 g 1,6-Diamino-n-hexan in 40 ml Wasser innerhalb 20 Minuten 12 g Äthylenoxyd in 40 ml Wasser zutropfen. Das Reaktionsgemisch wurde bei Zimmertemperatur 4 Stunden stehen gelassen, wobei man die Temperatur der exothermen Reaktion unter 25° hielt. Schließlich wurde die Lösung im Vakuum, bei 120° Badtemperatur eingetrocknet, das zurückgebliebene ölige 1,6-Bis-(di-2-hydroxy-äthyl)-amino-n-hexan in 50 ml abs. Chloroform gelöst, mit 25 ml Thionylchlorid in 50 ml abs. Chloroform versetzt und das Gemisch 5 Stunden rückfließend gekocht. Nach Abkühlen filtrierte man den gebildeten kristallinen Niederschlag ab, wusch mit abs. Äther und zog mit 1,5 l Isopropanol in Gegenwart von Kohle aus. Die beim Abkühlen auskristallisierte Substanz (**XX**) wurde abfilrtiert und die Extraktion des Rohproduktes mit der Mutterlauge wiederholt. Ausbeute 7 g. Schmp. 192—194°.

$C_{14}H_{30}N_2Cl_6$ (439). Ber.: C 38,3 ; H 6,8 ; N 6,4; Cl 48,5 ; Clø 16,2. Gef.: C 38,6; H 7,0 ; N 6,1 ; Cl 48,6 ; Clø 15,9%.

* Hergestellt von dr. L. Toldy.

1,6-Bis-(di-2-chloräthyl)-amino-n-hexan-N-oxyd-dichlorhydrat (XXI)

10 g Dichlorhydrat (**XX**) wurden in 25 ml Wasser unter Fiskühlung mit 25 ml 40%iger Natronlauge versetzt und die freigewordene Base 5mal mit je 20 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherlösungen wurden 2mal mit je 10 ml Wasser gewaschen, über Kaliumkarbonat getrocknet und mit Kohle geklärt. Die so gewonnene ätherische Lösung der Base wurde bei 0—5° unter Rühren innerhalb 30 Minuten einer Lösung von 12,3 g Monoperphthalsäure in 280 ml Äther zugetropft. Man rührte das Reaktionsgemisch noch 30 Minuten bei 0°, ließ es dann 4 Stunden bei Zimmertemperatur und schließlich 12 Stunden bei 0° stehen. Das abfiltrierte kristalline phthalsaure Salz wurde mit 80 ml 20%iger Salzsäure verrieben, die ausgeschiedene Phthalsäure abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Den Rückstand dampfte man mehrmals mit abs. Äthanol ein, filtrierte ab, wusch mit wenig abs. Äthanol und kristallisierte aus abs. Äthanol um. Ausbeute 5 g. Zersetzungspunkt 145—148°.

$C_{14}H_{30}O_2N_2Cl_6$ (471,1). Ber.: C 35,7; H 6,4; N 6,0; Cl 45,1. Gef.: C 35,6; H 6,4; N 6,1; Cl 44,7%.

LITERATUR

1. L. VARGHA, Ö. FEHÉR, S. LENDVAI: J. Chem. Soc. (London) **1957,** 810.
2. R. KUHN, W. KIRSCHENLOHR: Liebigs Ann. Chem. **600,** 144 (1956).
3. K. FREUDENBERG, R. M. HIXON: Ber. **56,** 2119 (1923); A. L. RAYMOND, E. F. SCHRÖDER: J. Am. Chem. Soc. **70,** 2785 (1948).
4. P. A. LEVENE, E. T. STILLER: J. Biol. Chem. **106,** 421 (1934).
5. W. R. SULLIVAN: J. Am. Chem. Soc. **67,** 837 (1945).
6. H. SCHMIDT, P. KARRER: Helv. Chim. Acta **32,** 1371 (1949).
7. M. ISHIDATE, J. SAHURAI, M. IZUMI: J. Amer. Pharm. Ass. **44,** 132 (1955).
8. M. BERGMANN, L. ZERVAS: Ber. **64,** 975 (1931).

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Prüfung ihrer cytostatischen Wirksamkeit wurden N,N-Di-(2-chloräthyl)-aminoderivate der L-Glucose (**IV**), D-Galactopyranose (**VII**), D-Ribofuranose (**XI**), L-Sorbofuranose (**XV**) und D-Fructopyranose (**XIX**), sowie das 1,6-Di-(2-chloräthyl)-amino-n-hexan (**XX**) und dessen N-Oxyd (**XXI**) dargestellt. All diese Verbindungen stellen Analoga des Stickstoffloats dar.

Die genannten Verbindungen übten zwar auf das Wachstum von verschiedenen transplantierten Tumoren eine hemmende Wirkung aus, doch waren sie zu toxisch um therapeutisch verwendet werden zu können.

SYNTHESIS OF NEW SUGAR DERIVATIVES OF POTENTIAL ANTITUMOUR ACTIVITY, IV.

2-Dichloro-diethylamino derivatives of monosaccharides

L. VARGHA, Ö. FEHÉR and S. LENDVAI

(Research Institute of the Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received February 6, 1959

Summary

With the aim of studying the correlations between chemical structure and antitumour activity, the N,N-di-(2-chloroethyl)-amino derivatives of L-glycopyranose (**IV**), D-galactopyranose (**VII**), D-ribofuranose (**XI**), L-sorbofuranose (**XV**) and D-fructopyranose (**XIX**), further the hydroxylfree 1,6-bis-(di-2-chloroethyl)-amino-n-hexane (**XX**) and its N-oxide (**XXI**) were prepared.

Whilst the mentioned compounds showed an inhibiting effect on the growth of various transplanted animal tumours, they proved to be unsuitable for therapeutic purposes, due to their high toxicity and low chemotherapeutic quotient.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ САХАРА ПОТЕНЦИАЛЬНОГО ЦИТОСТАТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ, IV.

2-дихлор-диэтиламино-производные моносахаридов

Л. ВАРГА, Э. ФЕХЕР и Ш. ЛЕНДВАИ

(Исследовательский институт фармацевтической промышленности, г. Будапешт)

Поступило 6. февраля 1959 г.

Резюме

С целью изучения взаимосвязи между химическим строением и цитостатическим действием авторы получили И, И-ди-(2-хлорэтил)-амино-производные L-глюкопиранозы (IV), D-галактопиранозы (VII), D-рибофуранозы (X), L-сорбофуранозы (XV) и D-фруктопиранозы XIX), а также несодержащий гидроксила 1,6-бис-(ди-2-хлорэтил)-амино-н-гексан (XX) и его И-окись (XXI).

Хотя перечисленные соединения оказывают тормозящее действие на рост различных трансплантированных животных опухолей, но вследствие большой их токсичности и малого хемотерапевтического квоциента не являются пригодными для терапевтических целей.

Prof. Dr. László VARGHA
Ödön FEHÉR
Sarolta LENDVAI
Budapest VII. Rottenbiller u. 26.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki felelős: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1959. III. 14. — Terjedelem: 18,25 (A/5) ív, 73 ábra, 1 melléklet

1959/48429 — Akadémiai Nyomda Budapest, V., Gerlóczy u. 2. — Felelős vezető: Bernát György

The Acta Chimica publish papers on chemistry, in English, German, French and Russian.

The Acta Chimica appear in volumes consisting of four parts of varying size, 4 volumes being published a year.

Manuscripts should be addressed to

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

Correspondence with the editors should be sent to the same address.

The rate of subscription is 110 forints a volume. Orders may be placed with "*Kultura*" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest VI. Népköztársaság útja 21. Account No. 43-790-057-181) or representatives abroad.

Les Acta Chimica paraissent en français, allemand, anglais et russe et publient des mémoires du domaine des sciences chimiques.

Les Acta Chimica sont publiés sous forme de fascicules qui seront réunis en volumes (4 volumes par an).

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction à l'adresse suivante :

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement est de 110 forints par volume.

Ou peut s'abonner à l'Entreprise pour le Commerce Extérieur de Livres et Journaux «*Kultura*» (Budapest VI. Népköztársaság útja 21. Compte-courant No. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

«*Acta Chimica*» издают трактаты из области химической науки на русском, французском, английском и немецком языках.

«*Acta Chimica*» выходят отдельными выпусками разного объема. 4 выпусков составляют один том. 4 томов публикуются в год.

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу :

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции.

Подписная цена «*Acta Chimica*» — 110 форинтов за том. Заказы принимает предприятие по внешней торговле книз и газет «*Kultura*» (Budapest VI. Népköztársaság útja 21. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

Ára: 50,— Ft

INDEX

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

R. Bognár: Géza Zemplén (1883—1956). Nachruf — *Р. Богнар:* Геза Земплен (1883—1956) 121

L. Vargha and Gy. Ocskay: Stereospecific Conversions in the Furyl-2-ketoxime Series. — *Л. Барга* и *Дь. Очкаи:* Стереоспецифические превращения в ряду фурил-2-кетоксимов 143

Z. Csűrös and Gy. Deák: Investigations on Catalysts, XXVIII. — *З. Чюреш* и *Дь. Деак:* Исследования с катализаторами, XXVIII. 165

Z. Csűrös, Gy. Deák and Gy. Varsányi: Investigations on Catalysts, XXIX. — *З. Чюреш, Дь. Деак* и *Дь. Варшани:* Исследования с катализаторами, XXIX. 181

Á. Gerecs und J. Egyed: Synthesen aus Tetrahydrofurfurylalkohol, IV. — *А. Гереч* и *Й. Эдьед:* Синтезы из тетрагидрофурфурилового спирта, IV. 195

Z. Földi: A Novel Reaction of Alkyl-pyridines. — *З. Фёльди:* О новой реакции алкилпиридинов 205

L. Farkas und V. Szánthó: Untersuchung der Glykoside von *Baptisia tinctoria L.*, I. — *Л. Фаркаш* и *В. Санто:* Изучение глюкозидов *Baptisia tinctoria L.* I. 217

Z. Csűrös and J. Petró: Investigations on Catalysts, XXX. — *З. Чюреш* и *Й. Петро:* Исследования с катализаторами, XXX. 221

I. Dőry und G. Szabó: Untersuchungen von Verbindungen mit Sterangerüst, II. — *И. Дери* и *Г. Сабо:* Исследования в области соединений состероновым скелетом, II. 243

I. Dőry: Untersuchungen von Verbindungen mit Sterangerüst, III. — *И. Дэри:* Исследования в области соединений состероновым скелетом, III. 253

D. Beke, K. Harsányi und D. Korbonits: Eine neue Isochinolin-Ringschlußreaktion, III. — *Д. Беке, К. Харшани* и *Д. Корбонич:* Новая реакция замыкания изокинолинового кольца, III. 259

D. Beke, K. Harsányi und D. Korbonits: Eine neue Isochinolin-Ringschlußreaktion, IV. — *Д. Беке, К. Харшани* и *Д. Кордонич:* Новая реакция замыкания изокинолинового кольца, IV. 267

L. Toldy, L. Vargha, I. Tóth und J. Borsy: Über Untersuchungen von Promethazin, I. — *Л. Тольди, Л. Варга, И. Тот* и *Й. Борши:* Исследования с прометазином, I. 273

†G. Zemplén, L. Farkas und N. Schuller: Über eine neue Synthese des Genisteins. — †*Г. Земплен, Л. Фаркаш* и *Н. Шуллер:* Новый синтез генистеина 277

†G. Zemplén, R. Bognár and †G. Pongor: Attempts to Synthesize Salicyloyl-Populin and Salicyloyl-Salicin. A New Way of Formation of Levoglucosan Triacetate. — †*Г. Земплен, Р. Богнар* и †*Г. Понгор:* Опыты в связи с синтезом салицилоил-популина и салицилоил-салицина. О новом методе получения триацетил-левоглюкозана 285

L. Vargha, L. Toldy und E. Kasztreiner: Über die Synthese neuer Zuckerderivate mit potentieller cytostatischer Wirksamkeit, III. — *Л. Варга, Л. Тольди* и *Э. Кастрейнер:* Синтез новых производных сахара цитостатического действия, III. 295

L. Vargha, Ö. Fehér und S. Lendvai: Über die Synthese neuer Zuckerderivate mit potentieller cytostatischer Wirksamkeit, IV. — *Л. Барга, Э. Фехер* и *Ш. Лендваи:* Синтез новых производных сахара цитостатического действия, IV. 307

1318

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, A. BUZÁGH, T. ERDEY-GRÚZ, Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECS, GY. HARDY, Á. KISS, M. KORACH, S. LENGYEL, F. NAGY, K. POLINSZKY, J. PROSZT, E. SCHULEK, Z. SZABÓ, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 19. FASCICULUS 4.

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1959

ACTA CHIM. HUNG.

ACTA CHIMICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI
CSŰRÖS ZOLTÁN

TECHNIKAI SZERKESZTŐ
FINÁLY ISTVÁN
BUDAPEST XI. MAGYARI ISTVÁN U. 10.

Az Acta Chimica német, angol, francia és orosz nyelven közöl értekezéseket a kémiai tudományok köréből.

Az Acta Chimica változó terjedelmű füzetekben jelenik meg, egy-egy kötet négy füzetből áll. Évente átlag négy kötet jelenik meg.

A közlésre szánt kéziratok a technikai szerkesztő címére küldendők.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi levelezés. A szerkesztőség kéziratokat nem ad vissza.

Az Acta Chimica előfizetési ára kötetenként belföldre 80 Ft, külföldre 110 Ft. Megrendelhető belföld számára az „Akadémiai Kiadó"-nál (Budapest V. Alkotmány utca 21. Bankszámla 05-915-111-44), külföld számára pedig a „Kultúra" Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest VI. Népköztársaság útja 21. Bankszámla: 43-790-057-181), vagy külföldi képviseleteinél és bizományosainál.

Die Acta Chimica veröffentlichen Abhandlungen aus dem Bereiche der chemischen Wissenschaften in deutscher, englischer, französischer und russischer Sprache.

Die Acta Chimica erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. Vier Hefte bilden einen Band. Jährlich erscheinen 4 Bände.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind an folgende Adresse zu senden:

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

An die gleiche Anschrift ist auch jede für die Redaktion bestimmte Korrespondenz zu richten.

Abonnementspreis pro Band: 110 Forint. Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Aussenhandels-Unternehmen »*Kultura*« (Budapest VI. Népköztársaság útja 21. Bankkonto No. 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.



† JÓZSEF VARGA

1891—1956

Am 28. Dezember 1956 verschied nach kurzem Leiden, im Vollbesitz seiner Forscherfähigkeiten Dr. JÓZSEF VARGA, Professor der Technischen Universität, Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, zweifacher Kossuthpreisträger. Sein Tod bedeutet nicht nur für unser technisches Forschungswesen einen großen Verlust, auch als warmherziger, immer hilfsbereiter Mensch wird er unvergeßlich bleiben.

VARGA ist am 8. Februar 1891 in Budapest geboren. Seine Mittelschulstudien absolvierte er an der staatlichen Oberrealschule in Budapest, allwo er auch im Jahre 1908 die Reifeprüfung bestand. Im Herbst desselben Jahres ist er Hörer der Chemiker-Ingenieur-Fakultät an der Technischen Universität und 1912 beschließt er hier seine Studien als Dipl. Chemiker-Ingenieur. Schon während seiner Studienzeit zeigte VARGA besondere Fähigkeiten so, daß es dem 21 jährigen Ingenieur nicht schwer war, im Institut für Elektrochemie an derselben Universität bei Professor I. SZARVASY einen Arbeitsplatz für seine Doktordissertation zu erlangen.

Da bei Beginn des ersten Weltkrieges außer VARGA sämtliche Mitarbeiter SZARVASYS zum Militärdienst einberufen wurden, übernahm VARGA die Weiterführung der schon 1910 begonnenen Versuche bezüglich Chlorierung des Methans und nahm an der Bearbeitung dieses Themas tiefgehend teil. Auf seinen Vorschlag wurden die Versuche zur Hydrolyse des Methylchlorids begonnen, die eine synthetische Herstellung von Methylalkohol bezweckten. Sie endeten mit einem vollen Erfolg: Methylchlorid konnte quantitativ in Methylalkohol umgewandelt werden und das diesbezügliche Patent übernahm später die Holzverkohlungsindustrie A. G.

Die Darstellung des synthetischen Methylalkohols lenkte das Interesse VARGAS auf die chemischen Umwandlungen unter Druck und er sprach diesen Hochdruckreaktionen für die Zukunft in der chemischen Industrie große Bedeutung zu. Die bisherigen Erfolge führten 1915 zur Ernennung VARGAS zum Adjunkten und 1916 erlangte er den Titel des Doktors der technischen Wissenschaften. Nun betraute man ihn damit, die im Laboratorium der Technischen Universität begonnenen Versuche am Produktionsort des Erd-

Acta Chim. Hung. Tomus 19. 1959

gases, im Orte Magyarsáros (Siebenbürgen) zu kontrollieren und zu leiten, weiterhin das Projekt eines Krackofens zur Spaltung des Erdgases in industriellem Ausmaß auszuarbeiten.

Nach Kriegsende nahm VARGA seine Stelle als Adjunkt an der Technischen Hochschule wieder ein. Am 10. Dezember 1920 erhielt er die Dozentur und nicht lange nachher den Titel eines Universitätsprofessors.

Die durch den Krieg unterbrochenen Versuche mußten jedoch weitergeführt werden und so finden wir VARGA im Juni 1921 wieder in Siebenbürgen. Im August 1923 wurde er zum ordentlichen öffentlichen Professor an der Technischen Universität ernannt.

Der junge, 32 jährige Professor widmete seine ganze Tatkraft und Begeisterung der Weiterentwicklung seines Institutes, dies um so mehr, da er Nachfolger zweier bedeutender Vorgänger war u. zw. von V. WARTHA, dem Begründer der chemisch-technologischen Disziplin in Ungarn und I. PFEIFFER, der zwischen Industrie und Wissenschaft eine mustergültige Zusammenarbeit schuf.

Seiner Lehrtätigkeit widmete VARGA besondere Aufmerksamkeit. In den Kollegien gewannen die Hörer Einblick in die modernsten Verfahren der chemischen Technologie. Sein fesselnder und klarer Vortrag zog eine stets wachsende Zahl von Hörern in seine Kollegien und nach kurzer Zeit gehörte VARGA zu jenen Vortragenden der Technischen Universität, deren Auditorium stets voll besetzt war.

Am Anfang der zwanziger Jahre wurden in Transdanubien Bauxitlager erschlossen, zu deren Ausnützung VARGA Versuche einleitete, die in Pét ausgeführt wurden. Die Ergebnisse erwiesen, daß die einheimischen Grundstoffe zur Herstellung eines Bauxitzementes mit kurzer Abbindezeit und hoher Festigkeit geeignet seien und daher die an Eisen, wie auch an Kieselsäure reichen Bauxite — bei Einhaltung des vorgeschriebenen Fabrikationsverfahrens — zur Erzeugung von Zement benützt werden können. Im Laufe dieses Verfahrens werden mehr als 50% des Eisenoxydes des Bauxits zu metallischem Eisen reduziert. Das Arbeiten mit der feingemahlenen Schmelze erforderte große Umsicht, da das Aluminat, welches das Hydratwasser aufnimmt, sehr rasch abbindet. Diese Versuche wurden jedoch im Betriebsausmaß nicht fortgesetzt, obzwar die Direktion der damaligen Aktiengesellschaft »Ungarische Allgemeine Steinkohlenwerke« ein gewisses Interesse für sie zeigte. Diese Aktiengesellschaft erzeugte schon seit 1928 in ihrem Portlandzementbetrieb in Tatabánya, im Hofmannschen Ringofen, Bauxitzement. VARGA befaßte sich auch mit diesem Betrieb. Die Fabrikation des Bauxitzementes wurde dann aus bekannten Gründen abgestellt.

Nach diesen Versuchen, die heute in seiner Forschertätigkeit nur als eine Übergangsperiode zu betrachten sind, begann sich VARGA mit der Untersuchung von Kohlen- und Kohlendestillationsprodukten, sowie mit deren

Veredlung mittels Hydrierung zu befassen. Die Kosten der hiezu nötigen Apparatur deckte die Széchenyi-Gesellschaft für Förderung der Wissenschaft. VARGA war der Erste, der in Ungarn bei seinen Versuchen mit einem Hochdruckautoklaven arbeitete.

Ein Teil der Versuche, die sich mit Kohlenteerölen beschäftigten, hatten das Ziel, aus Teerölen der ungarischen Braunkohlen, sowie aus höheren Fraktionen der Erdöle je mehr leichte, benzinartige Produkte zu gewinnen. Diese Versuche wurden noch unter verhältnismäßig niedrigem Druck (10—20 at) und niedriger Temperatur (370—390° C) durchgeführt. Als Versuchsergebnis konnte festgestellt werden, daß sich — den Versuchsverhältnissen entsprechend — hauptsächlich infolge Hitzespaltung aus Teerölen und Erdöldestillaten, in Anwesenheit von Wasserstoff, beträchtliche Mengen des sogenannten Sekundärbenzins gewinnen lassen.

Im weiteren zeigte VARGA neben der Hitzespaltung auch für die BERGIUSschen Hydrierungsversuche Interesse. Ungarn besaß in dieser Zeit noch keine eigene Erdölproduktion und mußte seinen gesamten Bedarf an flüssigem Motortreibstoff durch Einfuhr decken. Es ist daher leicht verständlich, daß die Herstellung eines synthetischen Treibstoffes allgemeines Interesse erweckte.

Über die ersten Ergebnisse seiner Versuche — sie bezogen sich auf die Hydrierung einer ungarischen Braunkohle aus dem Eozän — berichtete VARGA im Jahre 1928. Er war der Erste, der, entgegen der bestehenden Auffassung, feststellte, daß beim Hydrierungsvorgang der Kohle der Schwefel kein Katalysatorgift sei, daß vielmehr dieser sowie einige seiner Verbindungen den Verlauf der Hydrierung in großem Maße fördern.

VARGA geht in dieser Richtung konsequent noch weiter. Er verläßt sich nicht mehr auf die ungewisse Wirkung der schwankenden Schwefelmenge der Kohle, er bildet vielmehr durch Zugabe bekannter Mengen elementaren Schwefels und Schwefelverbindungen jenen Sulfidkatalysator aus, der während der Hydrierung nötig ist. Das von VARGA entwickelte Verfahren bildete den Stoff jahrelanger Diskussionen, bis schließlich das Deutsche Reichspatentamt das Bestehen des sog. VARGA-Effektes, sowie die Nötigkeit der entsprechenden Bedingungen während des Hydriervorganges feststellte.

Die Ergebnisse der Hydrierungsversuche veröffentlichte VARGA in zahlreichen Publikationen. Um mit dem neuen Verfahren durch Hydrierung aus Teerölen Benzin herzustellen, errichtete die »Stickstoffwerke A.G.« in Pét im Jahre 1935 einen Versuchsbetrieb, mit einer Verarbeitungskapazität von 10 t Braunkohlenteeröl pro Tag. Im Laufe des kontinuierlichen Betriebes lieferten die Braunkohlenteerölfraktionen mit hohem Sauerstoffgehalt 65—70% Benzin. Infolge der Erschliessung inländischer Erdölquellen verlor jedoch die Weiterentwicklung dieses Versuchsbetriebes ihre Bedeutung. VARGA steckte sich nun die Lösung der Frage zum Ziel, wie die einheimischen

Rohölfraktionen durch Hydrierung unter Hochdruck veredelt werden könnten. Damit begann das Hauptwerk seiner Forschertätigkeit: die Hydrierung des inländischen, asphalthaltigen Erdöls unter mittlerem Druck.

Während der Belagerung der Hauptstadt in den Jahren 1944—45 erlitt das Gebäude der Technischen Universität, in dem sich auch das Institut VARGAs befand, schwersten Schaden. Die Einrichtung der Laboratorien ging zugrunde, die Bibliothek verbrannte und ein Großteil der Aufzeichnungen, die sich auf seine bisherigen Arbeiten bezogen, wurden vernichtet.

Das Jahr 1945 verlief im Zeichen des Wiederaufbaues. Mit ungebrochener Tatkraft begannen VARGA und seine Mitarbeiter die erlittenen Schäden wieder herzustellen, um die unterbrochene Forscherarbeit je eher fortsetzen zu können. Es wurden die Versuche bezüglich Aromatisierung und Hydrierung — die vor dem zweiten Weltkrieg unterbrochen werden mußten — wieder aufgenommen.

Im Laufe dieser Arbeit gelang es VARGA die gegensätzlichen Reaktionsbedingungen der Aromatisierung und Hydrierung dermaßen übereinzustimmen, daß die Hydrierung der Braunkohlenteeröle schon unter mittlerem Druck möglich war u. zw. mit Hilfe jenes Wasserstoffes, der augenscheinlich aus dem, mit dem Öl eingespeisten Benzin freigesetzt wurde. Auf diese Weise ließ sich die Hauptmenge des Teeröls, neben der Aromatisierung des Benzins, in Motortreibstoff umwandeln.

Im Zusammenhang mit der Hydrierung des Erdöls von Nagylengyel wies VARGA nach, daß mit dem neuen Verfahren — das später Hydrokrackverfahren genannt wurde — auch Erdöle von hohem Asphaltgehalt und Braunkohlenteere, mit ihrer Mittelölfraktion verdünnt, statt unter einem Druck von 700 at, schon unter 70 at zerlegt werden können und dies bei einem wesentlich niedrigeren Wasserstoffverbrauch, als bei den bisherigen Hochdruckhydrierungen, weiterhin mit einer höheren Ausbeute an Motortreibstoff, als ihn die bekannten Krackverfahren lieferten. Die Einzelfragen des Laboratoriumverfahrens wurden i. J. 1955 und hauptsächlich im Juni 1956 durch Halbbetriebsversuche in der Anlage des Institutes für Hochdruckforschung in Pét geklärt.

Die Brauchbarkeit des Hydrokrackverfahrens nach VARGA im Großbetrieb bewiesen die kontinuierlichen Betriebsversuche, die in der DDR im Oktober und November 1956 im »Otto Grotewohl Kombinat« (Böhlen) durchgeführt wurden.

Das neue Verfahren erweckte nicht nur wegen der beträchtlichen Betriebsdruckdifferenz — statt 700 at 70 at — und der niedrigeren Betriebstemperatur, sowie wegen der geringeren Investierungskosten, die sich infolge der billigeren Apparatur ergaben, die Aufmerksamkeit der Fachkreise, sondern auch wegen der verhältnismäßig langen, gleichmäßigen, störungsfreien Betriebsmöglichkeit und schließlich wegen der längeren Lebensdauer des

Katalysators, die eine Folge der angewandten Arbeitsmethode ist. All diese Umstände begründeten die Einführung des Verfahrens in so zwingender Weise, daß sich die Regierung der DDR, auf Grund von Verhandlungen mit den ungarischen Behörden und unter Mitwirkung ungarischer Forscher, mit dem Gedanken der Errichtung eines neuen Betriebes von großer Kapazität befaßte.

Die bedeutende Tragweite der Arbeitstätigkeit VARGAs bewiesen letzten Endes die Großbetriebsversuche in Böhlen, indem sie die bestehende falsche Ansicht widerlegten, daß Erdöle mit hohem Asphaltgehalt und Rückstände der Teerdestillation nur unter sehr hohem Druck zu Motortreibstoffen zerlegt werden können.

VARGA wurde zum Direktor des Institutes für Hochdruckforschung ernannt, das man i. J. 1951 errichtete. In Anerkennung seiner wissenschaftlichen Tätigkeit verlieh ihm die Regierung im Jahre 1950 bzw. 1952 den Kossuthpreis mit der silbernen bzw. goldenen Medaille.

Im April 1952 wurde er zum leitenden Professor des Lehrstuhls für industrielle Mineralöl- und Kohlenverarbeitung an der inzwischen gegründeten Universität für die Chemische Industrie in Veszprém ernannt. Die nach Ende des zweiten Weltkrieges neugestaltete Ungarische Akademie der Wissenschaften wählte VARGA zu ihrem ordentlichen Mitglied, der vor seinem Tod auch als Abteilungsvorstandsmitglied, Vorsitzender des Auschusses für Kohlentechnologie, sowie Mitglied des Hauptausschusses für anorganische Technologie tätig war.

Der unerwartete Tod des allgemein verehrten und beliebten Forschers bedeutet einen schweren Verlust nicht nur für jene Forschungsinstitute, an deren Arbeit er unmittelbar teilnahm, sondern auch für die gesamte ungarische chemische Industrie, deren Ingenieure, ob in leitender oder untergeordneter Stellung, DR. JÓZSEF VARGA immer mit Liebe und Hochachtung umgaben, die nicht nur dem begabten Forscher galten, sondern in gleicher Weise dem warmherzigen, immer hilfreichen Menschen. Sein Geist lebt in der Ingenieurgeneration weiter, die er erzog.

K. POLINSZKY

Veszprém, Universität für die Chemische Industrie

ANHANG

Übersicht über die Tätigkeit von J. VARGA

a) *Wissenschaftliche und technische Mitteilungen*

1. J. VARGA: Csendes kisülések hatása a bróm-methán és jód-methán elegyekre (Einfluß von stillen Entladungen auf Brom-methan bzw. Jod-methan Gemische). (Doktordissertation), Budapest, 1915. 58 S.
2a. J. VARGA: Ásványolajtermékek helyettesítése szénolajokkal és mesterséges úton előállított anyagokkal (Ersetzung von Mineralölprodukten mit Kohlenölen und synthetisch hergestellten Substanzen). Természettud. Közl. **58**, 1 (1926).
2b. J. VARGA: Die Herstellung von Erdölsubstitutionsprodukten aus Kohle. Chem. Rdsch. **3**, 36 (1926).
3a. J. VARGA: A kémiai technológia múltja, jelene és jövő feladatai hazánkban (Vergangenheit, Gegenwart und zukünftige Aufgaben der chemischen Technologie in Ungarn). A természet-, orvos-, műszaki és mezőgazdaságtudományi orsz. kongresszus munkálatai, Budapest, 1926. S. 472—489.
3b. J. VARGA: Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft der chemischen Technologieforschung in Ungarn. Chem. Rdsch. **3**, 17 (1926).
4. J. VARGA: Aluminatschmelzzemente aus ungarischen Bauxiten. Angew. Chem. **40**, 1164 (1927).
5. J. VARGA, S. ERDÉLY: Szekunder benzinek magyar barnaszenek kátrányolajaiból és petróleumgáz-olajokból (Sekundäre Benzine aus den Teerölen ungarischer Braunkohlen und aus Petroleumgasölen). Magyar Mérnök- és Építészegylet Közl. **61**, 86 (1927).
6. J. VARGA, S. ERDÉLY: Benzinek értékelése és jellemzése újabb vizsgáló módszerek alapján (Bewertung und Charakterisierung von Benzinen durch neuere Untersuchungsmethoden). Magyar Mérnök- és Építészegylet Közl. **61**, 239 (1927).
7. J. VARGA, S. ERDÉLY: Krackprodukte aus Braunkohlengeneratorteerölen und Petroleum-Gasölen. Brennstoff-Chemie **8**, 133 (1927).
8. J. VARGA: Ásványolajtermékek normális nyomás mellett hevített vízgázból (Aus bei Normaldruck erhitztem Wassergas gewonnene Erdölprodukte). Természettud. Közl. **59**, 151 (1927).
9a. J. VARGA: Eocen szén hidrogénezése (Hydrierung einer Eozänkohle). Magyar Chem. Foly. **34**, 65 (1928).
9b. J. VARGA: Über die Druckhydrierung einer Eozän-Braunkohle. Brennstoff-Chemie **9**, 277 (1928).
10. J. VARGA, S. ERDÉLY: Petróleum- és kátránybenzinek elegyedése alkohollal (Vermischen von Petroleum- und Teerbenzinen mit Alkohol). Tüzeléstechnika Bd. **2**, Heft 5, S. 31 (1930).
11. J. VARGA: Barnaszénkátrány szekunderbenzin katalitikus hidrogénezése (Katalytische Hydrierung eines Braunkohlenteer-Sekundärbenzins). Mat. Természettud. Ért. **48**, 809 (1931).
12a. J. VARGA: Hidrogénezés nagy nyomáson jód-katalizátor felhasználásával (Hochdruckhydrierung in Gegenwart von Jod-Katalysators). Mat. Természettud. Ért. **48**, 708 (1931).
12b. J. VARGA: Hidrogénezés vasjodid katalizátorral (Hydrierung mit Eisenjodid als Katalysator). Ásványolaj **1**, 94 (1931).
12c. J. VARGA, L. ALMÁSI: Druckhydrierung mit Jod als Katalysator. Brennstoff-Chemie **12**, 327 (1931).
13a. J. VARGA, I. MAKRAY: Barnaszén hidrogénezésével előállított benzin vizsgálata (Untersuchung eines aus Braunkohle durch Hydrierung hergestellten Benzins). Magyar Mérnök- és Építészegylet Közl. **65**, 70 (1931).
13b. J. VARGA, I. MAKRAY: Katalytische Druckhydrierung eines Braunkohlenteer-Crackbenzins. Brennstoff-Chemie **12**, 389 (1931).
14. J. VARGA, I. MAKRAY: Untersuchung eines durch Hochdruckhydrierung ohne Teerzusatz hergestellten Braunkohlenbenzins. Brennstoff-Chemie **12**, 21 (1931).
15. J. VARGA: Barnaszénkátránybenzin kéntelenítése hidrogénnel (Entschwefelung von Braunkohlenteerbenzin mit Wasserstoff). Ásványolaj Bd. **2**, Heft 1, S. 4 (1932).
16. J. VARGA: A benzinpótlás lehetősége Magyarországon (Möglichkeiten der Ersetzung des Benzins in Ungarn). Ásványolaj Bd. **2**, Heft 6, S. 81 (1932).

17. J. VARGA, I. MAKRAY: Über die Bildung von Aromaten und Hydroaromaten aus ungesättigten Verbindungen bei der Druckhydrierung eines Crackbenzins. Brennstoff-Chemie **13**, 248 (1932).
18a. J. VARGA: Szénolajok hidrogénezése nagy nyomáson (Hochdruckhydrierung von Kohlenölen). Mat. Természettud. Ért. **50**, 386 (1933).
18b. J. VARGA: Szénolajok hidrogénezése nagy nyomáson (Hochdruckhydrierung von Kohlenölen). Techn. Kurir Bd. **4**, Heft 4, S. 1 und Bd. **4**, Heft 5, S. 1 (1933).
19. J. VARGA: A magyar szén cseppfolyósítása (Verflüssigung der ungarischen Kohlen). Vegyi Ipar, Bd. **32**, Heft 20, S. 4 (1933).
20. J. VARGA: A naftalin hidrogénezése nagy nyomáson (Hochdruckhydrierung des Naphthalins). Mat. Természettud. Ért. **50**, 408 (1933).
21. J. VARGA: Szelénvegyületek hatása kátrányolajok hidrogénezésére (Einfluß von Selenverbindungen auf die Hydrierung von Teerölen). Ásványolaj **6**, 53 (1936).
22a. J. VARGA: A szénbenzingyártás ügye Magyarországon. Ásványolaj—Mineralöl **6**, 149 (1936).
22b. J. VARGA: Die Frage der Kohlenbenzinfabrikation in Ungarn. Petroleum Bd. **32**, Heft 45, S. 8 (1936); Montan Rdsch. Bd. **18**, Heft 22, S. 4 (1936); Tägl. Ber. Petroleumind. Bd. **30**, Heft 217, S. 4 (1936).
23. J. VARGA: Organisation of the production, processing and distribution of coal and coal products. Third World Power Conference, Washington, 1936. Section 2, Paper No. 4.
24. J. VARGA, I. MAKRAY: Die Wirkung des Schwefel- und Selenwasserstoffs auf die Hydrierung von Naphthalin, Metakresol und Teeröl. Brennstoff-Chemie **17**, 81 (1936).
25a, b. J. VARGA: Benzingyártás szénből (Benzinherstellung aus Kohle). Természettud. Közl. **69**, 161 (1937); Technika **18**, 3 (1937).
26. J. VARGA: A szénolaj gyártástechnikai és gazdasági jelentősége (Herstellungstechnische und wirtschaftliche Bedeutung des Kohlenöls). Magyar Mérnök- és Építészegylet Közl. **71**, 137 (1937).
27. J. VARGA: A kőolaj és földgáz feldolgozása (Verarbeitung des Erdöls und des Erdgases). Anhang zur ungarischen Ausgabe des Werkes: Kampf für Petroleum von Nauvelaerts, Budapest, Természettud. Társ. 1937.
28a. J. VARGA, GY. NYUL: A magyar tüzelőszeripar (Die ungarische Brennstoffindustrie). Technika **18**, 2, 32 (1937).
28b. J. VARGA, GY. NYUL: Die ungarische Brennstoffindustrie. Brennstoff-Chemie **18**, 193 (1937).
29. J. VARGA, Gy. NYUL: A magyar olajgazdaság szerepe a közlekedésügyben (Die Rolle der ungarischen Ölwirtschaft im Verkehrswesen). Im Band: Magyarország közlekedésügye (Das Verkehrswesen Ungarns). Redigiert von Sz. Pártos. Budapest, 1937. S. 433—443.
30. J. VARGA: A kémia és a nyersanyaggazdálkodás (Chemie und Rohstoffwirtschaft). Technika **20**, 337 (1939).
31. J. VARGA: A földgáz és petróleum hasznosítása (Verwertung des Erdgases und des Petroleums). Im Band 6 des Werkes „A természet világa", S. 162—177. Budapest, 1940.
32. J. VARGA: A kémia és a nyersanyaggazdálkodás (Die Chemie und die Rohstoffwirtschaft). Budapest, 1942. Egyetemi Nyomda, S. 60.
33. J. VARGA: Vegyészeti iparunk a magyar ipar fejlődése nyomán (Die ungarische chemische Industrie auf dem Wege der Entwicklung der gesamten ungarischen Industrie). Magyar Technika **3**, 79 (1948).
34. J. VARGA: Alkoholgyártás kőolajból és földgázból (Alkoholherstellung aus Mineralöl und Erdgas). Magyar Szeszipar Bd. **1**, Heft 16, S. 3 (1947); Bd. **2**, Heft 1, S. 1 (1948).
35. J. VARGA, K. POLINSZKY: Hazai bauxitféleségek ahidrálása (Entwässerung ungarischer Bauxitsorten). Magyar Kém. Lapja **4**, 589 (1949); Magyar Chem. Foly. **55**, 589 (1949).
36. J. VARGA, P. BENEDEK: A metán és kén reakciójáról (Über die Reaktion des Methans und des Schwefels). Magyar Kém. Foly. **56**, 36 (1950).
37. J. VARGA: A Fischer—Tropsch szintézis. Motorhajtóanyagok gyártása Fischer—Tropsch szintézissel (Die Fischer—Tropsch Synthese. Herstellung von Motortreibstoffen durch die Fischer—Tropsch Synthese). Magyar Kém. Lapja **5**, 363 (1950).
38. J. VARGA: Katalitikus eljárások a nehézvegyiparban (Katalytische Verfahren in der chemischen Schwerindustrie). Természet és Technika **109**, 323 (1950).
39. J. VARGA: Bericht im Abschnitt: Über die Tätigkeit der Kossuth-Preisträger Chemiker. Magyar Kém. Lapja **5**, 194 (1950).

40. J. VARGA, M. FREUND: Bután katalitikus dehidrogénezése (Katalytische Dehydrierung von Butan). Magyar Kém. Foly. **56**, 21 (1950).
41. J. VARGA: A dunántúli kőolaj benzinpárlatának dehidrogénezése (Dehydrierung des Benzindestillates des westungarischen Erdöls). Magyar Kém. Foly. **57**, 33 (1951); Magyar Tud. Akad. III. és VI. Oszt. Vegyészcsop. Közl. Bd. **1**, Heft 1, S. 15 (1951).
42. J. VARGA: A szén, mint a szénhidrogének alapanyaga (Kohle, als Grundstoff der Kohlenwasserstoffe). Magyar Tud. Akad. III. és VI. Oszt. Vegyészcsop. Közl. Bd. **1**, Heft 2, S. 102 (1951).
43. J. VARGA: Bemerkung zum Vortrag »Mineralöl und Erdgas, als Rohstoffe der chemischen Industrie« von M. Freund. Magyar Tud. Akad. III. és VI. Oszt. Vegyészcsop. Közl. Bd. **1**, Heft 2, S. 124 (1951).
44. J. VARGA: Bemerkung zum Vortrag »Synthesegase, als Rohstoffe der chemischen Industrie« von J. Gloetzer. Magyar Tud. Akad. III. és VI. Oszt. Vegyészcsop. Közl. Bd. **1**, Heft 2, S. 112 (1951).
45. J. VARGA: Bemerkung zum Vortrag »Einheimische Rohstoffe der Kunststoffherstellung« von J. Vándor. Magyar Tud. Akad. III. és VI. Oszt. Vegyészcsop. Közl. Bd. **1**, Heft 2, S. 148 (1951).
46. J. VARGA, GY. RABÓ, P. STEINGASZNER: Comparative examination of the contact surface and activity of three dehydrogenation catalysts. Acta Chim. Hung. **1**, 94 (1951).
47. J. VARGA, GY. RABÓ, P. STEINGASZNER: Data on the arrangement of the active centers of chromia-alumina catalysts. Acta Chim. Hung. **1**, 146 (1951).
48. J. VARGA, GY. RABÓ, A. ZALAI: A comparative study of the promoters of dehydrogenation catalysts. Acta Chim. Hung. **1**, 137 (1951).
49. J. VARGA: Benzinpárlat dehidrociklizálása 300 at-ig terjedő nyomásokon (Dehydrocyclisierung eines Benzindestillates bei Drücke bis 300 at). Magyar Kém. Foly. **58**, 87 (1952).
50. J. VARGA: Bemerkung zum Vortrag »Untersuchung von katalytischen Vorgängen« von Z. Csűrös. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **2**, 397 (1952).
51. J. VARGA, M. SZÜCS: Hazai szenek oldószeres feltárása (Aufschluß ungarischer Kohlen mit Lösungsmitteln). Magyar Kém. Foly. **58**, 178 (1952).
52. J. VARGA: Kőszén és kátrány nagynyomású hidrogénezése (Hochdruckhydrierung von Steinkohlen und Teeren), im Bd. 3 der Technologie der Kohlenverarbeitung (redigiert von Ettre, Szilágyi, Herédy und Takács), Budapest, 1953. Nehézipari Könyvkiadó. S. 243—303.
53. J. VARGA: Kátrányok és ásványolajmaradványok hidrogénezése (Hydrierung von Teeren und Mineralölrückständen). Mérnöki Továbbképző Int. Előadássor. Vr III.—5. Budapest, 1953.
54. J. VARGA: Ásványolajtermék előállítása szintézisgázból (Fischer—Tropsch eljárás) (Herstellung von Mineralölprodukten aus Synthesegas, das Fischer—Tropsch Verfahren). Mérnöki Továbbképző Int. Előadássor. Vr III—6. Budapest, 1953.
55a. J. VARGA, V. HESP: Széndioxidtartalmú földgázak átalakítása szintézisgázzá (Umwandlung kohlendyoxidhaltiger Erdgase zu Synthesegas). Magyar Kém. Foly. **59**, 267 (1953).
55b. J. VARGA, V. HESP: Conversion of natural gases containing carbon dioxide into synthesis gas. Acta Chim. Hung. **3**, 209 (1953).
56. J. VARGA, L. VAJTA, D. DOBOS, A. ROZMANITH, Z. HEGEDÜS: Adatok a nagylengyeli ásványolaj feldolgozásához. Bitumen-pirolízis és anódmassza vizsgálatok. Magyar Kém. Lapja **8**, 333 (1953).
57. J. VARGA: Bemerkung zum Vortrag »Herstellung von Hochofenkoks aus ungarischen Braunkohlen« von J. Schlattner. Magyar Tud. Akad. Műszaki Tud. Oszt. Közl. **10**, 133 (1953).
58a. J. VARGA: Aszfaltos kőolajok és párlási maradékaik hasznosításának újabb lehetősége (Eine neue Möglichkeit zur Verwertung der asphalthaltigen Mineralölen und ihrer Destillationsrückstände). Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **5**, 166 (1954)
58b. J. VARGA, GY. RABÓ, A. SZÉKELY: Neue Verarbeitungsmöglichkeiten asphalthaltiger Erdöle. Acta Chim. Hung. **5**. 445 (1955).
59. J. VARGA: A kőszenek vegyipari feldolgozása (Verarbeitung der Steinkohlen in der chemischen Industrie). Kohászati Lapok **9**, 241 (1954).
60. J. VARGA: Bemerkung zum Vortrag »Ergebnisse der ungarischen Forschungstätigkeit auf dem Gebiete der chemischen Industrie und weitere Aufgaben bei der Entwicklung der Kunstdüngerindustrie« von B. Balla. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **5**, 137 (1954).

61. J. VARGA: Bemerkung zum Vortrag »Wissenschaftliche Probleme der Planung von Kunstdüngerfabriken« von Gy. Honti. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **5**, 157 (1954).
62. J. VARGA: Bemerkung zum Vortrag »Probleme der Entwicklung der einheimischen Kunstdüngerindustrie« von K. Polinszky. Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **5**, 100 (1954).
63. J. VARGA: A vegyipari kutatás feladatai a magyar vegyipar fejlesztésében (Aufgaben der Forschung auf dem Gebiete der chemischen Industrie bei der Entwicklung der ungarischen chemischen Industrie). Műszaki Élet Bd. **1**, Heft 14. S. 3 (1955).
64. J. VARGA: A vegyipari felsőoktatás feladatai (Aufgaben der Hochschulunterricht der chemischen Industrie). Műszaki Élet Bd. **1**, Heft 16, S. 14 (1955).
65a. J. VARGA: Aszfaltos kőolajtermék hőbontása hígítószer és hidrogén jelenlétében (Wärmespaltung asphalthaltiger Erdöle in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und Wasserstoff). Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **7**, 35 (1955).
65b. J. VARGA, GY. RABÓ, P. STEINGASZNER: Wärmespaltung asphalthaltiger Erdöle in Gegenwart von Verdünnungsmittel und Wasserstoff. Acta Chim. Hung. **10**, 245 (1956).
66. J. VARGA, Gy. RABÓ, A. ZALAI: Wärmespaltung asphaltischer Erdöle in Gegenwart von Verdünnungsmitteln und Wasserstoff. Brennstoff-Chemie **37**, 244 (1956).
67. J. VARGA: Hydrieren hochasphalthaltiger Erdöle und Teere bei Mitteldruck. Fünfte Weltkraftkonferenz, Ber. 220 D/7, Wien, 1956.
68. J. VARGA, V. HESP, E. HAIDEGGER: Die Anwendung der densimetrischen Methode von Krevelen zur Untersuchung der Struktur von Bitumina und Asphalten. Brennstoff-Chemie **37**, 363 (1956).
69. J. VARGA, I. SZEBÉNYI: Katalytické odsiroväni motorové nafty vodikem pod tlakem. Paliva **36**, 235 (1956).
70. J. VARGA: Idrogenazione a media pressione di petroli e catrami ad alto tenose di asfalto. Riv. Combustibili **11**, 105 (1957).
71. J. VARGA: A magyar gázenergiagazdálkodás általános helyzete és kilátásai (Die allgemeine Lage und Perspektiven der Gasenergiewirtschaft in Ungarn). Energia és Atomtechnika **10**, 348 (1957).
72a. J. VARGA: V. HESP, É. KOCSIS: Nagylengyeli gázolajpárlat kénvegyületeinek termostabilitása (Wärmestabiltät der Schwefelverbindungen eines Gasöldestillates aus Nagylengyel). Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **8**, 345 (1957).
72b. J. VARGA, V. HESP, É. KOCSIS: Thermal stability of sulphur compounds of a gas oil distillate from Nagylengyel. Acta Chim. Hung. **14**, 126 (1958).
73. J. VARGA, J. KÁROLYI, GY. RABÓ, P. STEINGASZNER, A. SZÉKELY, A. ZALAI: Now you can hydrocrack these asphaltic crudes. Petrol. Refiner **36**, 198 (1957).
74a. J. VARGA, I. SZEBÉNYI, É. KOCSIS: Nagy kéntartalmú kőolajpárlat kénvegyületeinek lebontása katalitikus hidrogénezéssel (Abbau der Schwefelverbindungen eines schwefelreichen Mineralöldestillates durch katalytische Hydrierung). Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **8**, 351 (1957)
74b. J. VARGA, I. SZEBÉNYI, É. KOCSIS: Catalytic hydrogenation of the sulphur compounds of a sulphur-containing mineral oil distillate. Acta Chim. Hung. **14**, 133 (1958).
75. J. VARGA, V. HESP: Desulphurisation of gas oil distillates by adsorption method. Acta Chim. Hung. **14**, 43 (1958).
76. J. VARGA, I. SZEBÉNYI: Catalytic hydrogenation of cracked petroleum distillates of Hungarian origin. Acta Chim. Hung. **16**, 193 (1958).
77. J. VARGA, M. SZÜCS, I. SZEBÉNYI: Rozpousténi madarskych uhli. Paliva **38**, 202 (1958)

b) *Lehrbücher*

1. J. VARGA: Chemia Technológia. Németh J., Budapest, 1926. (ungarisch), S. 132.
2. A. ROZMANITH: Széntechnológia (Kohlentechnologie) (Nach den Vorträgen von J. Varga, J. Gloetzer, usw.). Jegyzetsoksz. Veszprém, 1952. (ungarisch), S. 112.
3. J. VARGA, K. POLINSZKY: Kémiai technológia (Chemische Technologie), Bd. 2 (Red.: Gy. Bor), Szikra, Budapest, 1953. (ungarisch), S. 396.

c) *Populäre Mitteilungen*

1. J. VARGA: A szén a vegyiparban (Die Kohle in der chemischen Industrie). Élet és Tudomány **8**, 1127, 1385 (1953).
2. J. VARGA: A szén a vegyiparban. Mit termelhetünk a szenekből oldószerekkel? (Die Kohle in der chemischen Industrie. Was kann aus Kohlen mit Lösungsmitteln hergestellt werden?). Élet és Tudomány **9**, 135 (1954).

d) *Patente*

1. J. VARGA: Verfahren zur Herstellung der primären Hydrierungsprodukte des Naphthalins. Ung. Pat. 103419 (1929); Brit. Pat. 333352 (1929); 333453 (1930); Franz. Pat. 683070 (1929); DRP 633245 (1937); 674444 (1939); USP 1894924 (1933); 1894925 (1933).
2. J. VARGA: Procédé d'enrichissement des matières carbonées. Franz. Pat. 676464 (1930).
3. J. VARGA: Verfahren zur Herstellung von Benzol und von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe. Ung. Pat. 105860 (1933); Franz. Pat. 683069 (1930).
4. J. VARGA: Sposób uszlachetniania materjalow zawierajacych wegiel. Poln. Pat. 14534 (1931).
5. J. VARGA: Process for the destructive hydrogenation of carbonaceous substances. Brit. Pat. 313505 (1930); 373345 (1932); USP 1852988 (1932); 1894926 (1933).
6. J. VARGA: Hydrierung von Brennstoffen. DRP 639762 (1936); 671884 (1939).
7. J. VARGA, GY. RABÓ, A. ZALAI, P. STEINGASZNER: Verarbeitung asphalthaltiger Rohöle und anderer asphaltiger jedoch wasserstoffarmer Substanzen zu Motortreibstoffen. Ung. Pat. 142997 (1955); 419238 Belg. Pat. (1954); Franz. Pat. 1120530 (1956); Südafr. Pat. 22861 (1955); Indisches Pat. 53233 (1955); Irakisches Pat. 6/400/55 (1955); Iranisches Pat. 2327 (1955); Israel. Pat. 8429 (1955); Pakist. Pat. 105925 (1957); Brit. Pat. 778421 (1957); Kanad. Pat. 571971 (1958); Mexik. Pat. 59371 (1958); Deutsche Demokr. Rep. Pat. 14805 (1958); Österr. Pat. 198400 (1958). *Patentanmeldungen:* Ägypten 442/54; Indonesien 382/1954; U. S. A. 498/912 (1954); Deutsche Bundesrep. N 9699 (1954); Japan 28,171/54; Venezuela 540/955; Holland 192372 (1954); Kuwait 3124 (1955).
8. J. VARGA, GY. RABÓ, P. STEINGASZNER, A. SZÉKELY, A. ZALAI: Verfahren zur Verarbeitung asphalthaltiger Rohöle und anderer asphalthaltiger (oder wasserstoffarmer) Substanzen zu Motortreibstoffen. Ung. Pat. 144385 (1957); Iran. Pat. 3171 (1959).
9. J. VARGA, GY. RABÓ, P. STEINGASZNER, A. SZÉKELY, A. ZALAI: Verfahren zum Hydrierabbau asphalthaltiger Mineralöle, Öldestillationsrückstände und anderer kohlenwasserstoffhaltiger asphaltreicher Destillationsrückstände zu Motortreibstoffen. Ung. Pat. VA—668. Bulgar. Pat. 7140/207 (1958); Ital. Pat. 583240 (1958); Rumän. Pat. 1752/40865 (1958). *Patentanmeldungen:* Ägypten 47337/74 (1957); Frankreich 754270 (1957); Holland 223591 (1957); Indonesien 992 (1957); Iran 3223 (1957); Jugoslawien P 1451/57 (1957); Polen P 88177 (1958).
10. J. VARGA, V. HESP, J. BARABÁS, GY. RABÓ: Entschwefelung von Gasöldestillaten mit Adsorptionsverfahren. Ung. Pat. 143243 (1956).
11. J. VARGA, GY. RABÓ, A. SZÉKELY: Abbau asphalthaltiger Öle in Anwesenheit von hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen. Ung. Pat. 143350 (1956).
12. J. VARGA, J. KÁROLYI, P. STEINGASZNER, A. SZÉKELY, A. ZALAI: Verfahren zur Aufarbeitung von hartasphalthaltigen Rohölen und anderen asphalthaltigen und/oder wasserstoffarmen, schwer hydrierbaren kohlenwasserstoffhaltigen Gemischen, wie Braunkohlen- und Steinkohlenteer, zu Motortreibstoffen und gleichzeitiger Raffinierung der Motortreibstoffe. Ung. Pat. VA-688 (1959); Österr. Pat. 202673 (1959); Poln. Pat. 42219 (1959). *Patentanmeldungen:* Bulgarien P. 163 (1958); Tschechoslowakei PV 2619/58; Jugoslawien P 589/58: Deutsche Demokr. Rep. P 23b/52073 (1957); Indien 64424 (1958); Sowjetunion 605652 (1958).

DETERMINATION OF THE TUNGSTEN CONTENT IN ALLOYED STEELS BY THE β, γ-REFLECTION METHOD

J. FODOR

(Radioisotope Laboratory, Csepel Iron and Metal Works, Budapest)

Received May 20, 1958*

A method was evolved for the quick determination of the tungsten content in alloyed steels.

Up to the present, the following methods were known for this purpose : 1. chemical analysis, 2. spectral analysis, 3. the quantometric method, 4. the mass spectrograph method and 5. the radioisotope method.

As the quantity of tungsten serving for alloying with steel may be oxidized after the preparation of the alloy, methods for its determination must be rapid and conductable at the spot or near to the furnace. As methods under 1 and 2 require rather a long time (1—2 hours), and those under 3 and 4 need special instruments, method 5 appears to be the most practical one, due to its simplicity and quickness.

The radioisotope method can be carried out by three different techniques :

a) *Method of activation*

It essentially consists of carrying out a (n, γ) reaction with the element in question, by a neutron source.

Since activation requires a duration about ten times as long (240 hours) as the half-life, this method does not meet the requirements of time.

b) *Dilution method*

By this method, one of the isotopes of tungsten (W^{185} or W^{187}) is transferred into the metal bath, the activity of a sample taken from the bath is measured and compared with the data of the chemical analysis. However, certain difficulties are encountered since tungsten melts with rather great difficulty, and alloys uneasily. Thus, it is uncertain whether chemical analysis affords accurate results. In the lack of a reliable chemical analysis, there

* Presented December 19, 1958 by Z. G. SZABÓ.

is no basis for the dilution method. Further, the half-life of W^{187} is too short for being well-utilizable in a possibly long phase of processing, when using the dilution technique. In contrast to that, the half-life of W^{185} is so long (73,2 days) that possibilities of its secure and hazardfree application, considering the hygienic aspects of operations, must be excluded.

c) *Reflection method*

By this method, the intensity of radiation reflected by a certain surface is measured. The nature and intensity of the reflected radiation obviously depend to a great extent from the nature of the reflecting medium.

On utilizing the reflection of rays, we succeeded in evolving a new principle for determining tungsten by selecting a line characteristic to tungsten. By this technique, values of tungsten content of an accuracy satisfactory from the point of view of processing can be obtained in a short time (100 to 300 seconds).

1. Theoretical considerations

SCHONLAND [1] and CROWTHER [1] found that in the case of β-particles the degree of reflection varies with the atomic numbers of the reflecting medium. Owing to their small mass, β-particles are to a certain extent deviated not only by atomic nuclei but also by electrons. Thus, the number of particles reflected at a certain angle are proportionate to the number of electrons in the unit volume. In the case of elements of higher atomic numbers, reflection by electrons is gradually of less significance, compared to reflection by nuclei. In the case of thin layers, reflection is also affected by the energy of β-particles and by the nature of the instrument serving for measuring the degree of reflection (materials, geometric arrangement, etc.). Conditions become more complicated by the fact that the velocity of a part of β-particles changes in the power field of the nucleus when the particles pass the material. This change of velocity is, in general, accompanied by emission of electromagnetic radiation (Bremsstrahlung) which latter is proportionate to the quadratic value of the atomic number of the target substance.

Although in the present experiments an isotope emitting pure β-radiation (without any γ-radiation) was placed on a metal sheet, owing to the appearance of Bremsstrahlung, also the secondary γ-radiation is to be taken into consideration with the phenomenon of the reflection.

Since the phenomenon of reflected radiation is of a complicated nature, no accurate method of calculation is known for obtaining the values to be expected. The known correlations of approximative nature are unsuitable for calculating data of measurements.

In the present measurements carried out by scintillating counters, radiation arriving to the crystals from the reflecting surface is a combined radiation (reflected β-particles converting into γ-rays on the metal coat of the crystal, Bremsstrahlung, secondary γ-radiation). Only one type of radiation characteristic to tungsten was selected from the combined radiation, by using a discriminator. For this purpose, the lines characteristic to tungsten were



Fig. 1. β-Radiation of Tl^{204} reflected by the radiator

established by observing the β-γ-rays of a β-preparation reflected by a tungsten plate (Fig. 1). In our further experiments, we operated at 10 D. V. as indicated in Fig. 1.

2. Choice and processing of the preparation

In the choice of the preparation, care must be taken to choose substances emitting pure β-rays with an activity which does not decrease rapidly. Tl^{204} isotope proved to be the most suitable for this purpose. On choosing the form of preparation, it was our aim to find a reflecting surface securing possibly parallel radiation to the observing crystal. Thus, Tl^{204} was transferred on the surface of an annulus-shaped piece of copper, the inner surface of which was polished at an angle of 45°, the observing head being protected by a small rim against the direct radiation of the preparation (Fig. 2). The preparation containing Tl^{204} was transferred to the surface of copper by electrolysis, care being taken to secure a steady distribution of Tl^{204} of the surface of the annulus. Autoradiograms taken of the preparation proved the suitability of this technique (Fig. 3).

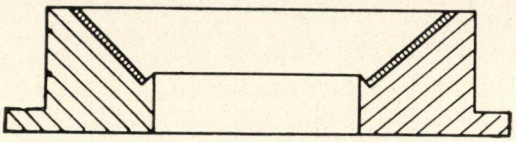


Fig. 2. Cross-section of the reflecting preparation containing Tl^{204}

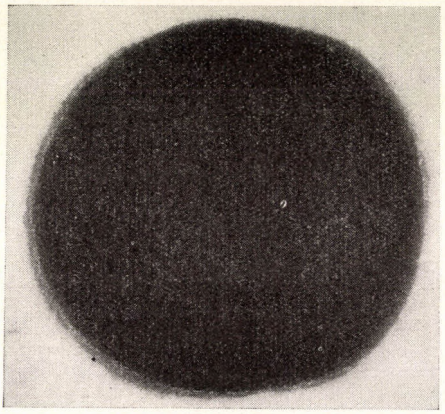


Fig. 3. Autoradiograph of the preparation containing Tl^{204}

3. Preparation of a series of tungsten-containing standards

For the present measurements, steel standards containing 1, 2, 4, 8, 12, 16 and 20% tungsten were prepared in an electric arc furnace of 2 kg, with the use of soft iron and ferrotungsten (75% W content). The melt was poured into preheated moulds, similar to those applied when evolving the dilution method in the case of P^{32} [2]. On controlling by chemical analysis the tungsten content of the obtained standards, the following data were yielded:

Sample	Percentage of tungsten weighed	Percentage of tungsten found by chemical analysis
1	1	—
2	2	1,91
3	4	3,44
4	8	7,12
5	12	10,10
6	20	17,3

Since tungsten dissolves poorly in molten iron and partly oxidizes to tungstic oxide, the values of chemical analysis were accepted as accurate.

The equipment applied for the present measurements of reflected radiation is shown in Fig. 4 (EKCO photon multiplier type N 559, NaI crystal activated by Tl).

In the case of measurements of 100 seconds, the correlation between the content of tungsten and the number of counts is disclosed by Fig. 5, indicating that the error of measurements ranges about ± 150 counts and

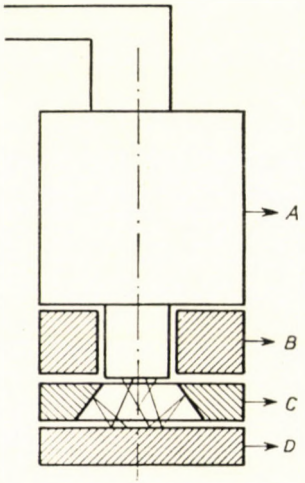


Fig. 4. Schematic diagram of measuring apparatus
A: photon multiplier, B: plexiglass shielding, C: preparation containing Tl^{204}, D: substance to be examined

that of tungsten determination about 0,1 abs.%. This latter can be reduced by increasing the periods of measurement.

Measurements carried out under industrial conditions pointed out that values obtained by this method are unreliable at tungsten contents of about 1%. This is probably due to the fact that tungstic steels may contain under industrial conditions other alloying elements (Cr, V, etc.), too, which were not present in the standards used in the experiments.

At tungsten contents of 2%, chemical analysis affords values more accurate than the present method, due to the presence of the mentioned alloying elements. However, at a tungsten content of 4%, the proposed method attains and over this content exceeds the accuracy of the chemical analysis. Actually 100 seconds are satisfactory for the measurement, and sampling requires two minutes. Values are thus ready within a period of only 3—4 minutes. It can be expected that the characteristical X-ray radiation released

by the β-radiation will be useful also in the determination of other elements. Our work continues in this course.

The content of tungsten of the mentioned series of standards was controlled by activation analysis as well. For this purpose, samples were activated by the neutron source of 50 mC Ra-Be of the Oncological Institute, Budapest.

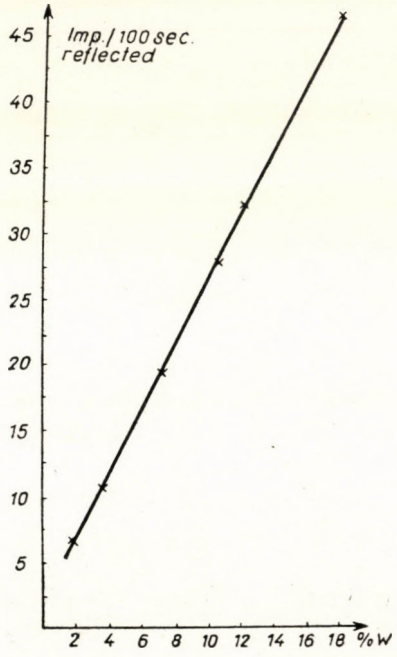


Fig. 5. Increase of the number of counts plotted against contents of tungsten

At the activation analysis, the following nuclear reactions take place:

W^{186} $(n\gamma)$ W^{187} $t_{1/2} = 24{,}15$ hours

where $\sigma = 36$ barn, its abundance in natural tungsten 28,64%

W^{184} $(n\gamma)$ W^{185} $t_{1/2} = 73{,}2$ days

where $\sigma = 2{,}1$ barn, its abundance in natural tungsten 30,64%.

By the mentioned reactions, W^{185} forms only in a small amount, in relation to that of W^{187} since, on one hand, its effective cross-section is only 1/18th part of that of W^{186}, and, on the other hand, the period of activation (240 hours) is extremely short, compared to the half-life of W^{185}.

The neutron source applied had a neutron flux of $1{,}5 \cdot 10^4$ neutrons (sq.cm) sec, activation being carried out for 240 hours (10 t $\frac{1}{2}$).

The content of manganese in steel must be considered in the activation analysis as well.

The formed Mn^{56} has a half-life of 2,59 hours. Therefore, the sample had been allowed to stand for 24 hours. During this period (ten times as long as the half-life) Mn^{56} practically completely decomposed.

Measurements were conducted in a lead column, by a GM tube with an end window of 40 mm diameter, 2 mg/sq.cm. The period of measurement ranged 1000 seconds. Results of measurements are disclosed in Fig. 6.

On evaluating the results, difficulties were encountered since the specific gravity of samples and also the self-absorption increased parallel to the rise of the tungsten content. Consequently, the thickness of the layer parti-

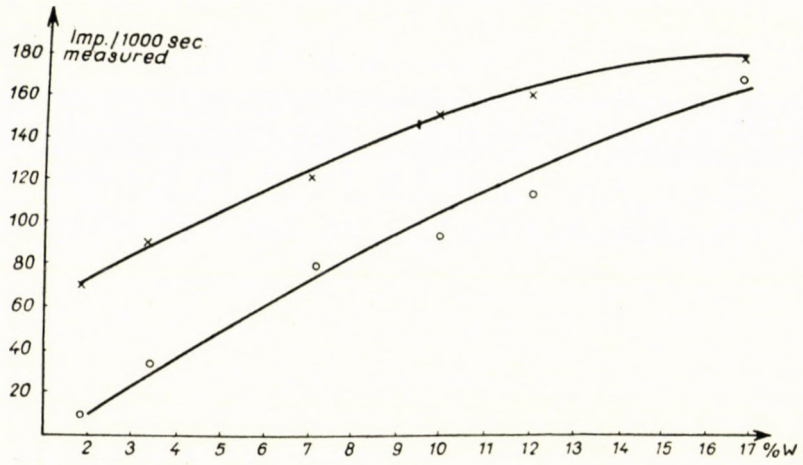


Fig. 6. Number of counts observed in activation analysis, plotted against contents of tungsten

× 24 hours after activation
○ 48 hours after activation

cipating in the measurements decreased by rising specific gravities (rising contents of tungsten). The fact that the counts measured did not increase proportionately to the rising contents of tungsten, is probably due to the mentioned correlations.

On evaluating the results, two ways are open.

a) The content of tungsten can be calculated by the known formula, in the knowledge of the number of counts *(n)* referred to the complete space angle, applying the corresponding values of period of activation *(t)*, neutron flux (φ), effective cross-section (σ), abundance *(A)* and constant of decomposition (λ):

$n = N \sigma \, dx \, \varphi(1 - e^{-\lambda t})$. $A =$ the number of particles emitted at the end of irradiation where N is the number of tungsten atoms in 1 cubic mm.

When the length of time elapsing from the end of irradiation to the measurement is t, then the number of emitted particles observed in unit time (n') will be

$$n' = N \sigma \, dx \, \varphi (1 - e^{-\lambda t}) \cdot e^{-\lambda t'} \cdot A$$

The value for n' must, however, be corrected since the number of counts observed is reduced by self-absorption. This is carried out in first approximation by dividing the value of n' by the term

$$\left(1 - 0{,}346 \cdot \frac{dx}{{}^{1}/_{2}}\right)$$

where $d{}^{1}/_{2}$ is the halving layer thickness.

In the present experiments, however, calculations were not carried out in this way since it would be too cumbersome to determine the values of self-absorption and halving layer thickness, respectively, for each given content of tungsten.

b) The content of tungsten is read from a calibration curve prepared in an empirical way.

Thanks are due to Prof. Dr. L. BOZÓKY for activating the samples, to E. KÁLLAI for suggesting the development of the present method and for his co-operation in preparing the standards, and also to my associate, T. JÓZSEF.

SUMMARY

With the use of the phenomenon of reflected radiations, a method differing from those so far known was evolved for the quick determination of the content of tungsten, based on the selection of a radiation characteristic of tungsten.

Tl^{204} was applied as reflecting preparation, in the form of a 45° annulus, with adequate shadowing.

On developing the method, a series of standards of known tungsten content were prepared, the contents of tungsten controlled by chemical and activation analysis. It was found that from tungsten contents of 4% upwards, the accuracy of the suggested method attains, and at higher tungsten contents even exceeds that of the conventional chemical analysis.

LITERATURE

1. W. J. WHITEHAUSE, J. L. PUTMAN: Radioactive Isotopes (Akadémiai Kiadó, Budapest) 1955. p. 3. (Hungarian translation).
2. J. FODOR: Acta Chim. Hung. **19,** 13 (1959).

BESTIMMUNG DES WOLFRAMGEHALTES VON LEGIERTEN STÄHLEN DURCH β—γ-ZURÜCKSTREUUNG

J. FODOR

(Radioisotoplaboratorium der Csepel Eisen- und Metallwerke, Budapest)

Eingegangen am 20. Mai 1958

Z u s a m m e n f a s s u n g

Durch Anwendung der Erscheinung der Strahlzurückstreuung und durch Auswahl einer das Wolfram kennzeichnenden, charakteristischen Strahlung, entwickelte Verfasser ein, von den bisher bekannten Methoden abweichendes Verfahren zur schnellen Bestimmung des Wolframgehaltes.

Tl^{204} wurde in Form eines 45°-igen Kreisringes, mit entsprechender Abschirmung, als Rückstrahlpräparat angewandt.

Bei der Entwicklung des Verfahrens wurde eine wolframhaltige Etalonreihe hergestellt, deren genauer Wolframgehalt durch chemische bzw. Aktivierungsanalyse kontrolliert wurde. Es wurde bewiesen, daß die Genauigkeit des Verfahrens bei einem Wolframgehalt von 4% die der chemischen Analyse erreicht, bzw. bei höheren Wolframgehalten sie sogar übertrifft.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОЛЬФРАМА ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ ЛУЧЕЙ БЕТА-ГАММА

И. ФОДОР

(Лаборатория радиоизотопов Чепельского комбината, г. Будапешт)

Поступило 20. мая 1958. г.

Р е з ю м е

Применением явления обратного рассеяния лучей и подбором характерного для вольфрама луча, автор разработал метод для быстрого определения содержания вольфрама отличающийся от известных до сих пор методов.

В качестве препарата, призводящего обратное рассеяние, применял Tl^{204} в виде 45°-го кругового кольца с соответствующей экранировкой.

В процессе разработки метода автор изготовил ряд вольфрамсодержащих эталонов, содержание вольфрама которых проверял химическим и активационным анализом. Установил, что при 4%-ом содержании вольфрама новый метод уже достигает, а при более высоком содержании вольфрама даже превышает точность химического анализа.

József Fodor; Budapest I. Naphegy tér 5*b*.

DIELECTRIC CONTRIBUTION TO MISCIBILITY IN THE PHENOL—WATER SYSTEM

C. V. SURYANARAYANA and K. M. SOMASUNDARAM

(Physico-Chemical Laboratory, Annamalai University, Annamalainagar, South India)

Received June 18, 1958*

Introduction

Several workers [1—109] investigated the phenol—water system from various angles. A new approach made in this laboratory is, that when two layers of phenol and water (partially miscible in each other) become homogeneous at a characteristic temperature, all changes occurring in the interior of both the phases must be such as to tend towards a progressive decrease in the interfacial tension, such that just at the miscibility temperature the phases disappear. The internal pressure in each phase may therefore be assumed to change analogously up to the miscibility temperature at which the value acquired must have a significant relationship with that in the pure components at the same temperature. YOUNG [110], LAPLACE [111], MATHEWS [112] and AULUCK and RAI [113] indicated the relation between surface area and internal pressure. ROTHMUND [4] indicated some connection between critical solution temperature and the dielectric constants of liquids involved. COOMBER [114] indicated the existence of a relationship between dielectric constant and internal pressure. In this background we expected that the dielectric constant should play an important role in miscibility and a quantitative relationship should exist between the dielectric constants of phenol—water mixtures with those of water and phenol in their pure states at the miscibility temperature. Accordingly, measurements of dielectric constants, viscosity and density of phenol—water mixtures of different ratios as also of the pure components were made at their respective miscibility temperatures.

Experimental procedure

Preparation of solutions and measurement of miscibility temperature: — Into a clean dry pyrex boiling test tube a desired ratio of phenol and water was weighed. To the boiling test tube a cork arrangement for holding a 0,10° C thermometer and a side slot for the up and down movement of a platinum stirrer was provided. The whole system was slipped down into a bigger test tube which served as the outer air-jacket. A cork correctly holed

*Presented December 19, 1958 by G. SCHAY.

to the size of the inner Pyrex boiling test tube and snugly fitting to the outer jacket held the inner test tube in position. The whole of this arrangement was immersed into a large glass beaker containing water. The glass water bath containing the whole system was heated on an electric heater. The inner tube was provided with a 0,10 °C thermometer, its bulb being well below the top surface of the liquid system, and the platinum stirrer. In all cases the temperature at which turbidity just disappeared was taken as the miscibility temperature. Several determinations were made until concordant values were obtained.

Measurement of viscosity: — After determining the miscibility temperature, a measured volume of the contents maintained at a slightly higher temperature was transferred into a clean dry Ostwald viscometer kept in a b—12210 Gallenkamp's glass-walled thermostat maintained at the miscibility temperature and after the attainment of the equilibrium temperature of the bath the flow time was noted. The values of viscosity and density of water were obtained from LANGE's "Hand Book of Chemistry" [115].

Measurement of density: — After measuring the flow time in the viscometer the contents were transferred to a smaller sized clean dry density bottle, suspended in the thermostat and allowed to attain the bath temperature, and after cleaning the outer surface of the bottle it was weighed. The volume of the bottle was obtained by weighing it with conductivity water filling it at the thermostatic temperature and dividing the value obtained by the density of water looked up from LANGE (loc. cit.).

Measurement of dielectric constant: — For measuring the dielectric constant "Dekameter type DKO3" of Wissenchaftlich—Technische Werkstätten was used at a fixed frequency of 1,8 MC/S., controlling the temperature of the cell with Höppler's ultra-thermostat. The cell was maintained at the miscibility temperature of the mixture of phenol and water under consideration. After determining the miscibility temperature as outlined above, the mixture was raised 3° higher and transferred into the cell and allowed enough time to attain the temperature of miscibility maintained by the ultra-thermostat, and the dielectric constant was measured. To avoid possibility of error the whole operation was repeated afresh quite a number of times.

Purification of the components: — B. D. H. Analar variety of phenol was distilled and the fraction boiling at 181,75° was collected and used in the subsequent work. Conductivity water was once more distilled in a Pyrex outfit and this was preserved free from carbon dioxide in a ground-glass stoppered Pyrex bottle. A dielectric constant check was made every time before use.

Results obtained are recorded in Tables I and II.

Table I

Mole fraction		Temp. of miscibility °C	Density	Viscosity in centipoises	Dielectric constant	Volume contraction in ml per 1000 ml of solution
Water x_1	Phenol x_2					
0,9789	0,0211	41,5	0,9988	0,7129	66,25	+ 1,1980
0,9746	0,0254	49,8	0,9959	0,6222	61,00	+ 0,7492
0,9612	0,0388	60,7	0,9925	0,5466	54,00	+ 0,3293
0,9307	0,0693	65,4	0,9956	0,6180	44,25	+ 0,1920
0,9118	0,0882	65,9	0,9982	0,6634	39,88	—
0,8822	0,1178	65,5	1,0010	0,7078	35,80	— 1,3160
0,8614	0,1386	64,8	1,0030	0,7206	34,50	— 2,1820
0,8014	0,1986	58,1	1,0130	0,7711	31,07	— 3,5180
0,7651	0,2349	50,6	1,0220	1,0110	29,50	— 3,8070
0,7357	0,2643	42,3	1,0310	1,4960	28,50	— 4,5420

Table II

Physical constants of the individual components

Water						Phenol				
Temp. °C	Density	Viscosity in centipoises	Dielectric constant	Molar polarization P_1	Volume polarization L_1	Density	Viscosity in centipoises	Dielectric constant	Molar polarization P_2	Volume polarization L_2
41,5	0,9917	0,6380	73,40	17,44	0,9601	1,0571	3,200	11,78	69,65	0,7823
42,3	0,9914	0,6287	73,11	17,45	0,9601	1,0565	3,088	11,72	69,60	0,7814
49,8	0,9882	0,5513	70,50	17,48	0,9588	1,0503	2,287	11,10	69,05	0,7709
50,6	0,9878	0,5430	70,25	17,48	0,9585	1,0497	2,219	11,03	69,00	0,7696
58,1	0,9842	0,4825	67,85	17,52	0,9570	1,0430	1,712	10,48	68,28	0,7597
60,7	0,9829	0,4638	67,00	17,54	0,9566	1,0406	1,575	10,32	68,42	0,7563
64,8	0,9806	0,4368	65,65	17,56	0,9557	1,0371	1,375	10,03	68,14	0,7508
65,4	0,9803	0,4330	65,48	17,57	0,9554	1,0366	1,350	9,98	68,11	0,7498
65,5	0,9803	0,4324	65,45	17,57	0,9554	1,0365	1,344	9,97	68,06	0,7496
65,9	0,9800	0,4299	65,30	17,57	0,9554	1,0361	1,325	9,95	68,05	0,7491

Discussion

Any of the physical properties investigated herein is a function not only of the mole fraction of phenol in water but also of the temperature of miscibility. Therefore in cases wherein a physical property is plotted against the mole fraction, it is implied that the physical property at a given mole fraction is at the corresponding temperature of miscibility, so much so that the study of variation is inevitably not at constant temperature. Nevertheless, it must be said that since a given ratio of phenol and water has a characteristic miscibility temperature at which the measured physical properties are characteristic of the composition of the mixture, a study of the variation of a physical property at the miscibility temperature against the composition should afford as interesting a study as the classical variation of miscibility temperature with composition.

A plot of miscibility temperature with mole percent composition of phenol (not given) gives a value of 65,9° C for the critical solution temperature corresponding to a composition of 8,82 mole % of phenol.

The Clausius—Mosotti equation for the molar polarization of a mixture of two liquids

$$P_{1,2} = \frac{\epsilon_{1,2} - 1}{\epsilon_{1,2} + 2} \frac{M_1 X_1 + M_2 X_2}{\varrho_{1,2}} \qquad (1)$$

was expected to hold [116] only for solutions of nonassociated liquids but some workers [117] applied it with success to mixtures of associated liquids

We have tested the applicability of the equation

$$P_{1,2} = P_1 X_1 + P_2 X_2 \tag{2}$$

where P_1 and P_2 are the molar polarizations of water and phenol, X_1 and X_2 their mole fractions, respectively. Column (4) of Table III shows progressively increasing percentage deviation with increasing proportion of phenol when tested with equation (2).

Table III

Temp. of miscibility in °C (1)	$\Sigma P_2 X_2$ ²(2)	$P_{1,2}$ (3)	% deviation from the mean value (4)	$\Sigma_2 L_2 X_2$ ²(5)	$L_{1,2}$ (6)	% deviation from the mean value (7)
41,5	18,540	18,78	0,643	0,9562	0,9559	0,0209
49,8	18,794	19,08	0,755	0,9542	0,9526	0,0839
60,7	19,515	20,02	1,277	0,9487	0,9464	0,1267
65,4	21,070	21,41	0,801	0,9412	0,9353	0,3728
65,9	22,020	22,99	2,155	0,9373	0,9283	0,4823
65,5	23,519	24,84	2,731	0,9312	0,9206	0,5725
64,8	24,565	26,74	4,248	0,9272	0,9177	0,5204
58,1	27,200	29,71	4,410	0,9177	0,9097	0,4378
50,6	29,590	32,65	4,916	0,9143	0,9046	0,5388
42,3	31,230	33,34	3,388	0,9128	0,9016	0,6173

Equation (1) holds strictly for solutions of zero volume of mixing. In normal practice, apart from many other factors that influence the dielectric constant of a solution, the occurrence of the density factor in equation (1) limits its rigorous application.

VAN ARKEL and SNOEK [118] adopt the equation

$$L_{1,2} = L_1 v_1 + L_2 v_2 \tag{3}$$

where v is the volume concentration and L the volume polarization. SUGDEN [119] found that if P_2 is plotted against volume polarization for solutions of benzonitrile, nitrobenzene and chlorobenzene in a number of nonpolar solvents, the points for each substance all lie near a straight line through the entire range of solutions to the pure liquid. For the change in polarization of the solute in concentrated solution SUGDEN [120] found a very simple relation

$$cP_2 = A - B\frac{\epsilon_c - 1}{\epsilon_c + 2} \tag{4}$$

where A and B are constants. From these considerations it is clear that volume polarization seems to be more fundamental than molar polarization.

BÖTTCHER [121] derives the equation

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \sum_k \varphi_k \frac{\epsilon_k - 1}{\epsilon_k + 2} \tag{5}$$

which is the same as

$$L_{1,2\ldots k} = L_1 V_1 + L_2 V_2 + \ldots L_k V_k \tag{6}$$

where $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = L_{1,2\ \ldots k} =$ volume polarization of the mixture,

$\varphi_k = V_k =$ volume fraction of the component k, and

$\frac{\epsilon_k - 1}{\epsilon_k + 2} = L_k =$ volume polarization of the component k.

In equation (6) V_k is the ratio of the volume v_k of component k to the total volume $v_1 + v_2 + \ldots\ldots v_k$ in the mixture. Let $n_1, n_2 \ldots n_k$ be the actual number of molecules contained in $v_1, v_2, \ldots v_k$ cc. respectively. Therefore the volume fraction V_k equals effectually $\frac{n_k}{\sum n_k}$ which is the same as the mole fraction x_k. The total volume polarization $L_{1,2\ \ldots\ k}$ of the mixture as measured will be due to the sum total contribution of Σn_k molecules. Hence we may write,

$$\sum_k L_k x_k = L_{1,2\ \ldots\ k} \tag{7}$$

Equation (7) is clearly independent of the volume of mixing. Volume polarization (L) is a dimensionless function and depends only on the number of molecules present in unit volume and their polarizabilities.

The last column of Table III shows that equation (7) holds good excellently.

Fig. 1 depicts a plot of $P_{1,2}$ at the temperature of miscibility against the respective mole% composition of phenol of different mixtures. The plot is moreor less a straight line. Fig. 2 shows a plot of dielectric constant at any given temperature of miscibility against the respective mole per cent composition of phenol. The curve falls off more rapidly up to the critical composition of 8,82 per cent of phenol from where further fall is gradual. The curve is characteristic for the absence of any turning point at the critical composition.

Fig. 3 shows a plot of temperature of miscibility against the dielectric constant at the same temperature. It is clear from the graph that a turning point of the curve occurs at the critical solution temperature of 65,9° C. On the analogy of "the law of rectilinear diameter" of CAILLETET and MATHIAS [122] the mid points of the isothermal tie lines in Fig. 3 were joined and, as

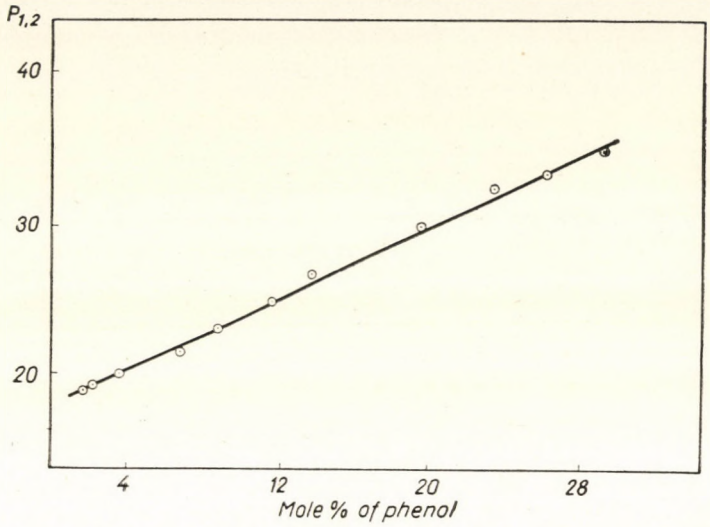


Fig. 1

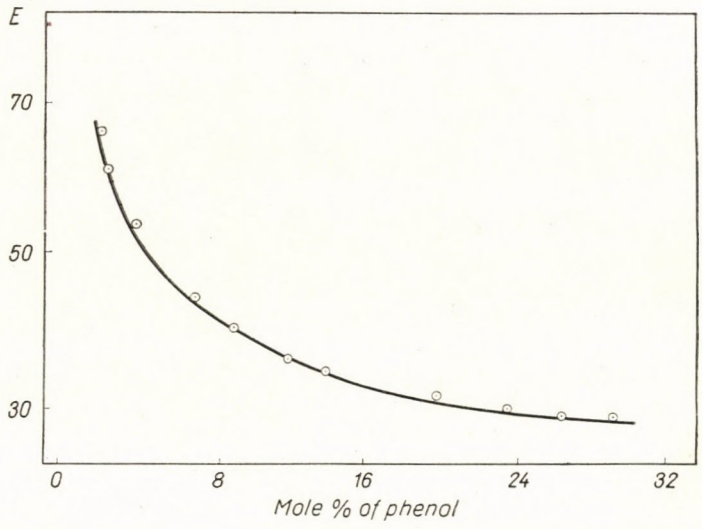


Fig. 2

could be seen, they fall on a straight line. This strengthens the analogy between the critical phenomenon in a phenol—water system with those occurring in a liquid vapour system. The equation of the straight line joining the mid points of the isothermal tie lines is

$$\epsilon = 60 - 0{,}30\, t \qquad (8)$$

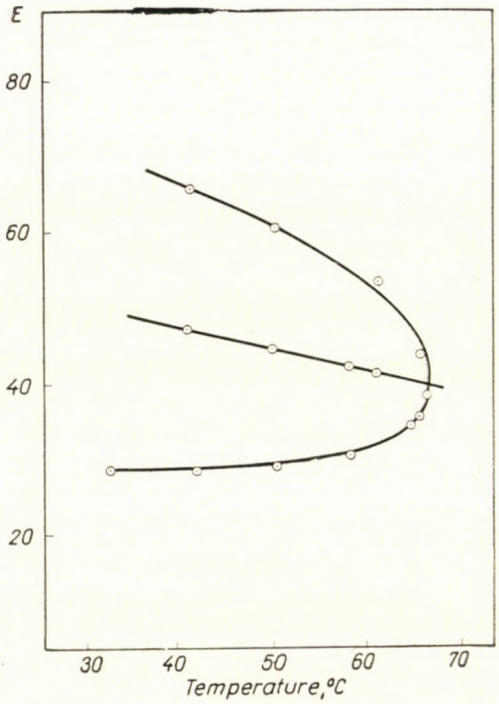

E
80
60
40
20
30
40
50
60
70
Temperature,°C

Fig. 3

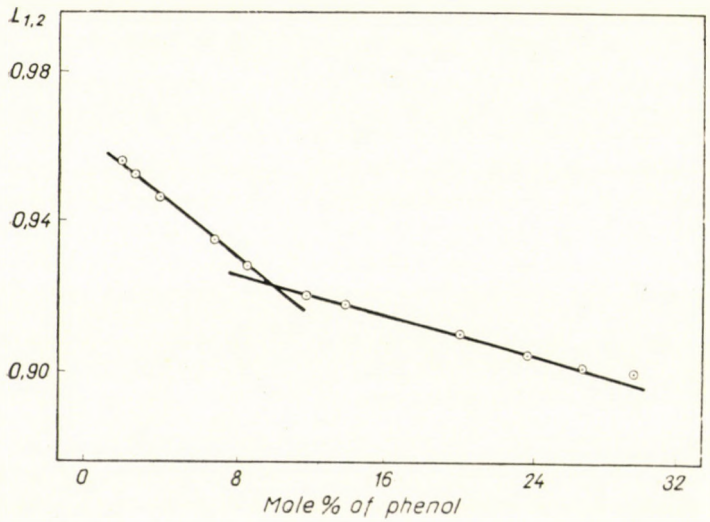

L1,2
0,98
0,94
0,90
0
8
16
24
32
Mole % of phenol

Fig. 4

where t is the temperature in °C of miscibility of a given composition of phenol and water, and ϵ the dielectric constant of the mixture at the same temperature.

Fig. 4 shows a plot of $L_{1,2}$ of phenol-water at the temperature of miscibility against its respective mole per cent composition of phenol. In contrast to Fig. 1, the $L_{1,2}$ function against mole% of phenol is made up of two non-collinear straight lines intersecting at a point near about the percentage composition at the critical solution temperature.

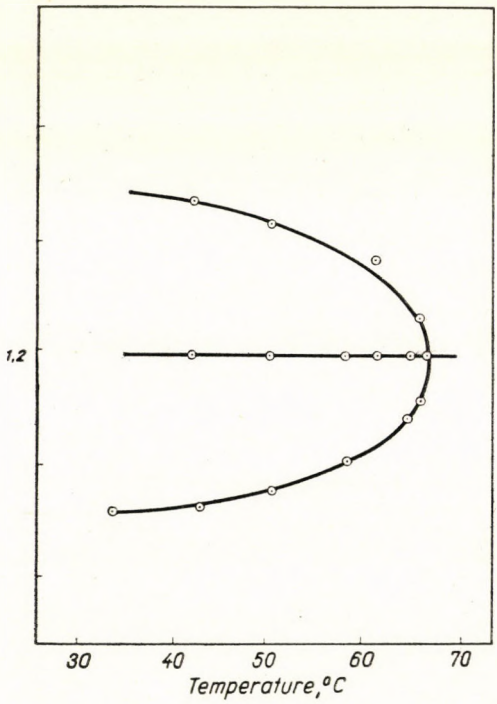


Fig. 5

Fig. 5 shows a plot of the miscibility temperature of a given composition of phenol and water against the $L_{1,2}$ functions at the same temperature. It is interesting to compare Figs. 5 and 6, the latter being a plot of molar polarization $P_{1,2}$ against the miscibility temperature corresponding to the respective mole per cent composition. In both cases a turning point occurs at the critical solution temperature. In both the cases the midpoints of the tie line isothermals fall on a straight line. But in Fig. 5 where $L_{1,2}$ function is plotted against temperature, the straight line passing through the mid points of the isothermal tie lines is parallel to the temperature axis, thus implying almost a constant value of 'L' function at any temperature along the straight line. This observation seems to be of considerable importance, since a knowledge of the dielectric

constants of two different compositions of phenol and water having the same temperature of miscibility other than the critical solution temperature enables calculation of the mean of the $L_{1,2}$ values of these two mixtures giving a value of the 'L' function which must be the same as the $L_{1,2}$ value at the critical solution temperature at which we can, therefore, predict the dielectric constant of the corresponding phenol-water mixture. The equation of the above straight line joining the mid points of the isothermal tie lines is

$$L = 0{,}9280 \tag{9}$$

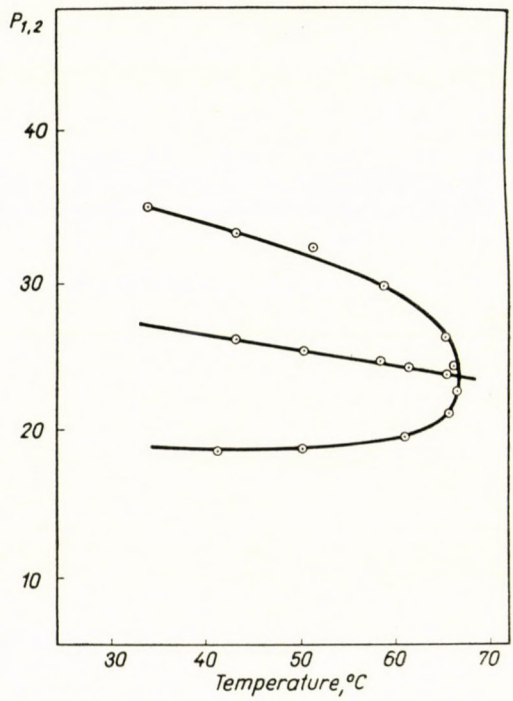


Fig. 6

and that of the symmetrical curve,

$$t = 153{,}631 - 187{,}6935\, L + 93{,}6026\, L^2 \tag{10}$$

where t is temperature in centigrade. Taking two different compositions of phenol and water having the same miscibility temperature we may write down for one composition

$$L_1 x_1 + L_2 x_2 = L_{1,2} \tag{11}$$

and for the other composition,

$$L_1 x_1' + L_2 x_2' = L_{1,2}' \tag{12}$$

Adding (11) and (12) we have

$$L_1(x_1 + x_1') + L_2(x_2 + x_2') = L_{1,2} + L_{1,2}' \tag{13}$$

But $L_{1,2}$ at the critical solution temperature conforms to equation (9) and is equal to $\frac{1}{2}(L_{1,2} + L_{1,2}')$.

$$\frac{1}{2}[L_1 x_1 + x_1') + L_2(x_2 + x_2')] = L_{1,2}^{\text{C. S. T.}} = 0{,}9280 \tag{14}$$

Some quantitative relationships involving the 'L' function

Let us consider the plot (not given) of miscibility temperature versus the mole fraction of phenol. Any isothermal (that is a line parallel to the mole per cent axis) cuts the curve at two points, each corresponding to a definite composition ratio of phenol and water. Let the points at which an isothermal cuts the curve be represented by mole fraction ratios of x_1, x_2 and x_1', x_2', where the subscript 1 refers to water and 2 to phenol. At the same temperature let L_1 and L_2 signify the volume polarizations of water and phenol, respectively. Then we have seen that the relationships (11) and (12), that is

$$L_1 x_1 + L_2 x_2 = L_{1,2}$$

and

$$L_1 x_1' + L_2 x_2' = L_{1,2}'$$

will hold good.

From the above two equations the following relations could be derived on rearrangement :

$$L_1 = \frac{L_{1,2} - L_2 x_2}{x_1} \tag{15}$$

$$L_2 = \frac{L_{1,2} - L_1 x_1}{x_2} \tag{16}$$

$$L_1 = \frac{L_{1,2}' - L_2 x_2'}{x_1'} \tag{17}$$

$$L_2 = \frac{L_{1,2}' - L_1 x_1'}{x_2'} \tag{18}$$

$$\frac{L_{1,2}}{L_{1,2}'} = \frac{L_1 x_1 + L_2 x_2}{L_1 x_1' + L_2 x_2'} = \frac{L_1 x_1 + L_2(1 - x_1)}{L_1 x_1' + L_2(1 - x_1')} = \frac{L_1 x_1 + L_2 - L_2 x_1}{L_1 x_1' + L_2 = L_2 x_1'} \tag{19}$$

Also from equations (15) and (16)

$$L_1 = \frac{L_{1,2} - L_2 + L_2 x_1}{x_1} \tag{20}$$

and

$$L_2 = \frac{L_{1,2} - L_1 + L_1 x_2}{x_2} \tag{21}$$

From equations (20) and (21)

$$\frac{x_1 L_1}{x_2 L_2} = \frac{L_{1,2} - L_2 + L_2 x_1}{L_{1,2} - L_1 + L_1 x_2} \tag{22}$$

Similarly from equations (17) and (18), respectively,

$$L_1 = \frac{L'_{1,2} - L_2 + L_2 x'_1}{x'_1} \tag{23}$$

and

$$L_2 = \frac{L'_{1,2} - L_1 + L_1 x'_2}{x'_2} \tag{24}$$

Hence

$$\frac{x'_1 L_1}{x'_2 L_2} = \frac{L'_{1,2} - L_2 + L_2 x'_1}{L'_{1,2} - L_1 + L_1 x'_2} \tag{25}$$

Dividing (22) by (25)

$$\frac{x_1 x'_2}{x_2 x'_1} = \frac{(L_{1,2} - L_2 + L_2 x_1)(L'_{1,2} - L_1 + L_1 x'_1)}{(L_{1,2} - L_1 + L_1 x_2)(L'_{1,2} - L_2 + L_2 x'_1)} \tag{26}$$

Equation (26) signifies a quantitative measure of the dielectric contribution to the miscibility of phenol and water in relation to the mole fractions of the components involved.

Fig. 7 shows a plot of viscosity of a specific mole fraction of phenol and water at its miscibility temperature against the miscibility temperature itself. The turning point of the curve occurs just at the critical solution temperature.

Fig. 8 shows a plot of volume contraction per litre at any specified miscibility temperature against its corresponding mole fraction composition of phenol. The curve is made up of two parts with a break at the mole fraction of phenol corresponding to that of critical solution temperature, at which point the volume contraction is zero. Beyond the critical solution composition the volume contraction seems to be negative and the value increases very rapidly.

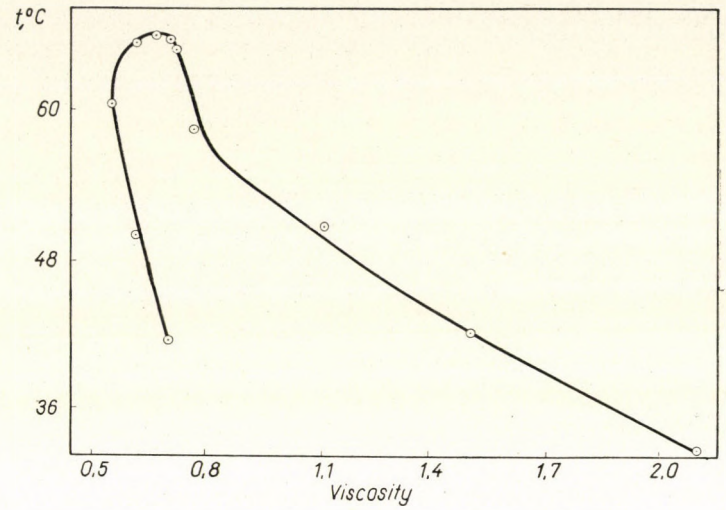


Fig. 7

Plot of $d\eta/_{dt}$, $d\epsilon/_{dt}$, $d\varrho/_{dt}$, $dP/_{dt}$ and $dL/_{dt}$ (Figs. not given) against mole fraction show maxima in all the curves near about the critical solution composition.

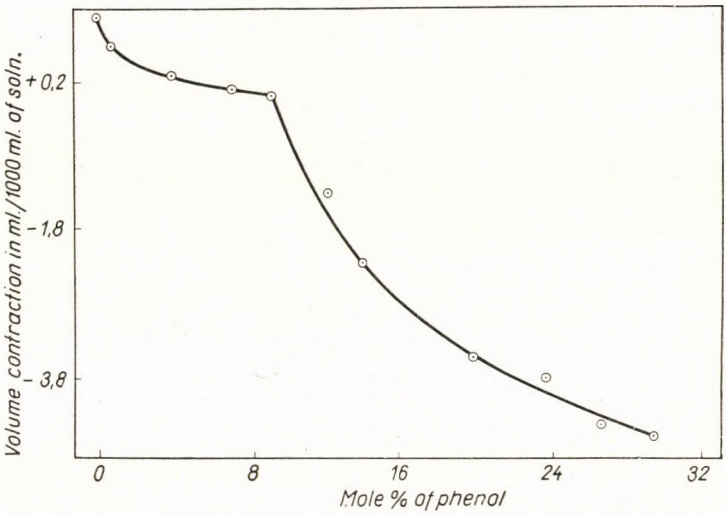


Fig. 8

An interesting point to be considered is the molecular state in which phenol and water exist at different miscibility temperatures previously to and after the critical solution temperature. It is well-known that the pure com-

ponents phenol [123, 124] and water exist in an associated condition at ordinary temperatures. The question now is why there is volume contraction occurring up to the critical solution temperature and an increase onwards. On the lines of the explanation given for the maximum density of water at 4° C by RAO [125] we may understand that deassociation of complex molecules may perhaps entail in a more compact packing resulting in a contraction in volume. Similarly with increasing miscibility temperature up to the critical point a deassociation of water and phenol molecules may be occurring. At the critical point where the volume of mixing is zero we may presume the existence of all single molecules of phenol and water. Beyond the critical solution temperature the increase in the volume of mixing may have to be explained on the basis of processes like 1—1, 2—2 or 1—2 interactions which entail in the production of large-sized complexes thus increasing the viscosity. It is rather difficult with the data available now to be sure of the exact type of the interaction occurring. Absorption spectral studies require special techniques to keep a given composition of phenol and water at its exact temperature of miscibility.

A second important question is whether we can conclude [126] the formation of an ideal solution of phenol and water from zero volume of mixing at the critical solution temperature. In 1933 GUGGENHEIM pointed out that solutions formed with no heat of mixing or change in volume do not necessarily have an ideal entropy of mixing. He proposed the name "semi-ideal" for such solutions. In literature such solutions have come to be called "athermal". The various possibilities that arise when there is a volume change on mixing were recognised and partially formulated by HILDEBRAND [128, 129]. SCATCHARD [130] made the first quantitative study of such solutions. WOOD [131] while discussing the entropy of mixing of binary liquid mixtures considered the relative volume of molecules, the spatial distribution of a molecule about a given reference molecule and the lack of randomness of orientational distribution of the molecules about a reference molecule as three contributing factors of which the greatest effect is from the orientational distribution. The change in the orientational distribution of the components is caused by two effects, one in which the orientational distribution of the solute becomes completely random when dissolved in a solvent at infinite dilution and the other in which the orientational distribution of the solvent is changed by the substitution of the solute molecule for a solvent molecule. WOOD [131] quotes the treatments of FOWLER and GUGGENHEIM [132], MILLER [133, 134], FLORY [135, 136, 137], HUGGINS [138], and GUGGENHEIM [139] for the change of entropy of mixing and evaluates for the molal excess entropy of mixing S_X^E, the approximate equation :

$$S_X^E = X_1 R \ln (X_1/Z_1) + X_2 R \ln (X_2/Z_2) \qquad (27)$$

where X_1 and X_2 represent the mole fractions, Z_1 and Z_2 the volume fractions of the components. Using the above equation, computation of molal excess entropy of mixing at the critical solution temperature gives + 0,31330 cals. This shows that at the critical solution temperature the solution is not ideal and that the molal excess entropy of mixing is 0,31330 cals. shows that the molecules in pure components have a less random arrangement than those in solution. We may presume here that most probably the orientational distribution of the solvent is changed by the substitution of a solute molecule for a solvent molecule. GURNEY [140, 141] discusses the two possibilities of interstitial and substitutional solutions in binary mixtures. The force of attraction between the solvent and the solute particles plays a dominant role in deciding which of the two types of solutions is favoured. A greater force of attraction between solvent molecules, than between those of the solute and the solvent favours interstitial solutions wherein the solute particles occupy a space between the solvent particles. For the formation of a substitutional solution the force of attraction between adjacent solute and solvent particles should be strong enough to prevent the solvent particles from coming together and falling to a state of much lower potential energy and at the minimum a solute particle should have a force of attraction with a solvent particle equal to the force of attraction between two adjacent solvent particles. Taking together the above discussions of both WOOD [131] and GURNEY [140, 141], we may presume the existence of the substitutional type of solution at the critical solution temperature.

A very interesting point that comes into the picture now is about the controversial question of molecular clustering reported by several workers (loc. cit.) to be occurring at the critical solution temperature. We have seen in the foregoing discussion that the 'L' function equation (5), *i. e.*,

$$L_1 x_2 + L_2 x_2 = L_{1,2}$$

holds good for any composition of phenol and water just at its miscibility temperature ; equally so at the critical solution temperature. Therefore one clear point of interest is that the nature of solution at the critical solution temperature must be similar to that at any other miscibility temperature. The existing mass of *data* [21, 82—97, 99, 102] is replete with investigations made only at and around the critical solution temperature wherein existence of colloidalism as a result of molecular clustering is postulated. It is undeniable that if there should be any colloidalism, it is incompatible to expect zero volume of mixing. This casts a doubt on the postulation of molecular clusters at the critical solution temperature. But the overwhelming experimental evidences, particularly the optical investigations in favour of molecular clustering, cannot be easily belittled. It may be most probable, that at the critical solution temper-

ature, as has been pointed out in the above discussion, there is the formation of the substitutional type of solution in which the interstices are left vacant and therefore the substituted arrangements exist as groups giving evidence of clusters. The essential difference between this explanation and that of molecular clusters is that the groups in the former are composite and mixed, containing the solvent and the solute molecules, whereas in the latter colloidalism due to aggregation of the same species of the molecules is implied.

Our thanks are due to Dr. (Miss) N. PADMA, Department of Mathematics, for helping us in constructing equation (4).

SUMMARY

Just at the miscibility temperature of each ratio of phenol and water a determination of dielectric constant, density and viscosity has been made. In place of the familiar equation

$$\sum_k P_k X_k = P_{1,2,\cdots k}$$

which does not hold good, the authors have formulated alternatively the equation

$$\sum_k L_k X_k = L_{1,2,\cdots k}$$

where L is volume polarization. This equation has been found to hold for the phenol—water system at all miscibility temperatures. A plot of miscibility temperature versus the volume polarization of the mixture gives a symmetrical curve whose equation is

$$t = 153{,}61 - 187{,}6935\, L + 93{,}6026\, L^2$$

Very interesting implications of this equation as well as other quantitative relationship involving the L function giving the dielectric contribution to the miscibility of phenol and water in relation to the mole fractions of the components involved have been brought out. The volume of mixing at the critical solution temperature has been found to be zero. From considerations of excess molal entropy of mixing it has been concluded, that phenol and water do not form an ideal solution at the critical solution temperature. To the prevalent view that at the critical solution temperature colloidal molecular clusters exist, an alternative has been proposed which assumes the formation of substitutional solution with composite groups of phenol and water molecules containing vacant interstices, thus giving evidence of molecular clusters to the previous workers. A critical and up-to-date review of the whole work on this system has been made.

LITERATURE

1. GUTHRIE: Phil. Mag. **18,** 22, 495 (1884).
2. W. ALEXEJEFF: Ann. Physik **28,** 305 (1886).
3. PATERNO, AMPOLA: Gazz. chim. ital. **27,** 481 (1897).
4. V. ROTHMUND: Z. physik. Chem. **26,** 433 (1898).
5. N. J. VAN-DER LEE: Proc. K. Akad. Wetensch. Amsterdam **1,** 158 (1898).
6. A. H. SCHREINEMAKERS: Z. physik. Chem. **29,** 579 (1899).
7. J. FRIEDLÄNDER: Z. physik. Chem. **38,** 389 (1901).
8. SCARPA: J. Chim. phys. **2,** 447 (1904).
9. J. TIMMERMANS: Z. physik. Chem. **58,** 184 (1907).
10. A. SMITS, MAARSE: Verslag. Akad. Wetensch. Amsterdam **14,** 194 (1911).
11. ROZSA: Z. Elektrochem. **17,** 935 (1911).
12. E. MOLES: Anal. Fis. Quim. **9,** 157 (1911).
13. A. SMITS, MAARSE: Proc. Acad. Sci. Amsterdam **14,** 192 (1913).
14. J. L. R. MORGAN, W. V. EVANS: J. Am. Chem. Soc. **39,** 2151 (1917).

15. DUBRISAY, TOQUET: Bull. soc. chim. **25,** 354 (1919).
16. RHODES, MARKLEY: J. Phys. Chem. **25,** 527 (1921).
17. LEONE, ANGELESIO: Gazz. chim. ital. **52,** 63 (1923).
18. J. TIMMERMANS: J. chim. phys. **20,** 491 (1923).
19. C. R. BAILEY: J. Chem. Soc., **123,** 2579 (1923).
20. A. K. GOARD, E. K. RIDEAL: J. Chem. Soc. **127,** 780 (1925).
21. J. DUCKETT, W. H. PATTERSON: J. Phys. Chem. **29,** 295 (1925).
22. J. H. CARRINGTON, L. R. HICKSON, W. H. PATTERSON: J. Chem. Soc. **127,** 2544 (1925).
23. A. E. HILL, W. M. MALISOFF: J. Am. Chem. Soc. **48,** 918 (1926).
24. F. WRATSCHKO: Pharm. Presse. **34,** 143 (1929).
25. W. W. TAYLOR: Proc. Roy. Soc. (Edinburgh) 49—**III,** 198 (1929).
26. J. L. CULBERTSON, E. S. PALMER: J. Phys. Chem. **35,** 3063 (1931).
27. R. DOLIQUE: Bull. sci. pharmacol. **39,** 129 (1932).
28. O. R. HOWELL: Trans. Faraday Soc. **28,** 912 (1932).
29. H. PATTERSON: J. Chem. Soc. **1937,** 1745.
30. H. M. WOODBURN, K. SMITH, H. TETEWSKY: Ind. Eng. Chem. **36,** 588 (1944).
31. I. R. KRICHEVSKII: Doklady Akad. Nauk S. S. S. R. **78,** 311 (1951).
32. I. L. KRUPATKIN: Zhur. Obschei Khim. **22,** 184—90; J. Gen. Chem. U. S. S. R. **22,** 229 (1952).
33. I. R. KRICHEVSKII, KHAZANOVA, LINSHITS: Doklady Akad. S. S. S. R. **99,** 113 (1954).
34. G. MACKINNEY: Trans. Roy. Soc. (Canada) **21**—**III,** 265 (1927).
35. P. KOHNSTAMM, J. TIMMERMANS: Proc. K. Akad. Wetensch. Amsterdam **15,** 1021 (1913).
36. J. TIMMERMANNS: Arch. Neerland. Sci. **6,** 147 (1922).
37. W. H. KRUG, F. K. CAMERON: J. Phys. Chem. **4,** 188 (1900).
38. A. H. SCHREINEMAKERS: Z. Physik. Chem., **33,** 78 (1900).
39. DRUCKER: Rec. trav. chim. **42,** 552 (1923).
40. A. BOUTARIC, Y. NABOT: Compt. rend. **176,** 1618 (1923).
41. A. BOUTARIC, Y. NABOT: J. Chim. phys. **20,** 484 (1923).
42. W. H. PATTERSON, J. DUCKETT: J. Chem. Soc. **127,** 624 (1925).
43. E. J. HOWARD, W. H. PATTERSON: J. Chem. Soc. **1926,** 2787, 2791.
44. R. CERNATESCU, E. PAPAFIL: Z. physik. Chem. **125,** 331 (1927).
45. C. WAGNER: Z. physik. Chem. **132,** 273 (1928).
46. R. CERNATESCU: Z. physik. Chem. **133,** 31 (1928).
47. R. DOLIQUE: Compt. rend. **194,** 289 (1932).
48. A. BANCHETTI: Atti. soc. Toscana sci. nat. **44,** 1 (1935).
49. S. T. BOWDEN, J. H. PURNELL: J. Chem. Soc. **1954,** 535.
50. J. H. PURNELL, S. T. BOWDEN: J. Appl. Chem. (London) **4,** 648 (1954).
51. CRISMER: Bull. soc. chim. Belges **9,** 145 (1895).
52. CRISMER: Bull. soc. chim. Belges **10,** 312 (1896).
53. CRISMER: Bull. soc. chim. Belges **18,** 1 (1904).
54. CRISMER: Bull. soc. chim. Belges **20,** 294 (1906).
55. CRISMER: Z. physik. Chem. **20,** 390 (1895).
56. O. FLASCHNER: J. Chem. Soc. **95,** 677 (1909).
57. DOLGOLENKO: Z. physik. Chem. **62,** 499 (1908).
58. K. J. P. ORTON, D. C. JONES: J. Chem. Soc. **115,** 1055, 1194 (1919).
59. TIZARD and MARSHALL: J. Soc. Chem. Ind. **40,** 20 (1921).
60. E. R. JONES: J. Chem. Soc. **123,** 1374 (1923).
61. E. R. JONES: J. Chem. Soc. **1929,** 799.
62. R. M. WOODMAN: Chem. News **134,** 36 (1927).
63. O. R. HOWELL: Proc. Roy. Soc. (London) **A137,** 418 (1932).
64. G. ANTONOFF, M. CHANIN, M. HCCHAT: J. Phys. Chem. **46,** 486 (1942).
65. D. G. DERVICHIAN, R. S. TITCHEN: Compt. rend. **230,** 1165 (1950).
66. J. B. FERGUSON: J. Phys. Chem. **31,** 757 (1927).
67. K. G. KHOMYAKOV, V. A. KHOLLER, M. A. NEKRASHEVICH: Zhur. Fiz. Khim. **25,** 1469 (1951).
68. K. I. AMIRKHANOV, I. G. GURVICH: Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R. **91,** 221 (1953).
69. K. I. AMIRKHANOV, I. G. GURVICH: Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R. **100,** 735 (1955).
70. I. R. KRICHEVSKII, N. E. KHAZANOVA, L. R. LEVINZON: Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R. **94,** 509 (1954).
71. A. SHUKAREV: Z. physik. Chem. **62,** 601 (1908).
72. A. N. SCHUKAREFF: Z. physik. Chem. **71,** 90 (1910).
73. E. R. JONES: J. Phys. Chem. **31,** 1316 (1927).

74. T. ISHIKAWA: Bull. Chem. Soc. Japan **9,** 155 (1934).
75. J. L. R. MORGAN, G. EGLOFF: J. Am. Chem. Soc. **38,** 844 (1916).
76. A. N. CAMPBELL, J. R. CAMPBELL: J. Am. Chem. Soc. **59,** 2481 (1937).
77. M. H. FISCHER: Kolloid-Z. **36,** 97 (1924).
78. O. R. HOWELL, C. HANDFORD: Trans. Faraday Soc. **29,** 640 (1933).
79. O. R. HOWELL: Trans. Faraday Soc. **28,** 912 (1932).
80. R. KERMANN, F. GRIENGL, H. SCHREINER: Monatsh. **62,** 28 (1933).
81. M. PUCHALIK: Acta Phys. Polon. **13,** 159 (1954).
82. A. F. GONDETSKII: J. Exptl. Theoret. Phys. U. S. S. R. **10,** 694 (1940).
83. S. PETRALIA, M. CEVOLANI: Atti. accad. nazl. Lincei. Rend. Classe sci. fix. mat. e nat. **12,** 674 (1952).
84. M. CEVOLANI, S. PETRALIA: Nuovo Cimento **1,** 705 (1955).
85. M. CEVOLANI, S. PETRALIA: Nuovo Cimento **2,** 495 (1955).
86. C. G. BALACHANDRAN: J. Indian Inst. Sci. **38A,** 10 (1956).
87. W. OSTWALD, H. MALSS: Kolloid Z. **63,** 61 (1933).
88. YA. FRENKEL: Acta Physico Chim. U. R. S. S. **8,** 261 (1938).
89. P. MONDAIN-MONVAL, J. QUIQUEREZ: J. Bull. soc. Chim. **12,** 380 (1945).
90. CHOW QUANTIE: Proc. Roy. Soc. (London) **A224,** 90 (1954).
91. S. L. ZIEMECKI, K. NARKIEWICZ: Phil. Mag. **9,** 299 (1930).
92. R. S. KRISHNAN: Proc. Indian Acad. Sci. **1A,** 211, 915 (1935).
93. R. S. KRISHNAN: Proc. Indian Acad. Sci. **2A,** 221 (1935).
94. R. S. KRISHNAN: Proc. Indian Acad. Sci. **5A,** 577 (1937).
95. R. S. KRISHNAN: Kolloid-Z. **84,** 8 (1938).
96. R. S. KRISHNAN: Proc. Indian Acad. Sci. **9A,** 303 (1939).
97. P. S. HARIHARAN: Proc. Indian Acad. Sci. **16A,** 278 (1942).
98. A. L. SUNDARA RAO: J. Indian Chem. Soc. **22,** 260 (1945).
99. N. V. MOKHOV, I. V. KIRSH: Zhur. Fiz. Khim. **30,** 1319 (1956).
100. O. R. HOWELL, W. JACKSON: Proc. Roy. Soc. (London) **A145,** 539 (1934).
101. J. HIRSCHFELDER, D. STEVENSON, H. EYRING: J. Chem. Phys. **5,** 896 (1937).
102. O. K. RICE: Chem. Revs. **44,** 79 (1949).
103. FÜCHTBAUER: Z. physik. Chem. **48,** 549 (1904).
104. W. OSTWALD: Kolloid-Z. **1,** 331 (1907).
105. I. PRIGOGINE: Compt. rend. réunion ann. avec comm. thermodynam., Union Intern. Phys. (Paris), Changements de phases, 95—109 (1952).
106. H. C. LONGUET-HIGGINS: Proc. Roy. Soc. (London) **A205,** 247 (1951).
107. J. E. LENNARD-JONES, H. F. DEVONSHIRE: Proc. Roy. Soc. (Lond.) **A169,** 317 (1939).
108. J. E. LENNARD-JONES, H. F. DEVONSHIRE: Proc. Roy. Soc. (London) **A170,** 464 (1939).
109. J. A. BARKER, W. FOCK: Discussions Faraday Soc. **15,** 188 (1953).
110. T. YOUNG: Phil. Trans. Roy. Soc., **1,** 65 (1805).
111. P. S. LAPLACE: Oeuvres, Vol. IV, p. 389.
112. A. P. MATHEWS: J. Phys. Chem. **17,** 603 (1913).
113. F. C. AULUCK, R. N. RAI: J. Chem. Phys. **12,** 321 (1944).
114. D. I. COOMBER: Trans. Faraday Soc. **35,** 304 (1939).
115. N. A. LANGE: Hand Book of Chemistry (Hand Book Publishers, Ind., Sandusky, Ohio) 1949.
116. G. AKERLÖF: J. Am. Chem. Soc. **54,** 4125 (1932).
117. W. GRAFFUNDER, ERICH HEYMANN: Z. physik. Chem. **72,** 744 (1931).
118. A. E. VAN ARKEL, J. L. SNOEK: Trans. Faraday Soc. **30,** 710 (1934).
119. S. SUGDEN: Nature **133,** 415 (1934).
120. S. SUGDEN: Trans. Faraday Soc. **30,** 720 (1934).
121. C. J. F. BÖTTCHER: Theory of Electric Polarisation (Elsevier, Amsterdam) 1952, p. 203.
122. CAILLETET, MATHIAS: Compt. rend. **102,** 1202 (1886).
123. N. I. SHISHKIN, I. I. NOVAK: Zhur. Tekh. Fiz. **23,** 1485 (1953).
124. R. MECKE: Z. Elektrochem. **52,** 269 (1948).
125. I. R. RAO: Proc. Roy. Soc. (London), **A145,** 489 (1934).
126. T. EWAN: Z. physik. Chem. **31,** 22 (1899).
127. E. A. GUGGENHEIM: Modern Thermodynamics (Methuen, London), 1933, p. 103.
128. J. H. HILDEBRAND: J. Am. Chem. Soc. **51,** 66 (1929).
129. J. H. HILDEBRAND: The Solubility of Nonelectrolytes (Reinhold, New York), 2nd ed. 1936, p. 57—65.
130. G. SCATCHARD: Trans. Faraday Soc. **33,** 160 (1937).
131. SCOTT E. WOOD: J. Chem. Phys. **15,** 358 (1947).

132. R. H. FOWLER, E. A. GUGGENHEIM: Statistical Thermodynamics (Cambridge University Press, London), 1939, p. 366.
133. A. R. MILLER: Proc. Camb. Phil. Soc. **38,** 109 (1942).
134. A. R. MILLER: Proc. Camb. Phil. Soc. **39,** 54 (1943).
135. P. J. FLORY: J. Chem. Phys. **10,** 51 (1942).
136. P. J. FLORY: J. Chem. Phys. **12,** 452 (1944).
137. P. J. FLORY: J. Chem. Phys. **13,** 453 (1945).
138. M. L. HUGGINS: Ann. N. Y. Acad. Sci. **43,** 1 (1942).
139. E. A. GUGGENHEIM: Proc. Roy. Soc. (London) **A183,** 203 (1944).
140. R. W. GURNEY: Introduction to Statistical Mechanics, (McGraw-Hill, New York) 1949, Chap. 7.
141. R. W. GURNEY: Ionic Processes in Solution (McGraw-Hill, New York) 1953, Chap. 3

DIELEKTRISCHE BEITRÄGE ZUR MISCHBARKEIT DES SYSTEMS PHENOL—WASSER

C. V. SURYANARAYANA und K. M. SOMASUNDARAM

(Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Annamalai Universität, Annamalainagar, Süd-Indien)

Eingegangen am 18. Juni 1958

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Autoren haben genau bei der Temperatur der Mischbarkeit bei jedem Verhältnis von Phenol zu Wasser die Dielektrizitätskonstante, Dichte und Viskosität bestimmt. Anstatt der bekannten Gleichung

$$\sum_k P_k X_k = P_{1,2,\ldots k},$$

die nicht besteht, stellten sie die alternative Gleichung auf:

$$\sum_k L_k X_k = L_{1,2,\ldots k},$$

wo L die Volumenpolarisation bedeutet. Auf das System Phenol—Wasser fanden sie die letztgenannte Gleichung für beliebige Mischbarkeitstemperaturen gültig. Trägt man die Mischbarkeitstemperaturen als Funktion der Volumenpolarisation des Gemisches auf, so erhält man eine symmetrische Kurve, deren Gleichung

$$t = 153{,}61 - 187{,}6935\, L + 93{,}6026\, L^2$$

lautet.

Aus dieser Gleichung ziehen sie höchst interessante Folgerungen, sie bringen weiterhin andere quantitative Zusammenhänge bezogen auf die Funktion L, welche dielektrische Beiträge zur Mischbarkeit von Phenol und Wasser angeben, in Zusammenhang mit den Mol-Fraktionen der genannten Komponenten. Sie fanden bei der kritischen Lösungstemperatur das Mischungsvolumen gleich Null. Indem sie die überschüssige molale Entropie der Mischung berücksichtigen, folgern sie, daß Phenol und Wasser bei der kritischen Lösungstemperatur keine ideale Lösung bilden. Zur heute herrschenden Auffassung, laut welcher bei der kritischen Lösungstemperatur kolloide Molekülaggregate existieren, vermuten sie als alternative Lösung die Bildung einer Substitutionslösung, die aus Gruppen von Phenol und Wassermolekülen, sowie aus Lücken bestände, und so die von früheren Forschern angenommene Molekülaggregate beweise. Sie geben einen kritischen Überblick über die bisher durchgeführten Arbeiten hinsichtlich dieses Systems.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ СМЕШИВАЕМОСТИ СИСТЕМЫ ФЕНОЛ—ВОДА

Ц. В. СУРИЯНАРАЯНА и К. М. СОМАСУНДАРАМ

(Лаборатория физической химии Аннамальского Университета, г. Аннамалаинагар, Южная Индия.)

Поступило 18. июня 1958 г.

Р е з ю м е

Точно при предельной температуре смешиваемости одной порции фенола и одной порции воды, авторы определили величину диэлектрической постоянной, плотность и вязкость. Вместо известного, но не действительного уравнения:

$$\sum_k P_k X_k = P_{1,2,\cdots k}$$

поставили альтернативное уравнение:

$$\sum_k L_k X_k = L_{1,2,\cdots k}$$

в котором L обозначает объемную поляризацию. Это последнее уравнение является действительным для системы фенол—вода при любой температуре. При изображении температуры смешиваемости в качестве функции обеъмной поляризации смеси получается симметрическая кривая, уравнение которой:

$$t = 153{,}61 - 187{,}6935\,L + 93{,}6026\,L^2.$$

Из этого уравнения приходят к весьма интересным выводам; приводят также и иные количественные зависимости относительно функции L, из которых следует, что между диэлектрическими особенностями смешиваемости фенола и воды, и отношением молярных фракций указанных компонентов существует связь. С учетом избыточной молевой энтропии смешивания приходят к выводу, что фенол и вода при критической температуре растворения не образуют идеального раствора. Вместо общепринятого в настоящее время положения, согласно которому при критической температуре растворения существуют коллоидные молекулярные скопления, авторы в качестве альтернативного решения вопроса — предполагают образование «замещаемого» раствора, который состоит из групп молекул фенола и воды, и пустых щелей, и таким образом подтверждает существование выдвинутых прежними исследователями молекулярных скоплений. Приводят критический обзор работ, имеющихся до сих пор относительно вышеуказанной системы.

C. V. SURYANARAYANA
K. M. SOMASUNDARAM
Annamalai University, Annamalainagar, S. India

ÜBER DIE SPEKTRALANALYTISCHE BESTIMMUNG DES BORS IN ALUMINIUM

B. WESZPRÉMY und T. TÖRÖK

(Materialprüfungsabteilung der Csepel Eisen und Metallwerke, Budapest, und Institut für Anorganische und Analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 26. Juli 1958*

Bekanntlich wird die Leitfähigkeit des Aluminiums durch Verunreinigung mit Titan in beträchtlichem Maße herabgesetzt. Diese unvorteilhafte Einwirkung kann jedoch durch Zugabe von Kaliumborofluorid wesentlich vermindert werden [1]. Auf gleiche Weise kann man auch die Feinheit der Körnchen erhöhen [1]. Um die praktische Ausführung dieser Prozesse zu ermöglichen, war es nötig ein, zum Zwecke industrieller Serienanalysen geeignetes Schnellverfahren zu entwickeln. Hiefür schien uns die spektralanalytische Methode die geeignetste. In der betreffenden Literatur fanden wir nur einige, für uns wertlose Mitteilungen über die Bestimmung des Borgehaltes von Substanzen pflanzlicher Natur bzw. von Stählen.

Unsere Aufgabe bestand in der Bestimmung des zwischen 0,01 und 0,50% schwankenden Borgehaltes von verschiedenen, in Spektralkokillen gegossenen Proben von Hüttenaluminium. Es standen uns keine Standardproben zur Verfügung, so müßten wir auf die in Lösung durchführbaren analytischen Methoden, bei welchen keine Standardproben erforderlich sind, ihrer Langwierigkeit halber verzichten. Die Schwierigkeiten wurden in solcher Weise überwunden, daß wir aus dem Untersuchungsmaterial — auf Grund von Spektralaufnahmen — verschiedene Proben mit einem Aluminiumgehalt von 99,99%, die jedoch diverse Bormengen enthielten, auswählten. Sodann wurden diese Proben — mit Hilfe von Standardlösungen, die mittels Stammlösungen bereitet waren — sorgfältig analysiert. Die untersuchten festen Proben dienten bei den Serienanalysen als sekundäre Standarde.

Bei der einfachen Lösungsanalyse nach SCHEIBE—RIVAS waren die Versuchsbedingungen die folgenden. Lösung: ungefähr 4%ige Salzsäure vom sp. Gew. 1,12. Nach einem Vorfunken von 30 Sekunden wurde auf eine borfreie Kohlenelektrode von *Johnson—Matthey* von 5 mm Durchmesser und flacher Oberfläche $2 \times 0{,}02$ ml Lösung aufgetragen. Elektrodenabstand 2 mm. Funkenerzeuger: Feussner, 20 kV, 3000 pF, 0,8 mH. Vorfunken 5 Sek., Belichtung 30 sec. Spektrograph: Zeiss Q 24, Spaltbreite 20 μ, Stufenfilter

* Vorgelegt von E. SCHULEK am 5. Dezember 1958.

100, 50, 10%. Zwischenabbildung, ohne Zwischenblende. Platte: Agfa »Spektral Blau Rapid«. Entwicklung 4 Minuten im Entwickler Kodak D 19, bei 18°. Konstante der Schwärzungstransformation $\varkappa = 0{,}30$. Linienpaare:

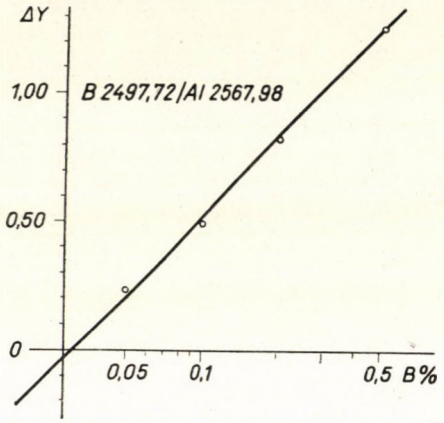


Abb. 1. Mit Lösungsanalyse erhaltene Auswertungskurve

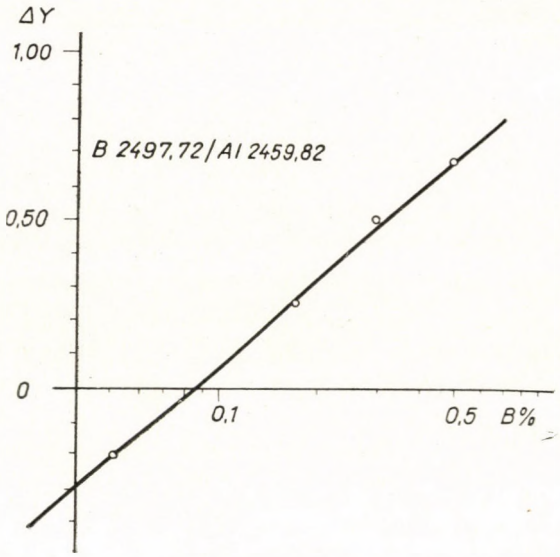


Abb. 2. Durch feste Proben erhaltene Auswertungskurve

B 2496,78/Al 2575,09, B 2497,72/Al 2567,98. Wie bekannt, ist die zweite Borlinie empfindlicher als die erste, sie wird jedoch von der äußerst intensiven Linie Fe 2497,82 gestört. Daher wandten wir bei unseren endgültigen Versuchen das zweite Linienpaar an. Mehrere Gründe führten uns zu diesem Entschluß. Unsere, mit Hilfe fester Standarden ausgewählten Proben bestanden aus einem Aluminium von 99,99%iger Reinheit, so hat das Eisen

nicht gestört. Mit Rücksicht auf die verhältnismäßig niedrige Empfindlichkeit der Lösungsanalysenmethode schien es zweckdienlicher, die empfindlichere Linie zu verwenden. Ferner fanden wir, daß das letztere Linienpaar besser reproduzierbare Ergebnisse liefert. Die mit dem zweiten Linienpaar erhaltene Auswertungskurve ist auf Abb. 1 dargestellt. Der Wert der fixierten Konzentration (nach GERLACH) betrug $c_0 = 0{,}028\%$, die Steilheit der auf ΔY beruhenden Auswertungskurve tg $\alpha = 0{,}98$. Für den Gehalt an Bor des Blindversuches erhielten wir durch Extrapolation den Wert von 0,002%. Auf gleiche Weise ergab sich für die Intensitätsgleichheit des Untergrundes und der (korrigierten) Borlinie der Wert $c_m = 0{,}002\%$ [2]. Auf Grund von 12 parallelen Aufnahmen einer borhaltigen Probe (0,20% B) betrug der mittlere quadratische Fehler $\pm 3{,}8\%$.

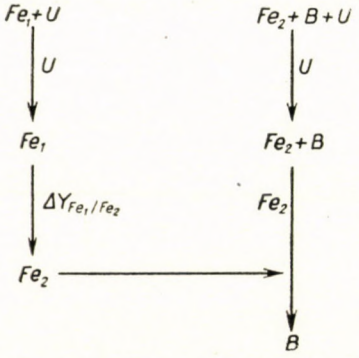


Abb. 3. Koinzidenz der Linien B 2497,72 und Fe 2497,82

Mit Rücksicht auf die prozentuellen Werte, die durch die Lösungsanalysenmethode erhalten wurden, entwickelten wir das Verfahren mit festen Elektrodenpaaren, welches unter folgenden Umständen durchgeführt wird: Niederspannungs-Funkenanregung: 500 V, 2,5 μF, 1000 μH, 100 Entladungen/Sek. [3, 4]. Elektrodenpaar N 6 F 3,5, Elektrodenabstand 2 mm. Ohne Vorfunken, Belichtung 30 Sekunden. Weitere Angaben wie vorangehend angeführt.

Bei Anwendung des Linienpaares B 2497,72/Al 2459,82 erhielten wir die Auswertungskurve ΔY, log c auf Grund der Schwärzungsmessungen der geeigneten Stufe der Linien (s. Abb. 2). Die Schwärzungstransformation und die Korrektion für γ wurde in gleicher Weise durchgeführt. Die Daten der Kurve sind: $c_0 = 0{,}088\%$, tg $\alpha = 0{,}98$, $c_m = 0{,}0035\%$. Auf Grund von 12 parallelen Aufnahmen ergab sich ein mittlerer quadratischer Fehler von $\pm 5{,}7\%$.

Die störende Wirkung der eventuell vorhandenen Eisenspuren in den untersuchten Proben muß man mit besonderer Sorgfalt berücksichtigen (Abb. 3).

Zur Beseitigung dieser Störwirkung schien es zweckmäßig die Linie Fe 2486,35 als Kontroll-Linie heranzuziehen. Mit Hilfe von borfreien Proben, deren Eisengehalt zwischen 0,1 und 1,5% schwankte, bestätigten wir, daß zur störenden Linie Fe_2 2497,82 und zur Kontroll-Linie Fe_1 2486,35 der Wert von $\Delta Y_{Fe_1/Fe_2} = +0{,}17_6$ gehört. Der Gang der Auswertung ist schematisch auf Abb. 4 dargestellt.

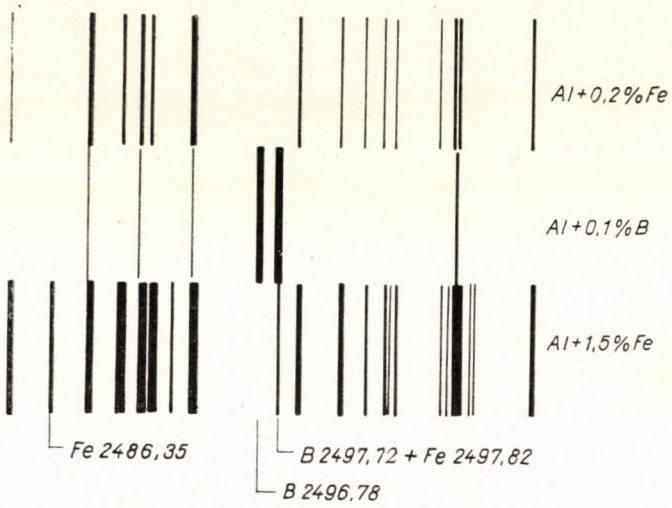


Abb. 4. Schematische Darstellung des Ganges der Auswertung von eisenhaltigen Proben

Wird nach dieser Methode der Wert $\Delta Y_{Fe_1/F_2}$ vom Wert Y_{Fe} der Kontroll-Linie (unter Berücksichtigung der Untergrundkorrektion) subtrahiert, so erhält man den auf die Borlinie fallenden und der Fe_2-Linie entsprechenden Y_{F_2}-Wert. Korrigiert man mit letzterem Wert, als Untergrund, den mit der neben der Borlinie vorhandenen Untergrundstrahlung schon korrigierten Wert von Y_{B+Fe_2}, so ergibt sich der Wert von Y_B mit allen Korrektionen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Zugabe von Bor zu Aluminium ist vom Gesichtspunkte der Leitfähigkeitserhöhung sowie der Erhöhung der Körnchenfeinheit von besonderer Wichtigkeit. In der Literatur sind keine entsprechenden spektroskopischen Untersuchungsmethoden für die Borbestimmung in Aluminium zu finden. Verfasser untersuchten Proben mit verschiedenem Borgehalt, die aus 99,99%igem Aluminium durch Legieren hergestellt wurden, mit der Lösungsanalysenmethode nach SCHEIBE—RIVAS durch Funkenanregung, bei Anwendung des Linienpaares B 2497,72/Al 2567,98 (mittlerer quadratischer Fehler $\pm$ 3,8%). Die betriebsmäßige Analyse wurde sodann mit Hilfe der durch die Lösungsanalyse schon untersuchten Proben, als sekundäre Standarden nach der Elektrodenmethode vorgenommen. Hiebei wurde eine Niederspannungs-Funkenanregung und das Linienpaar B 2497,72/Al 2459,82 verwendet (mittlerer quadratischer Fehler $\pm$5,7%). Es wurde ferner ein Verfahren für die Beseitigung der störenden Wirkung der mit der Borlinie zusammenfallenden Eisenlinie entwickelt. Bei diesem Verfahren benützen Verfasser eine entsprechende Kontroll-Linie des Eisens und korrigierten damit, ähnlich der Methode der Untergrundkorrektion, die Störung der koinzidierenden Eisenlinie.

LITERATUR

1. A. SOMOGYI, P. R. WASSEL: Acta Techn. Hung. **8**, 629 (1953).
2. T. TÖRÖK: Acta Chim. Hung. **4**, 347 (1952).
3. T. TÖRÖK: Acta Techn. Hung. **4**, 429 (1953).
4. T. TÖRÖK: Spectrochim. Acta **6**, 228 (1954).

SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF BORON IN ALUMINIUM

B. WESZPRÉMY and T. TÖRÖK

(Department for Investigation of Materials, Csepel Iron and Metal Works, Budapest, and Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received July 26, 1958

Summary

The alloying of aluminium with boron is of particular importance from the point of view of raising its conductance and of increasing the fineness of grains. No method is to be found in literature for the adequate spectroscopical determination of traces of boron in aluminium. Samples of various boron content, prepared by alloying boron with aluminium of 99,99% grade of purity, were analysed by the authors, using the method of solution analysis according to SCHEIBE—RIVAS, with spark excitation, on applying the pair of lines B 2497,72/Al 2567,98 (mean quadratic error ±3,8%). Then the routine analysis was carried out with the use of the samples examined by the preceding procedure. These samples served as secondary standards in the electrode technique, at low voltage excitation, with the pair of lines B 2497,72/Al 2459,82 (mean quadratic error ±5,7%). Also a method was evolved for the elimination of the interfering effect of the line of iron overlapping with the line of boron. For this purpose a selected control line of iron is used, applying the method of background correction.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В АЛЮМИНИИ СПЕКТРАЛЬНЫМ АНАЛИЗОМ

Б. ВЕСПРЕМИ и Т. ТЁРЁК

(Отдел испытания материалов Чепельского комбината, г. Будапешт, и Институт неорганической и аналитической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 26. июля 1958 г.

Резюме

Сплавление алюминия с бором является важным с точки зрения повышения проводимости и тонкости зернистой структуры алюминия. В литературе нет подходящего метода для определения бора спектроскопическим путём. Изготовленные из алюминия 99,99%-ой чистоты образцы с различным содержанием бора авторы анализировали в растворе, искровым возбуждением, методом Шейбе—Ривас, при помощи линий *B* 2497,72/Al 2567,98 (средняя квадратная ошибка: ±3,8%). Анализы производственного характера проводились электродным методом с искровым возбуждением низкого напряжения при помощи линий *B* 2497,72 Al 2459,82 (средняя квадратная ошибка: ±5,7%), при чем в качестве стандардов второго порядка применялись образцы, содержание бора которых было определено в растворе. Наконец авторы разработали метод для устранения мешающего действия линии железа, лежащей на линии бора. Устранение этого мешающего действия проведено при помощи целесообразно выбранной контрольной линии железа методом поправки на излучение фона.

Dr. Barna WESZPRÉMY; Budapest XXI. Kikötő u. 1.
Dr. Tibor TÖRÖK; Budapest XI. Zólyomi út 41.

ÜBER DEN WANDERUNGSMECHANISMUS DER WASSERSTOFF- UND HYDROXYLIONEN, IV.*

DIE WIRKUNG DER ZUSAMMENSETZUNG VON GLYKOL—WASSER-GEMISCHEN AUF DIE LEITFÄHIGKEIT UND VISKOSITÄT VON GELÖSTEM HCl, KOH, KF UND KCl, BEI TEMPERATUREN VON 5° UND 25° C

T. Erdey-Grúz, E. Kugler und J. Hidvégi

(Institut für Physikalische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 15. August 1958.

In Lösungsmittelgemischen hängt die Leitfähigkeit, bzw. die Beweglichkeit der »Wasserstoff«- und Hydroxylionen in bedeutendem Maße von der Temperatur und der materiellen Beschaffenheit der Komponenten ab [1–3]. Die Versuche bezüglich dieses Zusammenhanges verhelfen uns zur Klärung des auf Protonenübergang beruhenden Leitfähigkeitsmechanismus, der die besonders große Leitfähigkeit der Wasserstoff- und Hydroxylionen hervorruft und werfen etwas Licht auf die Struktur der Lösungsmittelgemische. Im nachfolgenden berichten wir über unsere Untersuchungen in Gemischen aus Äthylenglykol und Wasser.

Die Leitfähigkeit von in Äthylenglykol—Wasser-Gemischen gelöster HCl haben Dnyeprov[4], weiterhin mit unserer Arbeit ungefähr gleichzeitig Kirby und Maass [5] untersucht. Sie stellten fest, daß die Leitfähigkeit von einer glykolischen HCl-Lösung bei Zugabe von Wasser abnimmt, dann aber, nach Überschreiten eines Minimums wieder ansteigt. Die bisher bekannten wenige Daten ermöglichen aber nicht die systematische Untersuchung der Leitfähigkeiten und der Viskositäten der mit prototropem Mechanismus leitenden HCl und KOH, weiterhin der ausschließlich durch hydrodynamische Wanderung leitenden Elektrolytlösungen als Funktion der Zusammensetzung des Lösungsmittels und der Temperatur. Deshalb wählten wir als Gegenstand der Versuche die Leitfähigkeiten und Viskositäten von HCl-, KOH-, KF- und KCl-Lösungen in Äthylenglykol und Äthylenglykol—Wasser-Gemischen, als Funktion der Zusammensetzung des Lösungsmittels bei den Temperaturen 5,00° C und 25,00° C.

Experimentelle Methode

Die Leitfähigkeiten und Viskositäten der Lösungen bestimmten wir in der von uns schon früher beschriebenen Vorrichtung und reinigten die Stoffe in der dort angegebenen Weise [1, 3]. Zwecks Reinigung des Äthylenglykols haben wir das Ausgangsmaterial: Qualität »pro anal.« wiederholt im Vakuum fraktioniert destilliert, wodurch wir den Wassergehalt auf 0,06 Mol% verringerten. Die Elektrolytkonzentration der untersuchten Lösungen war 0,00903 Mol/Liter.

Die Leitfähigkeit wurde mit Wechselstrom von der Frequenz 1200 Hz gemessen.

* Mitteilung III: Acta Chim. Hung. **19**, 89 (1959).

Versuchsergebnisse

Die Leitfähigkeit. Die Äquivalentleitfähigkeit von in Äthylenglykol gelöster HCl nimmt bei Zugabe von wenig Wasser beträchtlich ab (Abb. 1*a* und 1*b*), dann aber, bei weiterer Erhöhung des Wassergehaltes nimmt sie nach Durchschreiten eines sehr flachen Minimums (bei 5° C in 8 Mol%, bei 25° C in 10 Mol% wasserhaltiger Lösung, siehe Tab. I) anfangs langsam,

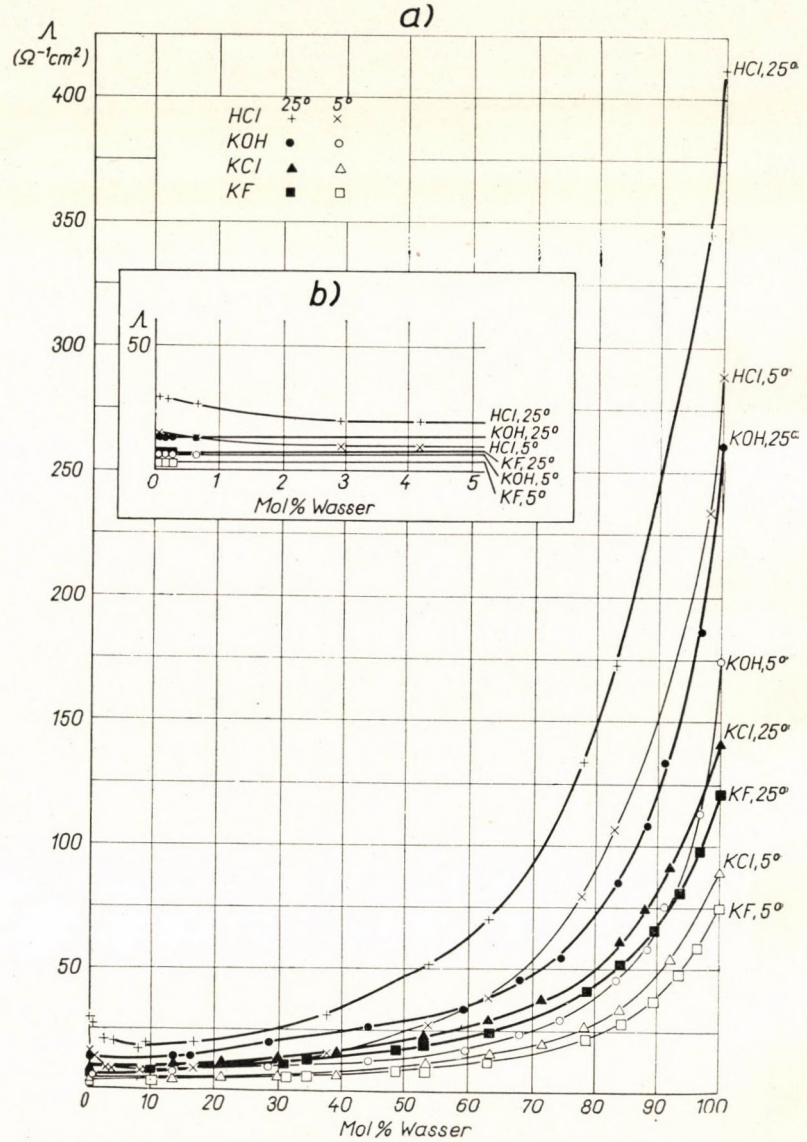


Abb. 1. Änderung der Äquivalentleitfähigkeit von HCl, KOH, KF und KCl mit dem Wassergehalt, in 0,00903 n Lösungen bei 5° und 25° C

ungefähr von 40—50 Mol% Wassergehalt an aber rapid zu. Die Abnahme der Leitfähigkeit der glykolischen HCl-Lösung auf Wirkung von Wasser ist weniger steil, als die der äthanolischen Lösung [3].

Die Leitfähigkeiten der KOH-, KF- und KCl-Lösungen (Abb. 1) steigen, aber nur in geringem Maße, bei Zunahme des Wassergehaltes bis zu ungefähr 40 Mol% Wassergehalt annähernd parallel miteinander an. Von da an ist der

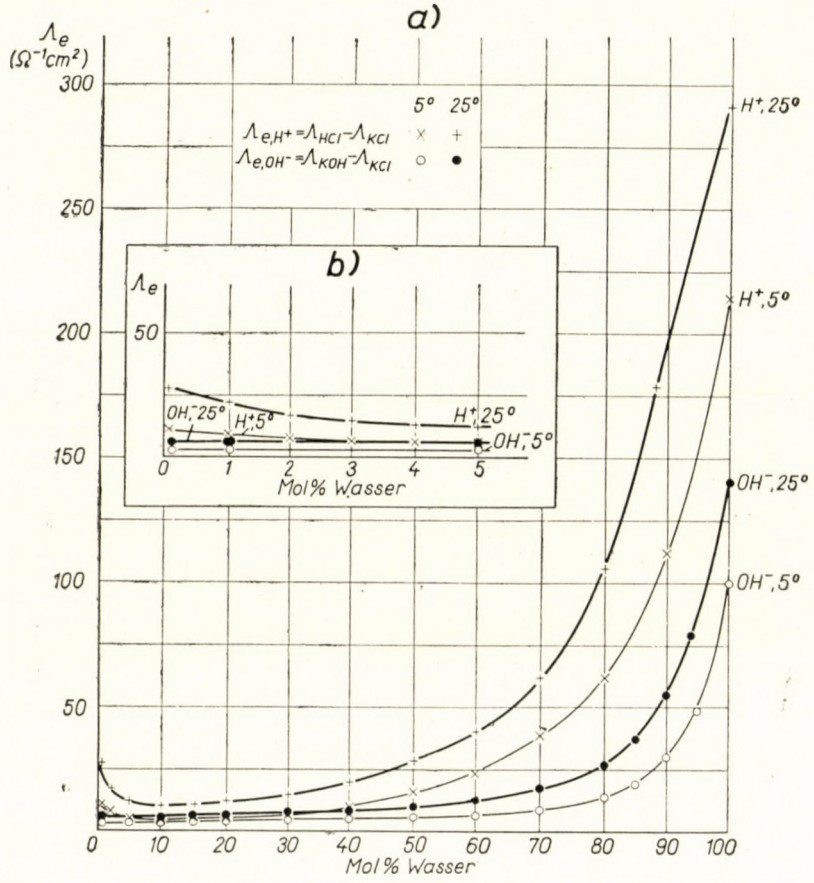


Abb. 2. Änderung der Extraleitfähigkeit des Wasserstoff- und Hydroxylions mit dem Wassergehalt bei 5° und 25° C

Anstieg steiler, die annähernde Parallelität in den Leitfähigkeiten der KOH-, KF- und KCl-Lösungen hört aber bei 5° C nur bei etwa 70 Mol%, bei 25° C bei etwa 60 Mol% Wassergehalt auf. Bei weiterer Zunahme des Wassergehaltes nimmt die Leitfähigkeit der KOH-Lösungen rapider zu, als die der KF- und KCl-Lösungen.

Nach den oben erwähnten, durchschreitet der aus dem Protonenübergang stammende Teil der Leitfähigkeit des Wasserstoffions, d. h. die Extra-

leitfähigkeit [1] ($\Lambda_{e,H^+} = \Lambda_{HCl} - \Lambda_{KCl}$), in einer Lösung von etwa 10 Mol% Wassergehalt ein flaches Minimum (Abb. 2*a* und 2*b*), bei weiterer Erhöhung des Wassergehaltes wächst sie anfangs flacher, später steiler. Mit Zunahme des Glykolgehaltes wächst Λ_{e,H^+} steiler, verglichen mit der Zusammensetzung, die dem Minimum entspricht, sie ist aber in reinem Glykol wesentlich kleiner, als in Wasser.

Tabelle I

Wassergehalt der Lösungen in Mol%, die den Minima bzw. Maxima von Λ, η, $\Lambda\eta$, ihrer Temperaturkoeffizienten und Aktivierungsenergien entsprechen

	t C°	Λ min	$\frac{1}{\Lambda}\frac{\Delta\Lambda}{\Delta t}100$ max	η	$\frac{1}{\eta}\frac{\Delta\eta}{\Delta t}$	$\Lambda\eta$		$\frac{1}{\Lambda\eta}\frac{\Delta(\Lambda\eta)}{\Delta t}$		E_Λ max	E_η max
						max	min	max	min		
HCl	5	8	5	—	—	79	12	—	4	4	—
	25	10				80	12				
KOH	5	—	—	—	—	—	65	42	90		—
	25	—				28	65				
KF	5	—		—	—	35—65					—
	25	—									
KCl	5	—	—	—	—	30—40	—	35			—
	25	—				45—55					

Der auf das Hydroxylion berechnete Unterschied $\Lambda_{e,OH^-} = \Lambda_{KOH} - \Lambda_{KCl}$ ist bei 5° C bis zu etwa 60 Mol%, bei 25° C bis zu etwa 50 Mol% vom Wassergehalt beinahe unabhängig und ist dem Wert in reinem Glykol gleich. Auf die Wirkung eines höheren Wassergehaltes nimmt Λ_{e,OH^-} wesentlich zu.

Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit $\left(\frac{1}{\Lambda}\frac{\Delta\Lambda}{\Delta t}\right)$ hat in 5 Mol% wasserhaltiger Lösung ein scharfes Maximum, mit weiterer Zunahme des Wassergehaltes sinkt er beinahe linear bis zu etwa 98 Mol% Wassergehalt. Von hier an ist die Abnahme sehr steil bis zum entsprechenden Wert des reinen Wassers (Abb. 3*a* und 3*b*). Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeiten der KOH-, KF- und KCl-Lösungen fallen monoton mit Zunahme des Wassergehaltes, von etwa 90 Mol% Wassergehalt wird die Abnahme steiler.

Das Produkt $\Lambda\eta$. Die Viskositäten der Glykol-Wasser-Gemische und die der Lösungen der untersuchten Elektrolyte in diesen Gemischen sinken monoton von dem, dem reinen Glykol entsprechenden Wert bis zu dem des

reinen Wassers (Abb. 4). Dagegen sinkt der Wert von $\Lambda\eta$ von rein glykolischer HCl-Lösung ausgehend sehr steil, durchschreitet ein Minimum in einer etwa 12 Mol% wasserhaltigen, und ein Maximum in 79—80 Mol% wasserhaltigen Lösung (Abb. 4*a* und 4*b*). Der Unterschied der Werte von $\Lambda\eta$ bei 5° C und 25° C ist in Lösungen die der Zusammensetzung des Maximums

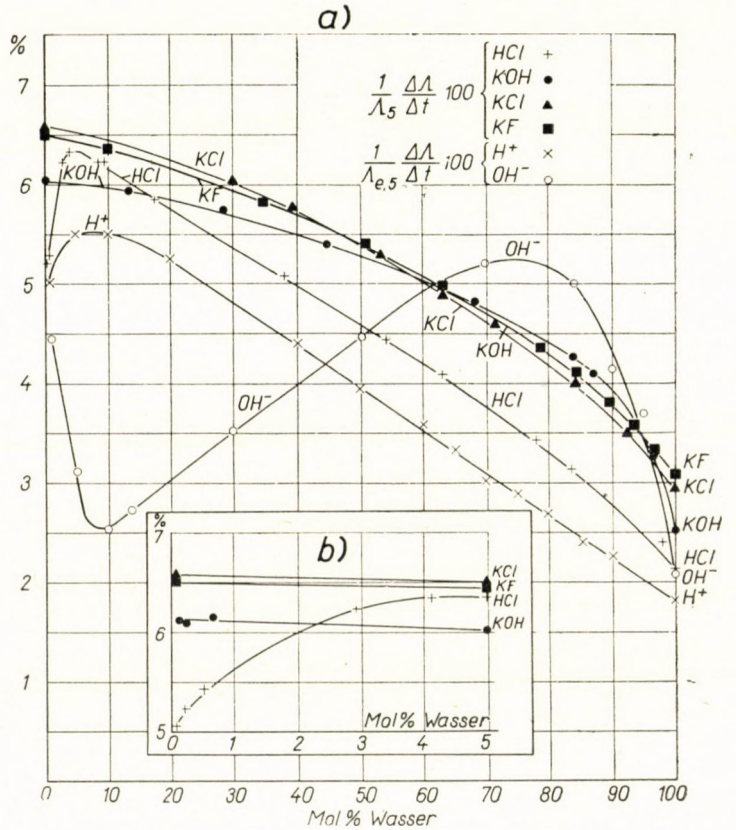


Abb. 3. Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von HCl, KOH, KF und KCl sowie der Extraleitfähigkeit von Wasserstoff- und Hydroxylionen in Abhängigkeit vom Wassergehalt

entsprechen am größten, er wird aber mit Verringerung des Wassergehaltes annähernd konstant, und steigt nur wieder in den Lösungen von sehr niedrigem Wassergehalt. In rein glykolischer Lösung ist $\Lambda\eta$ bedeutend größer, als in rein wäßriger Lösung. In KOH-Lösungen ändert sich $\Lambda\eta$ mit dem Wassergehalt bis zu etwa 30 Mol% kaum, bei 25 Mol% zeigt sich ein kaum bemerkbares flaches Maximum. In mehr Wasser enthaltenden Lösungen sinkt $\Lambda\eta$ etwas, überschreitet ein flaches Minimum in der Gegend von 65 Mol% Wassergehalt und steigt wieder in Richtung der rein wäßrigen Lösungen. Der Wert von $\Lambda\eta$ ist in rein wäßriger Lösung etwas größer, als in rein glyko-

Acta Chim. Hung. Tomus 19. 1959

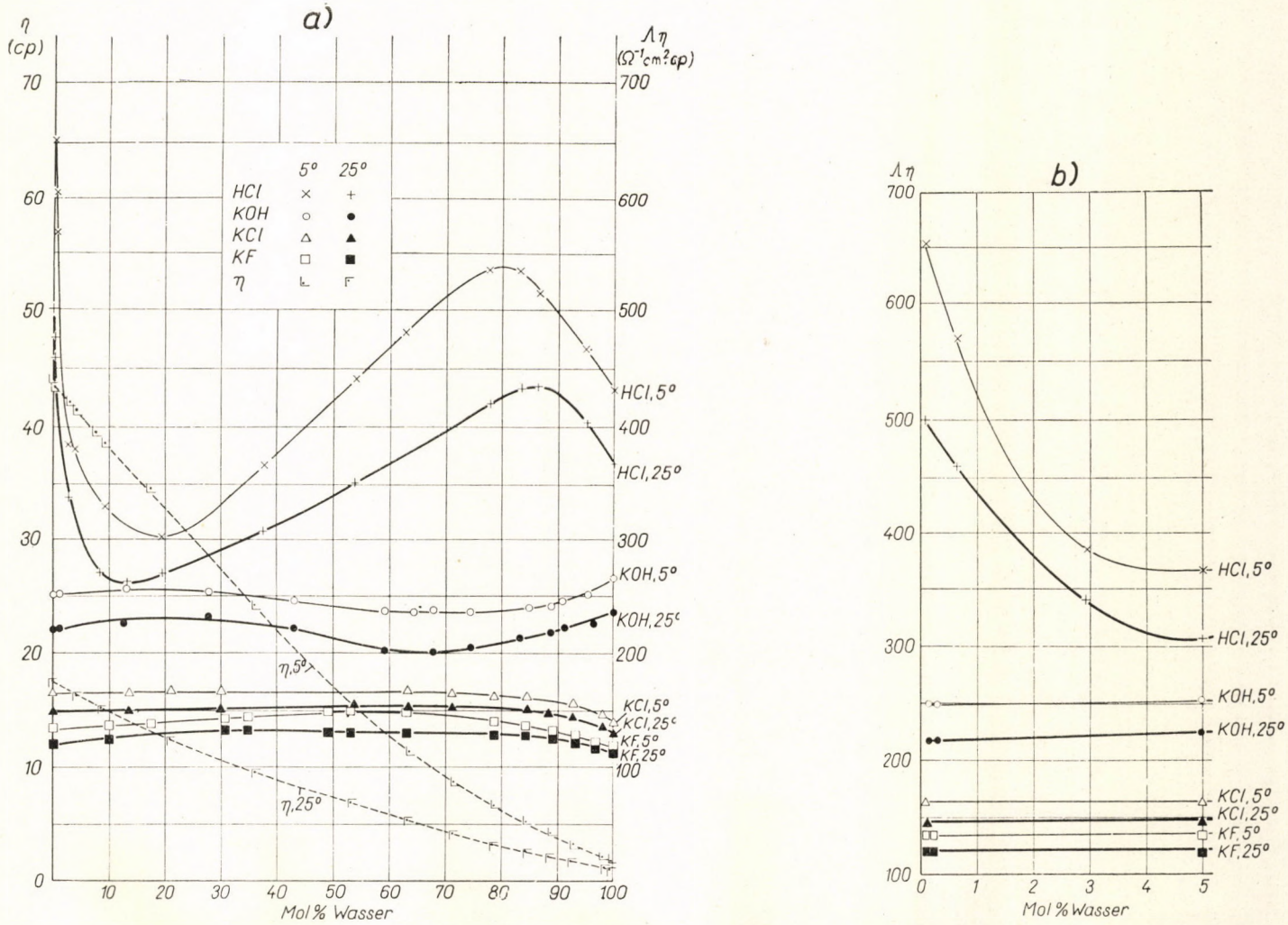


Abb. 4. Änderung der Viskosität (gestrichelte Linien) und des Produktes $\Lambda\eta$ von HCl-, KOH-, KF- und KCl-Lösungen mit dem Wassergehalt bei 5° und 25° C

lischer. — Geht man von rein glykolischer KF-Lösung aus, so wächst $\Lambda\eta$ auf Wirkung von Wasser in geringem Maße, ist dann bis 80 Mol% Wassergehalt beinahe unabhängig von der Zusammensetzung des Lösungsmittels, von hier an sinkt sein Wert. Das Sinken von $\Lambda\eta$ mit Zunahme des Wassergehaltes beginnt ungefähr bei jener Lösungsmittelzusammensetzung, welche in der HCl-Lösung dem Maximum von $\Lambda\eta$ entspricht. — Geht man von rein glykolischer KCl-Lösung aus, so steigt $\Lambda\eta$ bei 25° C kaum bemerkbar, bei 5° C in etwas größerem Maße mit Zunahme der Wassergehaltes, durchschreitet ein sehr flaches Maximum, bei einer Temperatur von 25° C in etwa 45—55 Mol%, bei 5° C in etwa 30—40 Mol% wasserhaltiger Lösung, sinkt weiterhin in Richtung der rein wäßrigen Lösungen in etwas größerem Maße. In rein wäßriger Lösung ist $\Lambda\eta$ etwas kleiner, als in rein glykolischer Lösung. Die Änderung von $\Lambda\eta$ mit der Wasserkonzentration ist bei 25° C ähnlich jenen in KF-Lösungen, weicht aber von diesen bei 5° C merkbar ab; dies ist hauptsächlich daran zu erkennen, daß in rein glykolischer KCl-Lösung $\Lambda\eta$ bei 25° C und bei 5° C praktisch gleich ist und sich mit dem Wassergehalt bei 5° C in größerem Maße ändert als bei 25° C.

In Glykol—Wasser-Lösungsmittelgemischen wird $\Lambda\eta$, bezüglich der untersuchten Elektrolyte, mit Verminderung des Wassergehaltes bzw. auch in wasserfreier Lösung von der Temperatur nicht unabhängig (außer bei KCl), im Gegensatz zu den Beobachtungen in methanolischen und äthanolischen Lösungen, wo $\Lambda\eta$ bei niedrigen Wassergehalt von der Temperatur unabhängig ist.

Der Temperaturkoeffizient der Viskosität sinkt monoton mit Zunahme des Wassergehaltes (Abb. 5*a* und 5*b*), in Lösungen mit höherem Wassergehalt wird der Abfall steiler. Geht man von rein glykolischer HCl-Lösung aus, so fällt der Temperaturkoeffizient von $\Lambda\eta$ auf Wirkung von Wasser steil ab, überschreitet ein Minimum bei 5 Mol% Wassergehalt, von hier an steigt er beinahe linear, ganz bis zu der rein wäßrigen Lösung. In den KOH-Lösungen zeigt der Temperaturkoeffizient von $\Lambda\eta$ bei etwa 25—30 und bei 80—90 Mol% Wassergehalt ein Minimum, zwischen denen befindet sich ein flaches Maximum etwa in einer 45 Mol% wasserhaltigen Lösung. Ausgehend von rein glykolischer KF-Lösung ist der Temperaturkoeffizient von $\Lambda\eta$ bis zu etwa 45 Mol% annähernd konstant, dann bei etwa 60—65 Mol% Wassergehalt ein Maximum durchschreitend, sinkt er monoton bis zu den Werten, die dem reinen Wasser entsprechen. Geht man von glykolischer KCl-Lösung aus, so steigt anfangs der Temperaturkoeffizient von $\Lambda\eta$ mit Erhöhung des Wassergehaltes, dann aber, nach Überschreiten eines Maximums in 35 Mol%iger Lösung fällt er bis zu dem Wert, der der rein wäßrigen Lösung entspricht.

Die Aktivierungsenergie der Viskosität, berechnet aus dem Zusammenhang $\eta = Be^{\frac{E_\eta}{RT}}$ (Abb. 6), sinkt monoton mit Erhöhung des Wassergehaltes

vom Wert 7,8 Kcal/Mol auf 4,3 Kcal/Mol. Die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit von HCl (berechnet aus dem Zusammenhang $\Lambda = Ae^{-\frac{E_\Lambda}{RT}}$), zeigt ein Maximum in einer Lösung mit 5 Mol% Wassergehalt (Abb. 6*a* und 6*b*, 6,7 Kcal/Mol), von hier an fällt sie monoton bis auf den Wert 2,9 Kcal/Mol, der dem reinen Wasser entspricht. Die Aktivierungsenergien der Leitfähig-

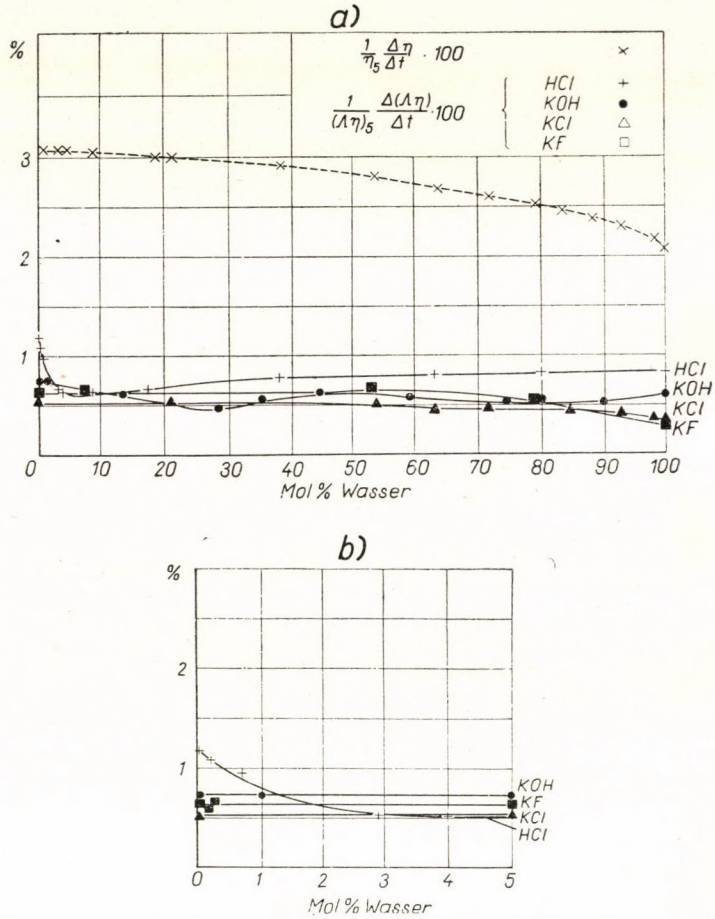


Abb. 5. Temperaturkoeffizienten der Viskosität von HCl-, KOH-, KF- und KCl-Lösungen (gestrichelte Linie) sowie die des Produktes $\Lambda\eta$ in Abhängigkeit vom Wassergehalt

keiten von KOH, KF und KCl sinken monoton mit Zunahme des Wassergehaltes. In Lösungen mit mehr als etwa 95 Mol% Wassergehalt wird der Abfall aller vier Aktivierungsenergien steiler. — E_η und E_Λ sind in rein glykolischen und in wenig Wasser enthaltenden Lösungen aller untersuchten Elektrolyte bedeutend größer, als in reinem, bzw. wenig Wasser enthal-

tenden methanolischen und äthanolischen Lösungen; die Verhältnisse sind aber in Lösungen mit höherem Wassergehalt (65—75 Mol%) genau umgekehrt. In methanolischen [1] und äthanolischen [2] Lösungen wächst die Aktivierungsenergie anfangs mit Zunahme des Wassergehaltes und beginnt nur bei etwa 80 Mol% Wassergehalt zu sinken. Im Gegensatz sinkt die Aktivierungsenergie in glykolhaltigen Lösungen monoton bei Erhöhung des Wassergehaltes (abgesehen vom Maximum der HCl).

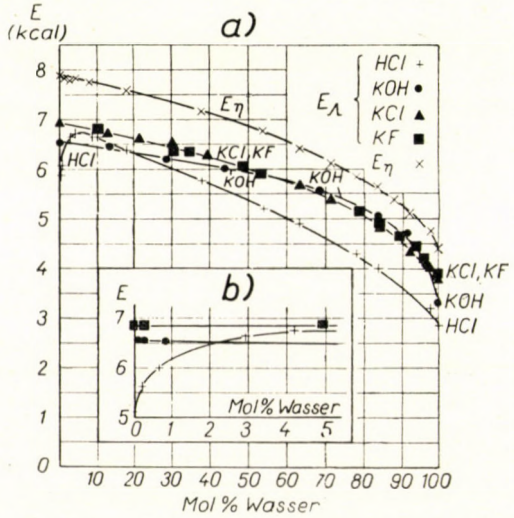


Abb. 6. Änderung der Aktivierungsenergie der Viskosität (E_η) und der Leitfähigkeit (E_Λ) von HCl-, KOH-, KF- und KCl-Lösungen mit dem Wassergehalt

Diskussion der Ergebnisse

Die Leitfähigkeit von in Glykol-Wasser-Gemischen gelöster HCl (Abb. 1) ändert sich mit dem Wassergehalt ähnlich der Salzsäure, die in Methanol-Wasser- [1], und Äthanol—Wasser-Gemischen [3] gelöst ist. Auf Grund der an angeführter Stelle eingehend besprochenen Überlegungen ist also zu folgern, daß die Glykoxoniumionen ($CH_2OH_2^+$—$CH_2OH_2^+$ bzw. CH_2OH—$CH_2OH_2^+$) in reinem Glykol neben hydrodynamischer Wanderung die Elektrizität in bedeutendem Maße auch durch Protonenübergang leiten. Dort, wo die Leitfähigkeit ein Minimum aufweist, leiten die Hydroxonium-Ionen hauptsächlich durch hydrodynamische Wanderung, daneben aber ist auch in geringerem Maße der prototrope Leitfähigkeitsmechanismus wirksam. Das Minimum der Leitfähigkeit ist nicht viel geringer als das in Methanol— bzw. Äthanol—Wasser-Gemischen, dies ist deshalb auffallend, weil die Viskosität der Lösungen in reinem Glykol bei 25° C etwa das 17fache, und bei 5° C das 50-fache der Viskosität des Wassers beträgt und die Viskositäten des Methanols und Äthanols weichen nur wenig von der des Wassers ab. Dementspre-

chend zeigt sich ein bedeutender Unterschied im Produkt von $\Lambda\eta$, dessen Minimum in glykolhaltigen Lösungen (Abb. 4) viel größer ist, als in methanolhaltigen [1] und äthanolhaltigen [3] Lösungen und nimmt mit Erhöhung des Glykolgehaltes viel bedeutender zu. Demzufolge weist die Änderung von $\Lambda\eta$ als Funktion der Zusammensetzung des Lösungsmittels auch in wenig Wasser enthaltenden Lösungen einen anderen Charakter auf, als die Änderung von Λ, im Gegensatz zu dem Verhalten der HCl in Methanol— und Äthanol—Wasser-Gemischen. In den letztgenannten Gemischen zeigen Λ und $\Lambda\eta$ ähnlichen Verlauf. In wasserfreien glykolischen, bzw. wenig Wasser enthaltenden HCl-Lösungen ist $\Lambda\eta$ bei derselben Temperatur größer, als in reinem Wasser. Da sich das Produkt $\Lambda\eta$ in glykolischen Lösungen von KF und KCl mit geringem Wassergehalt (in denen die Ionen die Elektrizität ausschließlich durch hydrodynamische Wanderung leiten) mit dem Wassergehalt kaum ändert, so steht das scharfe Minimum von $\Lambda\eta$ in etwa 12 Mol% wasserhaltigen Lösungen der HCl mit dem prototropen Wanderungsmechanismus im Zusammenhang.

Aus der in einem breiten Intervall beobachteten annähernden Konstanz des Produktes $\Lambda\eta$ (Abb. 4) in den nur mit hydrodynamischer Wanderung leitenden Lösungen von KF und KCl folgt, daß auf die Ionen dieser Elektrolyte, in Hinsicht der Lösungsmittelzusammensetzung, das Stokessche Gesetz annähernd gültig ist (falls wir nicht annehmen wollen, daß zwei entgegengesetzt gleiche Wirkungen den Schein der Gültigkeit erwecken). Im Falle von strenger Gültigkeit des Letzten wäre $\Lambda\eta$ von dem Lösungsmittel und der Temperatur unabhängig, vorausgesetzt, daß der Radius der wandernden Ionen konstant ist, und die Viskosität in der unmittelbaren Nähe der Ionen (d. h. die Mikroviskosität) dem makroskopisch gemessenen Wert gleich ist. Die Zunahme von $\Lambda\eta$, die sich in wenig Glykol enthaltenden Lösungen zeigt, steht vermutlich hauptsächlich mit der Vergrößerung des Radius des solvatisierten Ions im Zusammenhang. Der Temperaturkoeffizient von $\Lambda\eta$ ändert sich im Konzentrationsintervall 0—30 Mol% Wassergehalt kaum, es ist also unwahrscheinlich, daß sich hier die Nahordnung auflockernde Wirkung der Ionen durch Gegenwart von Glykol bedeutend ändern würde [1, 3]. Sowohl die Größe, wie auch die Gestalt der Glykolmoleküle weicht beträchtlich von denen der Wassermoleküle ab, deshalb ist es auffallend, daß $\Lambda\eta$ sowohl bei den kleinen F^--Ionen, wie auch bei den verhältnismäßig größeren Cl^--Ionen annähernd konstant ist. Man muß also daran denken, daß das Ersetzen der Wassermoleküle durch Glykolmoleküle in der Solvathülle die Radien der solvatisierten Ionen kaum ändert. Der negative Temperaturkoeffizient von $\Lambda\eta$ ist auf die Nahordnung auflockernde Wirkung des Kraftfeldes der Ionen zurückzuführen, wie wir das in unseren früheren Arbeiten schon ausführlich besprochen haben [1, 3]. Der Temperaturkoeffizient von $\Lambda\eta$ ist in KF-Lösung annähernd konstant, dies läßt vermuten, daß das Kraftfeld

der Ionen die Nahordnung des Glykols ungefähr im gleichen Maße auflöst, wie die des Wassers, im Gegensatz zu den methanolischen und äthanolischen Lösungen, bei denen solch eine Wirkung nicht zu beobachten war.

Die Leitfähigkeit der HCl-Lösungen ist im Minimum nur etwas, ihr $\Lambda\eta$ aber viel größer, als die betreffenden Werte der KF- und KCl-Lösungen in demselben Lösungsmittelgemisch. Da wohl das H_3O^+-Ion in seiner hydrodynamischen Wanderung nicht sehr von dem ungefähr gleich großen K^+-Ion abweicht, ist es anzunehmen, daß der Unterschied im Produkt von $\Lambda\eta$ hauptsächlich von der prototropen Leitung stammt, die also auch in Lösungen mit Leitfähigkeitsminimum noch vorhanden ist. Wenn sich nähmlich der Leitungsmechanismus nicht ändert, so beeinflußt die beträchtliche Änderung der Ionenradien den Wert von $\Lambda\eta$ nur wenig; dies bezeugt der Vergleich der Eigenschaften von KF- und KCl-Lösungen. (Im Kristallgitter ist $r_{F^-} = 1{,}33$ Å, $r_{Cl^-} = 1{,}81$ Å, die durch Hydratation verursachte Änderung der Radien siehe [3].)

$\Lambda\eta$ ist in KOH-Lösungen bedeutend größer, als in KF- und KCl-Lösungen; daraus läßt sich folgern, daß der Leitungsmechanismus der OH^--Ionen auch in Glykol und in wenig Wasser enthaltenden Gemischen bedeutend von jenem, der F^--, bzw. der Cl^--Ionen abweicht, oder die Solvatation des OH^--Ions unterscheidet sich in hohem Maße von jener der F^-- und Cl^--Ionen, die nackt ungefähr die gleiche Größe haben ($r_{OH^-} = 1{,}32 - 1{,}45$ Å). Es ist auffallend, daß $\Lambda\eta$ in rein wäßriger KOH-Lösung kaum größer ist, als in rein glykolischer Lösung. (In methanolischen und äthanolischen Lösungen besteht ein bedeutender Unterschied [1, 3]). Die prototrope Leitung der OH^--Ionen, die sich in Lösungen mit hohem Wassergehalt ausbildet, übt also kaum einen Einfluß auf den Wert von $\Lambda\eta$ aus, bzw. auf die das Stokessche Gesetz überschreitende Änderung der Beweglichkeit. Da es unwahrscheinlich ist, daß in rein glykolischer Lösung in der Leitung durch die OH^--Ionen der prototrope Mechanismus eine Rolle spiele, muß man annehmen, daß die Art der Solvatation der OH^--Ionen von jener der F^-- und Cl^--Ionen abweicht, und diese Solvatationsänderung die Wirkung des Ausfalls der prototropen Leitung größtenteils kompensiert. Im Zusammenhang mit anderen Ionen haben verschiedene Autoren beobachtet, daß außer der Wirkung des elektrischen Kraftfeldes der Ionen auf die Dipolmoleküle des Lösungsmittels, auch spezifische Wechselwirkungen die Solvatation beträchtlich beeinflussen können [6].

Nach der Theorie von Conway, Bockris und Linton [7] ändert sich die dem prototropen Leitungsmechanismus entsprechende Beweglichkeit u_p nach der Gleichung: $u_p\,\eta = \dfrac{1}{a^2\,b}$. Es ändert sich also $u_p\eta$ im Verhältnis der Quer- (a^2) und Längedimensionen (b) der Lösungsmittelmoleküle. Da die Äthylenglykolmoleküle größer sind, als die Wasser-, Methanol-, bzw. Äthanolmoleküle, sollte das Produkt $\Lambda\eta$ infolge dieses Umstandes in rein glykolischen

HCl-Lösungen kleiner sein, als der in reinen wässerigen, methanolischen bzw. äthanolischen Lösungen beobachteter Wert. Der mit der prototropen Beweglichkeit verknüpfte höhere Wert von $\Lambda\eta$ bzw. von $u_p\eta$, verglichen mit den wässerigen und den untersuchten einwertigen alkoholischen Lösungen ist wenigstens z. T. darauf zurückzuführen, daß in dem Glykoxoniumion $CH_2OH_2^+$ — — $CH_2OH_2^+$ vier, im OH_3^+-Ion nur drei und im $CH_3OH_2^+$-Ion nur zwei Protonen existieren, die zum Übergang fähig sind. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit des Protonenüberganges in Glykol, verglichen mit den übrigen drei Lösungsmitteln. Die Anzahl der disponiblen Protonen ist aber kaum der einzige Faktor in der Änderung von $\Lambda\eta$.

Für die glykolhaltigen Lösungen der untersuchten Elektrolyte ist charakteristisch, daß mit der Abnahme des Wassergehaltes $\Lambda\eta$ von der Temperatur nicht unabhängig wird (Abb. 4 und 5), wie dies in methanol- und äthanolhaltigen Lösungen der Fall ist. Daraus kann man, wie schon geschildert [1], folgern, daß die Ionen auch die Nahordnung der Glykolmoleküle auflockern. Dies hat zur Folge, daß sich die Leitfähigkeit in geringerem Maße mit der Temperaturerhöhung ändert, als die makroskopisch gemessene Viskosität. Diese Erscheinung hängt vielleicht damit zusammen, daß im Glykol infolge der Anwesenheit von zwei OH Radikalen weitreichende Schwärme nach allen drei Dimensionen zustandekommen können ; das Kraftfeld der Ionen übt auf diese eine größere Wirkung aus, als auf die kettenartigen Schwärme in Methanol und Äthanol.

Es ist auffallend, daß das Produkt $\Lambda\eta$ in glykolhaltigen HCl-Lösungen mit 80—85 Mol% Wassergehalt ein Maximum aufweist (ähnlich wie in methanol- und äthanolhaltigen Lösungen), obwohl sich die Viskosität der Glykol—Wasser-Gemische mit der Zusammensetzung monoton ändert. Aus der Änderung der Viskosität läßt sich also nicht auf die Assoziation von Glykol- und Wassermolekülen schließen. Das Maximum von $\Lambda\eta$ kann also kaum aus der Assoziatenbildung der Lösungsmittelkomponenten stammen.

Um zu klären, ob sich zwischen Glykol und Wasser nicht etwa doch eine Assoziation von solchem Charakter abspiele, die in der Viskositätsänderung nicht erscheint (wie z. B. in dem Äthanol—Wasser-Gemisch das Assoziat $C_2H_5OH \cdot 8H_2O$), haben wir nach den Messungen von ÅKERLÖF [8], bzw. von SPANGLER und DAVIES [9] die Änderung der Molpolarisation und Molrefraktion als Funktion der Zusammensetzung der Glykol—Wasser-Gemische berechnet. Aus Abb. 7 ist ersichtlich, daß sich die Molpolarisation und Molrefraktion der Gemische innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler mit der Zusammensetzung linear ändert, d. h. sie setzt sich additiv aus den entsprechenden Werten der Komponenten zusammen. Die Glykol- und Wassermoleküle beeinflussen also gegenseitig ihre Elektronenhüllen nur unbeträchtlich, was darauf hinweist, daß zwischen ihnen keine Assoziation zustandekommt. Andererseits zeigt nach KÖNNECKE, STEINERT und LEIBNITZ [10] die

Mischungswärme von Glykol—Wasser als Funktion der Zusammensetzung ein Maximum im etwa 65 Mol% wasserhaltigen Gemisch. Es besteht also zwischen den Dipolen der Wasser- und Glykolmoleküle unter solchen Versuchsbedingungen die größte Wechselwirkung ohne, daß dies die Elek-

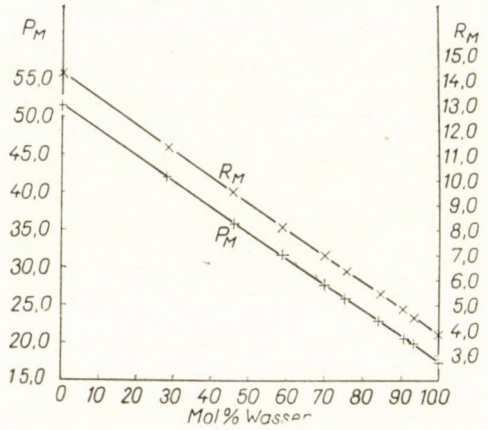


Abb. 7. Änderung der Molpolarisation und Molrefraktion mit der Zusammensetzung von Glykol—Wasser-Gemischen

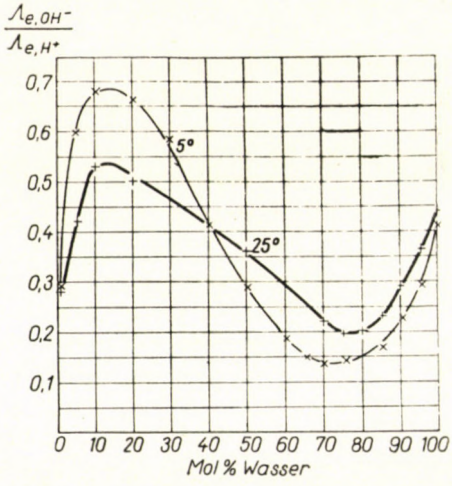


Abb. 8. Änderung des Verhältnisses der Extraleitfähigkeiten von Wasserstoff- und Hydroxylionen mit dem Wassergehalt bei 5° und 25° C

tronenhülle der Moleküle in dem Maße stören würde, daß dies sich in der Molpolarisation bzw. Molrefraktion bemerkbar machen würde. Es ist möglich, daß das Minimum des Produktes $\Lambda\eta$ in KOH-Lösungen mit dieser Erscheinung zusammenhängt, obwohl in den übrigen Elektrolytlösungen das 65 Mol% wasserhaltige Lösungsmittelgemisch keine Besonderheit aufweist.

In KF- und KCl-Lösung deutet die Änderung von $\Lambda\eta$ auch nicht auf die Bildung von Assoziationskomplexen hin, obwohl sich jenes Produkt am stärksten in Gemischen von 80—100 Mol% Wassergehalt ändert. Die Auflockerung der Nahordnung der Wassermoleküle durch wenig Glykol hat anscheinend solchen Charakter, daß die Leitfähigkeit in geringerem Maße abnimmt, als dies der Viskositätserhöhung entspricht. Der weitere Abfall des Produktes $\Lambda\eta$ bei Erhöhung des Glykolgehaltes in HCl-Lösungen weist darauf hin, daß sich die Störung der prototropen Leitung durch die Abnahme der Wasserkonzentration erhöht.

Aus dem Quotient der Extraleitfähigkeit der Hydroxyl- und Wasserstoff-Ionen (Abb. 8), kann man nach der Theorie von CONWAY, BOCKRIS und LINTON [7] auf die Wirkung der Ionen auf die Dipolmoleküle des Lösungsmittels, weiterhin auf die Wechselwirkung der OH-Bindungen folgern. Dieser Quotient nimmt, wenn man von rein wässeriger Lösung ausgeht, auf Zugabe von Glykol ab, dann, nach Überschreiten eines Minimums bei etwa 70—75 Mol% Wassergehalt steigt der Wert bis zu etwa 12—13 Mol%, nachher fällt er wieder. Demnach nimmt die Wirkung der Ionen auf die Dipolmoleküle des Lösungsmittels, verglichen mit der Wechselwirkung (aufeinander ausgeübten Wirkung) der OH-Radikale bei Zugabe von Glykol zu rein wässerigen Lösungen ab, dann wird sie in Lösungen von weniger als etwa 40 Mol% Wassergehalt größer, als in rein wässerigen Lösungen. In den wenig Wasser enthaltenden Lösungen nimmt die Wirkung der Ionen auf die Dipolmoleküle verglichen mit der Wechselwirkung der OH-Radikale wieder ab. Allerdings werden die Verhältnisse in Lösungen in denen ein beträchtlicher Teil der Wassermoleküle durch Glykolmoleküle ersetzt sind, auch in anderer Hinsicht geändert, so daß obige Theorie kaum in ihrer ursprünglicher Form angewendet werden kann.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Leitfähigkeit von in Äthylenglykol gelöster HCl wird durch Zugabe von Wasser zuerst erniedrigt dann, nach Überschreiten eines Minimums wird sie erhöht. Die Leitfähigkeit von KOH-, KF- und KCl-Lösungen wird durch Zugabe von Wasser bis zu etwa 40 Mol% Wassergehalt kaum geändert, eine weitere Erhöhung des Wassergehaltes verursacht ein annähernd paralleles Steigen der Leitfähigkeit dieser drei Elektrolyte. Von 70 (bei 5° C), bzw. 60 (bei 25° C) Mol% Wassergehalt an wächst die Leitfähigkeit der KOH-Lösungen steiler, als die der ausschließlich durch hydrodynamische Wanderung leitenden KF- und KCl-Lösungen.

Geht man von glykolischer HCl-Lösung aus, so nimmt das Produkt aus Leitfähigkeit und Viskosität ($\Lambda\eta$) bei Zugabe von Wasser ab, durchschreitet dann in 12 Mol% wasserhaltiger Lösung ein Minimum, und bei 80 Mol% ein Maximum. $\Lambda\eta$ ist in rein glykolischer HCl-Lösung bedeutend größer, als in rein wäßriger Lösung. In KOH-Lösungen ändert sich $\Lambda\eta$ mit dem Wassergehalt nur wenig, bei 65 Mol% Wassergehalt zeigt es ein flaches Minimum. In KF- und KCl-Lösungen ist $\Lambda\eta$ bedeutend geringer, als in KOH-Lösungen, und ist bis 80 Mol% vom Wassergehalt fast unabhängig (bei 5° C sinkt es in den Lösungen von KCl mit niedrigem Wassergehalt), darüber hinaus sinkt es in geringem Maße. In den Lösungen in reinem Glykol ist $\Lambda\eta$ etwas größer, als in rein wäßriger Lösung. Der Temperaturkoeffizient von $\Lambda\eta$ zeigt in 5 Mol% wasserhaltiger Lösung ein Minimum, von hier an steigt er fast linear bis zu der rein wäßrigen Lösung.

Die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit ist in rein glykolischer HCl-Lösung 5,6 Kcal/Mol, auf Wirkung von Wasser steigt sie bis zum Wert von 6,7 Kcal/Mol an, in Lösungen

mit mehr als 5 Mol% Wassergehalt fällt sie monoton, bis auf den, dem reinen Wasser entsprechenden Wert von 2,9 Kcal/Mol. Die Aktivierungsenergien der Leitfähigkeiten von KOH-, KF- und KCl-Lösungen sinken monoton von den Werten 6,5, 6,8, 6,8 Kcal/Mol, die den Lösungen in reinen Glykol entsprechen, auf die den rein wäßrigen Lösungen entsprechenden Werte: 3,3, 3,9, 3,8 Kcal/Mol.

Die beobachteten Erscheinungen sind durch die Änderungen des prototropen Leitungsmechanismus und der Solvatation der Ionen zu erklären. Auf Grund der Versuchsergebnisse kann man vermuten, daß die Solvatation des OH^--Ions bedeutend von jener der F^--, und Cl^--Ionen abweicht. Aus dem Temperaturkoeffizienten von $\Lambda\eta$ kann man folgern, daß das elektrische Kraftfeld der Ionen die Nahordnung der Glykolmoleküle in ähnlichem Maße auflockert, wie die der Wassermoleküle.

LITERATUR

1. T. Erdey-Grúz, E. Kugler, A. Reich: Acta Chimica Hung. **13**, 429 (1958).
2. T. Erdey-Grúz, L. Majthényi: Acta Chimica Hung. **16**, 417 (1958).
3. T. Erdey-Grúz, E. Kugler: Acta Chimica Hung. **19**, 89 (1959). Ebendort: Übersicht über die neueste Literatur.
4. G. F. Dneprow: Учение Записки, Ленингр. гос. Унив. (Wiss. Z. d. Univ. Leningrad) **40**, 19 (1939); **150**, 69 (1951); **155**, 22 (1952).
5. P. Kirby, O. Maass: Canad. J. Chem. **36**, 456 (1958).
6. Siehe z. B. G. Kortüm: Z. phys. Chem. B. **38**. 1 (1937); H. Strehlow, H.-M. Koepp: Z. Elektrochem. **62**, 373 (1958).
7. B. E. Conway, J. O'M. Bockris, H. Linton: J. Chem. Phys., **24**, 834 (1956).
8. G. Åkerlöf: J. Amer. Chem. Soc. **54**, 4133 (1932).
9. J. A. Spangler, E. C. H. Davies: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **15**, 96 (1943).
10. H.-G. Könnecke, H. Steinert, E. Leibnitz: Z. Phys. Chem. **208**, 147 (1958).

ON THE MECHANISM OF MIGRATION OF HYDROGEN AND HYDROXYL IONS, IV.

Effect of the composition of mixtures of ethylene glycol and water on the conductance and viscosity of dissolved HCl, KOH, KF and KCl at 5 and 25° C

T. ERDEY-GRÚZ, E. KUGLER and J. HÍDVÉGI

(Department of Physical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received August 15, 1958

Summary

The equivalent conductance of HCl dissolved in ethylene glycol decreases under the effect of small amounts of water, then on increasing the water content, passing a minimum, rises. The conductance of solutions of KOH, KF and KCl shows, up to a water content of about 40 mole per cent almost no changes, whereas, on further raising the water content an approximately parellel increase is observable in the conductances of the mentioned three electrolytes. From a water content of 70 mole% (at 5°C) and 60 mole% (at 25° C), respectively, the conductance of KOH solutions shows a quicker rise then that of solutions of KF and KCl which only conduct by hydrodynamic migration.

The product of conductance and viscosity ($\Lambda\eta$), on starting from a glycol solution of HCl, decreases under the effect of water, passing a minimum in a solution containing 12 mole% water, and a maximum in that containing 80 mole% water. The value of $\Lambda\eta$ is considerably higher in a solution of HCl in pure glycol than in a pure aqueous solution. Changes in the value of $\Lambda\eta$ with varying water contents were but slight in a solution of KOH, a flat minimum appearing at a water content of 65 mole%. In solutions of KF and KCl, $\Lambda\eta$ discloses essentially lower values than in solutions of KOH, and proved to be, up to a water content of 80 mole%, almost independent of water contents (decreasing, however, in a KCl solution containing small amounts of water, at 5° C), over this water content decreasing to a small extent. The value of $\Lambda\eta$ was slightly higher in solutions of pure glycol than in pure aqueous solutions. The temperature coefficient of $\Lambda\eta$ shows a minimum in a solution containing 5 mole% of water, disclosing, however, from this value on, an almost linear increase up to the pure aqueous solution.

The activation energy of conductance is 5,6 kcal/mole in a solution of HCl in pure glycol, increases to 6,7 kcal/mole under the effect of water, then monotonously diminishes.

in solutions containing more than 5 mole% of water, until attaining the value of 2,9 kcal/mole corresponding to pure aqueous solutions. The activation energies of the conductance of solutions of KOH, KF and KCl show monotonously decreasing values from 6,5, 6,8 and 6,8, respectively, in pure glycol solutions, to 3,3, 3,9 and 3,8 kcal/mole, respectively, corresponding to the pure aqueous solutions.

The observed phenomena can be interpreted partly by alterations in the prototropic conductance mechanism and partly by changes in the solvatation of ions. On the basis of experimental results it can be assumed that the solvatation of OH^- ions appreciably differs from that of F^- and Cl^- ions, respectively. From the values of the temperature coefficient it can be concluded that the electric field of ions interferes with the short-distance arrangement of glycol molecules in a similar way as with those of water molecules.

О МЕХАНИЗМЕ МИГРАЦИИ ИОНОВ ВОДОРОДА И ГИДРОКСИЛА, IV.

Влияние состава смесей гликоля и воды на проводимость и вязкость растворенных HCl, KOH, KF и KCl при температуре 5 и 25° C

Т. ЭРДЕИ-ГРУЗ, Э. КУГЛЕР и Ю. ХИДВЕГИ

(Кафедра физической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 15. августа 1958 г.

Р е з ю м е

Эквивалентная проводимость растворенной в этиленгликоле HCl под действием небольшого количества воды снижается, а затем проходя через минимум, повышается. Проводимость растворов KOH, KF и KCl примерно до 40 моль%-го содержания воды почти не изменяется, а под влиянием дальнейшего повышения содержания довы проводимость этих трех электролитов повышается приблизительно параллельно. Начиная с 70 (при 5° C) или-же с 60 (при 25° C) моль%-го содержания воды проводимость растворов KOH повышается более круто, чем проводимость растворов KF и KCl, проводящих одной только гидродинамической миграцией.

Исходя из раствора HCl в гликоле, произведение проводимости и вязкости ($\Lambda\eta$) под влиянием воды снижается, и в растворе, содержащем 12 моль%-ов воды, проходит через минимум а в растворе с 80 моль%-ым содержанием вода приходит через максимум. В чистом гликолевом растворе HCl $\Lambda\eta$ значительно выше, чем в чистом водном растворе. В растворе KOH $\Lambda\eta$ изменяется в меньшей степени в зависимости от содержания воды, и при 65 моль%-ом содержании воды обнаруживает плоский минимум. В растворах KF и KCl $\Lambda\eta$ значительно меньше, чем в растворах KOH, и до 80 моль%-го содержания воды почти независимо от содержания воды (в растворе KCl, содержащем небольшое количество воды, при 5° C снижается), а выше этого содержания воды в небольшой степени снижается. В чистом гликолевом растворе $\Lambda\eta$ несколько больше, чем в чистом водном растворе. Температурный коэффициент $\Lambda\eta$ в растворе, содержащем 5 моль%-ов воды, обнаруживает минимум, а выше этого почти линейно возрастает до чистого водного раствора.

Энергия активации проводимости в чистом гликолевом растворе HCl равна 5,6 ккал/моль, под влиянием воды возрастает до величины 6,7 ккал/моль, а в растворах, содержащих больше 5 моль%-ов воды медлению снижается до величины 2,9 ккал/моль, соответствующей чистой воде. Энергия активации проводимости растворов KOH, KF и KCl от величин 6,5, 6,8, и 6,8 ккал/моль, соответствующих чистому гликолевому раствору, медленно снижается до величин 3,3, 3,9 и 3,8 ккал/моль, соответствующих чистому водному раствору.

Обнаруженные явления объясняются с одной стороны механизмом прототропной проводимости, а с другой стороны изменениями в сольватации ионов. На основании экспериментальных результатов можно предположить, что сольватация иона OH^- значительно отличается от сольватации ионов F^- или Cl^-. Из температурного коэффициента $\lambda\eta$ можно сделать заключение, что электрическое силовое поле ионов нарушает близкую ориентацию молекул гликоля подобным образом, как и близкую ориентацию молекул воды.

Prof. Dr. Tibor ERDEY-GRÚZ
Dr. Elvira KUGLER
Judit HIDVÉGI
Budapest VIII. Puskin u. 11—13.

INVESTIGATIONS ON CATALYSTS, XXXI*

INVESTIGATIONS ON RANEY-NICKEL CATALYSTS, VI.

INVESTIGATION OF THE CHANGES IN THE ACTIVITY AND EFFECTIVENESS OF RANEY-NICKEL ON THE ADDITION OF ACIDS

Z. Csűrös and J. Petró

(Institute of Organic Chemical Technology, Technical University, Budapest)

Received September 2, 1958

Introduction

A great number of experiments were already conducted, attempting to raise the activity of Raney-nickel by various additions. The effect of salts of platinum [1, 2, 3] and of bases [4] was so far of the greatest interest. However, the systematic study of the effect of acids has not been carried out yet. The purpose of this communication was to clear up this problem.

Earlier investigations

The effect of acids on hydrogenation was so far rather sparingly investigated and in the first line with noble-metal catalysts. The correlation of the hydrogen ion activity of the medium and the rate of hydrogenation was *e. g.* studied by Foresti [5] in an aqueous buffered solution in the presence of platinum with benzene and oxygen as model substances. It was found that both models can be hydrogenated in an acid medium and that the rate of hydrogenation quickly decreases with raising values of pH. No hydrogenation takes place at pH 7 and in an alkaline medium.

In connection with Raney-nickel, data of literature indicate that it does not act favourably in an acid medium. This can be interpreted by presuming that the catalyst is poisoned by the forming nickel ions [2, 6].

The question may arise, whether acids are capable of activating the functional group of the substrate. Thus, it is mentioned that trichloroacetic acid is capable of activating the double bond C=C. This was examined by Evans and co-workers [7] from a preparative point of view. It seemed practical to cite their work here, although we intended to study the action of acids on catalysts.

* Z. Csűrös and J. Petró: Investigations on Catalysts, XXX. Acta Chim. Hung. **19**, 221 (1959).

Experimental technique

The experimental technique applied was identical to that described earlier [8, 9]. The experiments were carried out under ordinary pressure and at room temperature, using a shaking machine (90 swingings in a minute). Throughout 1 ml of Raney-nickel catalyst was applied and the total volume was complemented with anhydrous ethanol to 14 ml.

The model compounds applied in our experiments contained aliphatic double bond (eugenol), keto-group (acetone, acetophenone, benzophenone), aldehyde group (benzaldehyde), nitrile group (benzyl cyanide) and nitrogroup (nitrobenzene). Of these substances, quantities were weighed which corresponded to a theoretical hydrogen uptake of 0,01 mole (244,5 ml) (*i. e.* 0,0033 mole was weighed of nitrobenzene, 0,005 of benzyl cyanide and 0,01 mole of all other compounds).

Oxalic acid, acetic acid, monochloroacetic acid, trichloroacetic acid and hydrochloric acid served as additions. The quantities used are given in moles, with respect to the substrate.

Activity *(A)* is expressed in ml of hydrogen taken up/minute/ml of Raney-nickel. Effectiveness indicates the percentage of the theoretical amount of hydrogen, actually taken up by the substrate, on using the catalyst tested.

Own experiments

As regards the method of preparing the catalyst, we refer to an earlier communication [10].

On studying the effect of the addition of organic acids, we attempted to establish with each model compound an optimum concentration of acid.

Experiments with oxalic acid gave the following results.

With *acetone,* the activity and effectiveness of Raney-nickel catalyst was increased to an appreciable extent by the addition of 0,0001 mole of acid, with respect to the substrate. A rise in effectiveness also appeared with 0,001 mole of acid. However, on increasing the quantity of acid to 0,01 mole, a slight inhibition took place and there was hardly any hydrogen uptake with 0,1 mole of acid (Fig. 1).

In the hydrogenation of *acetophenone,* the optimum increase of effectiveness of catalyst was observed with an acid concentration of 0,0001 mole. With other acid concentrations, conditions were similar to those in the case of acetone (Fig. 2). The same holds in the case of *benzophenone* as well (Fig. 3).

With *benzaldehyde,* the activity of catalysts did not change, its effectiveness increased almost imperceptibly (Fig. 4).

In hydrogenating *eugenol,* addition of 0,001 mole of acid slightly increased the effectiveness and activity of catalyst. Eugenol proved to be appreciably less sensitive to the poisoning effect of added acids than the previous models in that the activity of catalyst was hardly affected by 0,1 mole of acid whilst 1,0 mole of acid diminished it to half of the original values (Fig. 5).

With *benzyl cyanide,* the effect of oxalic acid was rather similar to that with eugenol, an appreciable poisoning effect manifesting itself, however, at higher concentrations (1 mole) of acid (Fig. 6).

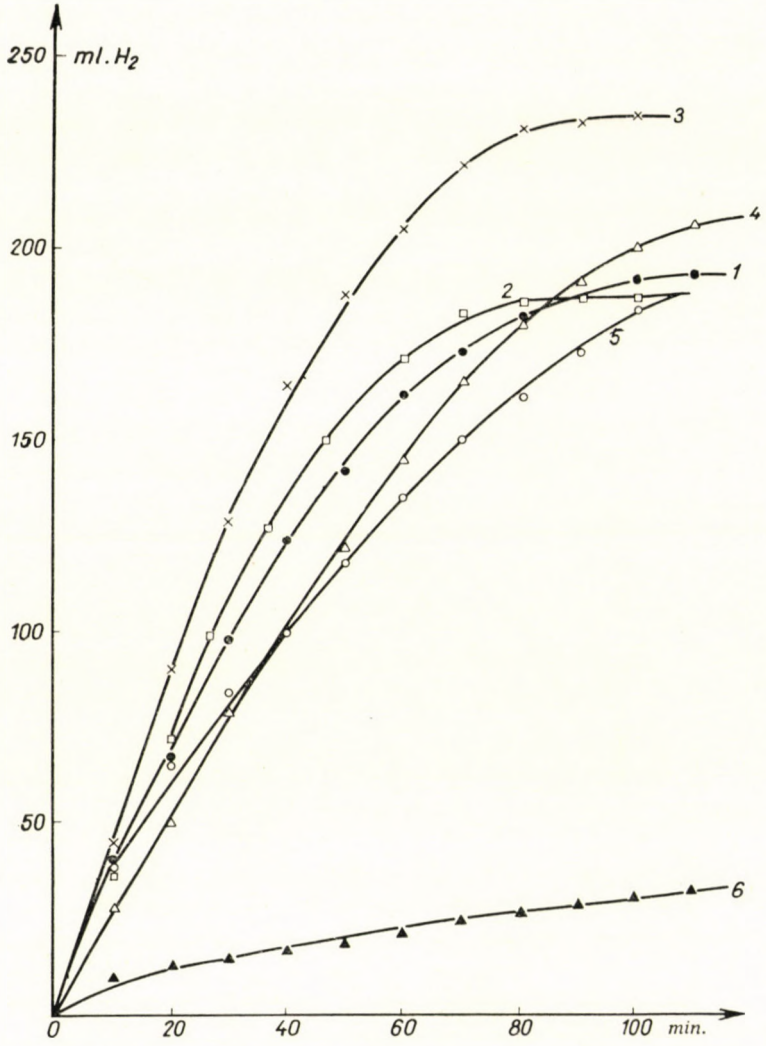


Fig. 1. Effect of oxalic acid on the hydrogenation of acetone
1. without oxalic acid; 2. 0,00001 mole, 3. 0,0001 mole, 4. 0,001 mole, 5. 0,01 mole and 6. 0,1 mole of oxalic acid

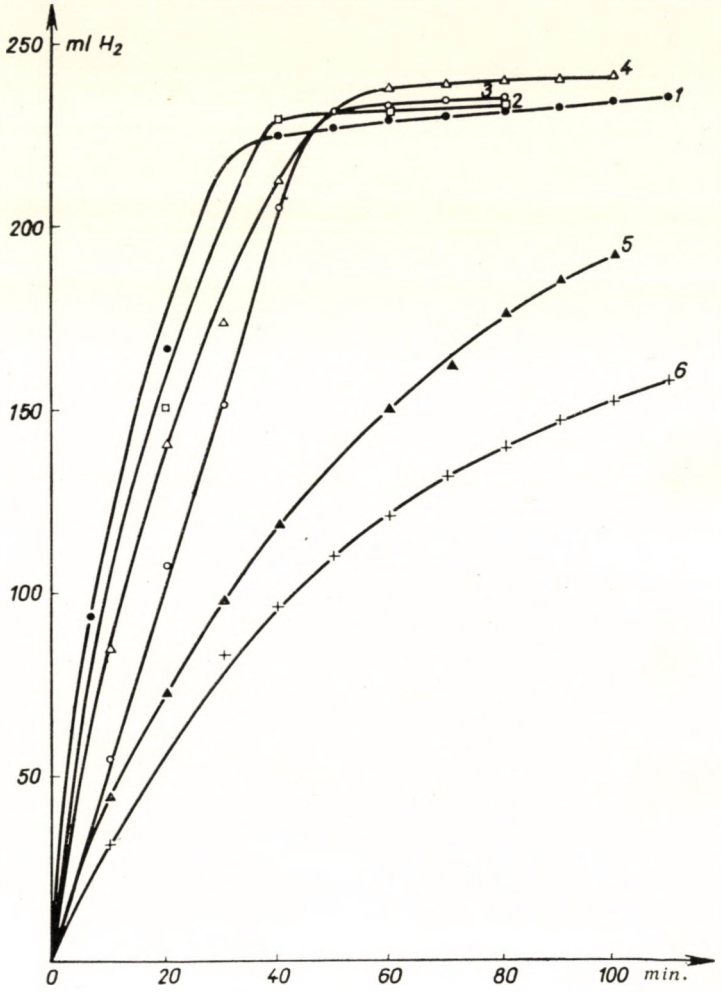


Fig. 9. Effect of acetic acid on the hydrogenation of acetophenone
1. without acetic acid ; 2. 0,001 mole, 3. 0,01 mole, 4. 0,1 mole, 5. 1,0 mole and 6. 5,0 moles of acetic acid

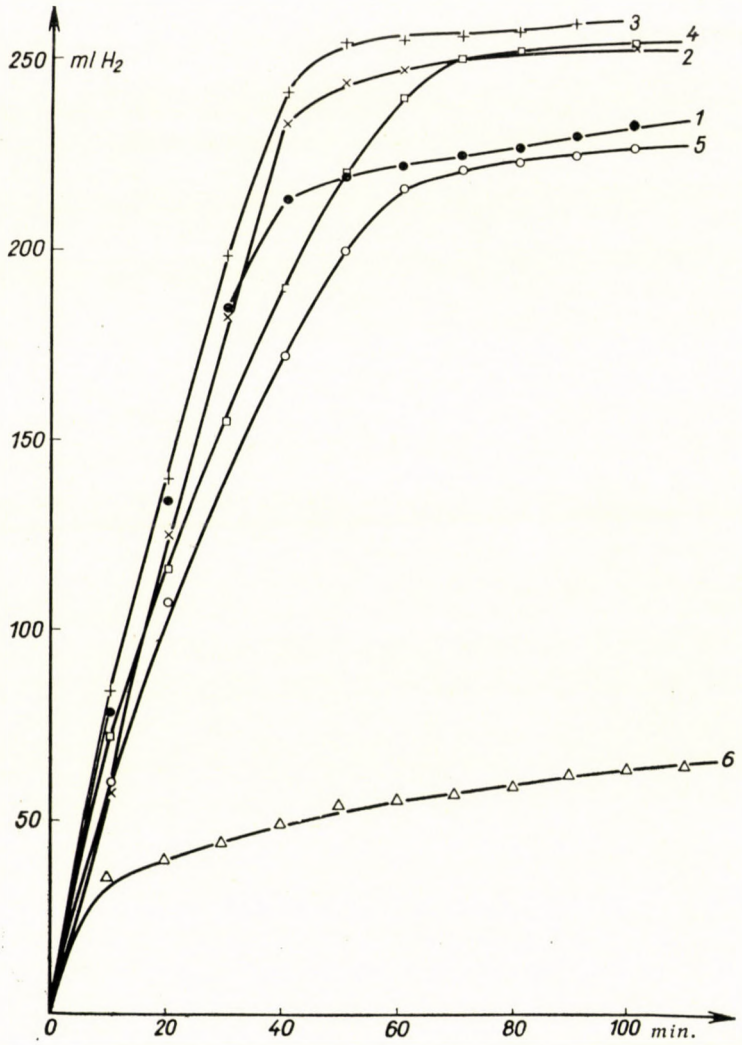


Fig. 3. Effect of oxalic acid on the hydrogenation of benzophenone
1. without oxalic acid; 2. 0,00001 mole, 3. 0,0001 mole, 4. 0,001 mole, 5. 0,01 mole, 6. 0,1 mole and 7. 1,0 mole of oxalic acid

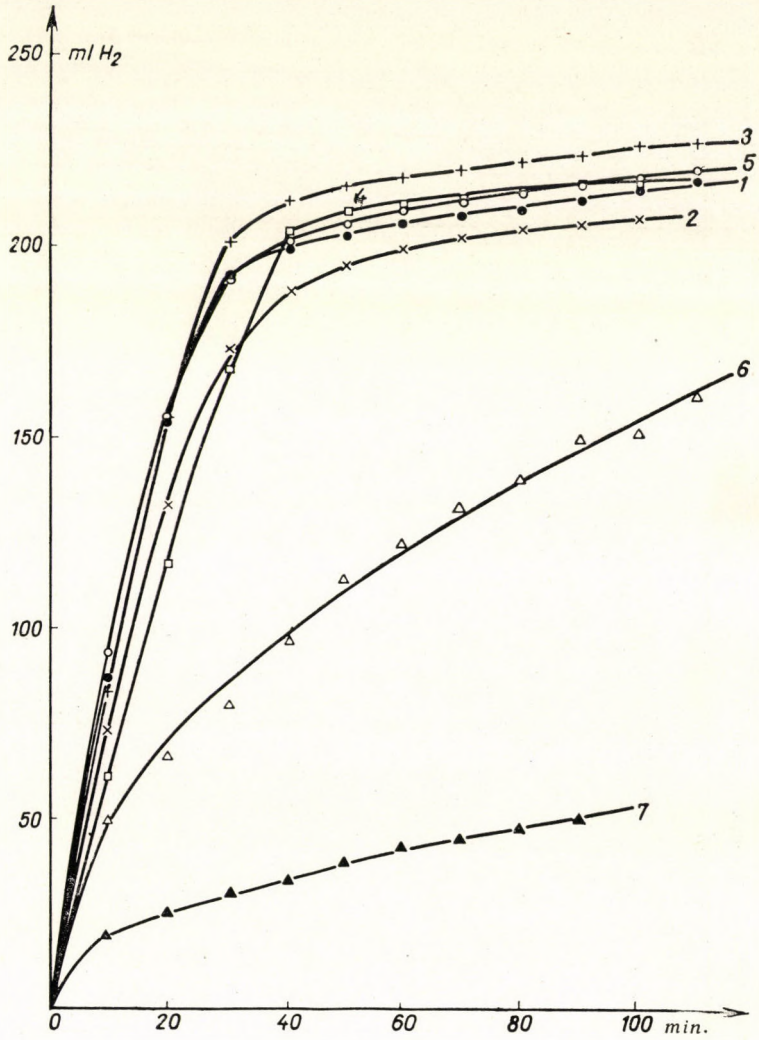


Fig. 4. Effect of oxalic acid on the hydrogenation of benzaldehyde
1. without oxalic acid ; 2. 0,00001 mole, 3. 0,0001 mole, 4. 0,001 mole, 5. 0,01 mole, 6. 0,1 mole and 7. 1,0 mole of oxalic acid

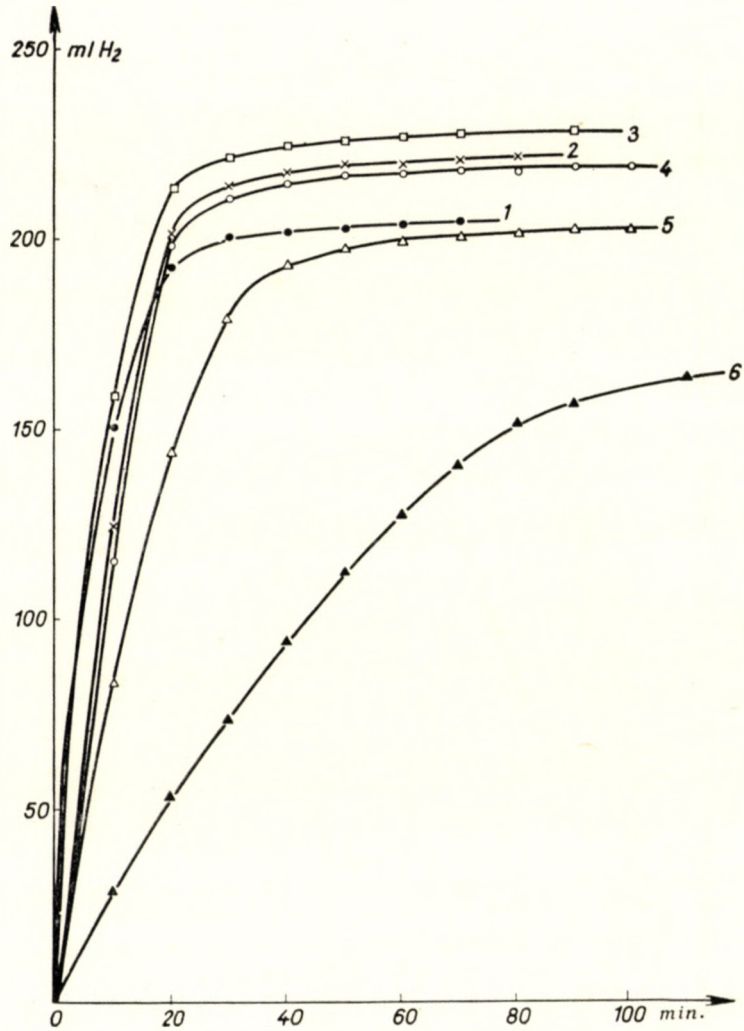


Fig. 5. Effect of oxalic acid on the hydrogenation of eugenol
1. without oxalic acid ; 2. 0,0001 mole, 3. 0,001 mole, 4. 0,01 mole, 5. 0,1 mole and 6. 1,0 mole of oxalic acid

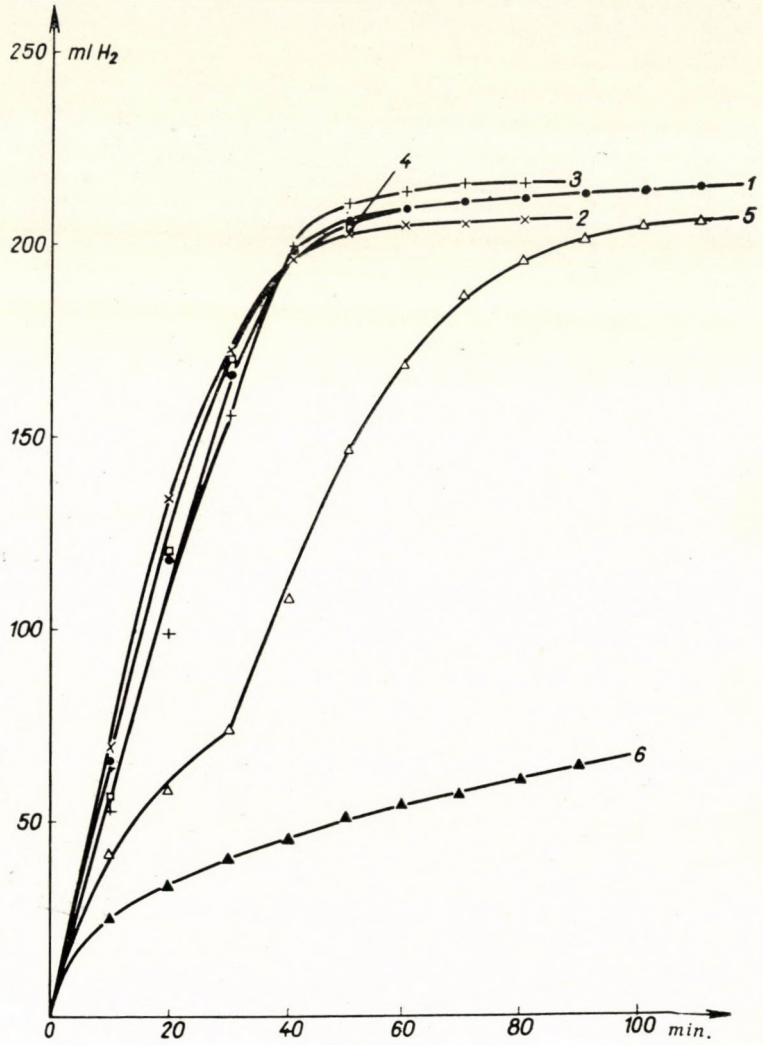


Fig. 6. Effect of oxalic acid on the hydrogenation of benzyl cyanide . without oxalic acid ; 2. 0,0001 mole, 3. 0,001 mole, 4. 0,01 mole, 5. 0,1 mole and 6. 1,0 mole of oxalic acid

In the hydrogenation of *nitrobenzene*, the activity and effectiveness of catalyst could be raised by the addition of 0,0001 mole of oxalic acid (Fig. 7).

In further experiments the effect of *acetic acid* was examined. In the hydrogenation of *acetone*, both the activity and the effectiveness of catalyst were raised by 0,0001 mole of acetic acid. However, this action converted to an opposite effect in the presence of already 0,01 mole of acetic acid. Thus, with 5 moles of acetic acid there was practically no hydrogen uptake at all (Fig. 8).

Acetophenone proved to be much less sensitive to poisoning by acetic acid, in that 5 moles of acid reduced the catalytic activity to about half of the original value. Actually no increasing effect could be observed (Fig. 9).

Benzophenone was sensitive to poisoning by acid. Already 0,01 mole of acetic acid reduced the activity of catalyst (Fig. 10).

In hydrogenating *benzaldehyde*, both the effectiveness and the activity of catalyst increased with the addition of 1 mole of acetic acid. Benzaldehyde showed a striking insensitivity to the inhibiting action of acetic acid. The activity of catalyst was not appreciably reduced by 5 moles of acid, only the effectiveness of catalyst diminished to about half of the original value (Fig. 11).

Eugenol was also in the case of acetic acid less sensitive to variations of acid concentration. Complete hydrogenation, although at a slightly slower rate, could be attained even with 5 moles of acetic acid (Fig. 12).

On the whole, a similar case occurred with *benzyl cyanide* as well (Fig. 13).

The effect of acetid acid was of the greatest interest with *nitrobenzene*. Namely, both the activity and the effectiveness of catalyst could appreciably be raised. The optimum concentration of acid ranged 3 moles. However, no essential differences appeared between the effects of 2 and 4 moles of acid, whereas a definite peak value of activity and effectiveness manifested itself with 3 moles of acid (Fig. 14).

It seemed practical to examine in a similar way the derivatives of acetic acid as well. First of all, monochloroacetic acid was subjected to investigations.

In the case of *acetone*, the activity and effectiveness of catalyst were raised by 0,00001 mole of monochloro-acetic acid, and also 0,0001 mole of acid showed favourable effects. Concentrations of 0,001 mole and above proved to be inhibiting, and practically no hydrogen uptake took place with 0,1 mole (Fig. 15).

With *acetophenone*, addition of 0,01 mole of acid was the optimum value with respect to increasing the activity of catalyst, although 0,005 mole had still a favourable effect (Fig. 16).

In the case of *benzophenone*, the optimum acid concentration ranged 0,05 mole (Fig. 17).

With *benzaldehyde*, the effectiveness of catalyst could be raised by 0,2 and 0,1 mole of acid, respectively (Fig. 18).

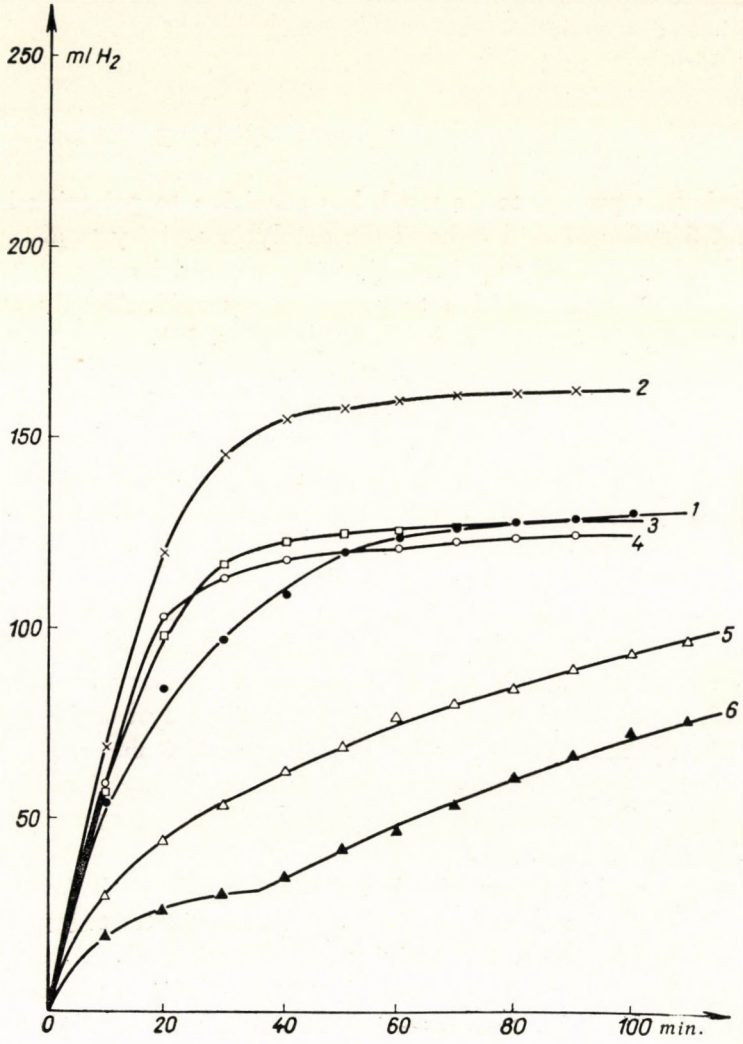


Fig. 7. Effect of oxalic acid on the hydrogenation of nitrobenzene
1. without oxalic acid ; 2. 0,0001 mole, 3. 0,001 mole, 4. 0,01 mole, 5. 0,1 mole and 6. 1,0 mole of oxalic acid



Fig. 8. Effect of acetic acid on the hydrogenation of acetone
1. without acetic acid; 2. 0,0001 mole, 3. 0,001 mole, 4. 0,01 mole, 5. 0,1 mole, 6. 1,0 mole and 7. 5,0 moles of acetic acid

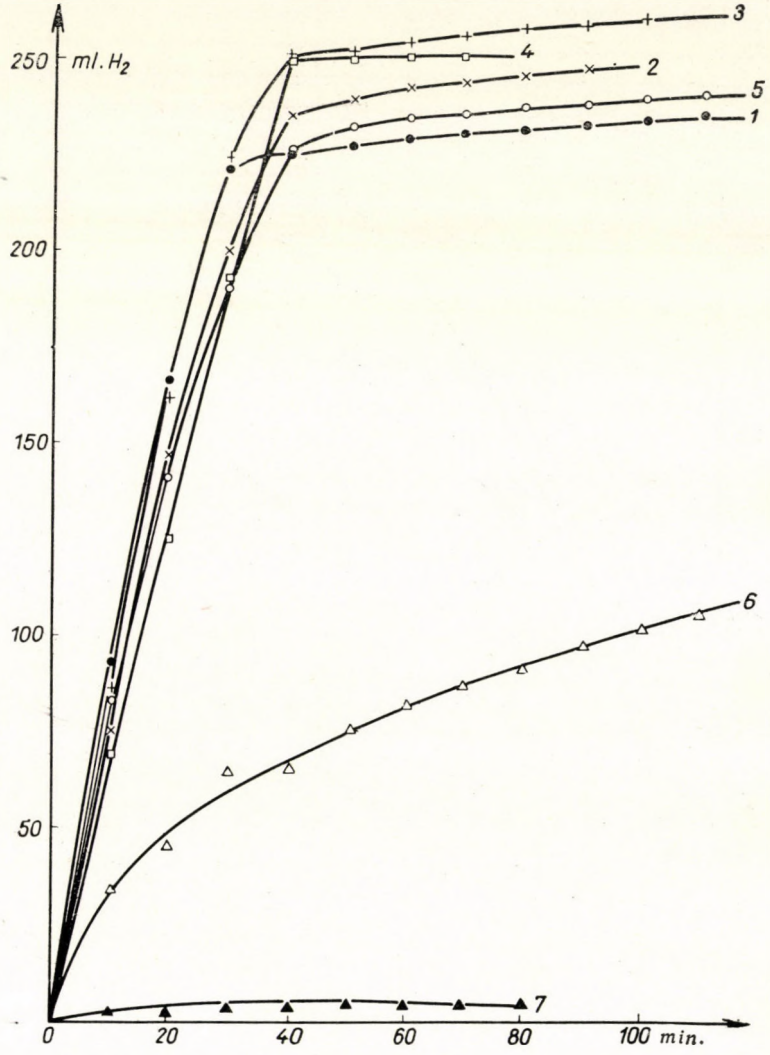


Fig. 2. Effect of oxalic acid on the hydrogenation of acetophenone
1. without oxalic acid; 2. 0,00001 mole, 3. 0,0001 mole, 4. 0,001 mole, 5. 0,01 mole and 6. 0,1 mole of oxalic acid

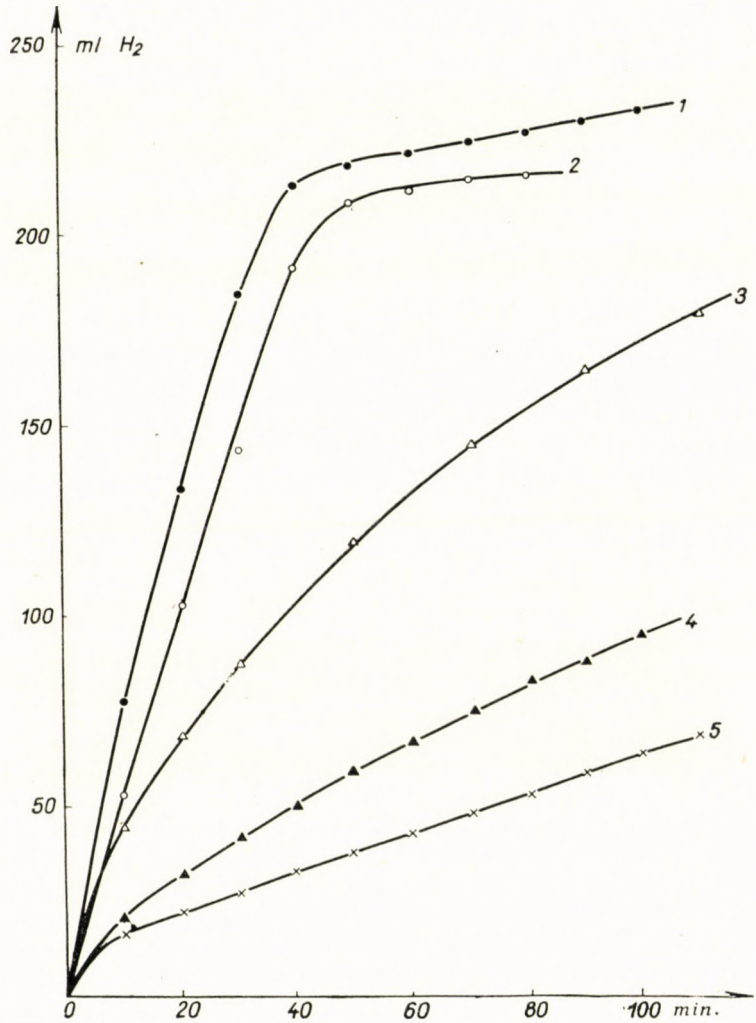


Fig. 10. Effect of acetic acid on the hydrogenation of benzophenone
1. without acetic acid ; 2. 0,01 mole, 3. 0,1 mole, 4. 1,0 mole and 5. 5,0 moles of acetic acid

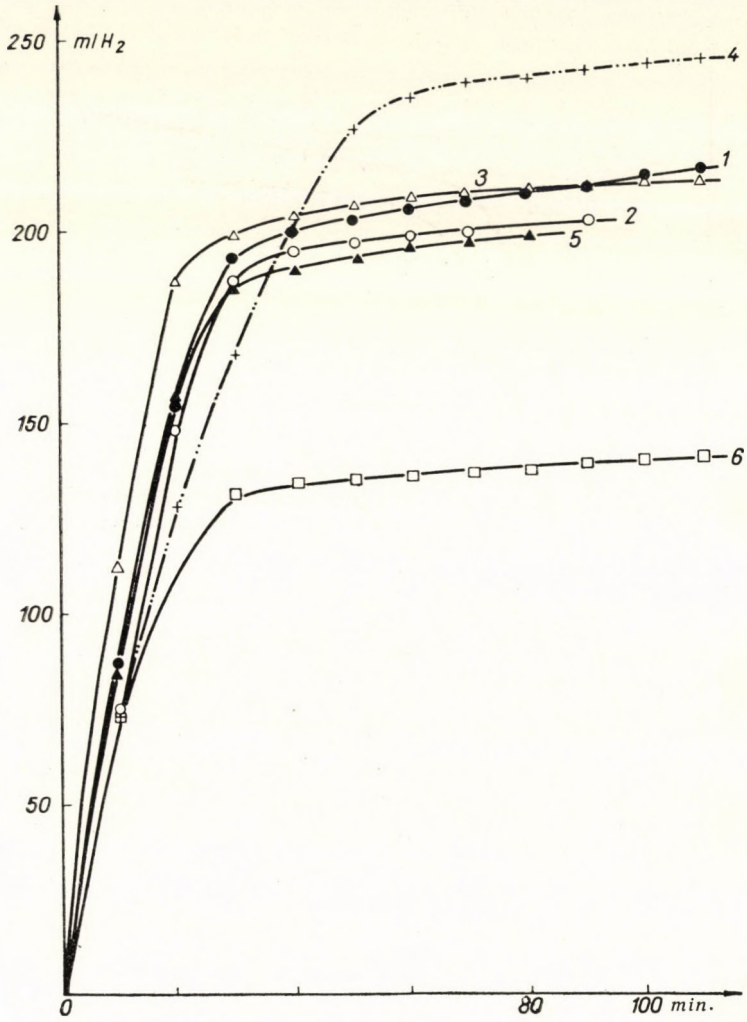


Fig. 11. Effect of acetic acid on the hydrogenation of benzaldehyde
1. without acetic acid; 2. 0,01 mole, 3. 0,1 mole, 4. 1,0 mole, 5. 2,0 moles and 6. 5,0 moles of acetic acid

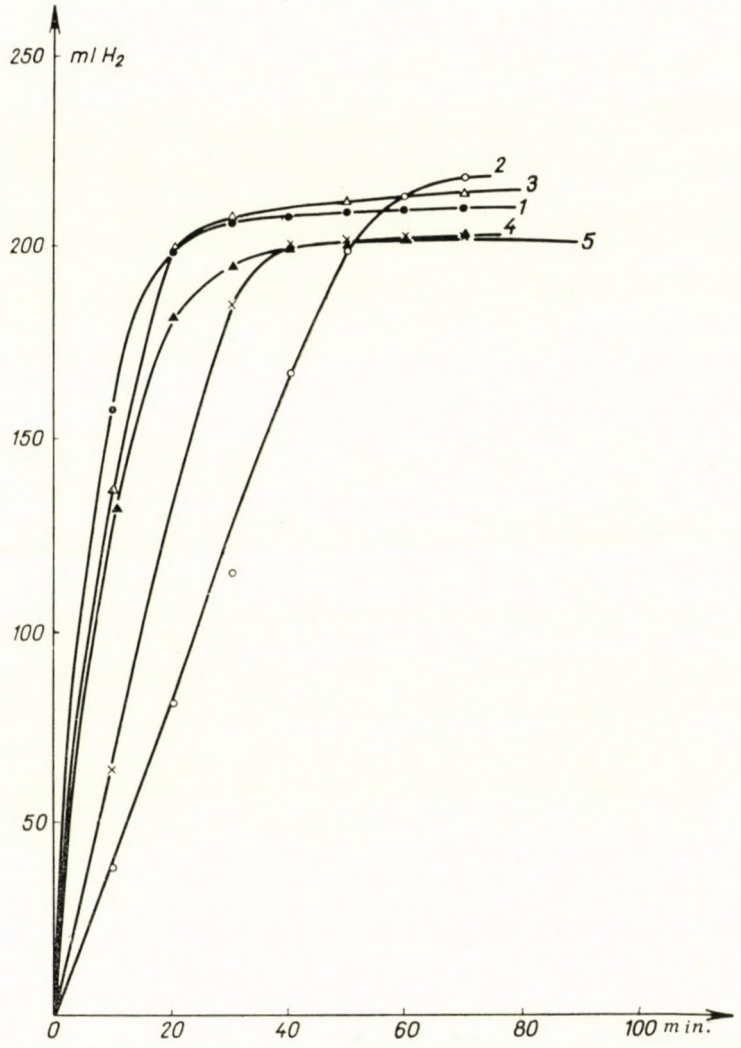


Fig. 12. Effect of acetic acid on the hydrogenation of eugenol
1. without acetic acid; 2. 0,01 mole, 3. 0,1 mole, 4. 1,0 mole and 5. 5,0 moles of acetic acid

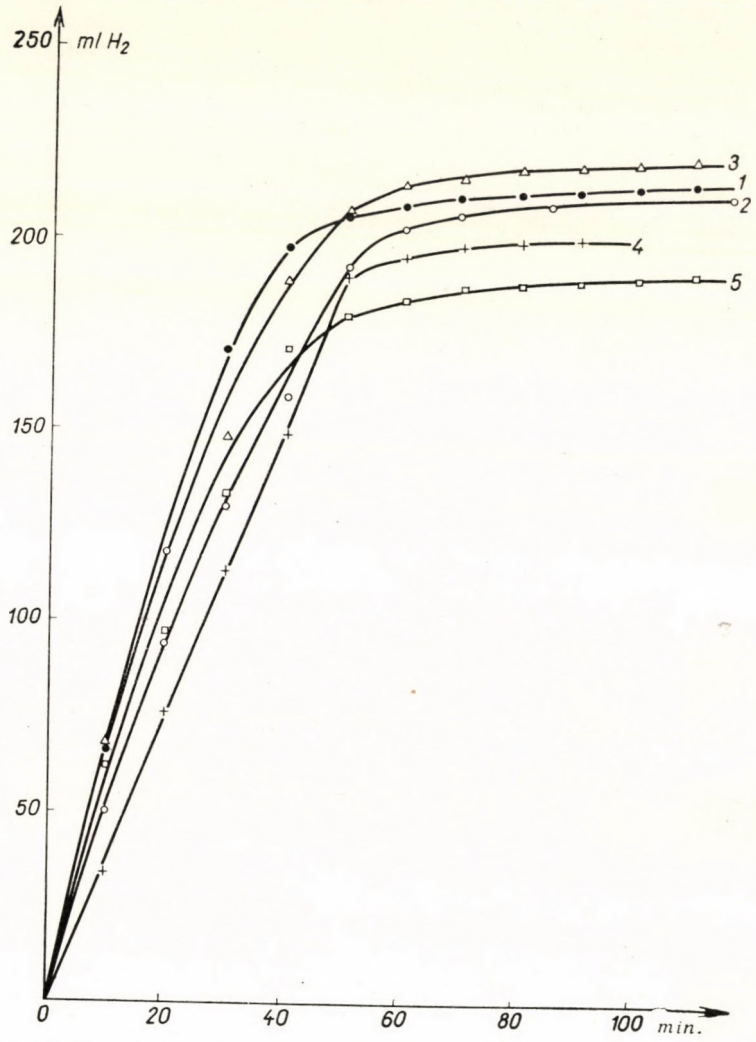


Fig. 13. Effect of acetic acid on the hydrogenation of benzyl cyanide
1. without acetic acid; 2. 0,01 mole, 3. 0,1 mole, 4. 1,0 mole and 5. 5,0 moles of acetic acid

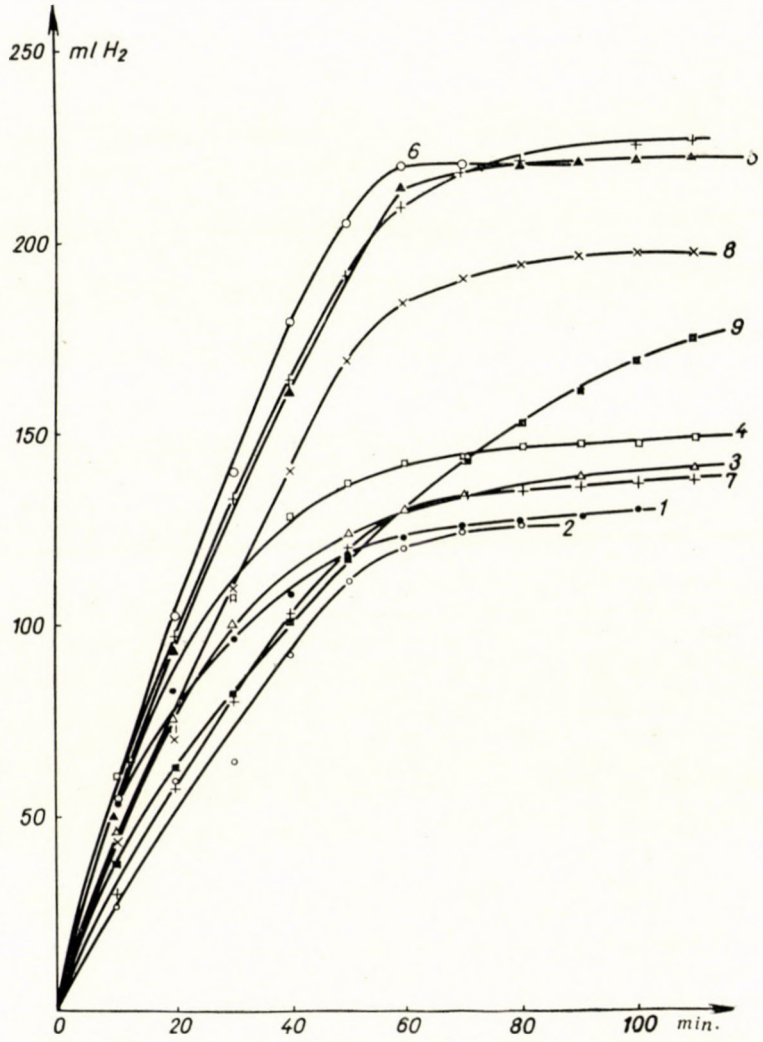


Fig. 14. Effect of acetic acid on the hydrogenation of nitrobenzene
1. without acetic acid ; 2. 0,01 mole, 3. 0,1 mole, 4. 1,0 mole, 5. 2,0 moles, 6. 3,0 moles, 7. 4,0 moles, 8. 5,0 moles and 9. 7,0 moles of acetic acid

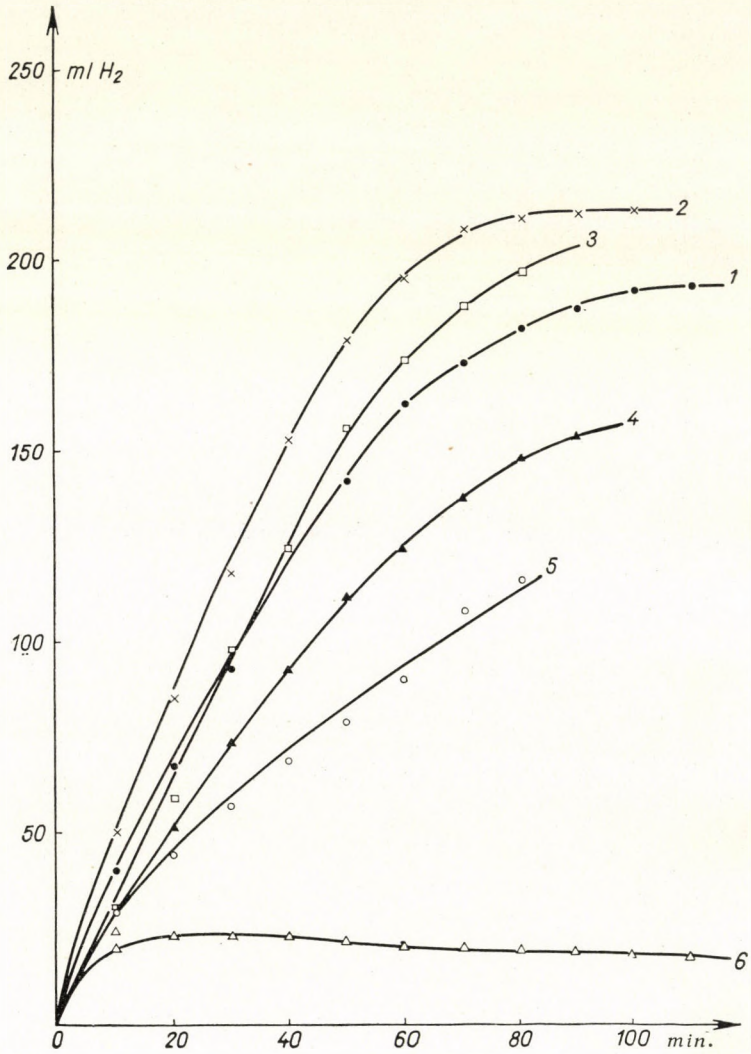


Fig. 15. Effect of chloroacetic acid on the hydrogenation of acetone
1. without chloroacetic acid; 2. 0,00001 mole, 3. 0,0001 mole, 4. 0,001 mole, 5. 0,01 mole and 6. 0,1 mole of chloroacetic acid

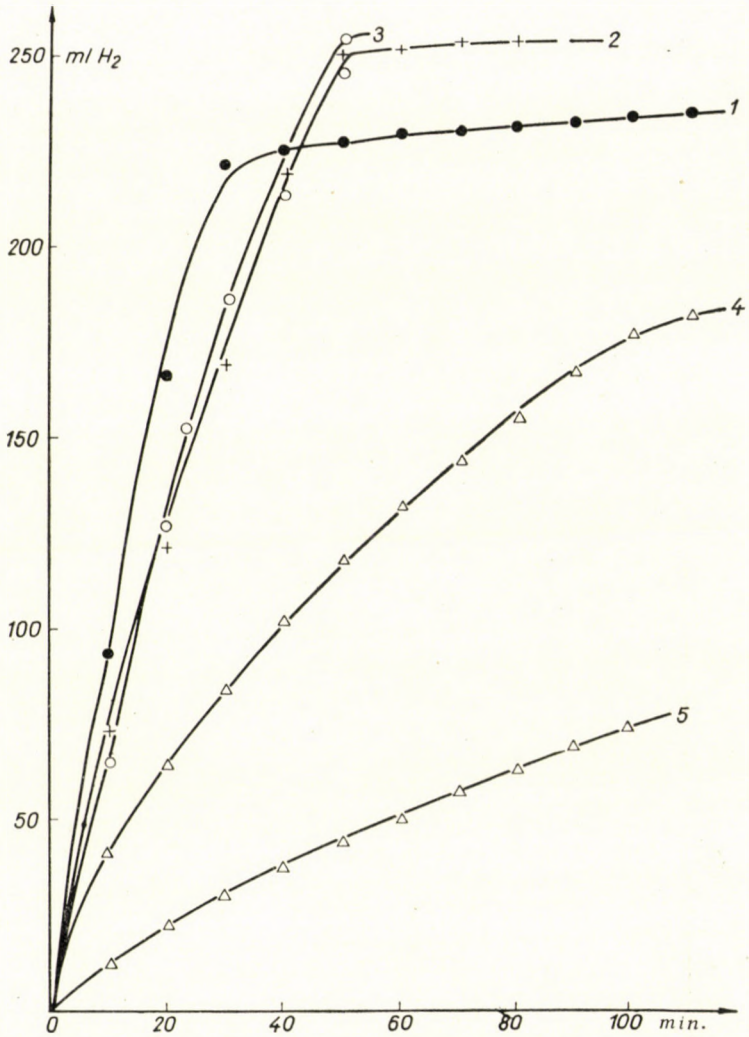


Fig. 16. Effect of chloroacetic acid on the hydrogenation of acetophenone
1. without chloroacetic acid ; 2. 0,005 mole, 3. 0,01 mole, 4. 0,1 mole and 5. 1,0 mole of chloroacetic acid

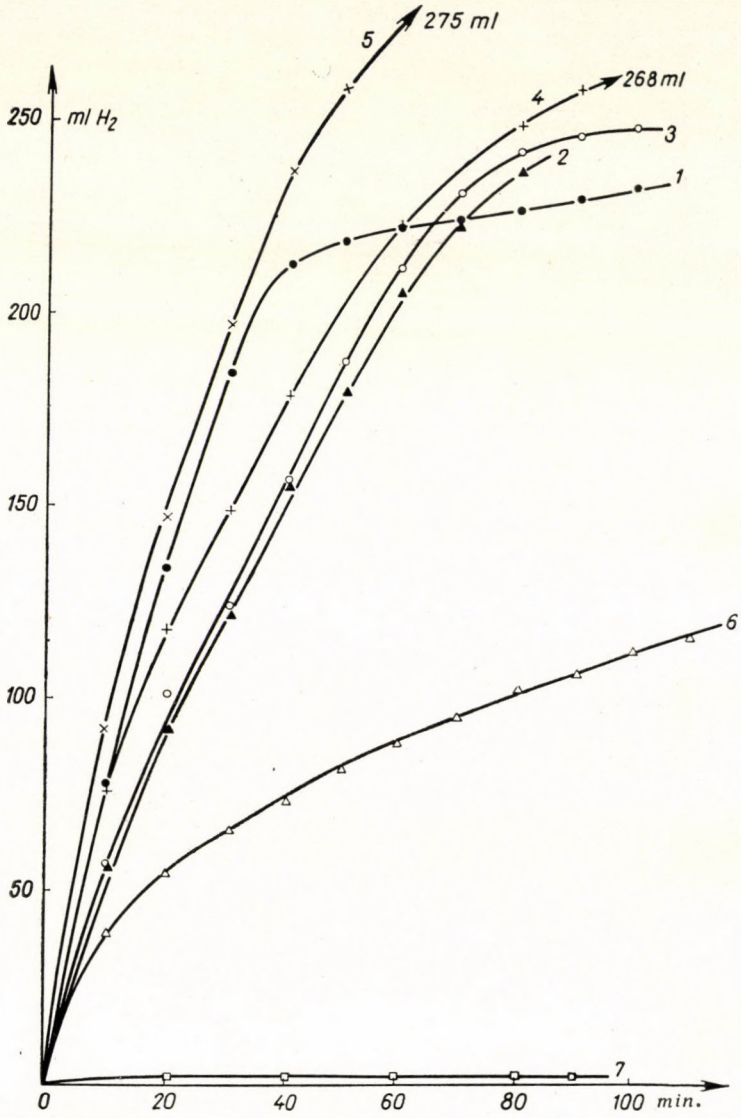


Fig. 17. Effect of chloroacetic acid on the hydrogenation of benzophenone
1. without chloroacetic acid ; 2. 0,005 mole, 3. 0,01 mole, 4. 0,02 mole, 5. 0,05 mole, 6. 0,1 mole and 7. 1,0 mole of chloroacetic acid

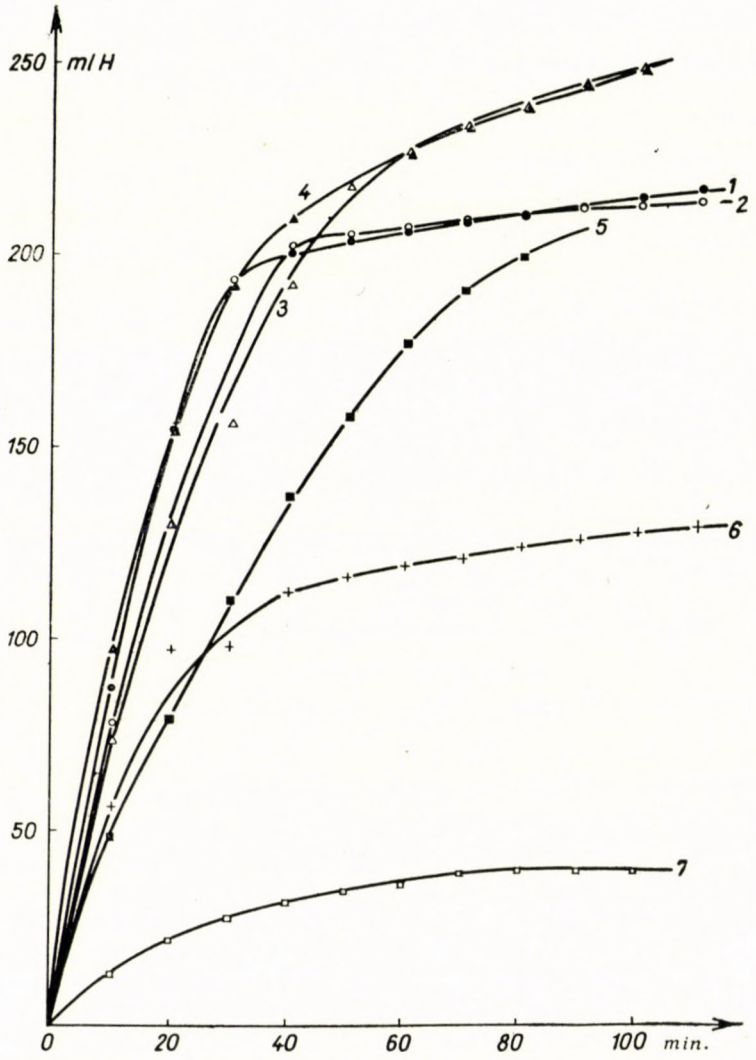


Fig. 18. Effect of chloroacetic acid on the hydrogenation of benzaldehyde
1. without chloroacetic acid; 2. 0,01 mole, 3. 0,1 mole, 4. 0,2 mole, 5. 0,4 mole, 6. 1,0 mole and 7. 5,0 moles of chloroacetic acid

A similar case occurred with *eugenol* as well, with acid concentrations of 0,01, 0,001 and 0,03 mole, respectively (Fig. 19).

In the case of *benzyl cyanide*, the optimum appeared with 0,4 mole of acid (Fig. 20).

With *nitrobenzene*, hydrogen uptake was quantitative in an acid concentration of 1 mole, when also the activity of catalyst was raised. The effectiveness nearly attained the double value of the original one (Fig. 21).

Experiments carried out with trichloro-acetic acid gave the following results:

In the case of *acetone*, the optimum increase in the activity of catalyst was attained with 0,00001 mole, whilst that in the effectiveness with 0,0001 mole of acid. Practically no hydrogen uptake appeared with 0,1 mole of acid (Fig. 22).

In hydrogenating *acetophenone*, the optimum addition of acid ranged 0,001 mole when the actual uptake of hydrogen exceeded the calculated one. Conditions were similar, although at a lower activity, with 0,01 mole (Fig. 23).

A similar case was observed with *benzophenone*, in acid concentrations of 0,001 and 0,005 mole, respectively (Fig. 24).

The capability of hydrogenation of *benzaldehyde* could hardly be improved by trichloro-acetic acid (Fig. 25).

In the case of *eugenol*, effectiveness of catalyst increased on adding 0,1 mole of acid (Fig. 26).

The greatest increases in effectiveness were observed on *benzyl cyanide*, with 0,1 and 0,15 mole of acid, respectively. In the latter case, the actual hydrogen uptake exceeded the calculated one (Fig. 27).

With *nitrobenzene*, effectiveness and activity of catalyst could be raised by various additions, the greatest increases being observed at 0,1 and 0,15 mole of acid, respectively (Fig. 28).

Experiments were also conducted with an inorganic acid (hydrochloric acid).

In the case of *acetone*, activity and effectiveness of catalyst could be raised in that hydrogenation progressed quantitatively with 0,001 and 0,0001 mole of acid (Fig. 29).

In the hydrogenation of *acetophenone*, no essential changes were observed in the examined interval of concentrations (Fig. 30).

Conditions were similar in the case of *benzophenone*, *benzaldehyde* and *benzyl cyanide* as well (Figs. 31, 32 and 33).

In the case of *eugenol* and *nitrobenzene*, favourable affects were attained with 0,0001 and 0,001 mole of acid, respectively (Figs. 34 and 35).

In order to establish whether the afore-mentioned phenomena are essentially affected by the dissociation of acids, a series of experiments were conducted with acetone in an aqueous medium (Figs. 36—38). Catalytic activ-

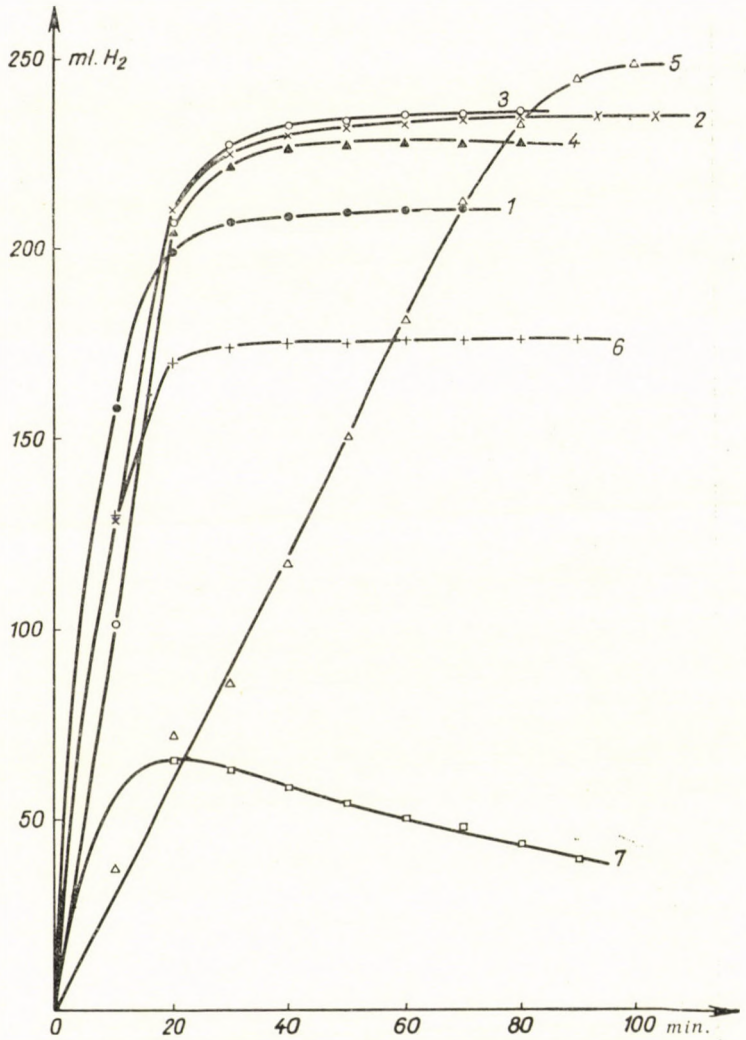


Fig. 19. Effect of chloroacetic acid on the hydrogenation of eugenol
1. without chloroacetic acid ; 2. 0,001 mole, 3. 0,01 mole, 4. 0,03 mole, 5. 0,1 mole, 6. 1,0 mole and 7. 5,0 moles of chloroacetic acid

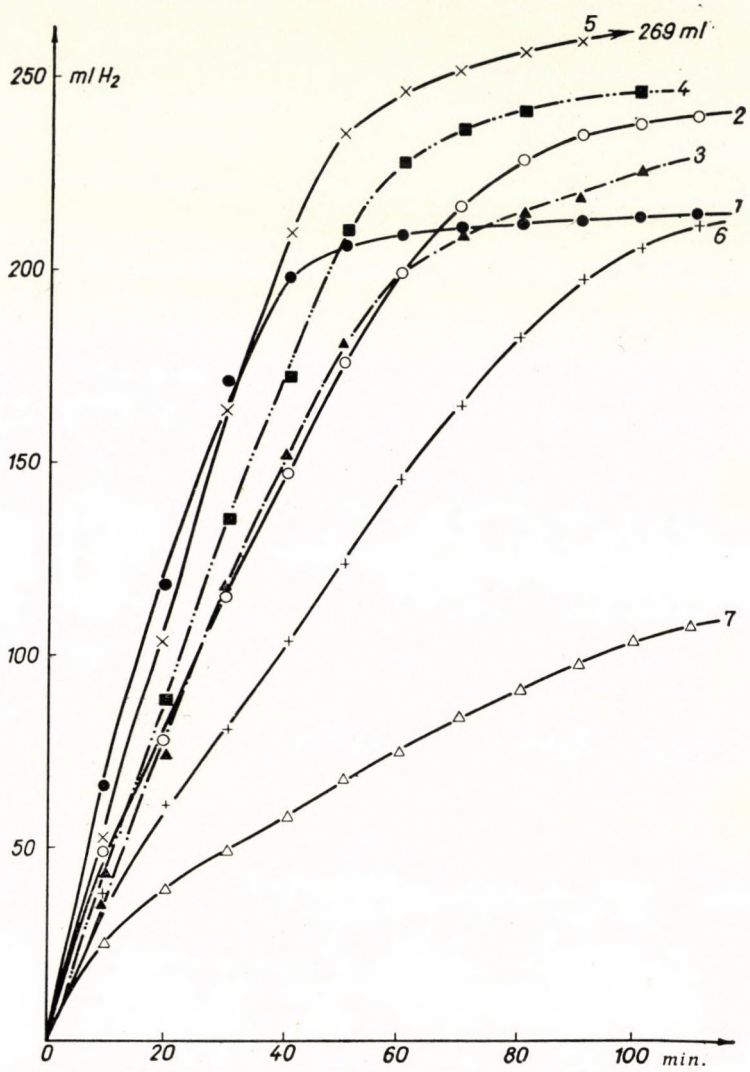


Fig. 20. Effect of chloroacetic acid on the hydrogenation of benzyl cyanide
1. without chloroacetic acid ; 2. 0,01 mole, 3. 0,1 mole, 4. 0,2 mole, 5. 0,4 mole, 6. 1,0 mole and 7. 5,0 moles of chloroacetic acid

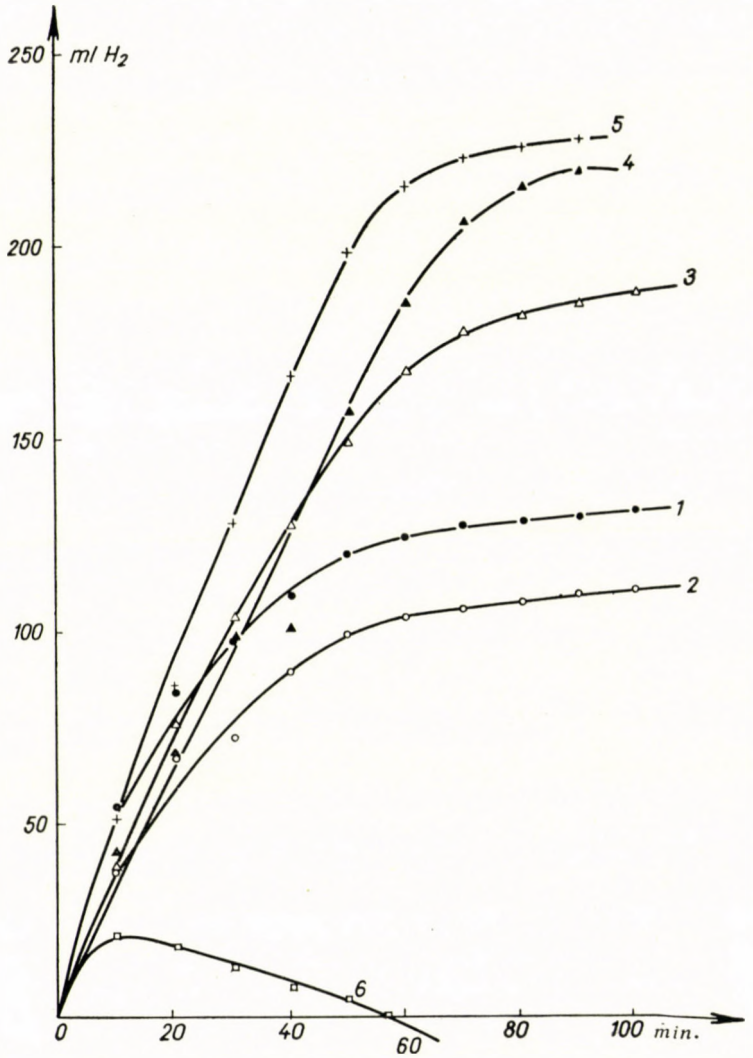


Fig. 21. Effect of chloroacetic acid on the hydrogenation of nitrobenzene
1. without chloroacetic acid; 2. 0,01 mole, 3. 0,1 mole, 4. 1,0 mole, 5. 2,0 moles and 6. 5,0 moles of chloroacetic acid

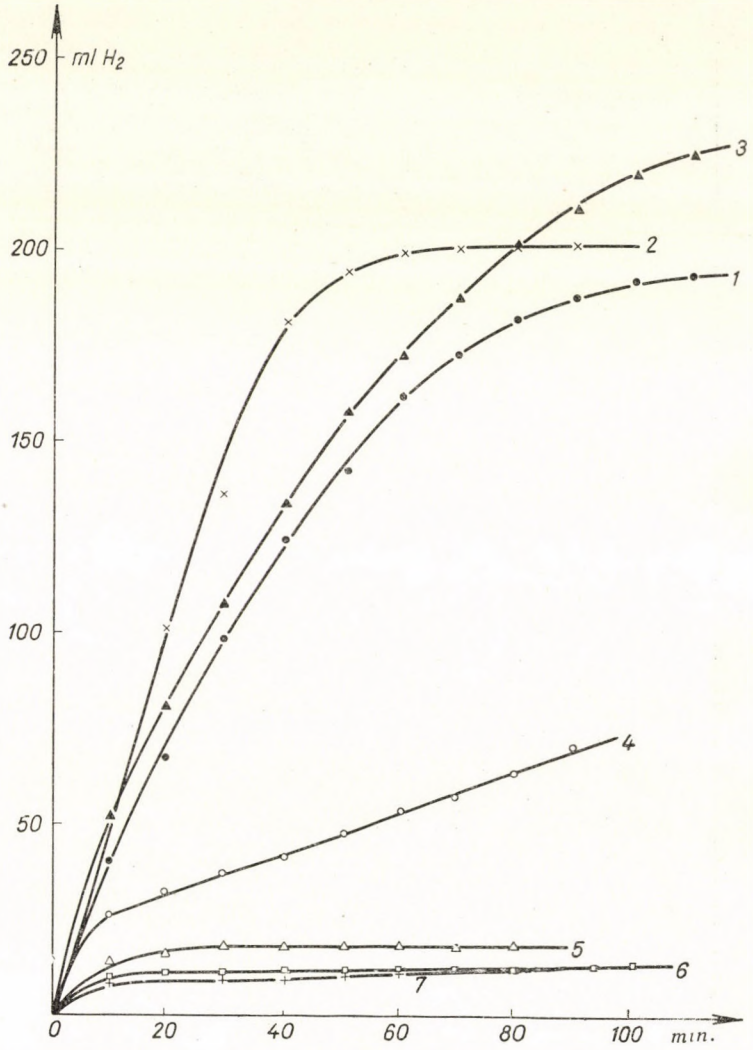


Fig. 22. Effect of trichloroacetic acid on the hydrogenation of acetone . without tricbloroacetic acid ; 2. 0,00001 mole, 3. 0,0001 mole, 4. 0,01 mole, 5. 0,1 mole, 6. 1,0 mole and 7. 5,0 moles of trichloroacetic acid

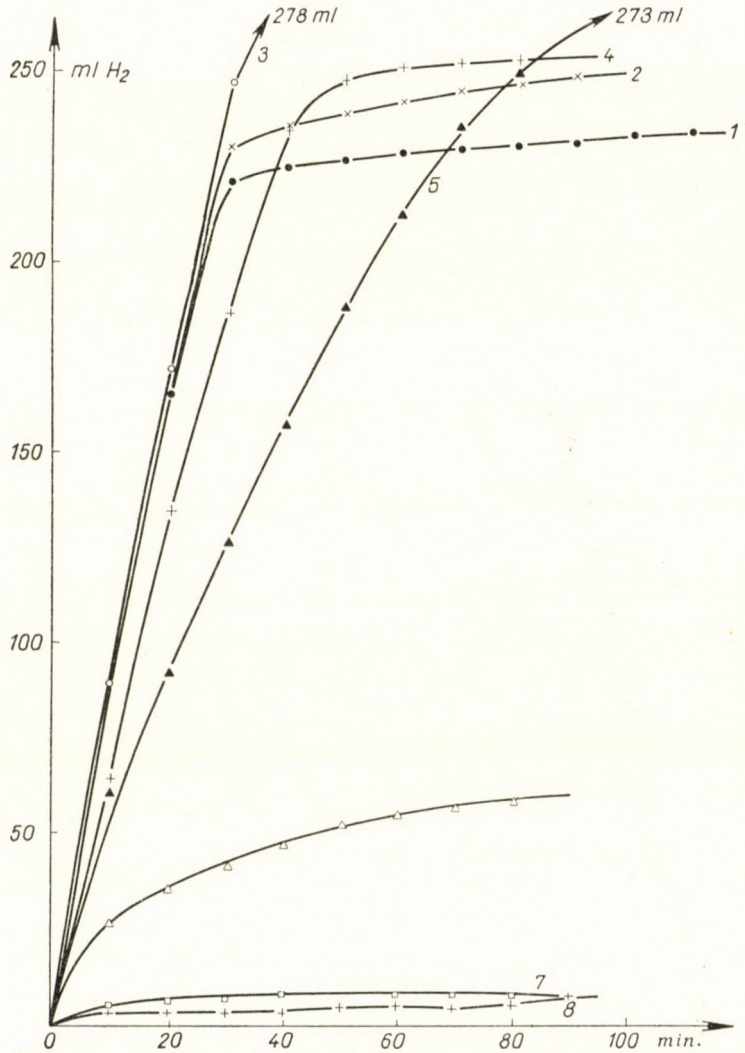


Fig. 23. Effect of trichloroacetic acid on the hydrogenation of acetophenone 1. without trichloroacetic acid; 2. 0,00001 mole, 3. 0,001 mole, 4. 0,005 mole, 5. 0,01 mole, 6. 0,1 mole, 7. 1,0 mole and 8. 5,0 moles of trichloroacetic acid

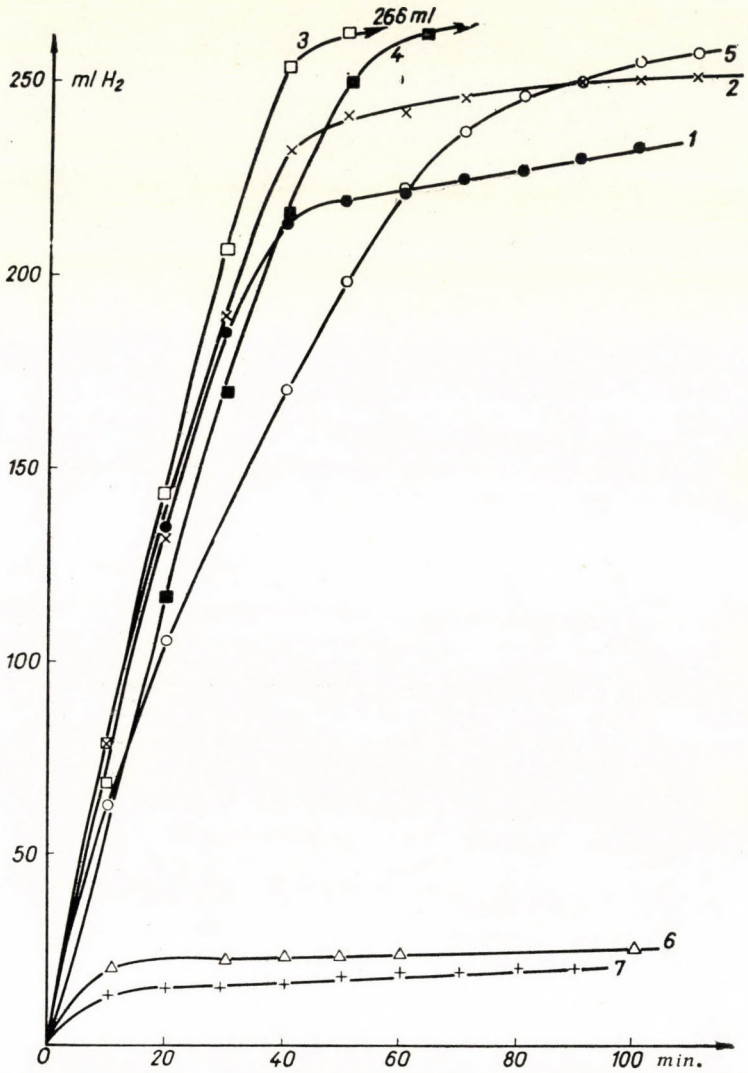


Fig. 24. Effect of trichloroacetic acid on the hydrogenation of benzophenone 1. without trichloroacetic acid; 2. 0,0001 mole, 3. 0,001 mole, 4. 0,005 mole, 5. 0,01 mole, 6. 0,1 mole and 7. 1,0 mole of trichloroacetic acid

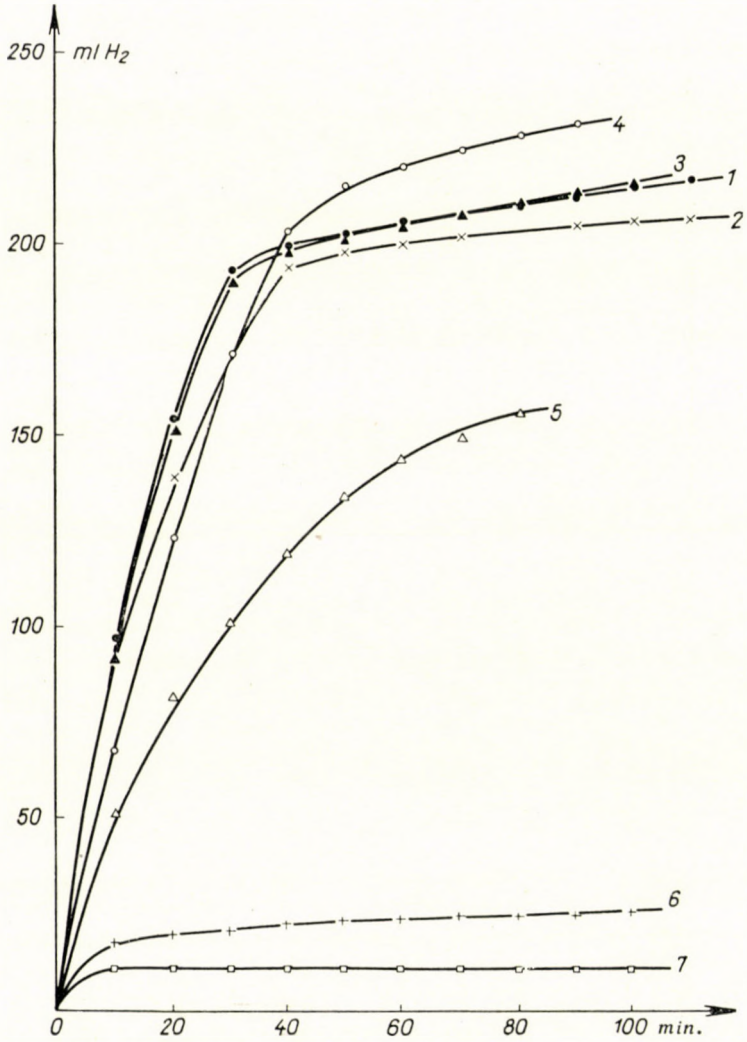


Fig. 25. Effect of trichloroacetic acid on the hydrogenation of benzaldehyde
1. without trichloroacetic acid ; 2. 0,001 mole, 3. 0,005 mole, 4. 0,01 mole, 5. 0,1 mole, 6. 1,0 mole and 7. 5,0 moles of trichloroacetic acid

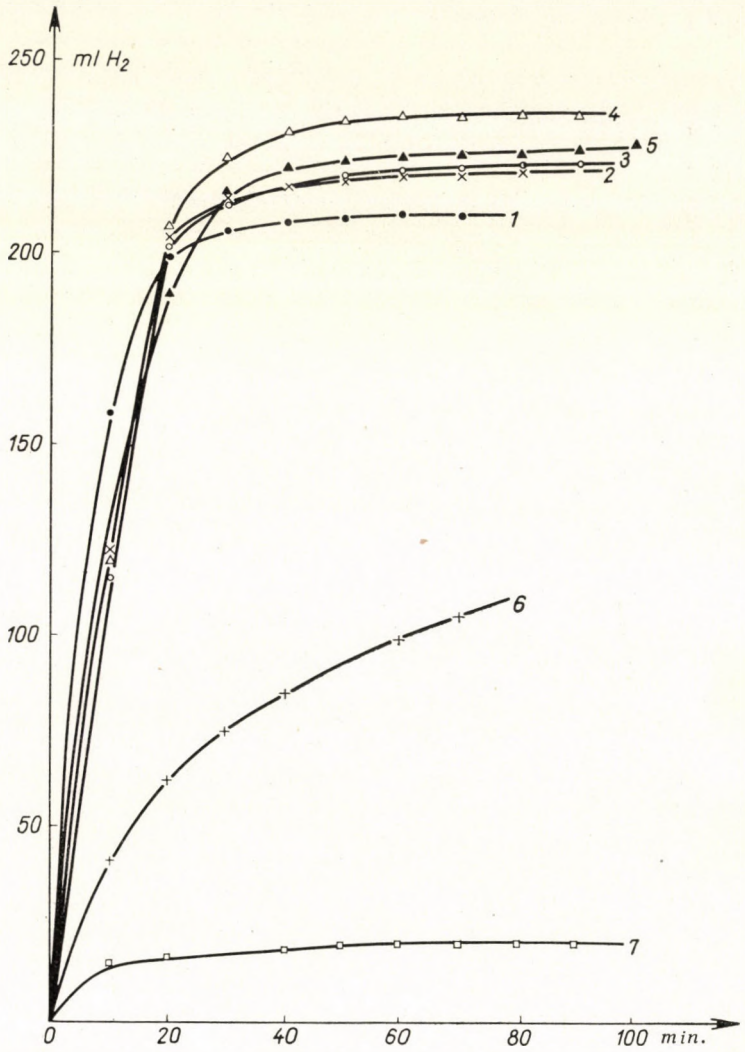


Fig. 26. Effect of trichloroacetic acid on the hydrogenation of eugenol
1. without trichloroacetic acid ; 2. 0,001 mole, 3. 0,01 mole, 4. 1,0 mole, 5. 0,15 mole, 6. 1,0 mole and 7. 5,0 moles of trichloroacetic acid

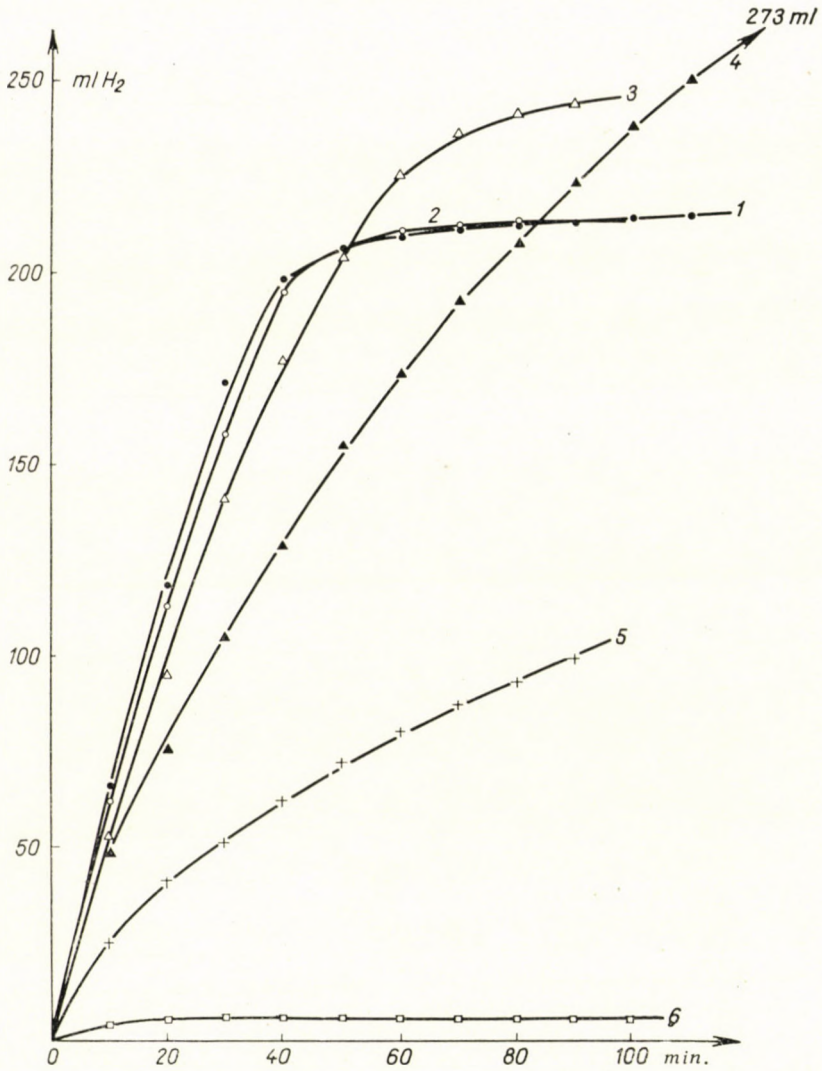


Fig. 27. Effect of trichloroacetic acid on the hydrogenation of benzyl cyanide
1. without trichloroacetic acid; 2. 0,01 mole, 3. 0,1 mole, 4. 0,15 mole, 5. 1,0 mole and 6. 5,0 moles of trichloroacetic acid

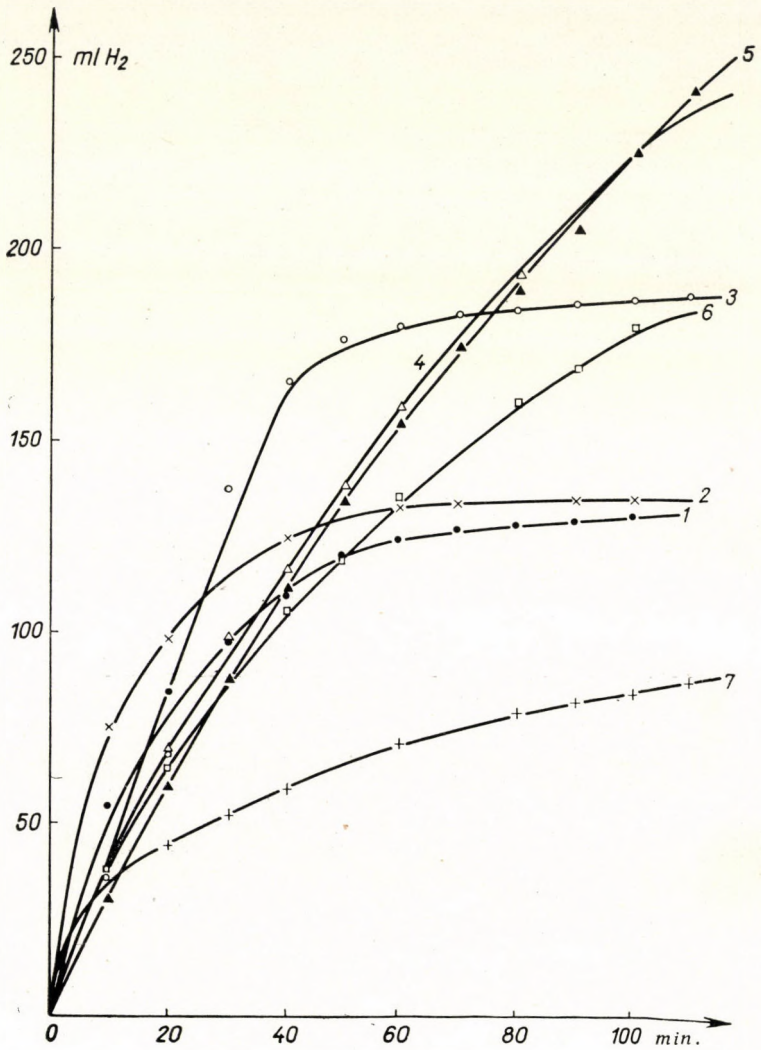


Fig. 28. Effect of trichloroacetic acid on the hydrogenation of nitrobenzene
1. without trichloroacetic acid; 2. 0,001 mole, 3. 0,01 mole, 4. 0,1 mole, 0,15 mole, 6. 0,2 mole and 7. 1,0 mole of trichloroacetic acid

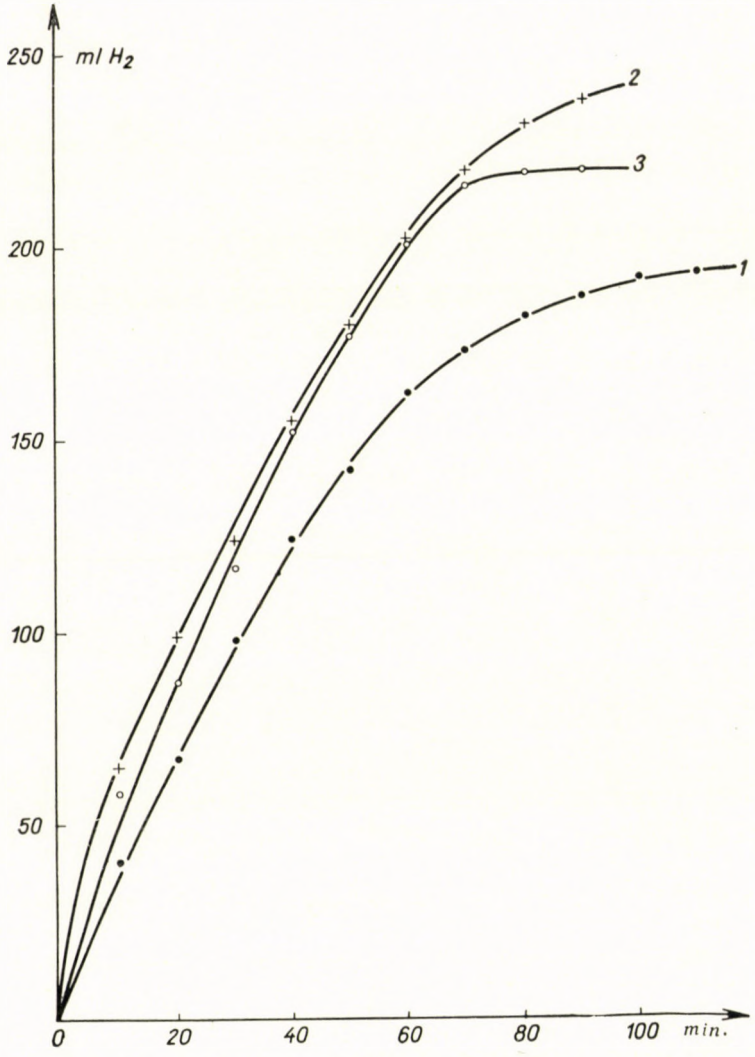


Fig. 29. Effect of hydrochloric acid on the hydrogenation of acetone
1. without hydrochloric acid ; 2. 0,0001 mole and 3. 0,001 mole of hydrochloric acid

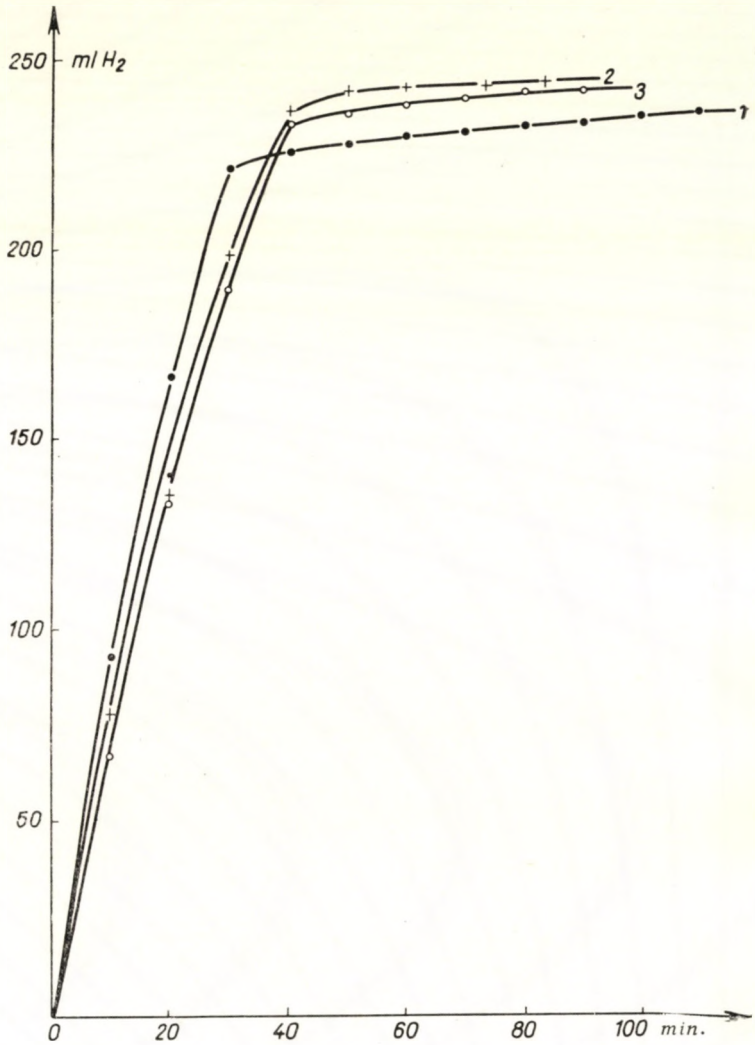


Fig. 30. Effect of hydrochloric acid on the hydrogenation of acetophenone
1. without hydrochloric acid ; 2. 0,0001 mole and 3. 0,001 mole of hydrochloric acid

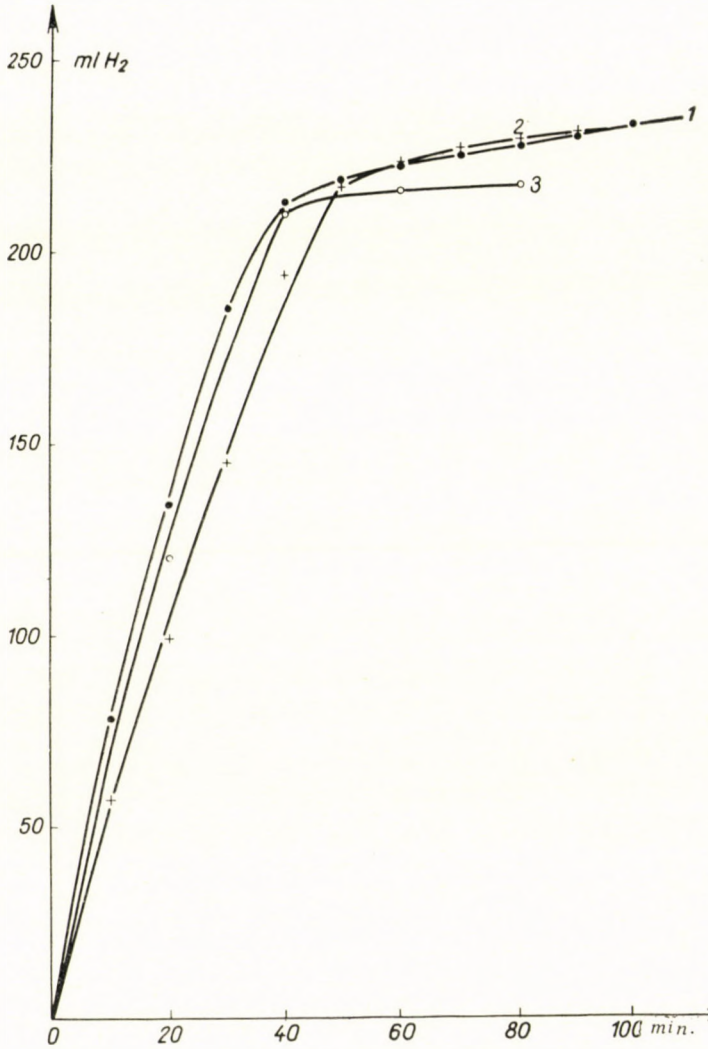


Fig. 31. Effect of hydrochloric acid on the hydrogenation of benzophenone
1. without hydrochloric acid; 2. 0,001 mole and 3. 0,01 mole of hydrochloric acid

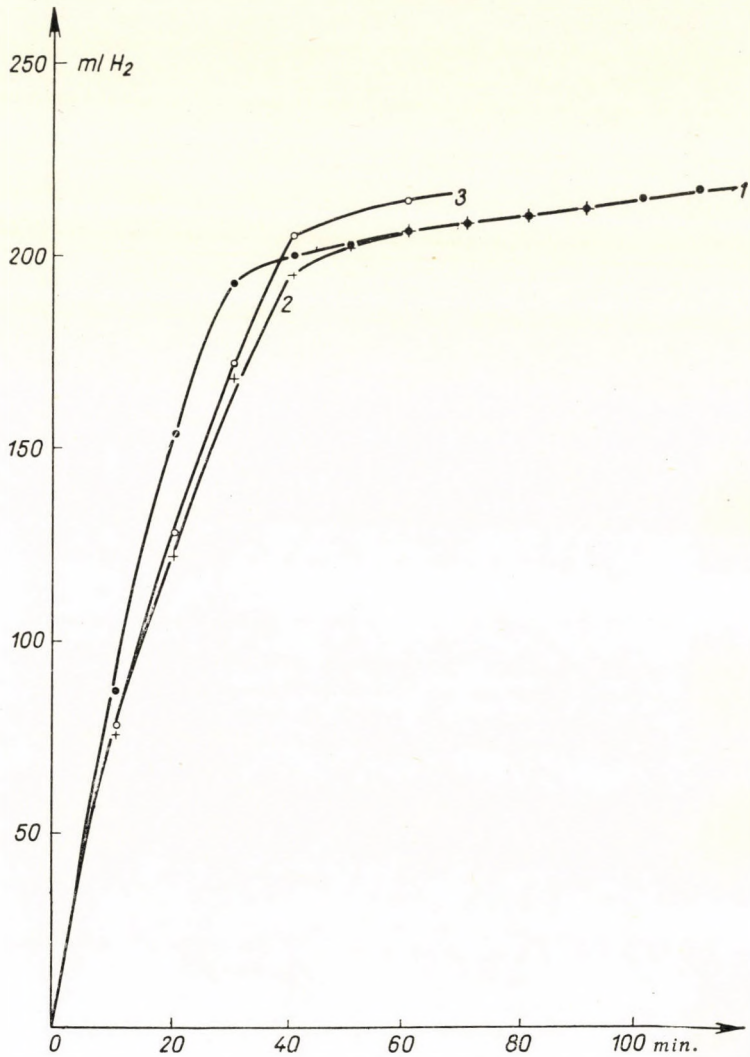


Fig. 32. Effect of hydrochloric acid on the hydrogenation of benzaldehyde
1. without hydrochloric acid ; 2. 0,0001 mole and 3. 0,001 mole of hydrochloric acid

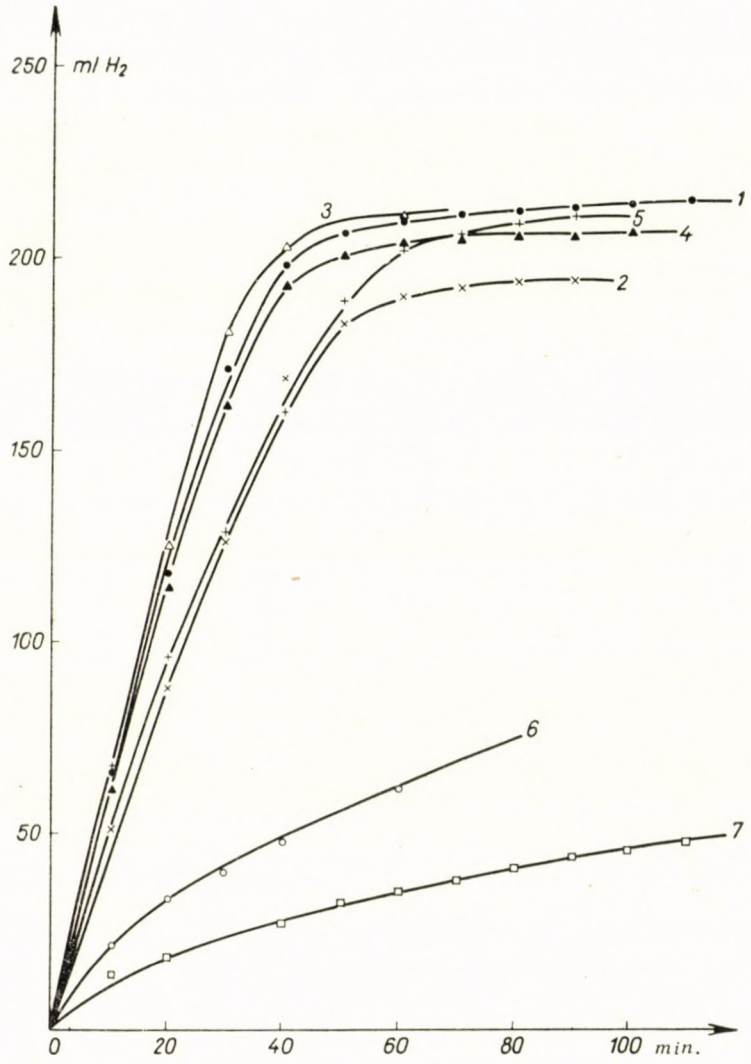


Fig. 33. Effect of hydrochloric acid on the hydrogenation of benzyl cyanide
1. without hydrochloric acid ; 2. 0,00001 mole, 3. 0,0001 mole, 4. 0,001 mole, 5. 0,01 mole, 6. 0,1 mole and 7. 1,0 mole of hydrochloric acid

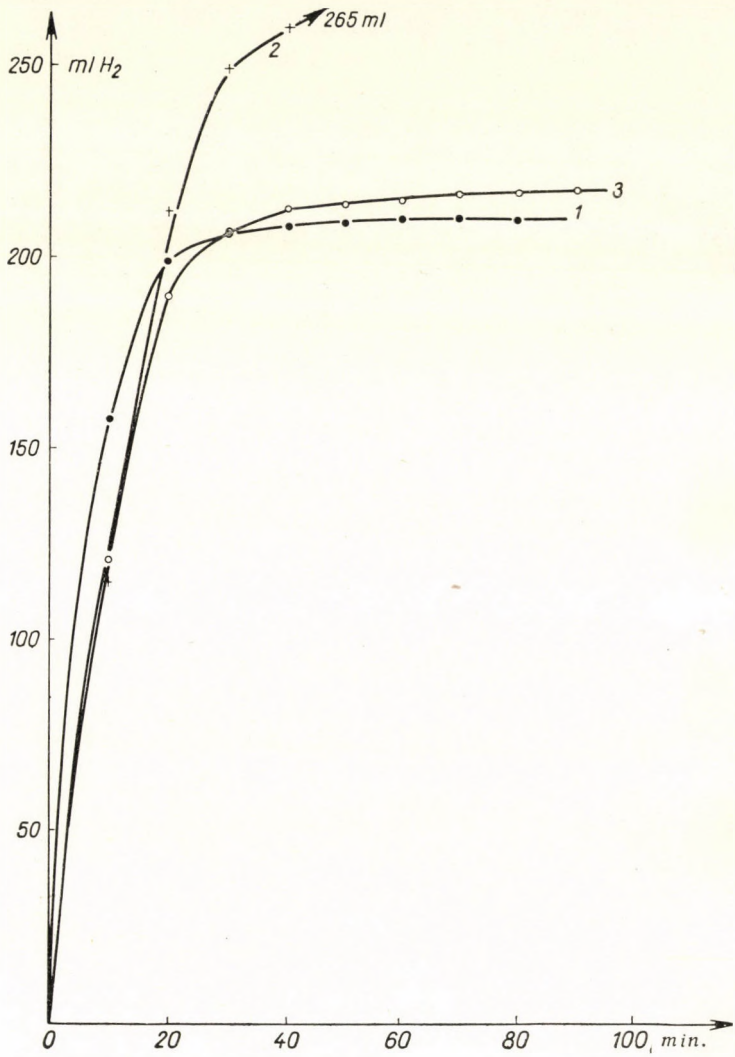


Fig. 34. Effect of hydrochloric acid on the hydrogenation of eugenol
1. without hydrochloric acid ; 2. 0,0001 mole and 3. 0,001 mole of hydrochloric acid

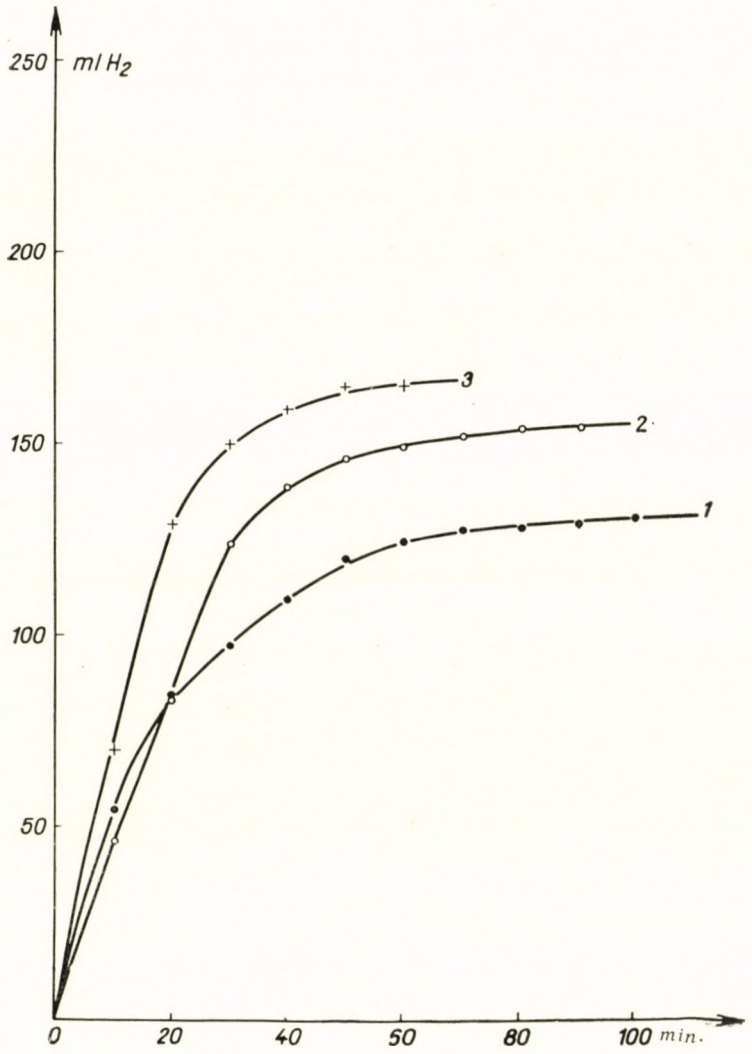


Fig. 35. Effect of hydrochloric acid on the hydrogenation of nitrobenzene
1. without hydrochloric acid ; 2. 0,0001 mole and 3. 0,001 mole of hydrochloric acid

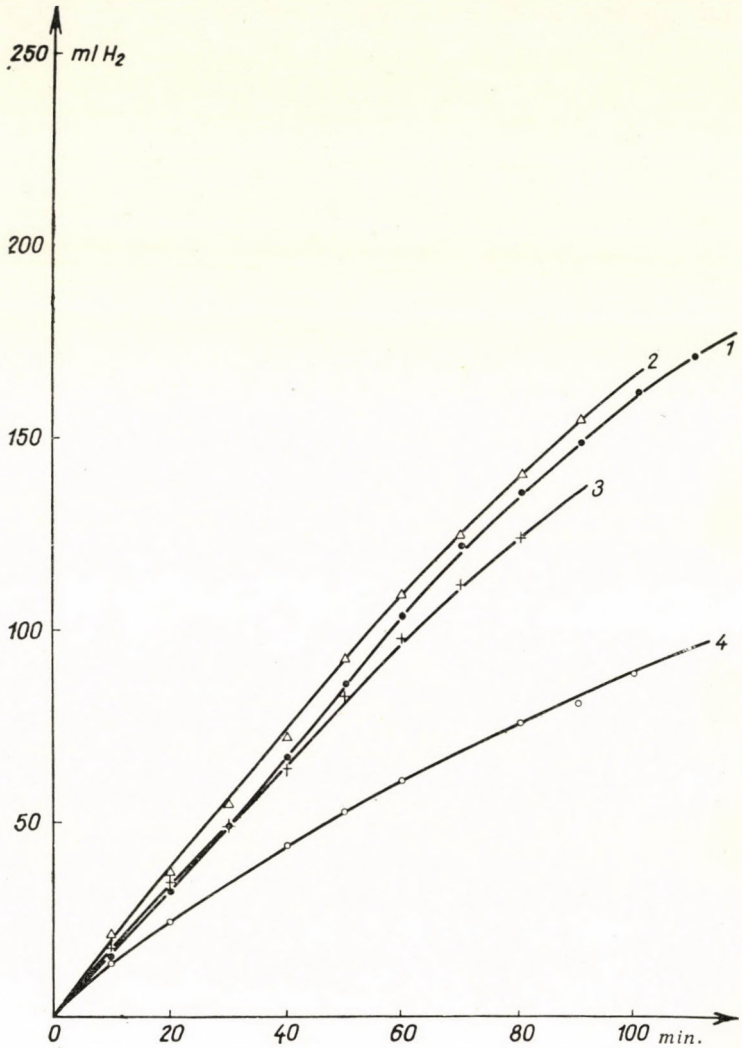


Fig. 36. Effect of oxalic acid on the hydrogenation of acetone in an aqueous medium 1. without oxalic acid ; 2. 0,0001 mole, 3. 0,01 mole and 4. 0,1 mole of oxalic acid

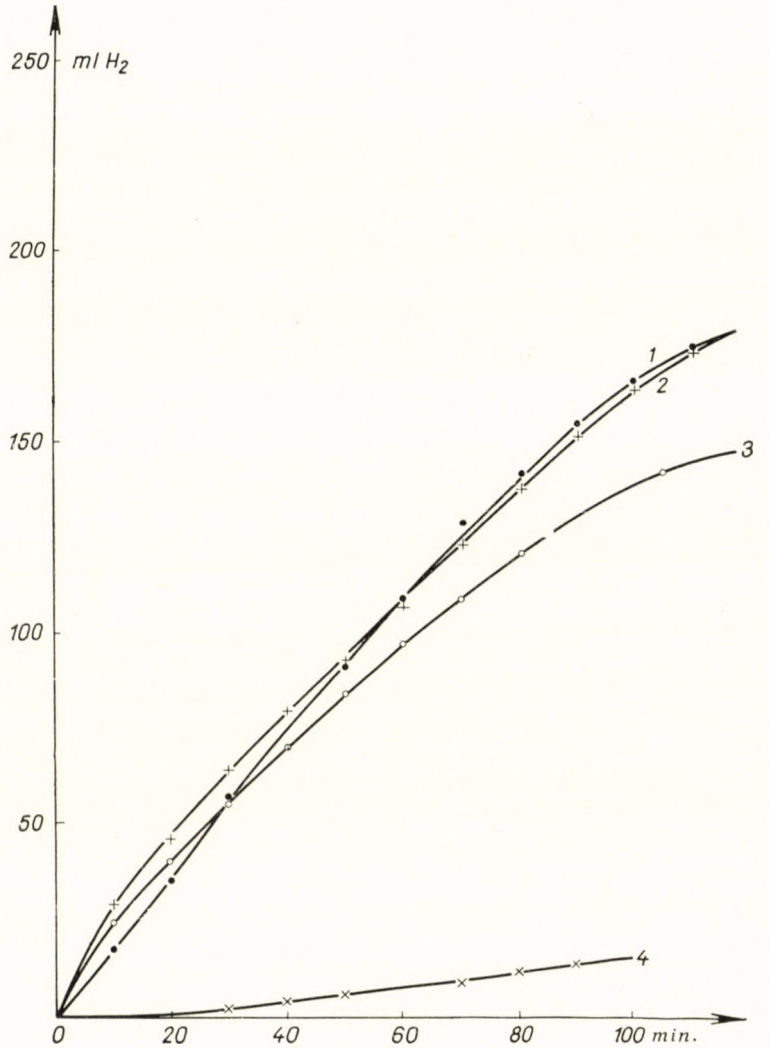


Fig. 37. Effect of acetic acid on the hydrogenation of acetone in an aqueous medium 1. without acetic acid ; 2. 0,0001 mole, 3. 0,01 mole and 4. 0,1 mole of acetic acid

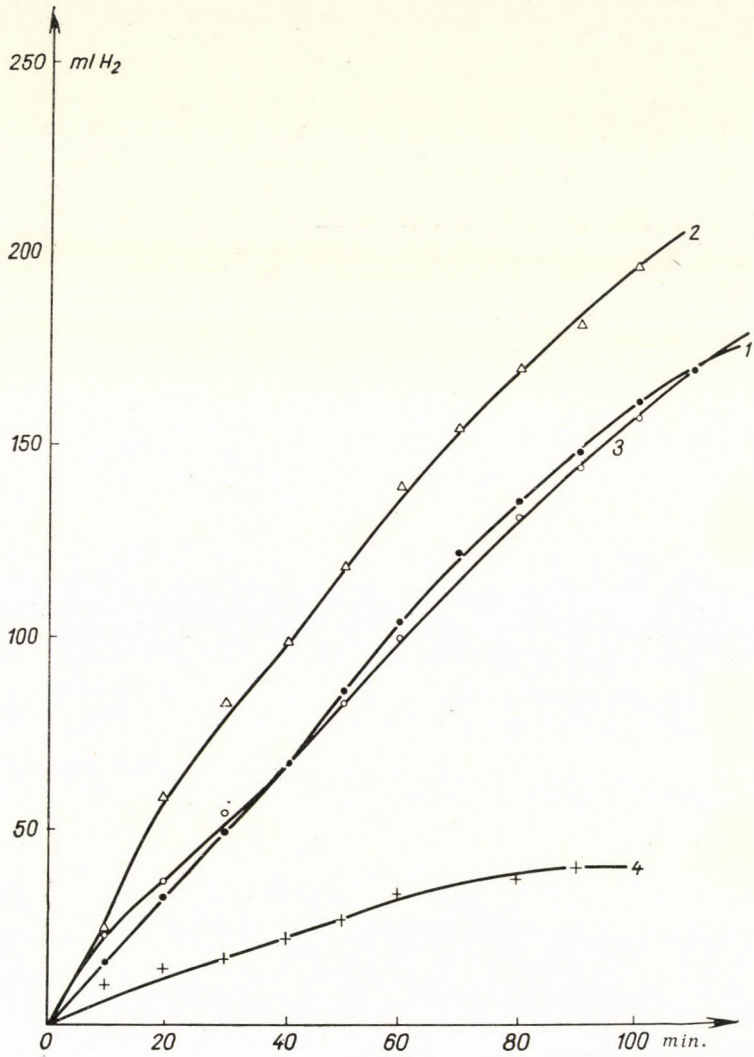


Fig. 38. Effect of chloroacetic acid on the hydrogenation of acetone in an aqueous medium 1. without chloroacetic acid ; 2. 0,0001 mole, 3. 0,01 mole and 4. 0,1 mole of chloroacetic acid

ity, in general, is reduced by the presence of water. On comparing the effect of acids of a concentration identical to that measured in an ethanolic medium to the curves obtained, it appears that the effect of acids in aqueous medium is generally similar to that disclosed in ethanol. Thus, the dissociation of acids does not seem to have a decisive effect on the action of acids in the present experiments.

Evaluation of results

The purpose of the present study was to clear up the effect of acids in hydrogenation processes carried out in the presence of Raney-nickel. No data of literature were available in this respect, with the sole exception that the poisoning and, respectively, the retarding effects of acids in hydrogenations are mentoined.

The present investigations proved that, in general, this does not hold.

Namely, the effect of acids added depends first of all on their concentration. Concentrations of 0,1 mole and over this value were with each of the model compounds generally of a more or less inhibiting effect and, respectively, they practically prevented the uptake of hydrogen. The unfavourable effect consisted in a decrease of activity and effectiveness, respectively. In contrast to that, on applying an adequate, generally very minute, amount of acid, both the activity and the effectiveness could be raised. The latter to an extent that the calculated hydrogen uptake could be attained with each of the model compounds tested. The numerical values of activities are disclosed in Tables I, II and III.

The activation of catalyst is particularly apparent with acetophenone and benzophenone (Figs. 16, 23 and 24). Here, owing to the loosening effect of the aromatic ring, the uptake of quantities of hydrogen over the calculated ones indicates the start of a process of cleavage of the OH groups, which does not occur otherwise with Raney-nickel but only with the more active catalysts palladium and platinum.

It must be noted that, up to the present, only the addition of bases is mentioned in literature as a way of increasing the activity of Raney-nickel.

The capability of acids of raising the activity and effectiveness of catalysts is strikingly shown by the experiments when some model compounds were hydrogenated with a Raney-nickel preparation of strongly decreased activity (Figs. 39—43). In these cases, a mean increase of activity of 200% was attained, against values of about 20% observed with freshly prepared catalysts. The activity and effectiveness of the aged catalysts in certain cases approximated that of freshly prepared Raney-nickel which fact may be of certain interest from a practical point of view as well. Conditions are similar in the case of effectiveness, too.

Table I

Activities with various model compounds in the presence of acids

Acid added moles with respect to the substrate		Acetone	Aceto-phenone	Benzo-phenone	Benzal-dehyde	Eugenol	Benzyl cyanide	Nitro-benzene
Raney-nickel without acid		4,0	9,3	7,8	8,7	15,8	6,6	5,4
0,00001 *M*	oxalic acid	3,6	7,5	5,7	7,3	—	—	—
0,0001 *M*	oxalic acid	4,5	8,6	8,4	8,3	12,5	6,9	6,0
0,001 *M*	oxalic acid	2,8	6,9	7,2	6,1	15,9	5,3	3,7
0,01 *M*	oxalic acid	3,8	8,7	6,0	9,4	11,6	5,7	5,9
0,1 *M*	oxalic acid	0,9	3,4	3,5	5,0	8,4	3,0	3,0
1,0 *M*	oxalic acid	—	0,2	—	1,9	2,9	2,3	1,0
0,01 *M*	acetic acid	3,0	5,4	5,3	7,5	3,8	5,0	2,7
0,1 *M*	acetic acid	2,1	8,5	4,5	11,2	9,7	6,8	4,7
1,0 *M*	acetic acid	1,4	4,4	2,1	7,3	8,2	4,5	6,1
2,0 *M*	acetic acid	—	—	—	8,4	—	—	5,1
3,0 *M*	acetic acid	—	—	—	—	—	—	5,5
4,0 *M*	acetic acid	—	—	—	—	—	—	3,1
5,0 *M*	acetic acid	0,8	3,1	1,6	7,2	6,5	6,8	3,4
7,0 *M*	acetic acid	—	—	—	—	—	—	3,1
0,00001 *M*	monochloro-acetic acid	5,0	—	—	—	—	—	—
0,0001 *M*	monochloro-acetic acid	3,0	—	—	—	—	—	—
0,001 *M*	monochloro-acetic acid	2,4	—	—	—	12,8	—	—
0,05 *M*	monochloro-acetic acid	—	7,5	5,6	—	—	—	—
0,01 *M*	monochloro-acetic acid	2,9	6,8	5,7	7,8	10,1	4,9	3,7
0,02 *M*	monochloro-acetic acid	—	—	7,5	—	—	—	—
0,03 *M*	monochloro-acetic acid	—	—	—	—	12,9	—	—
0,05 *M*	monochloro-acetic acid	—	—	9,1	—	—	—	—
0,1 *M*	monochloro-acetic acid	2,0	4,0	4,9	7,3	3,7	4,6	3,9
0,2 *M*	monochloro-acetic acid	—	—	—	9,7	—	4,6	—
0,4 *M*	monochloro-acetic acid	—	—	—	4,8	—	5,2	—
1,0 *M*	monochloro-acetic acid	—	1,2	—	5,6	13,0	4,5	5,0
5,0 *M*	monochloro-acetic acid	—	—	—	1,2	—	2,5	—
2,0 *M*	monochloro-acetic acid	—	—	—	—	—	—	4,3

Table I

(continued)

Acid added moles with respect to the substrate		Acetone	Aceto-phenone	Benzo-phenone	Benzal-dehyde	Eugenol	Benzyl cyanide	Nitro-benzene
0,00001 *M*	trichloro-acetic acid	5,0	8,2	—	—	—	—	—
0,0001 *M*	.....	4,0	—	7,8	—	—	—	—
0,001 *M*	.....	—	9,0	7,8	9,2	12,2	—	7,0
0,005 *M*	.....	1,4	7,3	6,0	9,2	—	—	—
0,01 *M*	.....	2,6	6,1	5,9	6,7	11,5	6,2	3,5
0,1 *M*	.....	1,4	2,2	2,0	5,1	12,0	5,3	3,9
0,15 *M*	.....	—	—	—	—	9,0	4,9	3,0
0,2 *M*	.....	—	—	—	—	—	—	2,9
1,0 *M*	.....	0,8	0,2	1,2	1,7	4,1	2,5	3,6
5,0 *M*	.....	1,0	0,5	—	1,0	1,4	1,4	—
0,00001 *M*	hydrochloric acid	—	—	—	—	—	4,2	—
0,0001 *M*	.....	6,5	7,8	—	7,0	11,5	6,7	4,6
0,001 *M*	.....	5,0	6,8	5,7	7,8	12,0	6,2	7,0
0,01 *M*	.....	—	—	—	—	—	2,0	—
1,0 *M*	.....	—	—	—	—	—	1,3	—

Table II

Activities measured with acetone, in an aqueous medium, in the presence of added acids

		Acetone		Acetone
Raney-nickel	.....	1,7		1,7
0,0001 *M* oxalic acid	.....	2,1	0,0001 *M*	1,8
0,01 *M* oxalic acid	.....	1,8	0,01 *M*	2,0
0,1 *M* oxalic acid	.....	1,3	0,1 *M*	0,7
0,0001 *M* acetic acid	.....	2,9	0,0001 *M*	2,4
0,01 *M* acetic acid	.....	2,4	0,01 *M*	2,2
0,1 *M* acetic acid	.....	—	0,1 *M*	0,9

Table III

Maximum increases in activity and effectiveness of catalysts with various model compounds, attained by the addition of acids

Compound	Activity without addition of acid	Maximum activity attained by addition of acid	Increase in	
			activity	effectiveness
			per cents	
Acetone	4,0	6,5	63	20
Acetophenone	9,3	9,0	—	10
Benzophenone	7,8	9,1	16	12
Benzaldehyde	8,7	11,2	29	10
Eugenol	15,8	15,9	0,2	12
Benzyl cyanide	6,6	6,9	5	18
Nitrobenzene	5,4	7,0	30	44

With respect to the order of magnitude, the second factor affecting the action of added acids is the substrate itself. Thus *e. g.* the hydrogenation of *acetone* was retarded and prevented, respectively, by each of the acids tested, in a concentration of 0,1 mole (Figs. 1, 8, 15 and 22), whilst in the case of *eugenol* and *benzyl cyanide* this effect is hardly perceptible or a promoting one (Figs. 5, 6, 12, 13, 19, 20, 26 and 27). This observation indicates the possibility of selective hydrogenations with the use of additions of acids.

The strongest effects were attained with compounds against which the catalysts showed the lowest activity and effectiveness.

The third factor of influence is the applied acid itself. With respect to the orders of magnitude, the slightest differences in the effects of various acids were observed here. No correlation of general validity could be established between the dissociation constant and the effect of acids. This seems to be supported also by the fact that in experiments with acetone in an aqueous medium, when acids can dissociate, no essential changes in acid effects could be observed. This seems to indicate that the effect depends on some other property (*e. g.* polarity) of acids. Despite this, in the case of certain model compounds, as benzaldehyde and nitrobenzene, at least in the acetic acid group of acids, smaller amounts of acids were required to attain the same effect by raising dissociation constants (Figs. 11, 14, 18, 21, 25 and 28).

Further investigations are in progress, in order to interpret the observed phenomena.

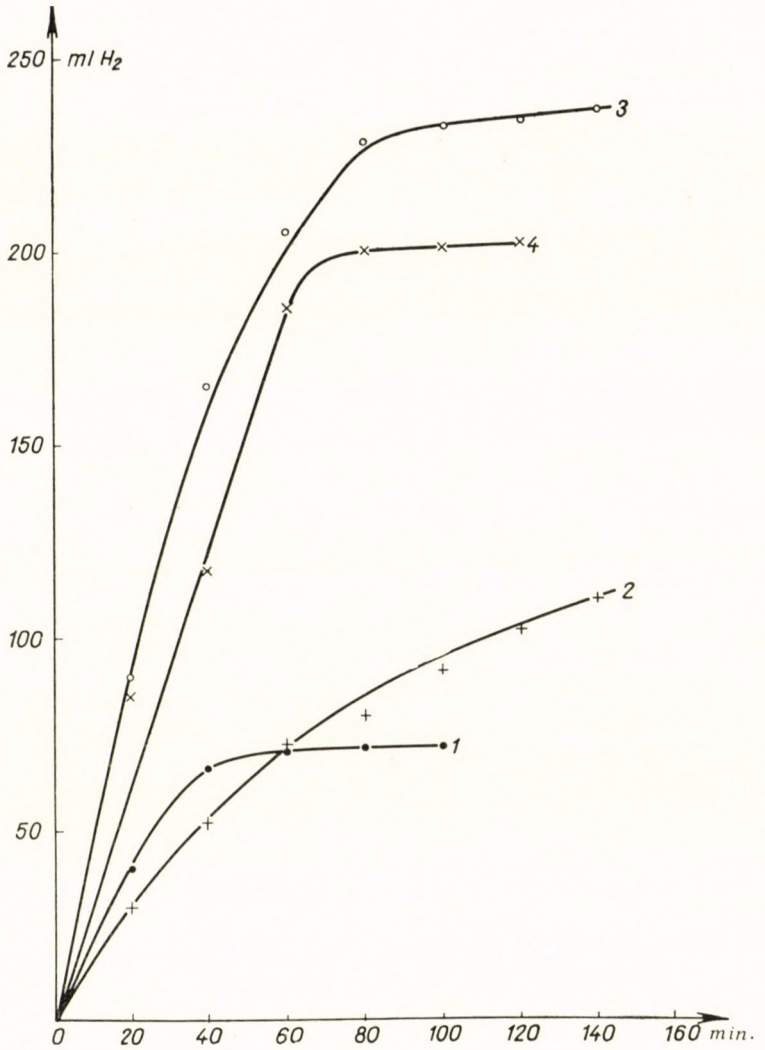


Fig. 39. Effect of acetic acid on the hydrogenation of acetone with a catalyst of diminished activity

1. without acetic acid; 2. 0,00001 mole, 3. 0,0001 mole, 4. 0,001 mole of acetic acid

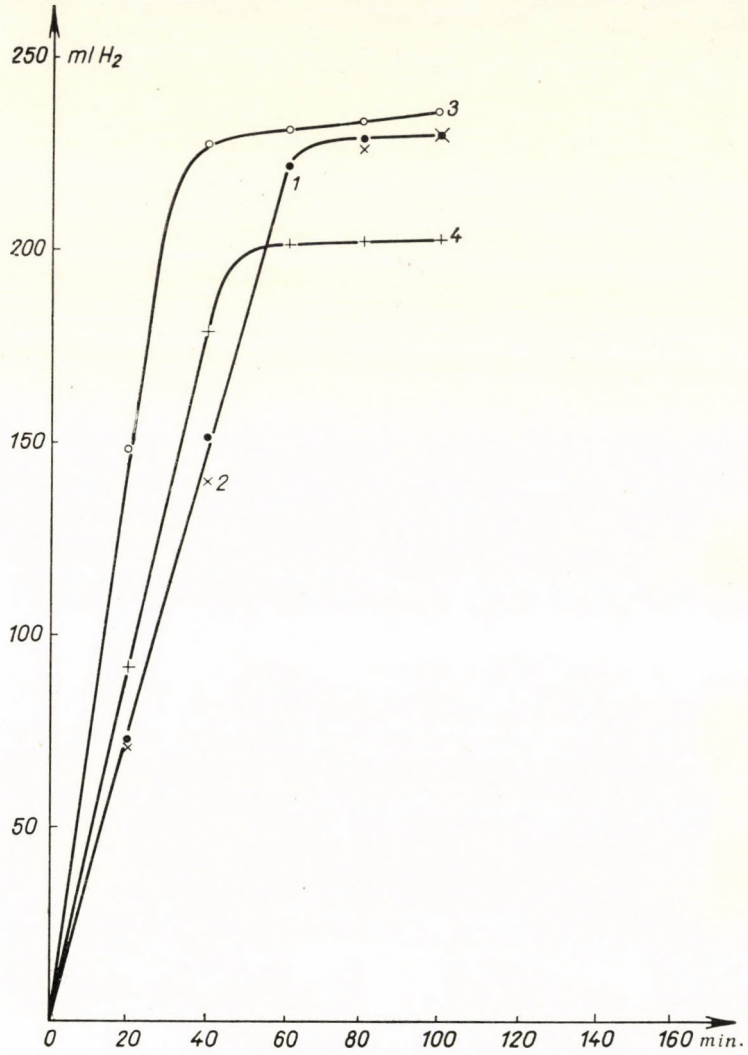


Fig. 40. Effect of acetic acid on the hydrogenation of acetophenone with a catalyst of diminished activity
1. without acetic acid and with 0,0001 mole of acetic acid ; 2. 0,001 mole and 3. 0,01 mole of acetic acid

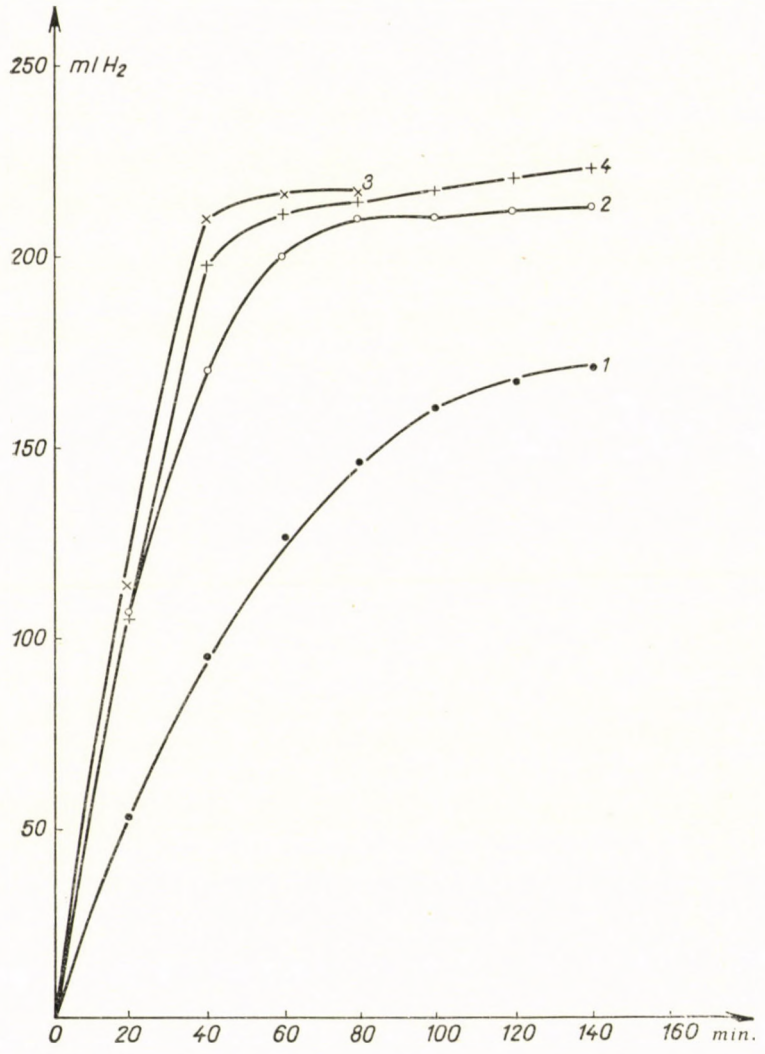


Fig. 41. Effect of hydrochloric acid on the hydrogenation of benzophenone with a catalyst of diminished activity

1. without hydrochloric acid ; 2. 0,001 mole, 3. 0,01 mole and 4. 0,05 mole of hydrochloric acid

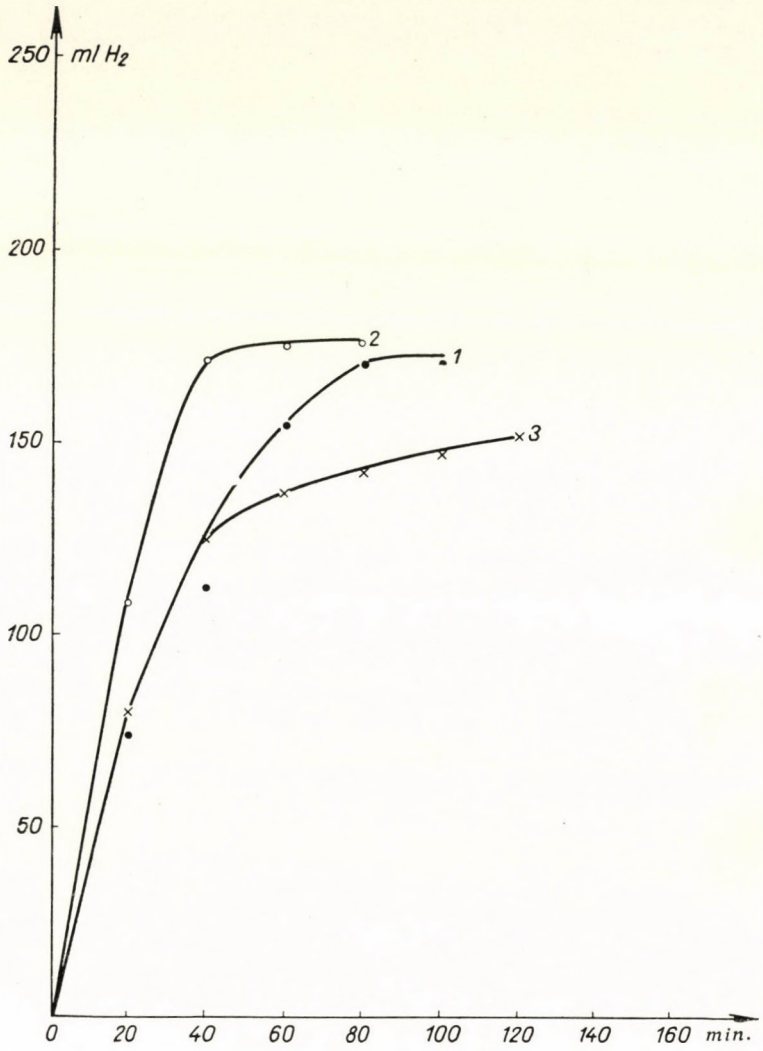


Fig. 42. Effect of hydrochloric acid on the hydrogenation of benzaldehyde with a catalyst of diminished activity
1. without hydrochloric acid ; 2. 0,01 mole and 3. 0,1 mole of hydrochloric acid

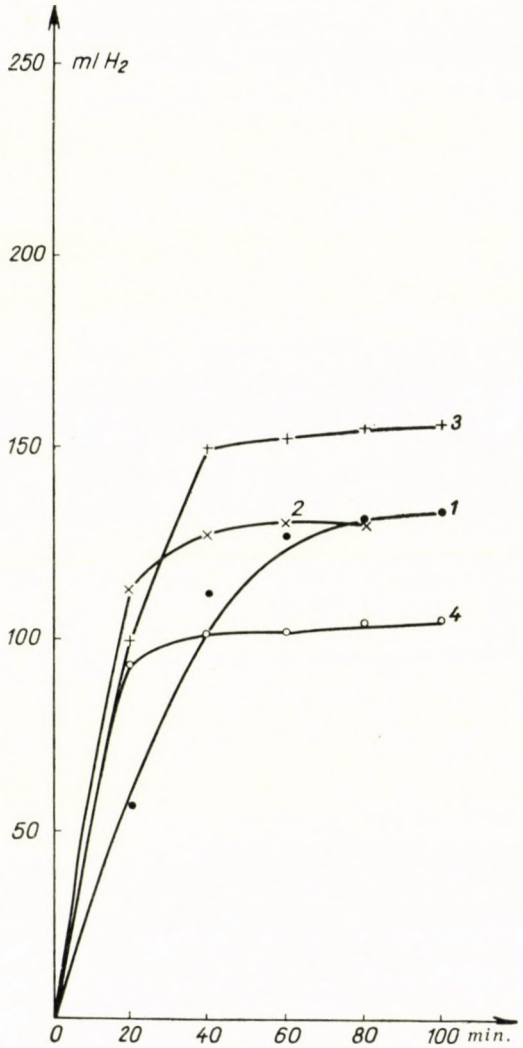


Fig. 43. Effect of hydrochloric acid on the hydrogenation of nitrobenzene with a catalyst of diminished activity

1. without hydrochloric acid; 2. 0,01 mole, 3. 0,1 mole and 4. 0,2 mole of hydrochloric acid

SUMMARY

The effect of the addition of various acids was investigated in the hydrogenation of various model compounds, carried out in the presence of Raney-nickel as catalyst. It was found that the earlier statement of certain authors, that Raney-nickel is poisoned by acids, holds only in a certain interval of concentration. A given (generally very minute) amount of acid may have more or less favourable effects as well, which manifest themselves in the rise of the activity and effectiveness, respectively, of the catalyst. On adding an adequate quantity of acid, favourable effects could be attained with each of the model compounds tested. The best results were observed with the compounds where the activity and effectiveness of catalyst ranged low without addition of acid. The effect of acid was not essentially influenced by the nature of the acid.

It was proved that the original activity of Raney-nickel catalysts which lose most of their activity during storage can be almost quantitatively restored by the addition of acids.

LITERATURE

1. E. LIEBER, G. B. L. SMITH: J. Am. Chem. Soc. **58**, 1417 (1936).
2. S. S. SCHOLNIK, J. R. REASENBERG, E. LIEBER, G. B. L. SMITH: J. Am. Chem. Soc. **63**, 1192 (1941).
3. D. R. LEVERING, F. R. MORRITZ, E. LIEBER: J. Am. Chem. Soc. **72**, 1190 (1950).
4. Z. CSŰRÖS, J. PETRÓ, J. MÉRÉSZ—NÁDAS: Periodica Polytechnica (Ch) **1**, 169 (1957).
5. B. FORESTI: Gazz. Chim. Ital. **66**, 455 (1936).
6. J. R. REASENBERG, E. LIEBER, G. B. L. SMITH: J. Am. Chem. Soc. **61**, 384 (1939).
7. A. G. EVANS, P. M. S. JONES, J. H. THOMAS: J. Chem. Soc. **1957**, 104.
8. Z. CSŰRÖS, I. GÉCZY, Á. LENGYEL—FARAGÓ: Hung. Acta Chim. **1**, 45 (1949).
9. Z. CSŰRÖS, J. PETRÓ, J. HEISZMANN: Acta Chim. Hung. **17**, 309 (1958).
10. Z. CSŰRÖS, J. PETRÓ, J. VÖRÖS: Periodica Polytechnica (Ch) **1**, 153 (1957).

UNTERSUCHUNGEN MIT KATALYSATOREN, XXXI.

Untersuchungen mit Raney-Nickel Katalysatoren, VI.
Untersuchung der Veränderungen der Aktivität und Wirksamkeit des Raney-Nickels auf Einwirkung von Säurezugaben

Z. CSŰRÖS und J. PETRÓ

(Institut für Organisch-chemische Technologie der Technischen Universität Budapest)

Eingegangen am 2. September 1958

Zusammenfassung

Die Einwirkung von Säurezugaben wurde bei in Gegenwart von Raney-Nickel als Katalysator durchgeführten Hydrierungen verschiedener Modellverbindungen eingehend untersucht. Die Versuchsergebnisse bewiesen die Richtigkeit der Annahme, daß Säuren nur in gewissen Konzentrationsintervallen als Katalysatorgifte auf Raney-Nickel wirken. Eine gewisse Menge an Säure (die im allgemeinen sehr gering ist) kann mehr oder weniger günstige Wirkungen aufweisen, die sich teils in einer erhöhten Aktivität, teils in einer erhöhten Wirksamkeit des Katalysators äussern. Durch Zugabe einer entsprechenden Säuremenge konnte bei allen untersuchten Modellverbindungen eine günstige Wirkung hervorgerufen werden. Die besten Wirkungen wurden bei jenen Verbindungen beobachtet, bei denen der Katalysator ohne Säurezugabe eine geringere Aktivität bzw. Wirksamkeit aufwies. Die Qualität der Säure hatte auf die Einwirkung keinen wesentlichen Einfluß.

Es zeigte sich, daß jene Raney-Nickel Katalysatoren, die während des Lagerns den Großteil ihrer ursprünglicher Aktivität verlieren, auf die Zugabe von Säuren ihre Ausgangsaktivität fast vollkommen zurückgewinnen können.

ИССЛЕДОВАНИЯ С КАТАЛИЗАТОРАМИ, XXXI.

Исследования с катализаторами из никеля Ренея, VI. Изучение изменения активности и эффективности никеля Ренея под влиянием добавки кислот

З. ЧЮРОШ и Й. ПЕТРО

(Институт органо-химической технологии Техническоьо Университета, ь. Будапешт)

Поступило 2. сентября 1958 г.

Р е з ю м е

Авторы изучали влияние добавки кислот в процессе гидрогенизации, проводимой с помощью катализатора никеля Ренея, на различных соединениях-моделях. Выяснилось, что положение, согласно которому кислоты отравляют никель Ренея, действительно только в известных пределах концентрации. Определенное (как правило очень небольшое) количество кислоты может оказать более-менее благоприятное влияние, что проявляется отчасти в повышении активности, а отчасти в повышении эффективности катализатора. При добавлении соответствующего количества кислоты на всех изучаемых соединениях-моделях удалось получить благоприятное действие. Самое хорошее действие наблюдалось у тех соединений, у которых активность и эффективность катализатора без кислоты были более низкими. Качество кислоты не влияет значительно на действие.

Выяснилось, что катализаторы из никеля Ренея, которые в процессе хранения в значительной степени потеряли свою активность, при действии кислот почти полностью восстанавливают свою оригинальную активность.

Prof. Dr. Zoltán CSŰRÖS
József PETRÓ
Budapest XI. Műegyetem

ANALYTISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN IM ULTRAVIOLETTEN LICHT, I.

MAGDALAROT ALS FLUORESZENZINDIKATOR BEI FÄLLUNGS-TITRATIONEN

J. BOGNÁR

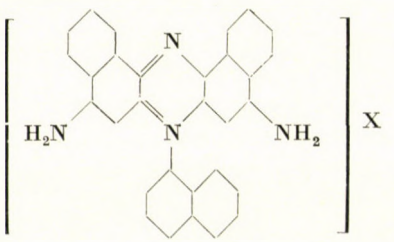
(Lehrstuhl für Chemie der Technischen Universität für die Schwerindustrie, Miskolc)

Eingegangen am 9. September 1958

Einleitung

TOMIČEK [1] erwähnt folgende, bei Fällungstitrationen anwendbare Fluoreszenzindikatoren: Fluorescein, Dichlorfluorescein, Eosin, Floxin, β-Naphthol, β-Naphthoesäure, Primulin, Thioflavin S, Tripaflavin, Rhodamin 6 G, β-Umbelliferon, β-Methylumbelliferon und Chinin. Bezüglich Verwendung der bekannten Fluoreszenz-Adsorptionsindikatoren verweisen wir der Einfachkeit halber auf die Literatur [1, 2, 3, 4]. Im Laufe vorliegender Untersuchungen wurde im Magdalarot ein gut brauchbarer Fluoreszenz-Adsorptionsindikator gefunden.

Der zur Phenazingruppe gehörende Farbstoff Magdalarot ist ein Gemisch des Monoamino- und Diaminonaphthylazoniumsalzes. Der Farbstoff weist die Eigenschaften eines Säure—Basen-Indikators auf, weil seine, in einer neutralen bzw. alkalischen Lösung rote Farbe in saurer Lösung verschwindet. Das Fluoreszieren des Farbstoffes hängt mit dieser Farbänderung eng zusammen. Die rote wäßrige Lösung des Farbstoffes (d. h. die „alkalische" Form des Indikators) zeigt in filtriertem ultraviolettem Licht eine glänzende strohgelbe Fluoreszenz, die auf Einwirkung von Säuren erlischt. Wie mit einer Puffer-



Magdalarot (mit der entsprechenden Monoaminoverbindung vermischt)

serie von HCl-Natriumcitrat bzw. KH_2PO_4—Na_2HPO_4 ermittelt wurde, liegt das Umschlagsgebiet der Farbstoffes im Sonnenlicht bzw. im UV-Licht

gleicherweise zwischen 2,0 und 3,6 pH. Diese Beobachtung weist darauf hin, daß sowohl die chromophore wie auch die fluorofore Gruppe des Farbstoffes durch die von der Protonwirkung hervorgerufene Deformation der Elektronenhülle beeinflußt wird.

1. Bestimmung der Halogenionen bzw. des Rhodanids

Bei der Titration von Halogenionen bzw. von Rhodanid mit Silbernitrat verschwindet am Endpunkt die charakteristische strohgelbe Fluoreszenz des Farbstoffes, d. h. seine Farbe schlägt in nichtfluoreszierendes Violett um. Dieser Umschlag ist scharf und reversibel. Es ist daher vorteilhafter in verdünnten Lösungen zu titrieren. Im Falle der Halogene soll man die Titration so rasch wie möglich durchführen. Bei der Titrationen wurde eine 0,2%ige wäßrige Lösung des Farbstoffes angewandt. Die Titrationen wurden in hohen, fluoreszenzfreien Bechergläsern, unter Rühren mit einem Glasstab durchgeführt. Als Lichtquelle diente eine analytische Quarzlampe Typ GYEM TH-1, in deren filtriertem UV-Licht (von 365 mμ) die Untersuchungen erfolgten. In Tabelle I wurden einige Kontrollergebnisse der Titrationen zusammengefaßt.

2. Bestimmung des Silberions

Im ultraviolettem Licht weist der Indikator bei Titration des Silberions einen umgekehrten Umschlag auf: die violette Farbe der Lösung mit dem Niederschlag zeigt am Äquivalenzpunkt eine helle Fluoreszenz. Unter gewöhnlichen Umständen ist jedoch der Umschlag infolge der starken Agglomerierung des flockigen Niederschlages unscharf. Die Zugabe eines Schutzkolloids kann aber, bei Anwendung einer Bromid- bzw. Rhodanidmeßlösung, einen gut zu beobachtenden, genügend scharfen Umschlag sichern. Diese Titration kann nur in neutralem Medium durchgeführt werden.

Einfachkeitshalber sind in Tabelle II nur einige Analysendaten in Bezug auf die in 0,02n Maße durchgeführten Titrationen dargestellt.

3. Mechanismus des Indikators

Der Mechanismus vorliegender Indikation kann im Zusammenhang mit der Chloridtitration erklärt werden (s. Abb. 1).

Werden Chloridionen in Anwesenheit von Magdalarot bei Tageslicht titriert, so adsorbiert der Niederschlag den Indikator bei einem Überschuß

* Zu vorliegenden Untersuchungen wurde ein »Michrome« Farbstoff (Eduard Gurr, London) verwendet.

Tabelle I

Titration von Halogenen und von Rhodanidionen mit Silbernitrat in filtriertem UV-Licht
Indikator : Magdalarot

Einwaage	Verdünnung ml	Indikatorzugabe, Tropfen	Andere Zugaben	Verbrauch an $AgNO_3$-Meßlösung 0,05n	0,02n	Bemerkung
5,0 ml 0,05n NaCl	50	10	—	5,01		
10,0 ml 0,05n NaCl	50	10	—	10,03		
20,0 ml 0,05n NaCl	100	20	—	20,04		
10,0 ml 0,05n NaCl	50	10	0,2 g $CoSO_4.7\ H_2O$	10,03		Gut beob. Umschlag
10,0 ml 0,05n NaCl	50	10	0,5 g $NiSO_4.7\ H_2O$	10,03		Gut beob. Umschlag
10,0 ml 0,05n NaCl	50	10	0,1 g $CuSO_4.5\ H_2O$	—		Fluoreszenz wird durch Cu^{++} ausgelöscht
10,0 ml 0,05n NaCl	25	10	25 ml Äthanol	10,02		Umschl. sehr scharf
10,0 ml 0,05n NaCl	35	10	15 ml Dioxan	10,02		Umschl. sehr scharf
10,0 ml 0,05n NaCl	50	10	1 ml 1%-iges Dextrin	10,01		Umschlag scharf
10,0 ml 0,05n KBr	50	10	—	10,01		Umschl. sehr scharf
10,0 ml 0,05n KJ	50	10	—	10,01		Partielle Auslöschwirkung von J^-
10,0 ml 0,05n KJ	50	10	1 ml 1%-iges Dextrin	10,00		
10,0 ml 0,05n KSCN	50	10	—	10,00		
10,0 ml 0,02n NaCl	—	3	—		10,01	Bei rascher Titration bis 1—2 Tropfen scharf
10,0 ml 0,02n NaCl	—	3	10 ml Äthanol		10,03	
10,0 ml 0,02n NaCl	—	3	0,2 g $NiSO_4.7\ H_2O$		10,04	Beobachtbarer Umschlag
10,0 ml 0,02n KBr	—	3			10,02	Scharfer Umschlag
10,0 ml 0,02n KSCN	—	3	—		10,01	Scharfer Umschlag
10,0 ml 0,02n KJ	—	3	—		10,01	Scharfer Umschlag, jedoch schwerer beobachtbar, als im Falle vom KBr

Tabelle II

Titration von 0,02n $AgNO_3$ mit 0,02n NaBr bzw. 0,02n KSCN in filtriertem UV-Licht
Indikator: 3 Tropfen einer 0,2%igen Magdalarotlösung

Einwaage ml 0,02n $AgNO_3$	Andere Zugaben	Verbrauch an 0,02n KBr ml	Verbrauch an 0,02n KSCN ml	Bemerkung
5	1 ml 1%ige Dextrinlösung	5,02		Äußerst scharfer Umschlag
10	1 ml 1%ige Dextrinlösung	10,02		Äußerst scharfer Umschlag
5	1 ml 1%ige Dextrinlösung		5,02	
10	1 ml 1%ige Dextrinlösung		10,01	
10	0,2 g $CoSO_4 \cdot 7\ H_2O$ und 2 ml 1%ige Dextrinlösung	10,05		Gut beobachtbarer Umschlag
10	0,2 g $CoSO_4 \cdot 7\ H_2O$ und 2 ml 1%ige Dextrinlösung		10,04	
10	0,2 g $NiSO_4 \cdot 7\ H_2O$ und 2 ml 1%ige Dextrinlösung	10,03		Endpunkt beobachtbar
10	0,2 g $NiSO_4 \cdot 7\ H_2O$ und 2 ml 1%ige Dextrinlösung		10,01	Endpunkt beobachtbar

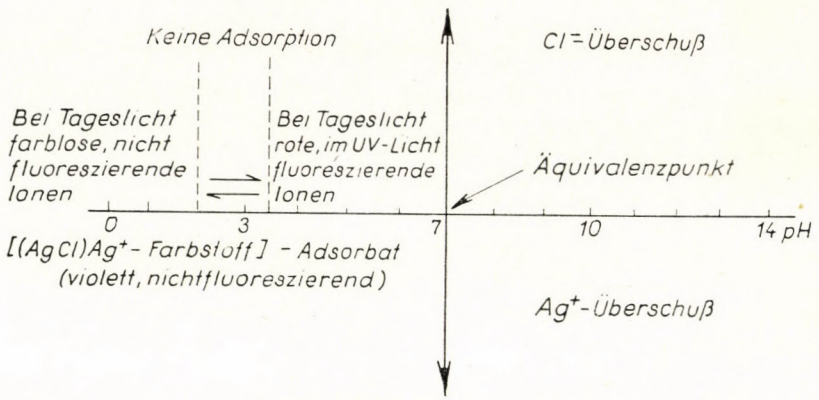


Abb. 1

an Ag^+-Ionen in violetter Farbe. Dieselbe charakteristische Farbe zeigt der Indikator auch in einer verdünnten Silbernitratlösung. Im letzteren Fall bilden nämlich die Silberionen mit den Farbstoffionen* einen löslichen, schwer

* Die Löslichkeit des Komplexes kann durch Erhöhung der Ag^+-Konzentration zurückgedrängt werden, wobei sich der Komplex in Form feiner Flöckchen abscheidet.

dissoziierenden Komplex, wodurch die Fluoreszenz der Farbstoffionen ausgelöscht wird. Durch die Ag^+-Ionen werden in der Elektronenstruktur der Farbstoffionen Deformationen solcher Art hervorgerufen, infolge derer die fluorophore Gruppe ihre Aktivität verliert bzw. das Absorptionsmaximum

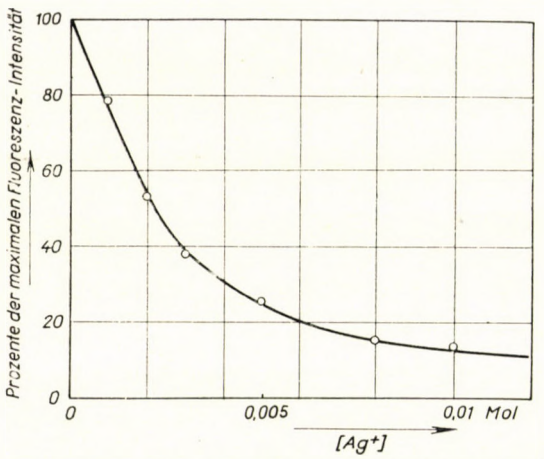


Abb. 2. Fluoreszenz des Farbstoffes Magdalarot als Funktion der Ag^+-Konzentration Farbstoffkonzentration $4 \cdot 10^{-2}$ g/l ; Pulfrichphotometer ; C, L_1

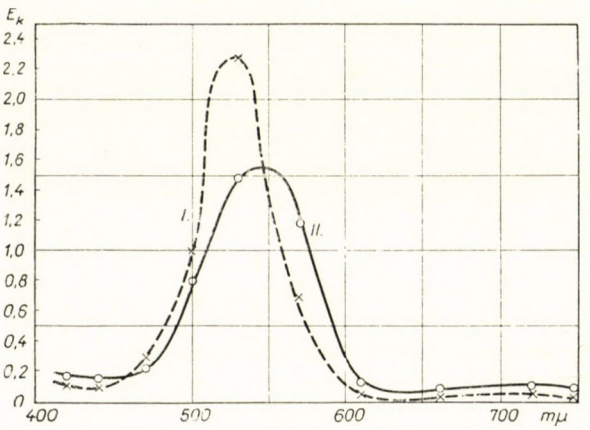


Abb. 3. Kurve I : Absorptionsspektrum des Farbstoffes Magdalarot ; Farbstoffkonzentration $5 \cdot 10^{-2}$ g/l
Kurve II : Dasselbe in 0,025n $AgNO_3$-Lösung (Pulfrich-Photometer)

im sichtbaren Spektralgebiet nach den längeren Wellenlängen hin verschoben wird (Abb. 2 und 3).

Beim Verdünnen der Lösung findet eine stufenweise Dissoziation des Komplexes [Ag^+-Farbstoff] statt, die bei Tageslicht durch Verblassen der violetten Farbe (bzw. ihr Übergang in Rot), bzw. im UV-Licht durch eine

graduelle Verstärkung der Fluoreszenz angezeigt wird. Es ist nicht zu bezweifeln, daß bei einem Überschuß an Silberionen auf der Niederschlagsoberfläche eine Ladungsänderung eintritt, und daß zwischen den adsorbierten Farbstoffionen und den Silberionen dieselbe Art der Komplexbildung stattfindet wie in einer Lösung, die Silberionen enthält (d. h. daß eine Chemisorption verläuft). Prinzipiell kann der Effekt aus physikalisch-chemischem Gesichtspunkte dadurch gekennzeichnet werden, daß die Dissoziation des Komplexes [Ag^+-Farbstoff] infolge der Adsorptionskräfte stark zurückgedrängt wird.

Bei einem Überschuß an Chloridionen wird der Indikator vom Niederschlag nicht adsorbiert, daher wird bei der Titration das Verhalten der Lösung im Tageslicht bzw. im UV-Licht durch den, in der Einleitung erwähnten Säure-Base Charakter des Farbstoffes bestimmt.

Auf Grund von Abb. 1 erhält man leicht eine Übersicht über die Verhältnisse, die bei verschiedenen pH-Werten durchgeführten Titrationen vorherrschen. Titriert man z. B. in neutralem Medium, so ist das, in den Absätzen 1 und 2 behandelte Verhalten des Fluoreszenzindikators leicht verständlich. Es ist ferner aus Abb. 1 ersichtlich, daß bei solchen Chloridtitrationen, die unter pH 3 durchgeführt werden, der Farbstoff als Fluoreszenzindikator nicht verwendbar ist (unter solchen Verhältnissen zeigt er nämlich bei Titrationen im Tageslicht einen Farbumschlag vom farblosen ins violette). Das alkalische Gebiet der pH-Skala kommt natürlich bei Chloridtitrationen gar nicht in Frage.

Es wurde ferner untersucht, ob bei Titrationen, die in Anwesenheit des Farbstoffes in neutralem Medium durchgeführt werden, der Prozeß der Niederschlagbildung nicht etwa mit Änderungen des pH-Wertes verbunden sei. Mit dieser Zielsetzung wurde 0,02n NaCl in Gegenwart von Magdalarot mit 0,02n $AgNO_3$ titriert, wobei der pH-Wert der Lösung mit Hilfe einer Glaselektrode eines Apparates Radiometer Typ PHM 22 gemessen wurde. Am Äquivalenzpunkt war kein Sprung des pH-Wertes wahrzunehmen, ein Beweis dafür, daß im Adsorptionsprozeß keine Protonaufnahme bzw. -abnahme stattfindet. Es kann daher die Indikation nicht mit dem Säure-Basen Charakter des Indikators gedeutet werden.

In Bezug auf die allgemeine bzw. ausführliche Erklärung vorliegender Versuche wird auf die Mitteilung von SCHULEK und PUNGOR hingewiesen [5].

Der Mechanismus der Fluoreszenz-Indikators Magdalarot bei Titration von Bromid-, Jodid- bzw. Rhodanidionen mit Silbernitrat ist im wesentlichen dem vorangehend beschriebenen ähnlich.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten

Es wurde versucht, Magdalarot als Fluoreszenzindikator auch bei anderen fällungsvolumetrischen Titrationen anzuwenden. Der Indikator bewährte sich gut bei Titrationen von $[Fe(CN)_6]^{4-}$ bzw. Ag^+, er war jedoch unbrauchbar bei den Fällungsreaktionen, die auf der Bildung von Bleichromat, Silberwolframat, Bleiwolframat, Silbermolybdat bzw. Bleimolybdat, sowie Silbercyanid beruhen. Unsere Versuche zur Bestimmung der Halogene nebeneinander (z. B. zur Jodidbestimmung neben Chlorid in ammoniakalischem Medium) blieben erfolglos.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde vom Verfasser die Anwendbarkeit des Magdalarotes als Fluoreszenzindikator bei der Titration der Halogene, der Rhodanid- bzw. Silberionen untersucht. Bei einem Überschuß an Halogenionen (bzw. Rhodanidionen) weist der Indikator eine lebhafte strohgelbe Fluoreszenz auf, die am Äquivalenzpunkt bzw. in Anwesenheit von überschüssigen Silberionen erlöscht. Die Extiktionswirkung beruht im wesentlichen darauf, daß die Silberionen bzw. Farbstoffionen von der Niederschlagsoberfläche adsorbiert werden, wobei die Elektronenstruktur (die fluorophore Gruppe) des Farbstoffes infolge der bei der Komplexbildung auftretenden Kräfte, eine Deformation erleidet. Die Indikation ist vollkommen reversibel, ihre Genauigkeit stimmt mit jener der üblichen Indikatoren überein.

LITERATUR

1. O. Tomiček : Chemical Indicators (1951), S. 220.
2. J. A. Radley, J. Grant : Fluorescens Analysis, IV. ed. S. 425.
3. E. Danckworth, J. Eisenbrand : Lumineszenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht. 6. Auf. 1. S. 204.
4. E. A. Kocsis, Gy. Zádor, J. F. Kallos : Z. anal. Chem. **126**, 138, 177, 452 (1943).
5. E. Schulek, E. Pungor : Z. anal. Chem. **150**, 165 (1956).

ANALYTICAL CHEMICAL INVESTIGATIONS IN ULTRAVIOLET LIGHT, I.

Magdalared as a fluorescent indicator in precipitation titrations

J. BOGNÁR

(Department for Chemistry No. II, Technical University for the Heavy Industry, Miskolc)

Received September 9, 1958

Summary

The suitability of magdalared as a fluorescent indicator in titrations of halogens, thiocyanate and silver ions was investigated. In the presence of excess halogen (and thiocyanate, respectively), the indicator showed a bright straw-yellow fluorescence which disappeared in the point of equivalence and, respectively, in the presence of excess silver ions. The extinction of fluorescence can, in essence, be ascribed to the fact that silver ions and dyestuff ions, respectively, are adsorbed by the surface of precipitate and that the electron structure (fluorophoric group) of the dyestuff suffers a deformation, due to forces developed by the formation of complex. The indication proved to be reversible, its accuracy attains that of conventional indicators.

АНАЛИТИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В УФ-СВЕТЕ, I.

«Магдалакрасный» как флюоресцирующий индикатор при осадочных титрованиях

Я. БОГНАР

(Химическая кафедра № II Технического Университета тяжелой промышленности, г. Мишкольц)

Поступило 9. сентября 1958 г.

Р е з ю м е

Автор изучал возможность применения флюоресцирующего индикатора магдалакрасный при титрованиях галогенов, роданида и ионов Ag^+. При избытке галогенов (или роданида) индикатор обнаруживает яркую соломенно-желтую флюоресценцию, которая в точке эквивалентности или при избытке Ag^+ затухает. Затухающее действие по-существу сводится к тому, что поверхность осадка адсорбирует ионы серебра или красящего вещества, и возникающие вследствие образования комплекса деформирующие силы искажают электронную структуру (флюороформную группу) красящего вещества. Сигнализация обратимая; точность сравнима с точностью обыкновенных индикаторов.

Dr. János Bognár; Miskolc, Egyetemváros

DEVELOPMENT OF A NEW THEORY OF CONDUCTANCE OF CONCENTRATED SOLUTIONS OF STRONG ELECTROLYTES

C. V. SURYANARAYANA and V. K. VENKATESAN

(Physico-chemical Laboratory, Annamalai University, Annamalainagar, South India)

Received September 13, 1958*

Anomalous behaviour of solutions of strong electrolytes was the most important problem requiring explanation in electrochemistry particularly in the second decade of this century. The classical theory of electrolyte solutions was based on the theory of perfect gases.

In the background of data of literature [1—91] it is clear that there exists fundamentally a crisis in regard to the formulation of a quantitative theory of solutions particularly at higher concentrations of electrolyte solutions. Needless to say that studies on osmotic pressure, vapour pressure etc. of concentrated solutions point to the necessity of a generalized theory of solutions both for electrolytes and non-electrolytes, particularly at higher concentrations. The data of literature cited indicate the varied and gigantic efforts made and being continued assiduously to explain quantitatively the conductometric behaviour of strong solutions of strong electrolytes. In all humility it must be said that almost a point of exhaustion had been reached where every conceivable factor that may come into play at higher concentrations has been considered in great detail, its implications debated about by various workers in systematic deliberations contained in their published literature, and harnessed by a few giant minds in deriving quantitative relationships, though long drawn out and circuitous, only to find at the end that the validity of such an assiduously worked out equation is only up to a very moderate concentration applying to a few particular electrolytes. They all admit the breakdown of their theories at very high concentrations. In this context, to pursue further in the matter, are we to think of newer factors, or of newer relationships amongst the well-known factors, or does the need consist in evolving newer concepts?

A new outlook

Firstly, the classical definition of equivalent conductance requires to be examined critically. The specific conductance of an electrolyte solution is

* Presented December 19, 1958 by G. SCHAY.

due to the contribution of both the electrolyte solute and the solvent. The definition of the classical Λ is that at any concentration it is the conductance of a salt computed per one gram equivalent of it. The conducting power of all the ions produced by one gram equivalent of an electrolyte at any particular concentration may be evaluated by imagining two large parallel electrodes set 1 cm apart and supposing the whole of the solution containing the 1 gm equivalent to be placed between them. The conductance of the resulting system is called the equivalent conductance (Λ) at the given concentration.

Let us take the case of N KCl and 0,01 N KCl. Λ N KCl is the conductance of 1 litre of the solution kept between electrodes 1 cm apart with cross-sectional area of 1000 sq. cm. Λ for 0,01 N will be the conductance of this solution kept between two electrodes 1 cm apart and having a cross-sectional area of 10 000 sq. cm. Even if the pure solvent is compared under these two conditions there is bound to be some difference in electrical conductance. So far the numerical difference in values between these two solutions has been attributed only to something connected with the condition of the solute in the two solutions. But the computation in both cases does not take into account the difference in the ratio of solute to solvent. For a comparison of the equivalent conductances in the two cases, we are not obtaining identity of situations. Perhaps one may say that this error is negligible. But we cannot assess in what magnitude this error interferes with our generalizations when dealing with a wide range of concentrations.

Further some anomalies may be observed in a consideration of the extrapolated classical values of some ion conductances at infinite dilution. Let us consider the following table.

Metal	Li	Na	K	Rb	Cs	Ag
Atomic volume	11.8	23.7	45.3	56.0	70.7	10.28
Ion conductance at zero concentration	33.4	43.4	64.6	67.5	68.0	54.3
Atomic weight	36.94	22.997	39.096	85.44	132.9	107.88
Atomic density	0.534	0.97	0.86	1.53	1.87	10.5

The normal expectation is that the mobility of an ion should decrease with increase in atomic volume. The reverse behaviour of the five alkali metals is explained as due to decreasing hydration with increasing atomic volume based on the well-known FAJANS rule. It is due to this reason that Li and Na ions are supposed to be highly hydrated. Cs and Ag are not known to be hydrated. Cs has an atomic volume about seven times greater than that of Ag with an atomic weight higher than that of the latter, but still has an ion

conductance value greater than that for the latter. Again, comparing Rb and Cs, they have sufficiently differing atomic volumes and atomic weights but their ion conductances are nearly the same even though both are not known to be hydrated. Similarly, Ag has an atomic volume lower than that of Li and is nearly fifteen times heavier than the latter and is not hydrated, but its conductance is greater than that of sodium.

To obtain identity of situations when comparing the equivalent conductances of two solutions of a salt at different concentrations, we have above pointed out the necessity to compute the values for a fixed standard ratio of solute to solvent. Now, the question is what should be that standard? Also incidentally avoiding volume errors we may fix the unit mole fraction of the solute as the standard. Of course, if we like we may substitute equivalents in place of moles.

Choice of unit mole fraction as a standard for the computation of conductance values is practically limited, due to the existence of a saturation limit for each salt in a given solvent. Such a saturation limit influences a great deal the quantitative variation of any physical property of a salt solution with the variation of concentration. Recently we [92] have shown (this journal) that the variation of viscosity of a salt solution with its concentration depends on the saturation concentration. In this connection we showed that in all cases where there is a saturation limit it is more sound to introduce a new function of concentration. Briefly, it may be argued as follows.

The physical property P of an electrolyte solution may be written as

$$P = \mathrm{f}(x) \tag{A}$$

where x is the mole fraction concentration. It is clear that the maximum limit of x is different for different electrolytes and is less than unity, due to different saturation concentrations for different salt solutions. For P values of different solutions to be comparable there must be an identical range for all the solutions within which the x values may change. We may write

$$P = \mathrm{f}(x') \tag{B}$$

so that x is the ratio of the mole fraction of the solute at any given molal concentration to that at saturation at the same temperature. Such a ratio should tend to unity at saturation for all solutions at all temperatures irrespective of the nature of the solute and the solvent. We had called this ratio of mole fractions as concentration potential and denoted it by C_p for lack of a better symbol.

In this background the best standard to be chosen for the ratio of solute to solvent in terms of which the conductance of an electrolyte at different

concentrations may be computed seems to be that at saturation. The saturation concentration is such a limit that a given value of the concentration potential at any molal concentration other than at saturation may be reasonably assumed to be related to the fractional magnitude of the sum-total effect of the intermolecular forces and other solution forces existing at the limit of saturation. This is a purely thermodynamic outlook without giving any detailed consideration to the number and mode of operation of different factors like interionic forces, quantum mechanical forces of dispersion, ion solvent interaction, ion pair formation, hydration, dielectric constant effect etc.

In this context we have defined a new Λ_c as equal to

$$\frac{\text{specific conductance} \times 1000}{\text{concentration potential}}.$$

Of course, Λ_c at any molality is calculated in reciprocal ohms per square centimetre when two electrodes one centimetre apart contain the same mole fraction of the solute as at saturation. Multiplication by 1000 has been effected to get manageable numerical values for Λ_c. From the above it is clear that the classical $\Lambda = \Lambda_c \left(\frac{C_p}{N}\right)$, where C_p is the concentration potential and N the normality.

Of course, in terms of this new Λ_c, we have no question of KOHLRAUSCH's law of independent mobility of ions at infinite dilution. In course of time we may be able to see some rational laws with the results obtained in terms of the new Λ_c. In the meanwhile we have to face the unfamiliar difficulty of Λ_c values of two electrolytes at the same molality not being comparable, due to the involvement of the saturation concentration in the computation of Λ_c which will differ from electrolyte to electrolyte. Perhaps, for the present it looks as if Λ values for two different electrolytes may be soundly compared at an identical concentration potential. As more data accumulate, it may be worthwhile to look for more fundamental relationships involving Λ_c and C_p.

Conductance at high concentrations

A long time back it was realised that the physical picture of a positive ion being surrounded by a diffuse and continuous cloud of negative electricity might have obvious mathematical advantages, but that it is chemically unsatisfactory. "We may have to allow not only the possibility, but the high probability, that a negative ion during its career, approaches very close to a positive ion. The 'cloud' is then a single negative charge, and the region in which the pair exists is, on an average, electrically neutral." BJERRUM's

theory of ion association allows the existence of such pairs. At higher concentrations the picture, as is well-known, becomes very complex. At such concentrations all our failures so far have been due to our difficulty in correctly assessing the contribution made to the total energy of the system by the coulombic interactions of all possible pairs of ions.

For a successful theory of conductance of concentrated solutions of strong electrolytes, we feel that recognition of one or as few a number as possible of factors of concentrated solutions the variation of which will give a combinational effect due to hydration, ion-solvent interaction, quantum mechanical forces of dispersion, dielectric constant effect, any possible incomplete dissociation etc. will be an advance. Extensive study of literature makes us feel that internal pressure in liquid solutions seems to be such a single factor which varies, due to all the above-mentioned internal forces. It is also known that many of the properties of ions in solution may be derived in term of intermolecular forces, without appealing to the concepts of electrical charging or ionic radii. Even MILNER's fundamental deduction that the free energy of electrolytic solutions at low concentrations depends on the dielectric constant of the medium may be likewise viewed in the light of COOMBER's [93] discovery of an interesting relationship between the dielectric constant and the internal pressure of a medium. The interesting investigations of MC. C. LEWIS [94] confirm the above view. KORTÜM [95] made a comprehensive review of the subject of VAN DER WAAL's forces and the properties of salt solutions in which he showed that the significance of the VAN DER WAAL's forces were considerably underrated particulary with respect to the behaviour of electrolyte solutions. From a very detailed discussion he indicated that "only from the study of these forces can light be thrown upon the unsolved problems of salt solutions".

As far back as 1894, DRUDE and NERNST [96] pointed out the relationship between internal pressure and the electrostatic field of the ions in salt solutions. EVJEN and ZWIDKY [97] showed that the difference in thermal properties of dilute solutions of strong electrolytes as compared with those of the pure solvent is definitely due to a physical effect of the ion on the solvent which manifests itself as an internal pressure varying from point to point in the solution.

Let us now consider the case of an ion moving under the influence of an electrical force. In the first instance let us for a moment imagine that the ion is moving in vacuo. In that case its velocity will be strictly proportional to the potential gradient between the electrodes. Now we may consider a second case wherein we have a solvent instead of vacuum. It is clear that for the same potential gradient the ionic velocity falls, depending on the nature of the solvent. The fall in velocity must be due to some sort of frictional resistance offered by the solvent medium. Normally one believes that vis-

cosity of the medium may be a measure of the frictional resistance. But the investigations of ARRHENIUS (loc. cit.) and LUDEKING (loc. cit.) who showed that a solidified jelly containing a salt in solution conducts almost as well as in ordinary aqueous solution, and further, that there is no sudden change in the conductance at the moment the jelly sets, show that viscosity does not entirely account for the fall in the velocity of the ion.

In this connection it may be worthwhile to quote an interesting picture given by ANDRADE [98] in deriving his well-known exponential equation for the variation of the viscosity of a liquid with temperature. He assumed that the arrangement of molecules in the liquid state is very much like that in the solid state, and that the average intermolecular force which acts on a given molecule as the result of the electric field of all neighbouring molecules differ very little from the average intermolecular force in the solid state. He states that the essential difference between the liquid and solid state is not the magnitude of the intermolecular force under which the molecule vibrates but the amplitude of the motion. If ANDRADE pictured as above, in regard to the pure liquid and its solidified condition, the situation is more likely so in the case of electrolyte solutions in which the ions are each surrounded by an "ionic atmosphere" in which there is an excess of ions of the opposite sign, thus giving evidence of a greater orderliness of arrangement in salt solutions than in the case of pure liquids.

We believe that the fall of ionic velocity must be strictly a function of the internal pressure of the medium. The basis for such a belief is that an ion in equilibrium in solution is subject to internal pressure which is the sum-total effect of all internal forces due to both the solvent as well as the solute. When the ion moves under the influence of an electric force it has to do work against the internal pressure to which it is subject. In the extent to which the ion loses its energy in doing work against the internal pressure in moving along the direction of potential gradient, it should correspondingly lose its velocity. In other words, when an ion is made to move under a constant electrical force in a vacuum as well as in a liquid medium, its loss in velocity in the latter, is a function of the internal pressure of the medium (solution). Similarly, the difference in the velocity of an ion under a given potential gradient in two different solvents is a function of the difference in the internal pressures of the solutions in the two solvents. On the same lines the difference in the ionic conductances at two different concentrations of an electrolyte in the same solvent must be a function of the difference in the internal pressures of the solutions at the respective concentrations. If Λ_{c_1} and Λ_{c_2} represent the newly defined conductances of an electrolyte in a given solvent at concentrations C_1 and C_2, respectively ($C_2 > C_1$), then in the most general way we can write

$$\Lambda_{C_1} - \Lambda_{C_2} = f(P_2 - P_1) \tag{1}$$

The above deliberations are not to say that the conductance of a salt solution is not influenced by the viscosity of the medium. It may be put more explicitly that to the extent that viscosity is related to the internal pressure of the medium the mobility of an ion is also affected by viscosity.

In this background we believe that equation (1) is very fundamental and the future development of any theory of electrolyte solutions depends on the precise evaluation of the right-hand side of the above equation in terms of measurable factors like concentration, viscosity etc.

In a recent publication [99] we made an attempt to formulate a workable equation based on (1). The steps involved are briefly as follows : The first assumption we made was that $\Lambda_{c_2} - \Lambda_{c_1}$ varies directly as $(P_2 - P_1)$ in equation (1). Thus, taking the saturated concentration as one fixed reference state, we have

$$\Lambda_c - \Lambda_s = A_1 (P_s - P_c), \tag{2}$$

where the subscripts s and c denote saturation and any arbitary concentration, respectively. Now we require a relationship between concentration and internal pressure of a salt solution. TAMMANN [100], HEYDWEILLER [101] and several others showed that as the concentration of an electrolyte solution increases, the internal pressure progressively increases and reaches the limit at saturation. Though they did not give an exact mathematical relationship, we made a second important assumption [99*a*] of an approximately linear relationship of internal pressure with our newly defined concentration potential C_p which becomes a unity at saturation. Thus,

$$\Lambda_c - \Lambda_s = A_2 (1 - C_p) \tag{3}$$

We are aware that the second assumption is not quite sound for the reason that the concentration potential of a solution varies strictly linearly up to saturation with molality. But the internal pressure need not vary accordingly, being dependent on the degree of dissociation, hydration, and ion-pair formation which may not be the same all through the range of concentration. To compensate for the error involved, we thought of introducing a term for viscosity which is influenced by dissociation, hydration and ion-pair formation. We made a third assumption here, that in addition $\Lambda_c - \Lambda_s$ varies inversely as η_p, which is, similar to concentration potential, the ratio of viscosity at any molal concentration to that at saturation. Hence the equation,

$$\Lambda_c - \Lambda_s = A \cdot \frac{(1 - C_p)}{\eta_p} \cdot \tag{4}$$

The parameter A is obviously a function of the mean ionic diameters of the conducting ions, temperature, dielectric constant and other internal hydro-

dynamical factors relating to the properties of the solvent and solute having an influence on the mobility of an ion.

HASTED, RITSON and COLLIE [102] point out that any equation purporting to represent the conductance behaviour over the complete range of concentration would have to reduce at low concentrations to a form for which Λ is proportional to $\sqrt{c}$ and for high concentrations to a form for which Λ is proportional to C. The validity of equation (4) consists in obtaining a straight line when Λ_c is plotted against $\frac{1-C_p}{\eta_p}$. We had observed that equation (4) holds for concentrated aqueous solutions of NaCl, KCl, $NaNO_3$ and KNO_3 from 1,0 m to saturation at all temperatures ranging from 30 to 55°. Using the data of CAMPBELL *et al.* [103—106] for concentrated solutions of ammonium nitrate, silver nitrate, and lithium nitrate up to saturation, the above equation was found to fit well. Extrapolated values of the intercepts compared very favourably with the experimental values. The parameter A was observed to be a function of temperature and dielectric constant. Recently [107], it has been observed that equation (4) holds exceedingly well for aqueous solutions of potassium dichromate, copper sulphate, zinc sulphate and nickel sulphate over a wide range of higher concentrations.

One general observation has been that equation (4) fails at lower concentrations. This has been the prediction of HASTED, RITSON and COLLIE (loc. cit.) for lower concentrations of any equation which does not contain $\sqrt{c}$. The failure of equation (4) from being universally applicable to the entire range of concentration from zero to saturation, should be ascribed to the limitations of the assumptions involved in evaluating the right-hand side of equation (1). The far wider range of higher concentrations in which equation (4) holds exceedingly well in comparison with the rather smaller range of low concentrations in which it fails, supports the validity of the primary proposition contained in (1) and the approximate validity of the assumptions that led to the formulation of equation (4). Equation (4) is tentative and may be modified in the light of newer relationships which may correspondingly necessitate refining the assumptions made in formulating it. It may be emphasised that the basis of any future development of a unified theory of electrolyte solutions over the entire range of concentration up to saturation should be equation (1).

SUMMARY

An exhaustive review of the relevant existing literature has been made on conductance of salt solutions and the several attempts made by different workers to adapt the older theories to the situation of high concentrations. A newer outlook has been presented by the authors involving the internal pressure of a medium as the sole factor influencing the mobility of an ion under the influence of an electric potential gradient.

LITERATURE

1. M. FARADAY: Experimental Researches in Electricity. Series V, June 1833.
2. A. ROTH: Z. Physik. Chem. **79**, 599 (1912).
3. M. TAYLOR: J. Am. Chem. Soc. **48**, 599 (1926).
4. R. F. SCHNEIDER, S. A. BRAYLEY: J. Am. Chem. Soc., **45**, 1121 (1923).
5. N. BJERRUM: Kgl. Danske Vid. Selsk. **6**, No. 9 (1925).
6. S. W. SERKOV: Z. Physik. Chem. **73**, 557 (1910).
7. J. W. MCBAIN, F. C. COLEMAN: Trans. Faraday Soc., **15**, 27 (1919).
8. P. WALDEN: Z. Physik. Chem. **123**, 467 (1926).
9. W. BIRKENSTOCK: Z. Physik. Chem. (A) **138**, 432 (1928).
10. W. SUTHERLAND: Phil. Mag. **3**, 161 (1902); **9**, 781 (1905); **12**, 1 (1906); **14**, 1 (1907); **16**, 497 (1908).
11. S. R. MILNER: Phil Mag. **23**, 551 (1912); **25**, 743 (1913).
12. N. BJERRUM: D. Kg. Danske Vid. Selsk. Skrifter, (7) **4**, 1 (1906); Proc. 7th Int. Cong. Appl. Chem. London, Section X, (1909); Z. anorg. chem. **63**, 146 (1909); **109**, 275 (1920); Fys. Tidskr. Copenhagen, **15**, 59 (1916); Z. Elektrochem. **24**, 321 (1918).
13. A. HANTZSCH: Ber. **39**, 3080, 4153 (1906); **41**, 1216, 4328 (1908); Z. Physik. Chem. **63**, 367 (1908); **72**, 362 (1910); **84**, 321 (1913).
14. J. J. VAN LAAR: Z. Physik, Chem. **15**, 457 (1894); **17**, 245 (1895); **19**, 318 (1896); Arch. Musce Teyler, Series II, 59 (1900).
15. C. LIEBENOW: Z. Elektrochem. **8**, 931 (1902); **11**, 301 (1905).
16. R. MALMSTROM: Z. Elektrochem. **11**, 797 (1905).
17. F. A. KJELLIN: Z. Physik. Chem. **77**, 192 (1911).
18. P. HERTZ: Ann. D. Phys. **37**, 1 (1912).
19. J. C. GOSH: J. Chem. Soc. **113**, 449, 627, 707, 790 (1918); **117**, 828, 1390 (1920); Trans. Faraday Soc. **15**, 154, (1919).
20. J. R. PARTINGTON: Trans. Faraday Soc. **17**, 111 (1921).
21. CHAPMAN, GEORGE: Phil. Mag. **41**, 799 (1921).
22. C. A. KRAUS: J. Am. Chem. Soc. **43**, 2514 (1921).
23. P. DEBYE, E. HÜCKEL: Z. Physik. **24**, 185, 305 (1923).
24. L. ONSAGER: Z. Physik. *27*, 388 (1926); **28**, 277 (1927); Trans. Faraday Soc. **23**, 341 (1927).
25. L. ONSAGER, R. M. FUESS: J. Phys. Chem. **36**, 2689 (1932).
26. T. SHEDLOVSKY: J. Am. Chem. Soc. **54**, 1405 (1932).
27. F. KOHLRAUSCH, L. HOLBORN: Das Leitvermögen der Elektrolyte. (Teubner, Leipzig) 1916.
28. C. W. DAVIES: The Conductivity of Solutions, (Chapman & Hall, Ltd.) 1933, Preface.
29. T. H. GRONWALL, V. K. LAMER: Science **64**, 122 (1926).
30. P. DEBYE, E. HÜCKEL: Physik, Z. **24**, 185 (1923).
31. E. HÜCKEL: Ibidem **26**, 93 (1925).
32. E. MÜLLER: Ibidem **28**, 324 (1927).
33. T. H. GRONWALL, V. K. LAMER, K. SANDVED: Ibidem **29**, 358 (1928).
34. N. BJERRUM: Dansk, Vid. Selsk. Medd. **7**, No. 9. (1926).
35. W. NERNST: Z. Elektrochem. **33**, 428 (1927); Berl. Akad. Ber. **2**, 4 (1928); Z. Physik. Chem. **135**, 237 (1928).
36. W. ORTHMANN: Ergeb. d. exakt. Naturw. **6**, 155 (1927).
37. W. NERNST, W. ORTHMANN: Z. Physik. Chem. **135**, 199 (1928).
38. S. M. NAUDE: Z. Elektrochem. *33*, 532 (1927); Z. Physik. Chem. **135**, 209 (1928).
39. L. ONSAGER: Z. Physik. **28**, 277 (1927); Chem. Rev. **13**, 73 (1933).
40. C. W. DAVIES: Trans, Faraday Soc. **23**, 351 (1927); **25**, 129, 133 (1929); **36**, 592 (1930); **27**, 621 (1931); J. Chem. Soc. **149**, 2410, 2421 (1930).
41. J. BRØNSTED: J. Am. Chem. Soc. **44**, 877 (1922); **45**, 2898 (1923).
42. G. SCATCHARD: Z. Physik. **33**, 22 (1932); Chem. Rev. **13**, 7 (1933).
43. H. FALKENHAGEN: Electrolytes, Chapter XI, English translation by R. P. Bell (Clarendon Press, Oxford) 1934.
44. H. V. HALBAN, EBERT: Z. physik. Chem. **112**, 321 (1924).
45. H. V. HALBAN: Z. physik. Chem. **120**, 268 (1926); Z. Elektrochem. **34**, 489 (1928).
46. SCHEIBE: Z. Elektrochem. **34**, 3497 (1928).
47. A. HANTZSCH: Ber. **58**, 941 (1925); **59**, 1106 (1926).
48. H. V. HALBAN, J. EISENBRAND: Z. Physik. Chem. **132**, 401, 433 (1928).
49. K. FAJANS: Z. Elektrochem. **34**, 502 (1928).
50. HOLEMANN, KOHNER: Z. Physik. Chem. **13B**, 338 (1931).

51. K. FAJANS, Z. SHIBATA, P. HOLEMANN: Z. physik. Chem. **13B**, 347, 354 (1931).
52. K. FAJANS: J. Chem. Phys. **9**, 283 (1941).
53. K. FAJANS, OLIVER JOHNSON: Trans. Elektrochem. Soc. **82**, 15 (1942).
54. I. RAMAKRISHNA RAO, C. SAMBASIVA RAO: Nature **137**, 580 (1936).
55. I. RAMAKRISHNA RAO: Proc. Roy. Soc., London, **A144**, 159 (1934).
56. G. JONES, M. DOLE: J. Am. Chem. Soc. **51**, 2950 (1929).
57. W. E. JOY, J. H. WOLFENDEN: Proc. Roy. Soc. London, **A134**, 413 (1931).
58. H. FALKENHAGEN, M. DOLE: Z. Physik **30**, 611 (1932); Z. physik. Chem. **H6**, 159 (1929).
H. FALKENHAGEN: Nature **127**, 439 (1931); Z. Physik **32**, 745 (1931); Z. physik. Chem. **B6**, 159 (1931);
H. FALKENHAGEN, E. L. VERNON: Z. Physik. **33**, 140 (1932); Phil. Mag. **7**, 14, 537 (1932).
59. G. H. GREEN: J. Chem. Soc. **1908**, 2049.
60. S. ARRHENIUS: Brit. Assoc. Rep., 344 (1886).
61. C. LUDEKING: Wied. Ann. **37**, 172 (1888).
62. W. S. TUCKER: Proc. Physical Soc., London **25**, 111 (1913).
63. W. R. BOUSFIELD, C. ELSPETH BOUSFIELD: Trans. Roy. Soc., London **218A**, 119 (1919).
64. G. W. STEWART: Am. J. Phys. **12**, 321 (1944).
65. TOSHIO IKEDA: Bull. Chem. Soc., Japan **24**, 101 (1951) (English).
66. H. FALKENHAGEN, E. SCHMUTZER: Naturwiss. **40**, 314 (1953).
67. STORCH: Z. physik. Chem. **19**, 13 (1896).
68. C. A. KRAUS, BRAY: J. Am. Chem. Soc. **35**, 1315 (1913).
69. A. FERGUSON, I. VOGEL: Phil. Mag. **4**, 12 (1927).
70. P. WALDEN: Z. physik. Chem. **108**, 341 (1924).
71. R. J. LATTEY: Phil. Mag. **7**, 4, 831 (1927).
72. G. JONES, M. DOLE: J. Am. Chem. Soc. **52**, 225 (1930).
73. R. LORENZ: Z. anorg. chem. **108**, 191 (1919); **114**, 209 (1920).
74. M. H. GORIN: J. Chem. Phys. **7**, 405 (1939).
75. R. L. EVANS: J. Chem. Phys. **19**, 310 (1951).
76. S. N. BAGCHI: J. Ind. chem. Soc. **27**, 199, 204 (1950).
77. M. DUTTA, S. N. BAGCHI: Ind. J. Phys. **24**, 61 (1950).
78. E. WICKE, M. EIGEN: Naturwiss. **38**, 453 (1951).
79. E. WICKE, M. EIGEN: Naturwiss. **39**, 545 (1952).
80. H. FALKENHAGEN, M. LEIST, G. KELBG: Ann. Physik. **6**, 11, 51 (1952).
81. R. A. RABINSON, R. H. STOKES: J. Am. Chem. Soc. **76**, 1991 (1954).
82. J. B. HASTED, D. M. RITSON: J. Chem. Phys. **16**, 11 (1948).
83. B. F. WISHAW, R. H. STOKES: J. Am. Chem. Soc. **76**, 2065 (1954).
84. L. ONSAGER, R. M. FUOSS: J. Phys. Chem. **36**, 2689 (1932).
85. H. FALKENHAGEN, G. KELBG: Z. Elektrochem. **56**, 834 (1953).
86. E. C. BINGHAM: J. Phys. Chem. **45**, 885 (1941).
87. H. FALKENHAGEN, M. LEIST: Naturwiss **41.**, 570 (1954).
88. E. GLUECKAUF: Trans. Faraday Soc. **51**, 1235 (1955).
89. R. H. STOKES, R. A. ROBINSON: J. Am. Chem. Soc. **70**, 1870 (1948).
90. R. M. FUOSS, L. ONSAGER: Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. **41**, 274 (1955).
91. M. LEIST: Z. physik. Chem. **205**, 16 (1955).
92. C. V. SURYANARAYANA, V. K. VENKATESAN: Acta Chim. Hung. **16**, 149, 339, 345, 451 (1958).
93. D. I. COOMBER: Trans. Faraday Soc. **35**, 304 (1939).
94. W. C. MC C. LEWIS: Phil. Mag. **28**, 104.
95. G. KORTÜM: Z. Elektrochem. **42**, 287 (1936).
96. P. DRUDE. W. NERNST: Z. physik. Chem. **15**, 79 (1894).
97. H. M. EVJEN, F. ZWIDKY: Phys. Rev. **33**, 861 (1929).
98. E. N. DA C. ANDRADE: Phil. Mag. **17**, 497, 698 (1934).
99. C. V. SURYANARAYANA, V. K. VENKATESAN: Acta Chim. Hung. **17**, 327 (1958).
99a. R. E. GIBSON: J. Am. Chem. Soc. **56**, 4 (1934); **59** 1521 (1937).
100. G. TAMMANN: Z. Phys. Chem. **11**, 676 (1893); **14**, 433 (1894).
101. A. HEYDWEILLER: Phyz. Z. **1**, 114 (1899).
102. J. B. HASTED, D. M. RITSON, C. H. COLLIE: J. Chem. Phys. **16**, 1 (1948).
103. A. N. CAMPBELL, E. M. KARTZMARK: Can. J. Research *B* **28**, 43 (1950).
104. A. N. CAMPBELL, A. P. GRAY, E. M. KARTZMARK: Can. J. Chem. **31**, 617 (1953).
105. A. N. CAMPBELL, G. H. DEBUS, E. M. KARTZMARK: ibid. **33**, 1508 (1958).
106. A. N. CAMPBELL, G. H. DEBUS: ibid, **34**, 1232 (1956).
107. S. ALAMELU, 1957. Thesis accepted for the M. Sc. degree of the Annamalai University.

ENTWICKLUNG EINER NEUEN THEORIE ÜBER DIE LEITFÄHIGKEIT VON KONZENTRIERTEN LÖSUNGEN STARKER ELEKTROLYTEN

C. V. SURYANARAYANA und V. K. VENKATESAN

(Physikalisch-chemisches Laboratorium der Annamalai Universität, Annamalainagar, Südindien)

Eingegangen am 13. September 1958

Zusammenfassung

Nach einer Übersicht über die Literatur, die sich mit der Leitfähigkeit von Salzlösungen befaßt sowie nach einer Zusammenfassung der Versuche verschiedener Forscher, die ältere Theorien auf Verhältnisse anwenden wollten die in hoch konzentrierten Lösungen bestehen, entwickelten Verfasser eine neue Theorie, nach welcher der innere Druck des Mediums der alleinige Faktor sei, der auf Einwirkung des elektrischen Potentialgradienten fähig ist, die Mobilität eines Ions zu beeinflussen.

РАЗВИТИЕ НОВОЙ ТЕОРИИ ПРОВОДИМОСТИ КРЕПКИХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ц. В. СУРИНАРАЯНА и В. К. ВЕНКАТЕСАН

(Лаборатория физической химии Аннамальского Университета, г. Аннамалаинагар, южная Индия)

Поступило 13. сентрября 1958 г.

Резюме

После обзора литературы о проводимости солевых растворов авторы описывают эксперименты, в процессе которых отдельные исследователи старались применить старые теории проводимости для условий в растворах высокой концентрации. Авторы создали новую теорию, в которой внутреннее давление среды является единственным фактором, способным под влиянием градиента электрического потенциала действовать на подвижность любого иона.

C. V. SURYANARAYANA
V. K. VENKATESAN
Annamalai University, Annamalainagar, S. India

BEITRÄGE ZUR UNTERSUCHUNG UND DEUTUNG DER HALOGENIERENDEN WIRKUNG DES JODBROMS

E. SCHULEK und K. BURGER

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 8. Oktober 1958

Von den interhalogenen Verbindungen wurde die halogenierende Wirkung des Jodchlors (in Substitutionsreaktionen) von BENNETT und SHARPE [1] ausführlich untersucht. Auf Grund eigener Versuche und zahlreicher Literaturangaben stellten sie fest, daß das Jodchlor in verschiedenen Lösungsmitteln von der dielektrischen Konstante derselben abhängig jodieren oder aber chlorieren kann. Diese Erscheinung wurde von den genannten Autoren mit den durch die Gleichungen (1) und (2) ausgedrückten Dissoziationsmöglichkeiten erklärt:

$$2\ JCl \rightleftharpoons J_2 + Cl_2 \qquad (1)$$

$$JCl \rightleftharpoons J^+ + Cl^- \qquad (2)$$

Während in einem Lösungsmittel von niedriger Dielektrizitätskonstante eine homolytische Dissoziation, d. h. die nach Gleichung (1) vorherrscht, findet in Lösungsmitteln von hoher Dielektrizitätskonstante eine heterolytische Dissoziation gemäss der Gleichung (2) statt. In einem apolaren Lösungsmittel reagiert das JCl demgemäß als elementares Jod bzw. elementares Chlor mit dem organischen (aromatischen) Reaktionspartner. Berücksichtigt man, daß die Geschwindigkeit der Chlorierungsreaktion größer als die der Jodierung ist, so erwartet man, daß das Jodchlor in diesem Falle vorherrschend eine chlorierende Wirkung ausübt. In einem Lösungsmittel von hoher Dielektrizitätskonstante entstehen dagegen aus dem Jodchlor Jodionen mit positiver und Chloridionen mit negativer Ladung. Somit besitzt nur das Jod als positiv geladenes Ion [Oxydations (Bindungs)zahl + 1] eine halogenierende Wirkung, daher übt das Jodchlor in diesem Falle eine jodierende Wirkung aus.

Unseren Versuchen gemäß [2], ist diese Theorie auch auf jene aromatischen Substitutionsreaktionen verwendbar, die in wäßrigen Lösungen des Bromchlors verlaufen. Diese Reaktionen des Jodchlors bzw. des Bromchlors stehen in voller Übereinstimmung mit der von SCHULEK und PUNGOR [3] bereits erkannten Gesetzmäßigkeit, laut welcher bei Reaktionen, die in wäßrigen Lösungen von interhalogenen Verbindungen unter Bildung von Halo-

genidionen verlaufen, das Halogenidion immer aus der elektronegativeren Komponente gebildet wird.

Das Verhalten des Jodbroms in Substitutionsreaktionen widerspricht der Theorie von BENNETT und SHARPE [1]. Nach Angaben der Literatur [4] benimmt sich das Jodbrom sowohl in einer Kohlenstofftetrachloridlösung ($E = 2{,}2$), wie auch in einer Eisessiglösung ($E = 7{,}1$) bzw. Nitrobenzollösung ($E = 36$), wie ein bromierendes Reagens.

Dieses anomale Verhalten wurde von PEARSON und ROSS [5] damit erklärt, daß auch das Jodbrom in der ersten Stufe jodiert. Das gebildete Jodderivat reagiert jedoch mit dem Bromidion. Das Bromderivat und das Jod entstehen als sekundäre Produkte.

Mit Rücksicht darauf, daß die zwischen dem Jodbrom und den aromatischen Verbindungen stattfindenden Substitutionsreaktionen eine wesentlich höhere Geschwindigkeit besitzen, als die Reaktion zwischen dem Jodderivat und dem Bromidion [6], so ist diese Erklärung unhaltbar.

BENNETT und SHARPE [1] sind der Ansicht, daß die bromierende Wirkung des Jodbroms der Elektronenaffinität des Broms zuzuschreiben sei, die niedriger ist, als die des Chlors. Demzufolge ist zur Bildung des Bromidions mehr Energie nötig, daher ist auch in einem Lösungsmittel von hoher Dielektrizitätskonstante die der Gleichung (1) analoge homolytische Dissoziation überwiegend. Nachdem die Bromierung mit einer großen Geschwindigkeit verläuft, während die Jodierung durch J-Kationen eine Zeitreaktion darstellt [7], so kann die Jodierung durch die bei einer heterolytischen Dissoziation von geringem Maß in kleinen Mengen gebildeten J^+-Kationen nicht zur Geltung gelangen.

Im Zusammenhang mit der Untersuchung der halogenierenden Wirkung der Interhalogene wurden die aromatischen Substitutionsreaktionen des Jodbroms gleichfalls einer Prüfung unterworfen. Zu diesem Zweck wählten wir das Wasser als Lösungsmittel, mit Rücksicht darauf, daß die hohe Dielektrizitätskonstante ($E = 81{,}7$) dieses Lösungsmittels im Falle des Jodchlors und Bromchlors die Einstimmigkeit der Reaktionen (2) sichert.

Unsere erste Aufgabe bestand daher in der Herstellung einer wäßrigen Jodbromlösung mit Hilfe der Reaktion

$$JO_3^- + 2J^- + 3Br^- + 6H^+ = 3JBr + 3H_2O \qquad (3)$$

Durch Reaktion (3) stellten wir drei verschiedene Typen der Jodbromlösung her. Die erste Lösung enthielt neben Jodbrom auch einen Überschuß an Bromid (die 0,1n Jodbromlösung war ungefähr 0,5n in Bezug auf Bromid). In dieser Lösung ist das Jodbrom als ein Bromidkomplex anwesend. Die zweite Lösung enthielt eine mit dem Jod äquivalente Menge Bromidionen. In diesem Fall wurden die nach Gleichung (3) in äquivalenten Anteilen vermengten

Jodat-, Jodid- und Bromidionen mit Schwefelsäure angesäuert, sodann 12 Stunden stehen gelassen, um den quantitativen Verlauf der Reaktion zu sichern. Die dritte Lösung enthielt den Chloridkomplex des Jodbroms, der auf gleiche Weise, wie vorangehend beschrieben, hergestellt wurde, jedoch mit dem Unterschied, daß wir die Lösung mit Salzsäure ansäuerten (die 0,1n Jodbromlösung war ungefähr 0,4n in Bezug auf Chlorid).

Mit Rücksicht auf die große Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Jodbrom und Antipyrin, die den Verlauf sekundärer Reaktionen ausschließt, ließen wir die erwähnten Lösungen mit Antipyrin reagieren und isolierten die Reaktionsprodukte (Halogenantipyrine) auf geeignete Weise. Nach Bestimmung des Schmelzpunktes wurde das Halogenantipyrin durch Schmelzen mit Alkali mineralisiert, sodann der Gehalt der Schmelze an Jodid bzw. Bromid ermittelt.

Bei diesen Untersuchungen wurde nachstehende Arbeitsweise befolgt.

Ein 20 ml Anteil der entsprechenden 0,1n Jodbromlösung wurde in einem 500 ml Scheidetrichter mit Wasser auf ungefähr 300 ml ergänzt. (Die niedrige Konzentration an Jodbrom verhindert die Bildung des »Antipyrinperhalogenids« als Zwischenprodukt der Reaktion.) Dann wurde dem Reaktionsgemisch festes Antipyrin in Überschuß (etwa 0,30 g) oder 3—4 ml einer 10%igen Antipyrinlösung zugefügt. Nach wiederholtem Schütteln entfärbte sich das Reaktionsgemisch. Nachher wurde die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht (ein Stückchen Lackmuspapier diente als Indikator) und mit 3 × 50 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Anteile der Chloroformlösung wurden durch einen mit wasserfreiem Natriumsulfat bedeckten Wattebausch filtriert und so vom Wasser befreit. Nach Abdestillieren des Großteils des Chloroforms ließen wir die letzten Milliliter bei Zimmertemperatur verdunsten, sodann kristallisierten wir den Trockenrückstand aus heißem Wasser um. Die erhaltenen weißen Kristallnadeln wurden 24 Stunden im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Die Schmelzpunkte der auf diese Weise hergestellten Substanzen wurden ermittelt.

Etwa 0,1 g der getrockneten Substanz wurde mit analytischer Genauigkeit gewogen, sodann mit ungefähr 2 g Kaliumhydroxyd in einem Nickeltiegel geschmolzen, mineralisiert. Nach Auflösen der alkalischen Schmelze in Wasser wurde die Lösung durch merzerisierte Watte filtriert und das Filtrat in einem 100 ml Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt. Der Gehalt an Jodid- bzw. Bromidionen wurde in aliquoten Anteilen der Stammlösung bestimmt. Unsere Meßergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I

Halogenierung des Antipyrins mit Interhalogenen

Versuchs-nummer	Halogenierungsmittel	Schmp. des Reaktions-produktes °C	Ausbeute an	
			Jodderivat	Bromderivat
			Mol %	
1.	Jodbrom (in einer bromidhaltigen Lösung)	154—158	80,5	19,5
2.	Jodbrom	159—161	91,3	8,7
3.	Jodbrom (in einer chloridhaltigen Lösung)	159—162	93,7	6,3
4.	Jodchlor	167—169	100	—
5.	Bromchlor	115—116	—	100

Wie aus diesen Angaben hervorgeht, besitzt die wäßrige Lösung des Jodbroms hauptsächlich eine jodierende und nur in geringem Maße eine bromierende Wirkung. Durch Anwendung eines geeigneten Lösungsmittels (Wasser) von höherer Dielektrizitätskonstante ($E = 81{,}7$) wird daher — der Theorie von BENNETT und SHARPE gemäß — das Jodieren und somit die Bildung von Bromidionen begünstigt.

Die von PEARSON und ROSS herstammende Erklärung für das anomale Verhalten des Jodbroms wurde schon besprochen. Die Erklärung von BENNETT und SHARPE kann von uns auch nur mit Vorbehalt angenommen werden. Diese Autoren schreiben die bromierende Wirkung des Jodbroms dem Umstand zu, daß —da das Brom eine wesentlich niedrigere Elektronenaffinität, als das Chlor besitzt — die Bildung der Bromidionen eine so große Energie benötigt, die durch das von diesen Autoren angewandte Lösungsmittel (Nitrobenzol, $E = 36$) nicht gesichert wird. Der Aufbau des Jodbrommoleküls wurde jedoch von diesen Autoren nicht berücksichtigt.

Obwohl die bei den vorliegenden Versuchen angewandten drei verschiedenen Jodbromlösungen eine beinahe gleiche Dielektrizitätskonstante besaßen, bildeten sich dennoch Bromidionen (d. h. es fand ein mit dieser Bildung äquivalentes Jodieren statt) in unterschiedlichem Maße. Trotzdem die eine von den Jodbromlösungen, nämlich die, welche kein überschüssiges Bromid bzw. Chlorid enthielt, eine etwas höhere Dielektrizitätskonstante als die beiden anderen besaß, war das Maß der Bromidbildung, d. h. das des Jodierens doch nicht bei dieser Lösung das höchste. Es können daher unsere Untersuchungsergebnisse mit der von BENNETT und SHARPE vorgeschlagenen Erklärung nicht interpretiert werden.

Unserer Meinung nach kann das, von den anderen Interhalogenverbindungen abweichende Verhalten des Jodbroms in Substitutionsreaktionen auf folgende Weise richtig erklärt werden.

Infolge des verhältnismäßig geringen Unterschiedes zwischen den Elektronenaffinitäten des Jods und Broms (die freie Energie der Jodbildung beträgt °F 16,766 kcal, gegen 19,69 kcal des Broms), besitzt das Jodbrommolekül einen geringeren Dipolcharakter als das Jodchlor oder Bromchlor (nachdem die freie Energie der Chlorbildung °F 25,192 beträgt). Infolgedessen dissoziiert das Jodbrom auch in einem Lösungsmittel mit verhältnismäßig höherer Dielektrizitätskonstante (wie Nitrobenzol) hauptsächlich zu elementarem Jod und Brom. Eine weitere Erhöhung der Dielektrizitätskonstante der Lösung (z. B. durch Auflösen des Jodbroms in Wasser) begünstigt natürlich die heterolytische Dissoziation (zu J^+ und Br^-) und verschiebt die Substitutionsreaktion in die Richtung des Jodierens.* In Lösungen von gleicher Di-

* Es ist weiter zu erwarten, daß die Zurückdrängung der homolytischen Dissoziation (Bildung von freiem Brom) durch Anwendung von freiem Jod zu einer noch volkommeneren Jodierung durch das Jodbrom führen wird [8].

elektrizitätskonstante erleichtert die Verstärkung des Dipolcharakters des Jodbrommoleküls die heterolytische Dissoziation und dadurch das Jodieren. Nachdem in einer wäßrigen Lösung der Dipolcharakter des Jodbrommoleküls durch Anwesenheit eines Bromidüberschusses vermindert, durch die Gegenwart eines Chloridüberschusses dagegen verstärkt wird, so ist es leicht verständlich, daß die von uns angewandte erste Jodbromlösung nur bis zu 80% jodiert, während die dritte eine fast 100%ige Wirkung aufweist.

Mit dem zweiten Teil der von BENNETT und SHARPE vorgeschlagenen Erklärung sind wir einverstanden. Verlaufen nämlich die homolytischen und heterolytischen Dissoziationen in einer Jodbromlösung nebeneinander, so findet die Bildung des Bromderivats infolge der größeren Reaktionsgeschwindigkeit des Bromierens in einem erhöhtem Maße statt.

ZUSAMMENFASSUNG

Nach den Literaturangaben benimmt sich das Jodbrom in den Substitutionsreaktionen organischer Verbindungen anders als die anderen Interhalogenverbindungen, indem es als Bromiermittel wirkt. Die von den Verfassern durchgeführten Versuche bewiesen, daß das Jodbrom in wäßrigen Lösung hauptsächlich jodiert und nur in geringem Maße bromiert.

Es wurde darauf hingewiesen, daß das vom Jodchlor und Bromchlor unterschiedliche Verhalten des Jodbrommoleküls mit seinem verhältnismäßig schwächeren Dipolcharakter zu erklären sei, welche Eigenschaft eine verhältnismäßig größere homolytische Dissoziation mit sich bringt, die sich aber durch Erhöhung der J_2-Konzentration zugunsten der heterolytischen Dissoziation verschieben läßt.

LITERATUR

1. F. W. BENNET, A. G. SHARPE: J. Chem. Soc. (London) **1950**, 1383.
2. E. SCHULEK, K. BURGER: Talanta **1**, 146 (1958).
3. E. SCHULEK, E. PUNGOR: Anal. Chim. Acta **7**, 402 (1952).
4. W. MILITZER: J. Amer. Chem. Soc. **60**, 256 (1938).
5. D. E. PEARSON, C. J. ROSS: J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2933 (1952).
6. A. G. SHARPE: J. Chem. Soc. (London) **1953**, 3713.
7. L. J. LAMBOURNE, P. W. ROBERTSON: J. Chem. Soc. (London) **1947**, 1167.
8. E. SCHULEK, K. BURGER: Talanta. (Im Druck).

CONTRIBUTIONS TO THE INVESTIGATION OF THE HALOGENATION EFFECT OF IODINE BROMIDE AND THE INTERPRETATION OF THIS EFFECT

E. SCHULEK and K. BURGER

(Institute for Inorganic and Analytical Chemistry L. Eötvös University, Budapest)

Received October 8, 1958

Summary

According to data of literature, iodine bromide discloses a behaviour differing from that of other interhalogen compounds (ICl) in that it possesses a bromination effect. Experiments of the authors proved that in an aqueous solution, iodine bromide mainly iodizes, and its bromination effect is only of secondary degree.

It is pointed out by the authors that the fact that iodine bromide molecules behave differently as those of iodine chloride or bromine chloride can be ascribed to their weaker dipole nature.

ДАННЫЕ К ИССЛЕДОВАНИЮ И ПОНИМАНИЮ ГАЛОГЕНИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ИОДБРОМА

Э. ШУЛЕК и К. БУРГЕР

(Институт неорганической и аналитической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 8-го октября 1958 г.

Р е з ю м е

Согласно литературным данным иодбром, в отличие от остальных интергалогенных соединений, оказывает бромирующее действие. Авторы экспериментальным путем доказали, что иодбром в водном растворе оказывает главным образом иодирующее действие, и в меньшей степени — бромирующее.

Авторы указывают на то, что отклоняющееся от иодхлора и бромхлора поведение молекулы иодброма объясняется относительно меньшим ее дипольным характером.

Prof. Dr. Elemér SCHULEK
Kálmán BURGER } **Budapest VIII. Múzeum körút 4*b***

ABSORPTION SPECTRA OF INORGANIC CO-ORDINATION COMPLEXES, II.

ELECTRONIC STRUCTURE OF THE TETRACYANO NICKEL(II) ION*

M. I. BÁN

(Institute for General and Physical Chemistry of the University, Szeged)

Received October 13, 1958**

Introduction

In an earlier communication [4] we calculated, with the use of the LCAO-MO method, the energy levels and the allowed transitions of the paramagnetic hexacyano chromium(III) ion $Cr(CN)_6^{3-}$ of octahedral (O_h) symmetry. Similar calculations were carried out with the same method by GILDE [3] in the case of the octahedral cyanides of certain transition metals, and recently also by KIDA *et al.* [6].

In the present paper, the electronic structure and the electronic transitions of the diamagnetic tetracyano nickel(II) $Ni(CN)_4^{2-}$ ion of planar square (D_{4h}) symmetry were calculated. The experimental spectrum [7] of this complex ion discloses an abrupt band in the near infrared spectral region, then a "shoulder" in the visible domain, subsequent to a strongly transparent interval from 10 000—20 000 cm^{-1}. In the near ultraviolet, high bands and an ascendent branch are to find. All bands can well be interpreted by calculations carried out by means of the LCAO-MO method.

1. Presumptions on the structure of the complex

In the tetracyano nickel(II) ion $Ni(CN)_4^{2-}$, ligands CN^- are located around the central ion Ni^{2+} in a planar square symmetry [9, 14, 15]. Between the central ion and the ligands covalent bonds*** exist which are formed by the electrons of the ligands and from the outer orbitals of the central ion. These bonds are established by molecular orbitals [12] formed from the "atomic orbitals" of the ions Ni^{2+} and CN^-. In evolving our model, the gener-

* Abstracted from the thesis submitted as partial fulfillment for doctor's degree University of Szeged, May, 1958.

** Presented February 13, 1959 by G. SCHAY.

*** On studying the vibrational states of tetracyano platinum(II) ion $Pt(CN)_4^{2-}$, SWEENY *et al.* [17] proved that the Pt—CN stretching force constant is of a magnitude similar to that of the covalent bonds in organic molecules.

ally accepted presumption served as a basis [18] that the carbon atoms of the ligands CN^- are the nearest to the central metal ion. Measurements of paramagnetic resonance of hexacyano chromium (III) ion $Cr(CN)_6^{3-}$ [2, 16] showed that the orbitals on nitrogen do not play an essential role in the formation of molecular orbitals. Thus, these orbitals* were not taken into account at the calculation. Also the orbitals were neglected which play a role in the σ-bonds formed between the C and N atoms. Namely, we presumed that only five 3d, one 4s and three 4p orbitals of Ni^{2+} ion and three 2p orbitals of carbon atom of each CN^- ion participate in the formation of molecular

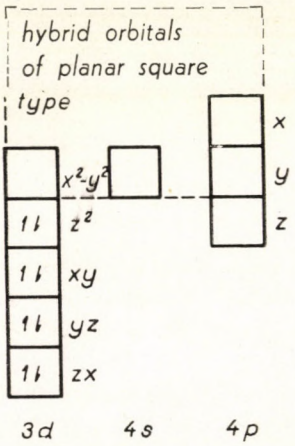


Fig. 1. dsp^2 bond eigenfunction hybridization in tetracyano nickel(II) ion $Ni(CN)_4^{2-}$ of tetragonal symmetry

orbitals. In the CN^- ion the carbon atom is presumably in the hybrid state sp^3, one of which orbitals takes part in the formation of the σ-bond between C and N, whilst the other three in that of the molecular orbitals. On calculating, the closed shells of the central ion and of the ligands were not considered. Of the ten electrons of a CN^- ion (including also the electron responsible for the negative charge of the ion), four electrons are staying on the three 2p orbitals (orthogonal to each other). Two of these electrons participate in the σ-bond between Ni and C (this bond is of cylindrical symmetry along the line connecting the central ion with the radical) whereas the others take part in the bonds formed from the π-orbitals which are perpendicular to the σ-bond and to each other as well. In this way, twenty-one "atomic" orbitals are used for setting up the molecular orbitals on which twenty-four electrons should be placed. The orbitals $3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{zx}$ and $3d_{z^2}$ of Ni^{2+} ion (occupied by the own electrons of the central metal ion) do not play any role in the formation of the complex whilst

* The π-orbitals on nitrogen were considered by KIDA *et al.* [6] when calculating the molecular orbitals.

a couple of electrons of the ligands are bound, in the arrangement of dsp^2 hybrid of planar square type, by the orbitals $3d_{x^2-y^2}$, 4s and $4p_x$, $4p_y$, giving rise to a tetracovalent co-planar formation (Fig. 1). The arrangement of ligands, the orientation and notation of orbitals are disclosed in Fig. 2. To each ligand a σ-orbital belongs, with an index identical to the number of this ligand. The orbitals perpendicular to these and to each other are the π-orbitals denoted by a double index where the first shows the number of the ligand while the second serves for distinguishing the different π-orbitals on the same ligand. In general, σ_i denotes the atomic orbital $2p_z$ of the carbon atom of the lth ligand, π_{i1} the atomic orbital $2p_x$ and π_{i2} the atomic orbital $2p_y$.

2. Calculation of energy values

In the present calculations, using the LCAO-MO method, we started from the above-mentioned twenty-one "atomic" orbitals, as the twenty-one dimensional reducible representation of the group D_{4h}. The characters of these reducible representation can be read from the transformation properties of the starting hydrogen-like functions. These and the system of the irreducible characters of the symmetry group D_{4h} are given in Table I.

Table I

D_{4h}		E	C_2	$2C_4$	$2C_2'$	$2C_2''$	i	σ_h	$2S_4$	$2\sigma_v'$	$2\sigma_v''$
$3d_{z^2}$, 4s	A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1
	A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1
$4p_z$	A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1
$3d_{x^2-y^2}$	B_{1g}	1	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1
	B_{1u}	1	1	−1	1	−1	−1	−1	1	−1	1
$3d_{xy}$	B_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	1
	B_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1	1	−1
$3d_{zx}$, $3d_{yz}$	E_g	2	−2	0	0	0	2	−2	0	0	0
$4p_x$, $4p_y$	E_u	2	−2	0	0	0	−2	2	0	0	0
	χ_σ	4	0	0	2	0	0	4	0	2	0
	χ_{dsp_2}	4	0	0	2	0	0	4	0	2	0
	χ_π	8	0	0	−4	0	0	0	0	0	0
	χ_{d_4}	4	0	0	0	2	4	0	0	0	2
	χ_{pz}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1
	χ	21	1	1	−1	1	3	7	−1	5	3

The twenty-one dimensional reducible representation can be broken up by the use of the conventional group theoretical methods [19] into the irreducible representations of group D_{4h}. In this way, we have

$$\begin{aligned}
\Gamma_\sigma &= A_{1g} + B_{1g} + E_u = \Gamma_{dsp2}\,, \\
\Gamma_\pi &= A_{2g} + A_{2u} + B_{2g} + B_{2u} + E_g + E_u\,, \\
\Gamma_{d^4} &= A_{1g} + B_{2g} + E_g\,, \\
\Gamma p_z &= A_{2u}\,, \\
\Gamma &= 3A_{1g} + A_{2g} + 2A_{2u} + 2B_{1g} + 2B_{2g} + B_{2u} + 2E_g + 3E_u\,.
\end{aligned} \tag{1}$$

The linear combinations of atomic orbitals corresponding to the above breaking down are given in Table II.

Table II

	Ni^{2+}			CN^-	
	p	d^4	dsp^2	$2p\sigma$	$2p\pi$
A_{1g}		$3d_{z^2}$	4s	$\frac{1}{2}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)$	
A_{2g}					$\frac{1}{2}(\pi_{12}+\pi_{22}+\pi_{32}+\pi_{42})$
A_{2u}	$4p_z$				$\frac{1}{2}(\pi_{11}+\pi_{21}+\pi_{31}+\pi_{41})$
B_{1g}			$3d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4)$	
B_{2g}		$3d_{xy}$			$\frac{1}{2}(\pi_{12}-\pi_{22}+\pi_{32}-\pi_{42})$
B_{2u}					$\frac{1}{2}(\pi_{11}-\pi_{21}+\pi_{31}-\pi_{41})$
E_g		$3d_{yz}$			$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_{21}-\pi_{41})$
		$3d_{zx}$			$-\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_{11}-\pi_{31})$
E_u			$4p_x$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_3)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_{22}-\pi_{42})$
			$4p_y$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2-\sigma_4)$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_{12}-\pi_{32})$

On the basis of Table II, the secular determinant of twenty-first order can be broken up into the product of two determinants of first order, four determinants

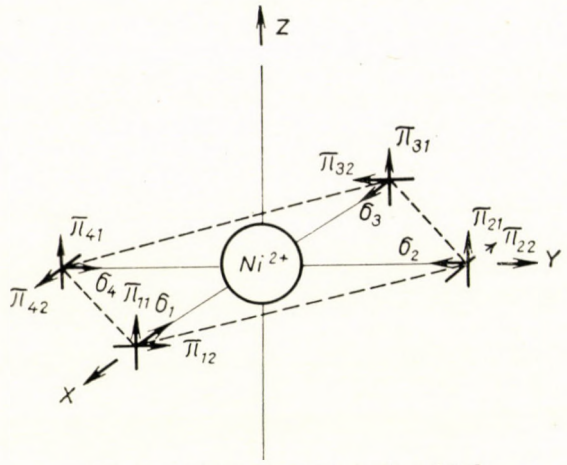


Fig. 2. Orientation of atomic orbitals

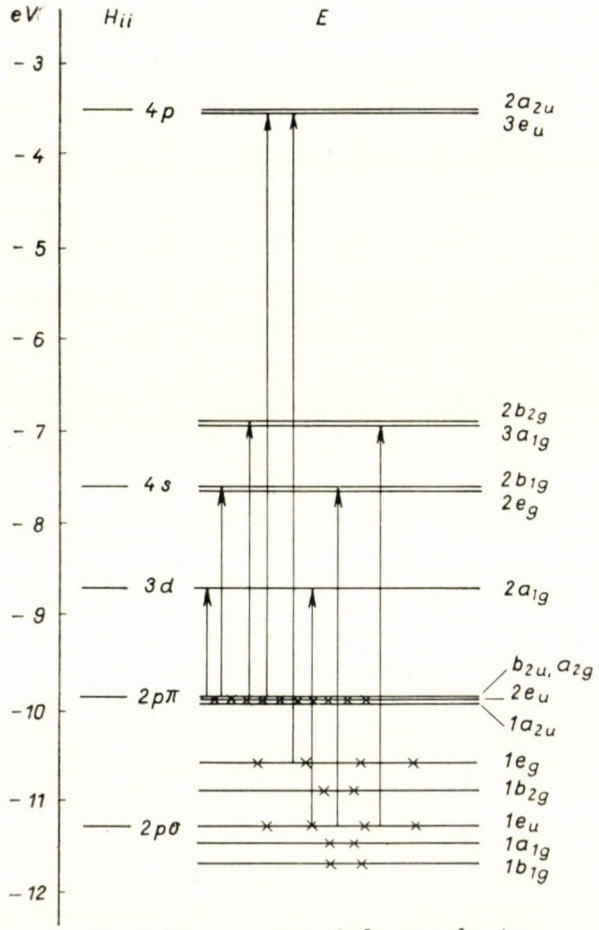


Fig. 3. Term system of the complex ion

of second order and two determinants of third order. Of these, the determinants of first order belong to the irreducible representations A_{2g} and B_{2u}, respectively, those of second order to the irreducible representations A_{2u}, B_{1g}, B_{2g} and E_g, respectively, whilst those of third order to the irreducible representations A_{1g} and E_u, respectively. The roots of the determinants belonging to the irreducible representations E_g and E_u are two-fold degenerate, whereas the others are not degenerate.

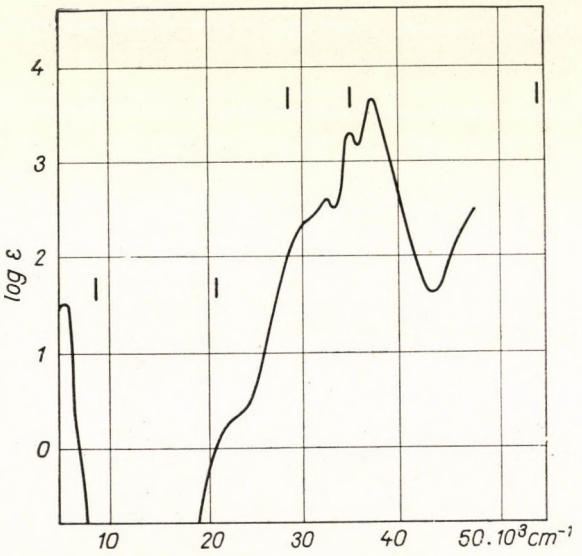


Fig. 4. Experimentally established absorption curve of the complex ion (the vertical lines denote the calculated values)

The Hamilton integrals (Coulomb integrals) of (ψ_i, $H\psi_i$) type in the determinants of $|H_{ij} - E \cdot S_{ij}| = 0$ type were established on the basis of the ionization energies and of the corresponding transitions of emission spectra [11, 20]. It is practical to start from the data of states of zero valence of atoms, and to choose values of integrals adjacent to the values of ionization energies [20]. Therefore, the ionization potentials of Ni(I) [1, 8] and C(I) [10] were chosen as energy levels of the states 4s and 2pσ. The values of the integrals (3d, H 3d), (4p, H 4p) and (2pπ, H 2pπ) related to the energy of the states 4s and 2pσ, respectively, were derived from the corresponding transitions of emission spectra (Fig. 3). The Hamilton integrals of (ψ_i, $H\psi_j$) type (resonance integrals) were obtained with the use of the formula [20]

$$H_{ij} = F \cdot S_{ij} \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} \qquad (2)$$

where in the case of σ-bonds the value of F_σ was taken to be equal to 1,67, and in the case of π-bonds $F_\pi = 2{,}00$. Terms S_{ij} represent the so-called "group overlap" integrals, which can be estimated by deriving them from atomic overlap integrals. Of the atomic overlap integrals, values of the integrals $(3d_{x^2y^2}\,\sigma,\ 2p\sigma)$ and $(3d_{xy}\pi,\ 2p\pi) = (3d_{yz}\pi,\ 2p\pi)$ were taken from tables [5], whilst the other values were calculated by the method applied in our earlier communication [4], considering the distance, between the central ion and the ligands to be equal to 2,00 Å [13]. In the knowledge of the Hamilton integrals and the group overlap integrals, the secular equations pertaining to the various irreducible representations can be solved, affording in this way the energy values disclosed in Fig. 3.

3. Selection rules

Electronic transition from one state into another one is permitted if the value of the integral $\int \psi_A \vec{r}\, \psi_B\, d\tau$ is not zero. In this case, the direct product of the irreducible representations of both states and of the electric vector

Table III*

Polarization x (y)		Polarization z	
1	$A_{1g} \longleftrightarrow E_u$		
(2)	$A_{1u} \longleftrightarrow E_g$	9	$A_{1g} \longleftrightarrow A_{2u}$
3	$A_{2g} \longleftrightarrow E_u$	(10)	$A_{1u} \longleftrightarrow A_{2g}$
4	$A_{2u} \longleftrightarrow E_g$	11	$B_{1g} \longleftrightarrow B_{2u}$
5	$B_{1g} \longleftrightarrow E_u$	(12)	$B_{1u} \longleftrightarrow B_{2g}$
(6)	$B_{1u} \longleftrightarrow E_g$	13	$E_g \longleftrightarrow E_u$
7	$B_{2g} \longleftrightarrow E_u$		
8	$B_{2u} \longleftrightarrow E_g$		

contains the totally symmetric representation of the symmetry group of the molecule. Thus, on applying group theoretical methods, it is easy to decide whether the integrals of above type are equal to or differ from zero, and to establish the selection rules summarized in Table III.

* In the discussed case, there are no states belonging to the irreducible representations A_{1u} and B_{1u}. Therefore, the selection rules with respect to such states are in parentheses.

4. Discussion of results

The electronic states determined by the energy values and the excitations from filled levels are presented by the term system in Fig. 3. The electronic transitions obtained by calculation were classified into groups and the mean values of the wave numbers of each group compared to the corresponding experimental data (Table IV).

Table IV

Transition	Polarization	Wave numbers (cm^{-1})		
		calculated	mean values	experimental
$2e_u \rightarrow 2a_{1g}$	x, y	9681	9681	infrared band max $<$ 10000
$1a_{2u} \rightarrow 2a_{1g}$	z	9681		
$b_{2u} \rightarrow 2e_g$	x, y	18088		
$2e_u \rightarrow 2e_g$	z	18088		
$1a_{2u} \rightarrow 2e_g$	x, y	18088		
$b_{2u} \rightarrow 2b_{1g}$	z	18343		
$2e_u \rightarrow 2b_{1g}$	x, y	18343	20366	22500
$1e_u \rightarrow 2a_{1g}$	x, y	20733		
$2e_u \rightarrow 3a_{1g}$	x, y	23761		
$1a_{2u} \rightarrow 3a_{1g}$	z	23761		
$2e_u \rightarrow 2b_{2g}$	x, y	24088		
$1e_u \rightarrow 2e_g$	z	29141	29268	30500
$1e_u \rightarrow 2b_{1g}$	x, y	23396		32900
$1e_u \rightarrow 3a_{1g}$	x, y	34814	34977	34950
$1e_u \rightarrow 2b_{2g}$	x, y	35140		37500
$a_{2g} \rightarrow 3e_u$	x, y	51551		
$1e_g \rightarrow 3e_u$	z	56972	55165	ascendent branch max $>$ 50000
$1e_g \rightarrow 2a_{2u}$	x, y	56972		

The absorption curve of $K_2Ni(CN)_4$ [7] is shown in Fig. 4. The vertical lines above the curve denote the calculated values of wave numbers. It can be seen in Table IV that the bands are of a combined nature, *i. e.* each band comprises of several transitions polarized in various directions. Thus *e. g.* the band appearing in the near infrared region represents the combination of the excitations $2e_u \rightarrow 2a_{1g}$ ($2p\sigma \rightarrow 3d_{z^2}$) and $1a_{2u} \rightarrow 2a_{1g}$ ($2p\pi \rightarrow 3d_{z^2}$) (electronic transitions from the ligand orbital to the orbital of central ion). In the course of our calculations, permitted transitions were not found in the range 10 000—20 000 cm^{-1}, which proved to be transparent on the basis of the observed spectra. The high bands ("*d*" and "*g*" [7]) appearing in the region

30 000—40 000 cm^{-1} can all be assigned to permitted transitions (ligand-central ion). The ascendent branch observed in the ultraviolet spectral region can well be interpreted on the basis of the calculated data (Table IV).

All bands appear, according to the calculations, as combinations of permitted transitions of $x(y)$ and z polarization, with the exception of the band disclosed at about 35 000 cm^{-1} which does not contain transition component of z polarization. The calculated wave numbers are in fair accordance with those found experimentally.

Thanks are due to Prof. Dr. Á. KISS for his help and advices in the choice of the present theme and in the course of the investigations.

SUMMARY

The energy values and the transitions permitted by the selection rules were calculated with the use of the LCAO—MO method for the diamagnetic complex ion $Ni(CN)_4^{2-}$ of planar square (D_{4h}) symmetry. In the calculation, the orbitals 3d, 4s and 4p of Ni^{2+} and the orbitals 2p of the carbon atoms of the ligands CN^- were considered. The bond distance between the central ion and the ligands was taken to be equal to 2,00 Å, whilst one part of the overlap integrals in the secular equation was taken from tables, the other part being established by the method evolved in an earlier communication. The Hamilton integrals were estimated on the basis of the ionization energies and of the corresponding transitions of emission spectra. In the calculations, the author started from hydrogen-like functions. The allowed transitions between the levels defined by the energy values obtained by calculation were classified into groups and mean values of these groups compared with experimental data. The calculated values of wave numbers were in fair accordance with the observed spectra.

LITERATURE

1. Atomic Energy Levels. (National Bureau of Standards, Washington) 1952. Circ. 467 I—II.
2. K. D. BOWERS: Proc. Phys. Soc. London A **65**, 860 (1952).
3. F. GILDE: Acta Phys. Chem. Szeged (in the press).
4. F. J. GILDE, M. I. BÁN: Acta Phys. Chem. Szeged **3**, 42 (1957). (Communication I.)
5. H. H. JAFFÉ: J. Chem. Phys. **21**, 258 (1953);
   H. H. JAFFÉ, G. O. DOAK: J. Chem. Phys. **21**, 196 (1953).
6. S. KIDA, J. FUJITA, K. NAKAMOTO, R. TSUCHIDA: Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 79 (1958).
7. Á. KISS, J. CSÁSZÁR, L. LEHOTAI: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **9**, 282 (1957).
8. LANDOLT—BÖRNSTEIN: Atom- und Molekularphysik; Atome und Ionen (Springer, Berlin) 1950. Vol. I. part 1.
9. J. W. LINNETT, C. E. MELLISH: Trans. Faraday Soc. **50**, 665 (1954).
10. R. S. MULLIKEN: J. Chem. Phys. **2**, 782 (1934).
11. K. NAKAMOTO, J. FUJITA, M. KOBAYASHI, R. TSUCHIDA: J. Chem. Phys. **27**, 439 (1957).
12. R. S. NYHOLM: Chem. Rev. **53**, 263 (1953).
13. L. PAULING: The Nature of the Chemical Bond (Cornell Univ. Press, New York) 1940.
14. K. S. PITZER: Quantum Chemistry (Prentice Hall, New York) 1953.
15. C. D. RUSSEL, G. R. COOPER, W. C. VOSBURGH: J. Am. Chem. Soc. **65**, 1301 (1943).
16. L. S. SINGER: J. Chem. Phys. **23**, 379 (1955).
17. D. M. SWEENY, I. NAKAGAWA, S. MIZUSHIMA, J. V. QUAGLIANO: J. Am. Chem. Soc. **78**, 889 (1956).
18. Y. K. SYRKINE, M. E. DYATKINA: Structure of Molecules and the Chemical Bond (Butterworth, London) 1950.
19. E. WIGNER: Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren (Vieweg, Braunschweig) 1931.
20. M. WOLFSBERG, L. HELMHOLZ: J. Chem. Phys. **20**, 837 (1952).

ABSORPTIONSSPEKTREN VON ANORGANISCHEN KOORDINATIONS-KOMPLEXEN, II.

Elektronenstruktur des Nickeltetracyanidions

M. I. BÁN

(Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 13. Oktober 1958

Zusammenfassung

In vorliegender Arbeit gibt Verfasser die mit der LCAO—MO-Methode ermittelten Energiewerte des diamagnetischen Komplexions $Ni(CN)_4^{2-}$, das über eine, in der Ebene quadratische (D_{4h}) Symmetrie verfügt und teilt weiterhin die Übergänge mit, die durch die Selektionsregel möglich sind. Bei den Berechnungen wurden die Bahnen 3d, 4s und 4p vom Ni^{2+}, wie auch die Bahnen 2p der Kohlenstoffatome der Liganden CN^- berücksichtigt. Die Bindungsentfernung zwischen dem zentralen Ion und den Liganden wurde mit 2,00 Å angenommen, während ein Teil der in der säkularen Gleichung angeführten Overlap-Integralen aus Tabellen entnommen, der andere Teil mit der in einer vorangehenden Mitteilung entwickelten eigener Methode des Verfassers bestimmt wurde. Die Hamiltonischen Integrale wurden auf Grund der Ionisationsenergien und der entsprechenden Übergänge der Emissionsspektren geschätzt. Bei den Berechnungen wurde von Wasserstofftyp-Funktionen ausgegangen. Die erlaubten Übergänge, die zwischen den Niveaus bestehen, welch letztere durch die, als Energiewerte erhaltenen Ergebnisse bestimmt werden, wurden in Gruppen eingeteilt und deren Mittelwerte mit den Versuchswerten verglichen. Die berechneten Werte der Wellenlängen waren in vorzüglicher Übereinstimmung mit den beobachteten Spektren.

СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ, II.

Электронное строение иона тетрацианида никеля

М. И. БАН

(Институт общей и физической химии Университета, г. Сегед)

Поступило 13. октября 1958 г.

Резюме

В настоящей работе автор помощью метода LCAO—MO приводит величины энергии и допустимые правилами выделения переходы диамагнитного комплексного иона $Ni(CN)_4^{2-}$, обладающего плоскостно-квадратической симметрией (D_{4h}). При расчетах учитывались траектории 3d, 4s и 4p иона Ni^{2+}, а также траектории 2p углеродных атомов связанного атома CN^-. Принимая расстояние связи между центральным ионом и связанными атомами равным 2,00 Å, автор определил часть участвующих в вековом уравнении нитегралов перекрывания помощью таблиц, а вторую их часть методом, разработанным им в одной из предварительных работ. Интегралы Гемильтона были автором определены на основании энергий ионизации и переходов, соответствующих спектрам испускания. При расчетах исходил из водородоподобных функций. Допустимые переходы между уровнями, определенными из полученных величин энергий, распределены в группы и их средние величины сравнены с экспериментальными данными. Расчетные величины числа волн хорошо совпадают с наблюдаемым спектром.

Miklós I. BÁN; Szeged, Rerrich Béla tér.

A METHOD FOR EVALUATING THE PROBABILITY DISTRIBUTION OF X-RAY INTENSITIES IN THE CASE OF NON-IDEALLY STATISTICAL SUBSTANCES

(SHORT COMMUNICATION)

L. KEGLEVICH

(Institute of Experimental Physics, L. Eötvös University, Budapest)

Received October 13, 1958

The theoretical investigation of the probability distribution of reflected X-ray intensities by WILSON [1] resulted in a simple, new method, in which use is made only of diffraction data, for distinguishing between centrosymmetrical and non-centrosymmetrical structures (HOWELLS, PHILLIPS and ROGERS [2]). This method is also helpful in demonstrating separately all symmetry elements (WILSON [3], ROGERS [4]).

If each intensity, denoted by z, is expressed in units of the local average intensity, then the fraction of the reflections, whose intensities are less than or equal to z, is given for non-centrosymmetrical structure by

$$_1N(z) = 1 - e^{-z} \tag{1}$$

for a centrosymmetrical structure however

$$_{\bar{1}}N(z) = \text{erf } (\tfrac{1}{2}z)^{1/2} \tag{2}$$

where erf x is the "error function" (JAHNKE and EMDE [4a]).

So, in the case of a structure of unknown symmetry we can determine whether it is centrosymmetrical or non-centrosymmetrical, — other words centric or acentric — by comparing its $N(z)$ curves computed from the intensity data, with the centrosymmetrical or non-centrosymmetrical distribution function as given in Eqs. (1) and (2). Similarly, we can decide other degrees of symmetry by comparing with their theoretical distribution curves (LIPSON, WOOLFSON [5], ROGERS, WILSON [6]).

These considerations are valid only, if the substance is ideally statistical, *i.e.* if there is a sufficient number of atoms with not too different scattering factors randomly distributed in the unit cell. Therefore, if these conditions are not all satisfied — which also occurs often — then different deviations appear on the distribution curve. These deviations may be caused by the presence of a small number of heavier atoms (HARGREAVES [7], SIM [8]), of atoms being in fixed positions (COLLIN [9]) or of non-crystallographic

molecular symmetry (HERBSTEIN, SCHOENING [10]) in the unit cell. The error in the intensities also leads to discrepancies (ROGERS, STANLEY, WILSON [11]). In these cases the distribution functions given above are not reliable. Nevertheless, one can determine the symmetry, if the causes of the deviation are known, by comparing the experimental distribution curve with the corresponding theoretical one for any of these special cases mentioned above. The authors above cited have given the distribution functions for these modified conditions, which are in agreement with the experiment.

In many cases, however, especially if the departures from the ideal distribution can be retraced to several agencies simultaneously present, these functions apart from the involved calculations are valid only approximately, as the theoretical considerations were performed only for distinct cases, mainly with approximative calculations. Moreover, when the causes of the departure are unknown — *e. g.* when the fixed positions or the special molecular symmetries are not known — the statistical method cannot be used.

To avoid these difficulties, we attempted to introduce another method. The essence of this method, named "analogous" method is that the symmetry of a substance is not to be decided by comparing its experimental distribution curve with theoretical ones, but by comparing the experimental one with a curve obtained in the same way from a substance of similar composition, but of a symmetry already known. In such a case it is expedient to use a centrosymmetrical and a non-centrosymmetrical substance or a zone together.

In the case of a heavy atom, for which this method is especially advantageous, one must compare two curves with the unknown one. They are determined from the intensities of two compounds, both of symmetry known and composition similar to that of unknown symmetry, one having the heavy atom with smaller and the other with greater atomic number than the one to be examined.

It would be best, of course, to compare the distribution of intensities of different zones of the same compound, because in this case the composition of the analogous compound entirely agrees with that of the original one. But the comparison of different zones only gives the degree of their relative symmetry and one can only determine the type of symmetry really present, when one of these zones has a symmetry recognizable independently (for example from the extinctions). If there is no such a symmetry element, we must only determine the symmetry by comparing its distribution curve with that of a compound of similar composition and with a previously determined symmetry.

Using such a comparison, we need not worry, whether the compound examined has an ideally statistical structure or not that how many and how large are the heavy atoms in the unit cell, how must we take them into account that we don't know the errors of the intensities due to measurement

and correction. On the contrary, we need only the distribution curves of previously determined compounds of composition nearly similar to the examined one. It is clear that the use of this analogous method is advantageous when a family of compounds is examined, which have almost the same composition with but one atom or radical changed (*e. g.* the salts of an acid with different metals). Likewise, our method is helpful even in the case, when none of the theoretical curves seem to be in complete agreement, but we have data on compounds of a nearly similar composition.

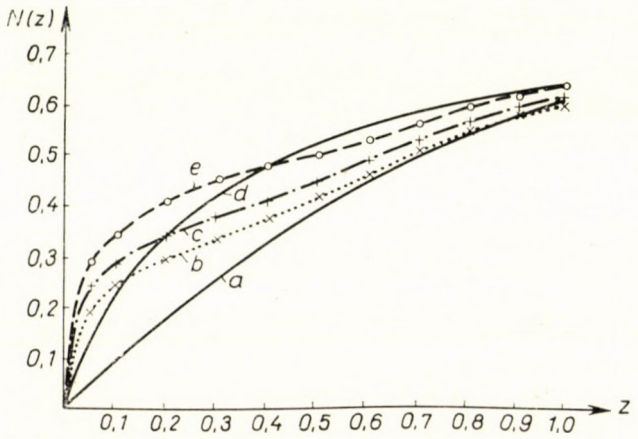


Fig. 1. Curve *a* is the non-centrosymmetrical and curve *d* the centrosymmetrical cumulative function for the ideally statistical substances obtained by theoretical consideration. The experimental cumulative function computed from the intensities of zone (okl) is denoted by *e* for $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, by *b* for $BaS_2O_3 \cdot H_2O$ and by *c* for $SrS_2O_3 \cdot 5H_2O$

In order to illustrate the analogous method, we have examined the crystal $SrS_2O_3 \cdot 5H_2O$. From the systematical extinctions we determined that its space group is either Aa or A 2/a [12]. Since we have known that the $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ and the $BaS_2O_3 \cdot H_2O$ are centrosymmetrical [13, 14], it seemed appropriate to decide the mentioned space group alternative by comparing their intensity distribution curves with that of $SrS_2O_3 \cdot H_2O$. The intensity distribution curves of the (okl) zones are shown in Figure 1 for all three compounds. As the curve of $SrS_2O_3 \cdot 5H_2O$ lies between the other two centrosymmetrical curves in accordance with the fact that the atomic number of Sr is between that of Na and Ba and the curve even for the heaviest cation, Ba, doesn't fall below the non-centrosymmetrical curve, we can unambiguously establish that the distribution of the intensities of $SrS_2O_3 \cdot 5H_2O$ is centric and so its space group can be only A 2/a. This finding is in agreement with the results of the morphological examination, according to which $SrS_2O_3 \cdot 5H_2O$ is holohedrical, *i. e.* its space group cannot be non-centrosymmetrical.

In conclusion we may summarize our result, namely that the analogous method herein described needs only small computational efforts instead of the necessary consideration of various deviations from the theoretical distribution caused by several factors, and is capable of solving such problems of symmetry, which are also almost unsolvable or only very tediously solved.

I wish to thank here Mr. BERTALAN NAGY for the help in the construction of the intensity distribution curves for the thiosulphates.

SUMMARY

A simple method is described in this paper which is based solely on the supposition that the symmetry of compounds of similar composition gives rise to similar distribution of intensities. Applying this method in the course of symmetry determinations one can use intensity distributions of such type of compounds, for which the intensity distribution have not been previously discussed in the literature. A simple example is given to illustrate the application of this "analogous" method.

LITERATURE

1. A. J. C. WILSON: Acta Cryst. **2**, 318 (1949).
2. E. R. HOWELLS, D. C. PHILLIPS, D. ROGERS: Acta Cryst. **3**, 210 (1950).
3. A. J. C. WILSON: Acta Cryst. **3**, 258 (1950).
4. D. ROGERS: Acta Cryst. **3**, 455 (1950).
4a. E. JAHNKE, F. EMDE: Tables of Functions. (Teubner, Leipzig) 1938.
5. H. LIPSON, M. M. WOOLFSON: Acta Cryst. **5**, 680 (1952).
6. D. ROGERS, A. J. C. WILSON: Acta Cryst. **6**, 439 (1953).
7. A. HARGREAVES: Acta Cryst. **8**, 12 (1955).
8. G. A. SIM: Acta Cryst. **11**, 123 (1957).
9. R. L. COLLIN: Acta Cryst. **8**, 499 (1955).
10. F. H. HERBSTEIN, F. R. SCHOENING: Acta Cryst. **10**, 657 (1957).
11. D. ROGERS, E. STANLEY, A. J. C. WILSON: Acta Cryst. **8**, 383 (1955).
12. L. KEGLEVICH: Acta Chim. Hung. **17**, 119 (1958).
13. P. G. TAYLOR, C. A. BEEVERS: Acta Cryst. **5**, 341 (1952).
14. L. CAVALCA, M. NARDELLI, A. BRAIBANTI: La Ricerca Scientifica **26**, 196 (1881).
15. CH. MARIGNAC: Mém. Soc. Phys. **14**, 224 (1855).

BEITRÄGE ZUR ANALYTIK DER ALDEHYDE, II.*

JODOMETRISCHES VERFAHREN ZUR UNMITTELBAREN BESTIMMUNG VON GLYOXAL ÜBER SEINE BISULFITVERBINDUNG

E. SCHULEK und L. MAROS

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 24. Oktober 1958

In einer früheren Arbeit [1] befaßten wir uns mit der unmittelbaren Bestimmung von Formaldehyd und Acetaldehyd über ihre Bisulfitverbindungen. Da diese in leicht saurer Lösung durch Jod nicht oxydiert werden, konnte RIPPER [2] ein indirektes Verfahren zur jodometrischen Bestimmung der Aldehyde entwickeln, bei dem die Aldehyde mit Natriumbisulfit in bekanntem Überschuß versetzt zur Reaktion gebracht werden. Der Überschuß an Bisulfit kann nun jodometrisch ermittelt werden. — Dieses Verfahren versagt allerdings in Gegenwart von oxydierenden oder reduzierenden Mitteln. Die von uns in Vorschlag gebrachte Methode ermöglicht dagegen die Bestimmung auch in Gegenwart solcher Verbindungen. In diesem Verfahren werden die Aldehyde gleichfalls in Aldehydbisulfite überführt, aber nach Entfernen der überschüssigen schwefeligen Säure durch Oxydation mittels Jodlösung werden die Aldehydbisulfite mit Hilfe von geeigneten Reagenzien gespalten und die freigesetzte schwefelige Säure jodometrisch gemessen.

In dem für die Bestimmung von Formaldehyd bzw. Acetaldehyd vorgeschlagenen Verfahren wurden die Aldehydbisulfite in alkalischer Lösung mittels Kaliumcyanid gespalten, wodurch Oxysäurenitrile und schwefelige Säure entstehen. Letztere läßt sich in saurer Lösung unter einer Pentanschicht direkt jodometrisch messen.

Auf dasselbe Prinzip wurde auch die Methode zur Glyoxalbestimmung aufgebaut. Bei der Ausarbeitung der Methode mußten aber mehrere Fragen geklärt werden. Die Grundbedingung der von uns als »Sulfitverfahren« bezeichneten Methode ist die entsprechende Stabilität der Aldehydbisulfite, welche in wäßriger Lösung nach der Gleichung :

$$R{-}CHOHSO_3^- \rightleftharpoons R{-}CHO + HSO_3^- \qquad (1)$$

dissoziieren.

Die Dissoziationskonstanten einiger Aldehydbisulfite wurden von KERP [3] und Mitarbeitern bestimmt. Aus diesen Konstanten berechnete

* E. SCHULEK und L. MAROS : Beiträge zur Analytik der Aldehyde, I. Acta Chim. Hung. **17,** 369 (1958).

KOLTHOFF [4] den Dissoziationsgrad dieser Aldehydbisulfite in ihren verschieden konzentrierten wäßrigen Lösungen. In Anbetracht dieser konnte das bereits erwähnte »Sulfitverfahren« zur Bestimmung des Formaldehyds bzw. Acetaldehyds herangezogen werden.

Die Stabilitätskonstanten dieser Aldehydbisulfite sind bereits mit 2—3 Ordnungen größer als diejenigen der von den genannten Autoren geprüften anderen Aldehydbisulfite.*

Angaben über die Stabilität des Glyoxalbisulfits waren in der Literatur nicht anzufinden. Aus vergleichenden Versuchen konnten wir allerdings feststellen, daß die Stabilität des Glyoxalbisulfits bedeutend geringer ist, als die des Formaldehyd- bzw. Acetaldehydbisulfits. Dies wurde durch die Beobachtung bestätigt, daß die durch einen Tropfen 0,1n Jodlösung in einer 0,05m, mit wenig Essigsäure angesäuerten Aldehydbisulfitlösung in Gegenwart von Stärkelösung hervorgerufene Bläuung unter den gleichen Verhältnissen im Falle von Formaldehyd bzw. Acetaldehyd auch nach 10 Minuten nicht merklich verblaßte, während die im Falle von Glyoxal entstandene Blaufärbung schon nach einer Minute verschwand.

Die Bildung sowie die Spaltung der Aldehydbisulfite sind Zeitreaktionen. Im Falle von Glyoxalbisulfit stellt sich das Gleichgewicht unseren Versuchen nach, etwa innerhalb 15 Minuten ein, wobei eine 3%ige Dissoziation in einer 0,025 m Lösung bei Zimmertemperatur festgestellt wurde. Die Dissoziationskonstante ist somit von der Größenordnung 10^{-5}.

Da die Dissoziation des Glyoxalbisulfits einen langsamen Vorgang darstellt, konnte das »Sulfitverfahren« zur Bestimmung des Glyoxals herangezogen werden. — Es ist wohl bekannt, daß das Glyoxal eine besonders reaktive Verbindung darstellt. In alkalischer Lösung verwandelt es sich infolge einer intramolekularen Canizzaroschen Reaktion schon bei Zimmertemperatur zu Glykolsäure. Deshalb soll die Glyoxallösung zwecks Bestimmung zu einer mit Essigsäure vorher angesäuerten Natriumsulfitlösung gegossen werden. Das Reaktionsgemenge wird nun mit einer Pentanschicht bedeckt. Nach einer bestimmten Wartezeit wird der Überschuß der schwefeligen Säure zuerst mit einer etwa 5%igen, dann mit einer 0,1 n J_2-Lösung in Gegenwart von Stärkelösung durch Oxydation entfernt, das unverändert gebliebene Glyoxalbisulfit kann endlich in leicht alkalischer Lösung mit Hydroxylamin in Reaktion gebracht, in Glyoxim und Sulfit umgewandelt und das letztere in der leicht angesäuerten Flüssigkeit mit Jodlösung unmittelbar titriert werden. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß die Spaltung des Glyoxalbisulfits allerdings auch durch Kaliumcyanid in alkalischen Milieu (in Oxysäurenitril und Sulfit) gelingt, wie dies bereits bei der Formaldehyd- bzw. Acetaldehyd-

* Von KERP und Mitarbeitern wurden folgende Bisulfite untersucht: Formaldehyd-, Acetaldehyd-, Benzaldehyd-, Aceton-, Furfurol-, Citronellal- und Zimtaldehydbisulfite.

bestimmung von uns vorgeschlagen wurde. Da im Falle von Glyoxalbisulfit eine erhebliche Menge von Kaliumcyanid anzuwenden wäre, haben wir die Spaltungsreaktion durch Hydroxylamin bevorzugt. In diesem Falle ist nämlich die Gefahr der Blausäurebildung vollkommen vermieden.

Die Verwendung der Pentanschicht ermöglicht die direkte jodometrische Bestimmung der freigesetzten schwefeligen Säure ohne dabei das Entweichen von Schwefeldioxyd befürchten zu müssen.

Das Glyoxal wird in seiner wäßrigen Lösung in Handel gebracht. Es kann allerdings eine längere Zeit am besten in Form seiner Bisulfitverbindung

Tabelle I

Untersuchte Glyoxallösung g/100 ml	Einwaage ml	Verbraucht 0,1n J_2-Lösung ml		Glyoxal, gefunden	
		einzeln	M.-Wert	mg	in %en der untersuchten Lösung
0,3665	10,06	8,36 8,35 8,34	8,35	12,11	32,84
	5,04	4,17 4,16 4,18	4,17	6,06	32,78
	2,00	1,66 1,65 1,67	1,66	2,41	32,92

aufbewahrt werden. Das weiter unten genau angegebene und von uns in Vorschlag gebrachte Verfahren kann zur Wertbestimmung sowohl der wäßrigen Lösung, wie auch der Bisulfitverbindung von Glyoxal herangezogen werden. Auch im letzteren Falle kann Anwendung der schwefeligen Säure wegen der Gefahr der schon besprochenen Dissoziation des Glyoxalbisulfits nicht abgesehen werden.

Die Analysenergebnisse einer Glyoxallösung sind in Tabelle I, die von uns hergestellten Glyoxalbisulfitlösung in Tabelle II zusammengestellt worden.

Tabelle II

Glyoxal-natrium-bisulfit g/100 ml	Einwaage ml	Verbraucht 0,1n J_2-Lösung ml		Gefunden $(CHO)_2(NaHSO_3)_2H_2O$	
		einzeln	M.-Wert	mg	%
0,6617	10,06	9,35 9,34 9,34	9,34	66,37	99,50
	5,04	4,67 4,68 4,67	4,67	33,18	99,48
	2,00	1,85 1,85 1,86	1,85	13,16	99,45

Beschreibung des Verfahrens

Reagenzien (alle von analytischer Reinheit):

0,1 n Jodlösung
5 %ige Jodlösung
5 %ige Natriumsulfitlösung
20 %ige Natronlauge
20 %ige Salzsäure
10 %ige Essigsäure
1 %ige, mit 0,1 % Salicylsäure abgebaute bzw. konservierte Kartoffelstärkelösung
0,2 %ige, alkoholische Methylrotlösung
Pentan.

Ungefähr 0,35—0,40 g der etwa 30%igen Glyoxallösung, bzw. 0,65—0,70 g festes Glyoxalnatriumbisulfit werden mit analytischer Genauigkeit in einen 100 ml Meßkolben eingewogen, in destilliertem Wasser gelöst und bis zur Marke ergänzt.

In einen, mit Glasstöpsel verschließbaren Erlenmeyerkolben von 100 ml werden 3 ml Natriumsulfitlösung, in Anwesenheit von 1 Tropfen Methylrot als Indikator, aus einer graduierten Pipette zuerst neutralisiert, dann mit einem weiteren ml Essigsäure angesäuert. Zu der so vorbereiteten schwefeligen Säure werden nun 10,00 ml der zu untersuchenden Glyoxal bzw. Glyoxalbisulfitlösung pipettiert. Das Reaktionsgemenge wird etwa auf 30 ml ergänzt und um das Eindringen von Luftsauerstoff bzw. das Entweichen von schwefeliger Säure zu verhindern mit einer Pentanschicht (5 ml) bedeckt. Nach

30 Minuten Wartezeit werden weitere 2 ml Essigsäure der Lösung zugefügt und der Überschuß an schwefeliger Säure in Gegenwart von 10 Tropfen Stärkelösung als Indikator zuerst mit 5%iger, dann mit 0,1n Jodlösung durch Titration bis zur Blaufärbung entfernt. Nach Umschütteln soll die Blaufärbung wenigstens 30 Sekunden bestehen bleiben. Nach Wiederbildung der Pentanschicht gibt man 2 ml Hydroxylammoniumkloridlösung und 5 ml Natronlauge zur Lösung. Nach 5 Minuten wird die Lösung aus einer 10 ml graduierten Pipette mit Salzsäure zuerst neutralisiert, dann mit weiteren 2 ml Säure angesäuert. Endlich wird die freigesetzte schwefelige Säure unter behutsamen Umschwenken des Kolbens mit 0,1n Jodlösung titriert. Nach Erreichen des Endpunktes wird der Kolbeninhalt gut durchgeschüttelt.

Das Äquivalentgewicht des Glyoxals bzw. Glyoxalbisulfits beträgt bei diesem »Sulfithydroxylamin«-Verfahren den viertel Teil des Molgewichtes (14,51 bzw. 71,045).

ZUSAMMENFASSUNG

Im Laufe des in Vorschlag gebrachten Verfahrens wird zuerst das Glyoxal mit überschüssiger schwefeligen Säure in Glyoxalbisulfit umgewandelt. Nach Entfernen der überschüssigen schwefeligen Säure mittels Jod wird das Glyoxalbisulfit in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin in Reaktion gebracht. Die freigesetzte, dem Glyoxal äquivalente Menge schwefelige Säure wird nun unter einer Pentanschicht mittels 0,1n Jodlösung auf die übliche Weise unter Verwendung von Stärkelösung titriert.

LITERATUR

1. E. Schulek, L. Maros: Acta Chim. Hung. **17**, 369 (1958).
2. M. Ripper: Monatsh. **21**, 1079 (1900).
3. W. Kerp: Arb. kais. Gesundh. **21**, 180 (1904) durch Chem. Zbl. **1904**, II. 57; **1907**, II. 970, 971; **1909**, II. 710.
4. Kolthoff, Menzel, Furman: Volumetric Analysis Vol. L. (John Wiley and Sons, New York) 1928. S. 177—188.

CONTRIBUTIONS TO THE ANALYSIS OF ALDEHYDES, II.

Iodimetric method for the direct determination of glyoxal through its bisulphite compound

E. SCHULEK and L. MAROS

(Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received October 24, 1958

Summary

By the method proposed by the authors, glyoxal is first of all converted with excess sulphurous acid into glyoxal bisulphite. The excess of sulphurous acid is then removed by iodine, and glyoxal bisulphite is allowed to react with hydroxylamine in an alkaline solution. The liberated sulphurous acid, the amount of which is equivalent to that of glyoxal originally present, is titrated, under a protecting layer of pentane, with a 0,1 *N* solution of iodine in the conventional way, in the presence of starch solution.

ДАННЫЕ К АНАЛИТИКЕ АЛЬДЕГИДОВ, II.

Иодометрический метод прямого определения глиоксала посредством его бисульфитного соединения

Э. ШУЛЕК и Л. МАРОШ

(Институт неорганической и аналитической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 24. октября 1958 г.

Резюме

В случае применения предложенного авторами метода глиоксаль взятой в избытке сернистой кислоты превращают в бисульфит глиоксаля. После удаления с помощью иода избытка сернистой кислоты приводят реакцию бисульфита глиоксаля и гидроксиламина в щелочном растворе. Затем освободившуюся в эквивалентном глиоксалю количестве сернистую кислоту титруют обычным методом 0,1 н раствором иода под слоем пентана в присутствии крахмального раствора.

Prof. Dr. Elemér Schulek
László Maros } **Budapest VIII. Múzeum körút 4b**

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki felelős: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1959. III. 16. — Terjedelem: 14,25 (A/5) ív, 78 ábra

Akadémiai Nyomda, Budapest V. Gerlóczy u. 2. — 48430/59 — Felelős vezető: Bernát György

The Acta Chimica publish papers on chemistry, in English, German, French and Russian.

The Acta Chimica appear in volumes consisting of four parts of varying size, 4 volumes being published a year.

Manuscripts should be addressed to

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

Correspondence with the editors should be sent to the same address.

The rate of subscription is 110 forints a volume. Orders may be placed with "*Kultura*" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest VI. Népköztársaság útja 21. Account No. 43-790-057-181) or representatives abroad.

Les Acta Chimica paraissent en français, allemand, anglais et russe et publient des mémoires du domaine des sciences chimiques.

Les Acta Chimica sont publiés sous forme de fascicules qui seront réunis en volumes (4 volumes par an).

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction à l'adresse suivante :

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement est de 110 forints par volume.

Ou peut s'abonner à l'Entreprise pour le Commerce Extérieur de Livres et Journaux «*Kultura*» (Budapest VI. Népköztársaság útja 21. Compte-courant No. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

«*Acta Chimica*» издают трактаты из области химической науки на русском, французском, английском и немецком языках.

«*Acta Chimica*» выходят отдельными выпусками разного объема. 4 выпусков составляют один том. 4 томов публикуются в год.

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу :

Acta Chimica
Budapest 62, Postafiók 440.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции.

Подписная цена «*Acta Chimica*» — 110 форинтов за том. Заказы принимает предприятие по внешней торговле книз и газет «*Kultura*» (Budapest VI. Népköztársaság útja 21. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

INDEX

K. Polinszky : József Varga (1891—1956) — *К. Полински:* Йожеф Варга (1891—1956) 317

ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE — INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

J. Fodor : Determination of the Tungsten Content in Alloyed Steels by the β, γ-Reflection Method — *Й. Фодор:* Определение содержания вольфрама легированных сталей с помощью обратного рассеяния лучей бета-гамма 327

B. Weszprémy und T. Török : Über die spektralanalytische Bestimmung des Bors in Aluminium — *Б. Веспреми* и *Т. Тёрёк:* Определение бора в алюминии спектральным анализом 357

J. Bognár : Analytisch-chemische Untersuchungen im ultravioletten Licht, I. — *Я. Богнар:* Аналитико-химические исследования в УФ-свете, I. 433

E. Schulek und K. Burger : Beiträge zur Untersuchung und Deutung der halogenierenden Wirkung des Jodbroms — *Э. Шулек* и *К. Биргер:* Данные к исследованию и пониманию галогенирующего действия иодброма 453

E. Schulek und L. Maros : Beiträge zur Analytik der Aldehyde, II. — *Э. Шулек* и *Л. Марош:* Данные к аналитике альдегидов, II. 473

PHYSIKALISCHE CHEMIE. KATALYSE — PHYSICAL CHEMISTRY. CATALYSIS
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КАТАЛИЗ

C. V. Suryanarayana and K. M. Somasundaram : Dielectric Contribution to Miscibility in the Phenol—water System — *Ц. В. Сурианараяна* и *К. М. Сомасундарам:* Диэлектрические показатели смешиваемости системы фенол-вода 337

T. Erdey-Grúz, E. Kugler und J. Hidvégi : Über den Wanderungsmechanismus der Wasserstoff- und Hydroxylionen, IV. — *Т. Эрдеи-Груз. Э. Куглер* и *Ю. Хидвеги:* О механизме миграции ионов водорода и гидроксила, IV. 363

Z. Csűrös and J. Petró : Investigations on Catalysts, XXXI. — *З. Чюрош* и *Й. Петро:* Исследования с катализаторами, XXXI. 379

C. V. Suryanarayana and V. K. Venkatesan : Development of a New Theory of Conductance of Concentrated Solutions of Strong Electrolytes — *Ц. В. Сурианараяна* и *В. К. Венкатесан:* Развитие новой теории проводимости крепких растворов сильных электиролтов 441

M. I. Bán : Absorption Spectra of Inorganic Coordination Complexes, II. — *М. И. Бан:* Спектр поглощения неорганических координационных комплексов, II. 459

L. Keglevich : A Method for Evaluating the Probability Distribution of X-ray Intensities in the Case of Non-ideally Statistical Substances (Short Communication) — *Л. Кеглевич:* Метод для оценки распределения интенсивности рентгеновской дифракция неидеально статистических веществ (краткое сообщение) 469