

**KURZE MITTEILUNGEN**

*Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht*

**Korrosionsbeständiges Dreiweg-Schieberventil mit pneumatischer Betätigung\***

Im Verlaufe der Automatisierung von analytischen Prozessen stellte sich in unserem Laboratorium das Problem der Dosierung stark saurer, stark basischer wie auch

\* Eingang: 26. August 1959.

korrosiver Flüssigkeiten. Beim Einsatz konventioneller Ventiltypen stößt man z.B. bei der Beschickung mit bromhaltigen Lösungen auf Schwierigkeiten entweder hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit oder Dichtigkeit.

Als korrosionsbeständige Materialien für derartige Medien kommen vorwiegend Polytetrafluoräthylen<sup>1</sup> und Glas in Frage. In der vorliegenden Arbeit wird über ein Drei- bzw. Zweiwegventil berichtet, das sich pneumatisch betätigen läßt, wobei die zu dosierenden Flüssigkeiten lediglich mit Glas und Polytetrafluoräthylen in Berührung kommen.

In Abb. 1 ist eine schematische Darstellung des Ventils wiedergegeben. Bei der oberen Extremlage der Teflonkolben 2 und 3 stehen B und C, bei der unteren Extremlage A und B miteinander in Verbindung. Durch Anlegen von Druckluft (etwa 2 atü) an den Zylinder 4 über D bzw. G wird Kolben 3 und somit auch Kolben 2 nach unten bzw. nach oben bewegt. Das Ventil kann auch dadurch betätigt werden, daß über ein zusätzliches handelsübliches Dreiweg-Magnetventil<sup>2</sup> wahlweise Druckluft bzw. Vakuum an einen der beiden Anschlüsse D und G gelegt wird.

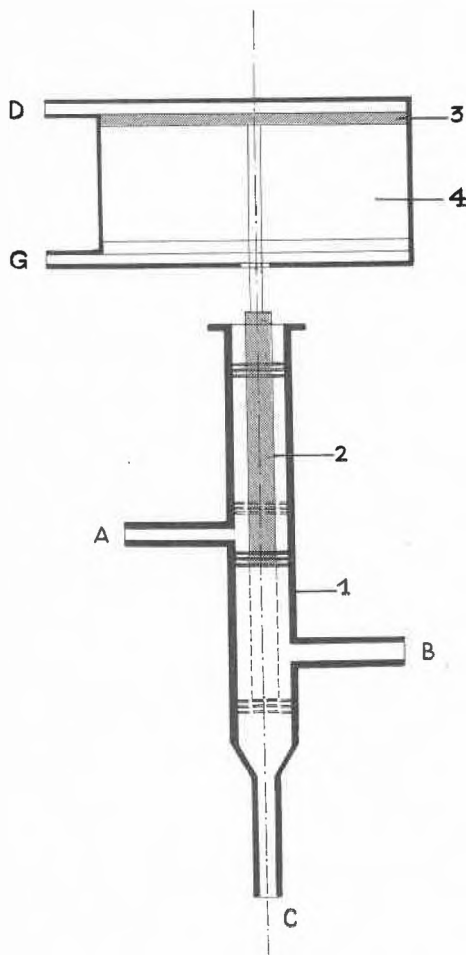


Abb. 1. Schematische Darstellung des pneumatisch betätigten Ventils. 1 Präzisionsglaszylinder, 2 Teflonkolben (mechanisch verbunden mit 3), 3 Teflonkolben (mechanisch verbunden mit 2), 4 Zylinder für Druckluft bzw. Vakuum

Eine Werkzeichnung der Anordnung mit zusätzlichem elektromagnetischem Dreiwegventil ist in Abb. 2 wiedergegeben. Die in Abb. 1 verwendeten Buchstaben sind sinngemäß auf

<sup>1</sup> Teflon® der Firma E. J. Dupont de Nemours & Co., Wilmington (Erzeuger des Rohmaterials).

<sup>2</sup> Bei unseren Versuchen fand ein Dreiweg-Magnetventil Typ 131/6/3 der Firma Lucifer S. A., Genf, Verwendung.

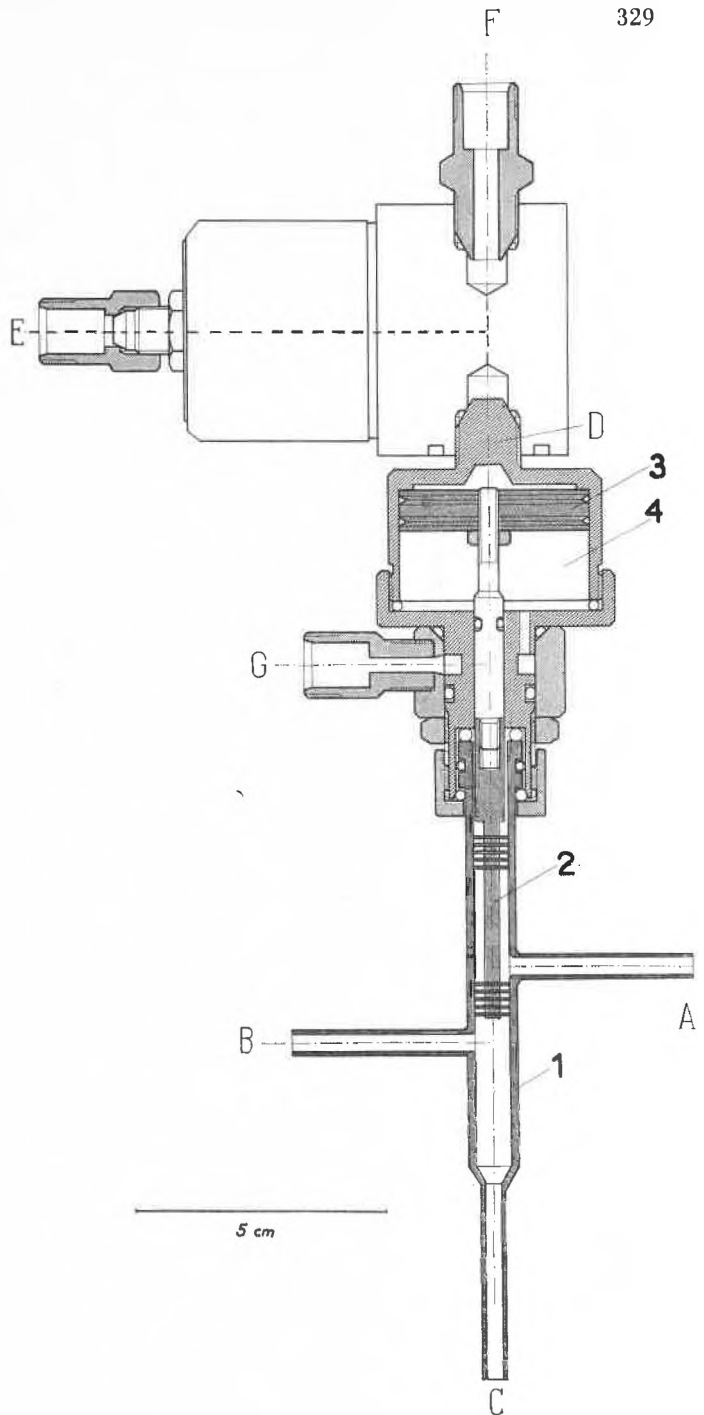


Abb. 2. Pneumatisch betätigtes Ventil. 1 Präzisionsglaszylinder, 2 und 3 Teflonkolben, 4 Zylinder für Druckluft bzw. Vakuum

Abb. 2 zu übertragen. Das den Luftstrom steuernde elektromagnetische Ventil ist in Abb. 2 nur schematisch dargestellt.

Zur Erzielung einer vollständigen Dichtigkeit müssen die Lamellen des Teflonkolbens 2 mit einem Übermaß von etwa 0,07 mm gegenüber dem Präzisionsglaszylinder<sup>3</sup> gedreht werden. Für Ventile der in Abb. 2 angegebenen Größe ist zur Bewegung des Kolbens eine Kraft von etwa 10 kg\* notwendig. Beim Anlegen von Wasserstrahlvakuum wird ungefähr diese Kraft aufgebracht. Zur Erhöhung der Betriebssicherheit und

<sup>3</sup> KPG-Rohr der Firma Jenaer Glaswerke, Schott & Gen., Mainz. Der innere Durchmesser des Rohres beträgt  $7,00 \pm 0,01$  mm. Die Verarbeitung der KPG-Rohre zu dem in Abb. 2 wiedergegebenen Glas-teil 1 erfolgte durch die Firma Gebr. Möller, Glasbläserei, Zürich.

Arbeitsgeschwindigkeit des Ventils wird demzufolge beim Arbeiten mit Vakuum eine Spiralfeder derart zwischen Teflonkolben und Zylinder 4 eingelegt, daß in der Wirkrichtung des Vakuums eine zusätzliche Kraft von etwa 5 kg\* resultiert.

Die in Abb. 2 wiedergegebene Anordnung entspricht jener, die in unserem Laboratorium seit mehreren Monaten erfolgreich Verwendung findet<sup>4</sup>. In Ruhestellung steht Ansatz D

<sup>4</sup> Infolge des gegenüber Glas bedeutend höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten von Teflon<sup>®</sup> ( $1,17$  bis  $1,37 \cdot 10^{-4}$  [vgl. Teflon Katalog 1525 der Firma *Angst & Pfister AG*, Zürich]) ist ein einwandfreies Arbeiten des Ventils nur in einem Temperaturintervall von rund  $15^\circ\text{C}$  gewährleistet.

## Über die Farbreaktion von Anthron mit Uronsäuren\*

Anthron in 70- bis 96prozentigem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist ein vielgebrauchtes Reagens zur quantitativen Bestimmung von Kohlehydraten<sup>1</sup>. Es wird besonders zur Bestimmung der einfachen Hexosen und Pentosen sowie der entsprechenden Oligo- und Polysaccharide verwendet. Es gilt heute als gesichert, daß sich durch die Einwirkung von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Hexosen bzw. Pentosen Hydroxymethylfurfural bzw. Furfural bildet, die mit Anthron zu grünen Farbstoffen ( $\lambda$  max.  $625 \text{ m}\mu$ ) kondensieren. Das verschiedene Verhalten der Hexosen und Pentosen kann zum größten Teil auf die unterschiedliche Stabilität der Farbkomplexe in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und auf die verschiedene Bildungsgeschwindigkeit der entsprechenden Furfuralverbindungen zurückgeführt werden.

Die Reaktion von Uronsäuren und Oligouroniden mit Anthron ist von HELBERT und BROWN<sup>2</sup> eingehend untersucht worden. Es bildet sich dabei ein roter Farbstoff mit einem Absorptionsmaximum von  $540$  bis  $550 \text{ m}\mu$ . Für die Bildung dieses Farbstoffes muß demnach eine andere Verbindung verantwortlich sein. Es konnte früher gezeigt werden<sup>3</sup>, daß durch Einwirkung von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Uronsäuren 5-Formylbrenzschleimsäure (5-Carboxy-furfural) entsteht. Diese Verbindung ist für die Rotfärbung von Carbazol mit Uronsäuren<sup>3,4</sup> (DISCHE-Test) verantwortlich, die ebenfalls mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten wird. Die Vermutung lag daher nahe, daß auch die Rotfärbung der Uronsäuren mit Anthron auf der intermediären Bildung von 5-Formylbrenzschleimsäure beruht.

Es wurden daher die Absorptionsspektren der im Anthron-Schwefelsäure-Test erhaltenen Farbstoffe von 5-Formylbrenzschleimsäure und Uronsäure gemessen. Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß die Absorptionsmaxima übereinstimmend bei  $544 \text{ m}\mu$  liegen. Aus Abb. 1 ergibt sich zudem, daß die mit gleichen Uronsäuremengen gefundenen Extinktionswerte bei verschiedenen Uronsäuren stark verschieden sind. Die unter den Versuchsbedingungen gebildete Menge 5-Formylbrenzschleimsäure ist bei der Galakturonsäure am größten und bei

über E mit Druckluft in Verbindung. Bei der Aktivierung des elektromagnetischen Dreiwegventils wird Vakuum über Ansatz F an D gelegt. Die unterhalb des Teflonkolbens 3 eingelegte Feder ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

**Summary:** A highly corrosion resistant pneumatically operated three way valve is described.

G. H. LYSSY, P. F. SOMMER und W. SIMON  
Organisch-chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

der Mannuronsäure am geringsten. Die Extinktionswerte bei  $544 \text{ m}\mu$  von Galakturon-, Glucuron- und Mannuronsäure verhalten sich wie  $126 : 100 : 44$ . Ähnliche Verhältnisse wurden beim Carbazoltest nach DISCHE gefunden; die entsprechenden Verhältniszahlen betragen hier  $120 : 100 : 17^5$ . – Die Rotfärbung der Uronsäuren im Anthrontest darf daher auf die Bildung der 5-Formylbrenzschleimsäure zurückgeführt werden.

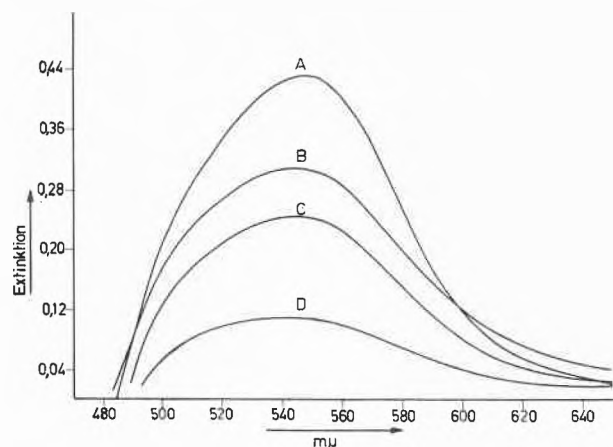


Abb. 1. Absorptionsspektren der Farbstofflösungen aus Uronsäuren und 5-Formylbrenzschleimsäuremethylester mit Anthronreagens. A 5-Formylbrenzschleimsäure  $20 \gamma/\text{ml}$ ; B Galakturonsäure; C Glucuronsäure; D Mannuronsäure, je  $100 \gamma/\text{ml}$

Es sei erwähnt, daß auch Glycerin und Acrolein sowie Formaldehyd und Propionaldehyd mit dem Anthronreagens eine rote Farbe geben<sup>6</sup>.

Zur Bestimmung der Absorptionskurven in Abb. 1 wurden zu  $1 \text{ ml}$  Lösung mit je  $100 \gamma$  der Uronsäure bzw.  $20 \gamma$  5-Formylbrenzschleimsäuremethylester<sup>7</sup> aus einer Bürette  $2,5 \text{ ml}$  Anthronreagens ( $0,2\%$  Anthron in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) zugegeben. Von den durch die Mischungswärme gebildeten roten Farbstofflösungen wurden nach zweistündigem Stehenlassen die Absorptionsspektren bestimmt (Beckman-Spektralphotometer DU).

Wir danken der Kali AG, Bern, bestens für die Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>5</sup> P. HOFFMANN, A. LINKER und K. MEYER, *Science* 124 (1956) 1252.

<sup>6</sup> F. SCHULTZ, *Papierfabrikant* 36 (1938) 55. E. H. SHRIVER, M. B. WEBB und J. W. SWANSON, *Tappi* 33 (1950) 578.

<sup>7</sup> E. VOTOČEK und S. MALACHTA, *Coll. Trav. Chim. Tchécoslov.* 6 (1934) 241.

H. NEUKOM und P. HUI

Agrikulturchemisches Institut der ETH, Zürich

\* Eingang: 17. September 1959.

<sup>1</sup> Vgl. z. B. E. W. YEMM und A. J. WILLIS, *Biochem. J.* 57 (1954) 508.

<sup>2</sup> J. R. HELBERT und K. D. BROWN, *Anal. Chem.* 28 (1956) 1098, 29 (1957) 1464.

<sup>3</sup> E. STUTZ und H. DEUEL, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 2126.

<sup>4</sup> J. M. BOWNESS, *Biochem. J.* 70 (1958) 107.

## Procédé chromatographique pour la détermination des terres rares, en particulier des terres cériques\*

Lors de la séparation des terres rares par chromatographie sur échangeurs d'ions à l'aide de l'acide éthylène-diaminetétraacétique, les différents éléments se séparent en bandes adjacentes dont les longueurs sont proportionnelles aux quantités relatives des différentes terres rares. Lorsqu'on emploie une résine faiblement colorée (p. ex. Dowex 50 WX2), les bandes des éléments Pr, Nd, Ho et Er sont visibles sans autre; la zone du La se reconnaît d'autre part par son opacité. Quand on irradie la résine par de l'ultraviolet filtré (lumière de Wood), elle émet une lumière de fluorescence bleuâtre; les zones des éléments Sm, Eu et Dy, qui absorbent faiblement dans le visible, se laissent alors également distinguer<sup>1</sup>. Le Ce absorbe très fortement l'ultraviolet; la bande occupée par cet élément a par conséquent une fluorescence plus faible. On peut donc finalement déterminer les zones

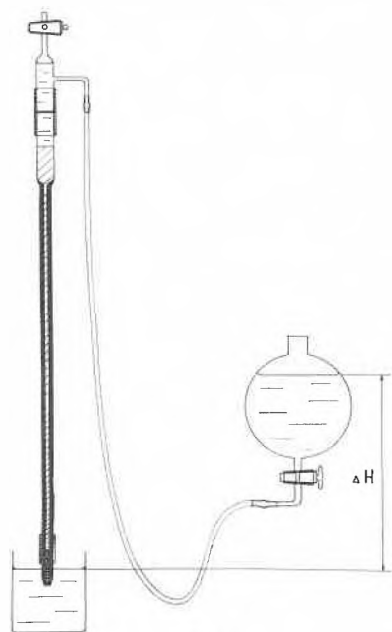


Fig. 1

\* Communication présentée le 12 septembre 1959 à la session d'été de la Société Suisse de Chimie à Lausanne.

<sup>1</sup> Observation de M. RANDIN dans notre laboratoire.

occupées par les éléments suivants: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho et Er; les éléments Gd, Tb et Y ainsi que Tm, Yb et Lu ne se laissent par contre pas distinguer.

La technique de travail est la suivante: comme colonne<sup>1 a</sup>, on utilise un tube capillaire en verre Pyrex de 2 mm de diamètre intérieur (voir fig. 1), de 70 cm de longueur, rempli de résine Dowex 50 WX2, (200 à 400 mesh) sous forme  $H^+/Cu^{++}$ .<sup>2</sup> Les terres rares à analyser (40 à 50 mg  $R_2O_3$ ) sont fixées sur de la résine sous forme  $NH_4^+$  dans une petite colonne auxiliaire; on la transvase ensuite en tête de la colonne d'analyse. L'élu-tion s'effectue avec une solution de  $(NH_4)_3H$ -édta 0,04-m (édta = éthylènediamine-tétraacétate), additionnée de  $CH_3COONH_4$  de façon à obtenir dans la colonne un pH de 4,6 env.<sup>3</sup> La vitesse d'élu-tion est de 4 ml/24 h. Pour obtenir la séparation complète des terres rares et le même rapport de charge entre  $NH_4^+$  et  $R^{+++}$  dans toute la zone des terres rares, il faut un déplacement d'environ 2 longueurs de zone initiale, ce qui exige 2 à 3 jours pour une zone de 20 cm de long. Le développement terminé, on éclaire la colonne avec une lampe UV et marque les différentes zones de terres rares (p. ex. crayon All-Stabilo Swan); on mesure la longueur de chaque bande et la longueur totale de la zone de terres rares; le rapport  $\times 100$  donne les at-g % des éléments en question.

La méthode n'exige que peu de travail et sa précision, qui dépend de la longueur des bandes, peut atteindre quelques 0/00. Elle est particulièrement utile pour l'analyse de terres cériques (détermination de La, Ce, Pr, Nd, Sm et de la somme des terres yttriques) et peut être adaptée pour la détermination de traces de La et Nd dans Pr, de Sm dans Nd etc. Les détails seront publiés ailleurs.

Des procédés analogues, avec d'autres éluants, semblent convenir pour la détermination d'autres métaux (p. ex. Zn + Cu, Co + Ni etc). Des essais sont en cours à ce sujet.

<sup>1 a</sup> La colonne est munie d'un tube d'écoulement à verre fritté (on chauffe au chalumeau un tube capillaire rempli de poudre de verre jusqu'à ramollissement).

<sup>2</sup> On évite ainsi la formation de  $Cu[Cu\text{-édta}], 5H_2O$ , voir J. MARSH, *J. Chem. Soc.* 1957, 978. Au lieu de mélanger de la résine acide avec de la résine cuivrique, nous la traitons par une solution de  $H_2SO_4(1,3-n) + CuSO_4(0,4-n)$ .

<sup>3</sup> G. BRUNISHOLZ, *Chimia* 12 (1958) 80.

G. BRUNISHOLZ et J. P. QUINCHE

Ecole de Chimie, Lausanne

## Über die Oxoreaktion mit aliphatischen Alkoholen\*

Bei der Reaktion von Alkohol mit Kohlenoxyd/Wasserstoff in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren können drei parallel verlaufende Teilreaktionen unterschieden werden:

1. eine Carbonylierung der Alkohole zu den nächsthöheren Säuren bzw. Säureestern mit anschließenden Folgereaktionen;

\* Vorgetragen am 12. September 1959 an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Lausanne.

2. eine der Oxoreaktion entsprechende Bildung des nächsthöheren Aldehydes, und

3. eine Reduktion zu Kohlenwasserstoffen.

Am Beispiel des Methanols wurde der Einfluß der Reaktionsvariablen auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Produktenverteilung untersucht und gezeigt, daß es möglich ist, die Reaktion selektiv in Richtung der Aldehydbildung zu lenken unter praktisch vollkommener Unterdrückung der Carbonylierung.

Studien über Bildung und Zerfall von Dikobaltoctacarbonyl und Kobalhydrogencarbonyl ermöglichten einen Einblick in den Reaktionsmechanismus. Kobalhydrogencarbonyl reagiert mit stöchiometrischen Mengen Methanol entsprechend wie mit Olefinen schon bei 20 °C und Atmosphärendruck unter Bildung von Acetaldehyd. Während der Synthese bildet Kobalhydrogencarbonyl mit dem Alkohol einen Komplex, gleichartig wie bei der Oxosynthese mit Olefinen, so daß auf Grund der eingehaltenen Reaktionsbedingungen, der Art des Katalysators und der Produktenverteilung wirklich von einer Oxoreaktion mit Alkoholen gesprochen werden darf.

Bei Studien der Reaktionskinetik der Kohlenoxyd/Wasserstoff-Anlagerung an niedere homologe *n*-Alkohole wurde ein charakteristischer Einfluß der C-Zahl auf die relative Geschwindigkeitskonstante festgestellt. Es wurde hiemit eine Parallelität zur Produktenverteilung bei der Kohlenoxydhydrierung nach dem Synol-Prozeß gefunden.

P. GUYER, H. R. FRIEDLI und A. GUYER  
ETH, Zürich

## Über die asymmetrische Reduktion mittels optisch aktiver Alkoxyolithiumaluminiumhydride\*

Es ist aus der Literatur bekannt, daß optisch aktive Reduktionsmittel eine asymmetrische Reduktion auslösen können. Als Reduktionsmittel werden entweder Aluminium-Magnesium-Alkoholate optisch aktiver Alkohole oder optisch aktive Grignard-Verbindungen benützt. Im Jahre 1951 beschrieb BOTHNER-BY in einer kurzen Mitteilung eine asymmetrische Reduktion von Methyläthylketon mit einem Reagens, das er *in situ* durch partielle Reduktion von (+) Campher mit Lithiumaluminiumhydrid vorbereitete.

Wir haben verschiedene Komplexhydride von Typus  $\text{LiAlH}_n(\text{OR}^*)_{4-n}$  zuerst *in situ* und endlich manche auch im festen Zustande dargestellt und mit ihnen eine asymmetrische Reduktion von Salzen der 1-Methyl-2-alkyl- $\Delta^2$ -pyrrolinen und 1-methyl-2-alkyl- $\Delta^2$ -piperideinen durchgeführt.

Die ungesättigten Amine sind leicht durch eine Grignard-Reaktion von Alkylmagnesiumhalogeniden mit 1-Methylpyrrolidon-(2) oder 1-Methylpiperidon-(2) zugänglich. Obwohl freie Basen mit Lithiumaluminiumhydrid nicht reagieren, haben die Salze die Doppelbindung in  $\Delta^1$ -Stellung, welche dann

\* Vorgetragen am 12. September 1959 an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Lausanne.

fähig ist, mit  $\text{LiAlH}_n(\text{OR}^*)_{4-n}$  wie mit anderen nukleophilen Verbindungen zu reagieren.

Die Isolation der gewonnenen optisch aktiven 1-Methyl-2-alkylpyrrolidinen und 1-Methyl-2-alkylpiperidinen hat den Vorteil, daß man den optisch aktiven Hilfsalkohol sehr leicht aus dem sauren Medium entfernen kann. Die optische Ausbeute dieser Reduktionen war bei der Benützung von (-) Menthol 6 bis 10%, und die erhaltenen Amine waren mit Ausnahme von 1-Methyl-2-phenylpiperidin alle rechtsdrehend.

Zu der Reduktion von Methylalkylketonen, Methylarylketonen und Diarylketonen haben wir als Hilfsalkohole Cinchona-Basen benützt. Die optische Ausbeute war im Falle der Methylarylcarbinole und Diarylcarbinole bis 50%, so daß man die Reduktion auch präparativ ausnützen kann. Es hat sich gezeigt, daß bei der Reduktion in Gegenwart von Chinin, Cinchonidin und Ephedrin die gewonnenen optisch aktiven Alkohole rechtsdrehend (R-Konfiguration), bei Benützung von Chinidin oder Cinchonin linksdrehend (S-Konfiguration) sind.

O. ČERVINKA

Institut für organische Chemie, Technische Hochschule für Chemie, Prag

## Messungen der Oberflächenspannung bei verschiedener Oberflächenbildungsgeschwindigkeit\*

In einer früheren<sup>1</sup> Publikation wurde ein Viskosimeter für kleine Strömungsgradienten beschrieben, bei dem die Wanderungsgeschwindigkeit einer Flüssigkeitssäule in einer gegen die Horizontalebene schwach geneigten Kapillare gemessen wird.

Die treibende Kraft der Säule setzt sich aus einem durch die Schwere bedingten und einem zweiten Anteil zusammen, der durch verschiedene Oberflächenspannungen an den beiden Säulenenden verursacht ist. Wie man mit diesem Gerät den zeitlichen Gang der Oberflächenspannung ermitteln kann, wurde in einer weiteren<sup>2</sup> Publikation beschrieben.

\* Vorläufige Mitteilung, vorgetragen am 12. September 1959 an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Lausanne.

<sup>1</sup> R. SIGNER und K. BERNEIS, Ein Kapillarviskosimeter für kleine Strömungsgradienten, *Makromol. Chem.* 8 (1952) 268.

Nun wird gezeigt, daß durch systematische Variation der Säulenlänge und der Neigung der Kapillare die Variation der Oberflächenspannung mit der Bildungsgeschwindigkeit der Oberfläche sehr genau erfaßt werden kann.

Bei Toluol ist die Oberflächenspannung bei rascher Bildung etwa 0,3% größer als bei sehr langsamer Oberflächenentstehung. Etwas größer sind die Effekte bei wasserhaltigem Äthylalkohol und noch viel ausgeprägter bei schwach wasserhaltigem Nitrobenzol. Hier ist die Oberflächenspannung bei langsamer Oberflächenbildung 3% geringer als bei sehr rascher.

<sup>2</sup> R. SIGNER und K. BERNEIS, Zum zeitlichen Gang der Oberflächenspannung wässriger und nichtwässriger Systeme, *Z. Naturforsch.* 12. b (1957) 261.

K. BERNEIS und R. SIGNER

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bern

## Sur l'hydratation des cations alcalins et alcalinoterreux\*

Lorsqu'on introduit dans un solvant composé d'eau et d'acide nitrique un nitrate, on constate qu'il y a non seulement abaissement de la tension de vapeur du solvant, mais aussi un changement de la composition relative de la vapeur. Le tableau suivant montre l'effet que produit sur l'équilibre liquide-vapeur la dissolution de 0,5 équiv.-g de nitrate dans 1 kg d'acide nitrique à 50%.

Tableau 1. Composition de la vapeur émise à 25° par l'acide nitrique à 50% contenant un nitrate

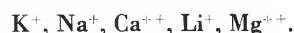
Phase liquide	Vapeur	
	% HNO <sub>3</sub>	% H <sub>2</sub> O
HNO <sub>3</sub> à 50% pur	11,3	88,7
HNO <sub>3</sub> à 50% cont. 0,5 équ.-g KNO <sub>3</sub> par kg	10,2	89,8
HNO <sub>3</sub> à 50% cont. 0,5 équ.-g NaNO <sub>3</sub> par kg	11,9	88,1
HNO <sub>3</sub> à 50% cont. 0,5 équ.-g LiNO <sub>3</sub> par kg	15,5	84,5
HNO <sub>3</sub> à 50% cont. 0,5 équ.-g Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> par kg	14,2	85,8
HNO <sub>3</sub> à 50% cont. 0,5 équ.-g Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> par kg	16,2	83,8

On voit que les divers nitrates agissent de manière différente. Dans le cas du KNO<sub>3</sub>, on observe une diminution de la teneur en HNO<sub>3</sub>; tous les autres nitrates du tableau 1 produisent une augmentation du % HNO<sub>3</sub> dans la vapeur.

Ces différences doivent être attribuées au fait que les cations alcalins et alcalinoterreux sont en solution plus ou moins fortement hydratés. Lors de la dissolution des nitrates, une certaine quantité d'eau est enlevée au solvant et fixée par les ions sous forme d'eau d'hydratation. Il en résulte une augmentation relative de la teneur en HNO<sub>3</sub> du solvant, ce qui entraîne l'augmentation de la teneur en HNO<sub>3</sub> de la vapeur. Cet effet est particulièrement fort lorsque le cation du nitrate dissous est fortement hydraté.

\* Communication présentée le 12 septembre 1959 à la session d'été de la Société Suisse de Chimie à Lausanne.

Il résulte des valeurs du tableau 1 que le degré d'hydratation des cations (calculé par équiv.-gramme) s'accroît dans l'ordre suivant :



F. BENGUEREL a étudié l'équilibre liquide-vapeur dans des systèmes ternaires composés d'un nitrate, d'eau et d'acide nitrique (thèse, Lausanne 1958). Les données numériques de cette étude permettent d'établir le nombre de molécules d'eau combinées sous forme d'eau d'hydratation avec les cations alcalins K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> et Li<sup>+</sup> et alcalinoterreux Ca<sup>++</sup> et Mg<sup>++</sup>.

Il y a des raisons d'admettre que le cation K<sup>+</sup> est non hydraté. Pour le cation sodium, il résulte un degré d'hydratation de 2 molécules d'eau par ion Na<sup>+</sup>. On constate, en effet, qu'il faut ajouter à 1 kg de HNO<sub>3</sub> à 50% contenant 0,5 mole NaNO<sub>3</sub> 18 g d'eau (= 1 mole H<sub>2</sub>O) pour obtenir une solution qui émet une même vapeur qu'une solution de 0,5 mole KNO<sub>3</sub> dans 1 kg HNO<sub>3</sub> à 50%.

D'autre part, une dissolution de 0,5 mole LiNO<sub>3</sub> dans un kg de HNO<sub>3</sub> à 50% exige l'addition de 45 g H<sub>2</sub>O (2,5 moles) pour qu'elle forme cette même vapeur. On en conclut que le cation lithium contient 5 molécules d'eau d'hydratation.

Les essais correspondants exécutés avec Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> montrent que les cations calcium et magnésium sont hydratés respectivement par 8 et 12 molécules d'eau.

En résumé, cette étude conduit aux formules suivantes pour les cations alcalins et alcalinoterreux :

cation potassium	K <sup>+</sup>
cation sodium	[Na(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
cation lithium	[Li(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>
cation calcium	[Ca(H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> ] <sup>++</sup>
cation magnésium	[Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>12</sub> ] <sup>++</sup>

R. FLATT

Laboratoire de Chimie minérale et analytique  
de l'Université de Lausanne

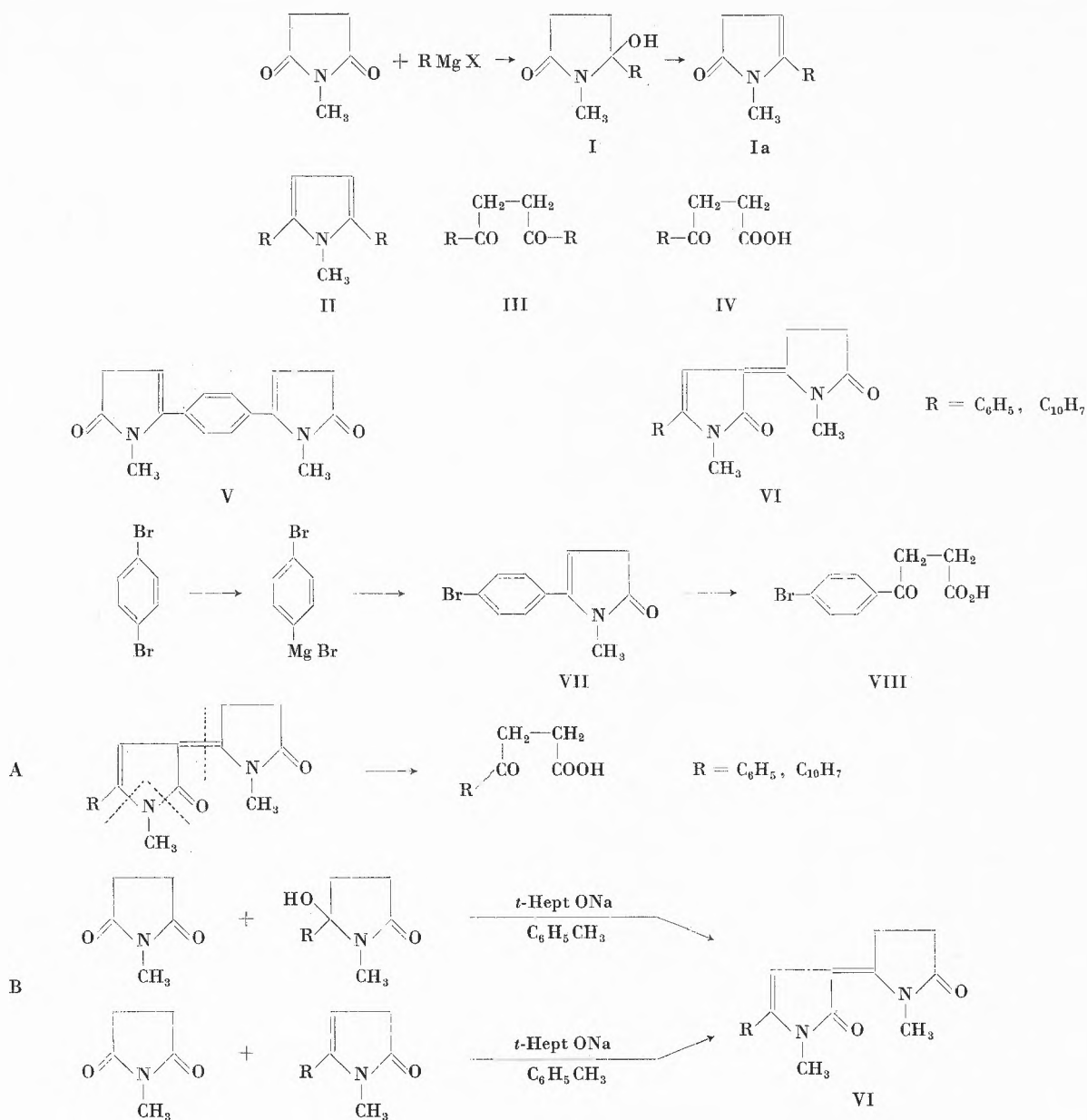
## Über Nebenprodukte der Pyrrolonsynthese\*

Bei der Reaktion eines aromatischen Grignard-Reagens mit dem N-Methylsuccinimid wurden neben dem Hauptprodukt (Hydroxypyrrolidon) I noch einige Nebenprodukte, deren Konstitution schon LUKEŠ und PRELOG bestimmt hatten, isoliert. Es sind Pyrrole der Formel II, Eiketone der Formel III und Ketosäuren der Formel IV.

\* Vorgetragen am 12. September 1959 an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Lausanne.

Außerdem wurde ein weiteres Produkt isoliert, das die Verfasser ursprünglich für ein Produkt der Reaktion von N-Methylsuccinimid mit *p*-bis-Brommagnesiumbenzol gehalten und als V formuliert haben.

Wir haben uns näher mit diesem Produkt befaßt (in Zusammenhang mit einer Untersuchung von Claisen'schen Kondensationen) und statt der ursprünglichen Formel schlagen wir dafür die Konstitution VI vor. Dazu führen uns folgende Erkenntnisse:



a) Die erwähnte Verbindung läßt sich nicht durch die Reaktion des reinen *p*-Dibrombenzols mit Magnesium und *N*-Methylsuccinimid darstellen; diese Reaktion verläuft nach dem üblichen Schema unter Entstehung von Pyrrolon VII und Säure VIII.

b) Durch die Oxydation des Nebenproduktes VI mit Kaliumpermanganat entsteht der Benzaldehyd, was einen Beweis der Monosubstitution des aromatischen Kernes bildet.

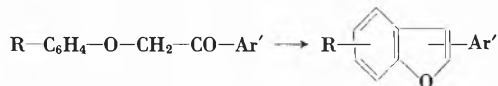
c) Bei der Hydrolyse mit Eisessig und Schwefelsäure entsteht eine Aroylpropionsäure nach dem Schema A.

d) Schließlich wurde die Konstitution des Nebenproduktes VI durch Übereinstimmung aller Eigenschaften mit dem durch Claisensche Kondensation dargestellten Vergleichspräparat bewiesen (siehe Schema B).

RUDOLF LUKEŠ und ALENA ZOBÁČOVÁ  
Laboratorium für heterozyklische Verbindungen  
der Tschechoslowakischen Akademie, Prag

## Sur la pyrodécomposition des aryloxyacétophénones\*

La cyclodéshydratation des aryloxyacétophénones en aryl-2 ou 3 benzofurannes peut être effectuée sous l'action de divers agents chimiques, comme l'acide sulfurique en milieu acétique<sup>1,2</sup>, l'anhydride phosphorique<sup>2</sup> ou l'acide polyphosphorique<sup>3</sup>. Dans le seul cas de la thymoxyacétophénone (IV), nous avons pu opérer une telle cyclisation par chauffage prolongé<sup>1</sup>.



Cependant, la plupart des aryloxyacétophénones subissent une pyrodécomposition par distillation à la pression normale. Une première étude qualitative de ce phéno-

Dans tous les cas, il y a apparition d'eau et formation de divers autres produits de constitution non identifiée.

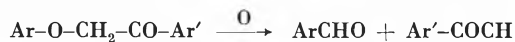
Nous avons examiné la décomposition thermique des phénoxy (I),  $\alpha$  et  $\beta$  naphthoxy (II et III), thymoxy (IV) et «para» thymoxy (V) acétophénones ainsi que celle de la diméthyl-4,4' phénoxy acétophénone (VI). Ces composés ont été préparés par condensation de méthyl aryl cétone  $\omega$  bromées sur des phénols, en présence de  $\text{CO}_3\text{K}_2$  et en solution acétonique. Ils ont été purifiés par lavage alcalin, distillation sous pression réduite et recristallisations successives dans l'éthanol. Leur structure a été prouvée par l'aptitude qu'ils possèdent à subir une cyclodéshydratation en aryl-3 benzofurannes, d'une part, et par leur condensation avec l'isatate de potassium en acides aryl-2 aryloxy-3 cinchoniniques, d'autre part.

Les pyrodécompositions ont été réalisées en chauffant ces aryloxyacétophénones pendant 15 à 20 min, entre 300 et 400°,

Ar-O-CH <sub>2</sub> -CO-Ar'		ArCHO %	Ar'CHO %	ArOH %	Ar'COOH %
Constitution	Récupération %				
I: Ar = Ar' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	26,5	11,5 (*)		23	8,5
VI: Ar = Ar' = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> (p)	15	20 (*)		20	10
II: Ar = C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ( $\alpha$ ); Ar' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0	14,5	15,5	26	10
III: Ar = C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ( $\beta$ ); Ar' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0	16	7	26	11,5
IV: Ar = C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> iso(2), CH <sub>3</sub> (5); Ar' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7,5	17,5	1,5	22,5	2,5
V: Ar = C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> (3), C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> iso(4); Ar' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7,5	17,5	7,5	48	10,5

\* Rendement global évalué par rapport à la somme des deux molécules d'aldéhyde susceptibles de se former à partir d'une molécule d'aryloxyacétophénone.

mène nous avait permis d'isoler un acide correspondant à l'acétophénone et de former la phénylhydrazone d'un aldéhyde issu du phénol, dans le cas de sept molécules chimiquement «marquées» par des substitutions différentes sur chaque noyau<sup>2</sup>. En conséquence, nous avons admis que la dégradation thermique des aryloxyacétophénones devait correspondre à un clivage oxydatif, avec remaniement, sans transposition latérale, de la structure éther phénolique en une structure aldéhydique, selon le schéma suivant:



Le présent travail nous a permis d'évaluer les rendements en acide et en aldéhyde, séparés à l'état pur.

Une analyse plus détaillée nous a montré que la pyrodécomposition régénèrait, en outre, une quantité appréciable du phénol initial et engendrait un second aldéhyde dérivé de l'acétophénone. Les produits principaux formés à partir d'une molécule du type Ar-O-CH<sub>2</sub>-CO-Ar' sont alors:



\* Communication présentée le 12 septembre 1959 à la session d'été de la Société Suisse de Chimie à Lausanne.

<sup>1</sup> R. ROYER et E. BISAGNI, *Bull. Soc. Chim.* 1959, 521.

<sup>2</sup> R. ROYER et E. BISAGNI, *Bull. Soc. Chim.*, sous presse.

<sup>3</sup> W. DAVIES et S. MIDDLETON, *Chem. Ind.* 1957, 599; *Current Trends in Heterocyclic Chemistry*, Butterworths Scientific Publications, Londres 1958, p. 58.

dans un appareil à distiller du type Vigreux. Les distillats ont été mis en solution benzénique et épuisés avec des solutions aqueuses concentrées de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  puis de NaOH pour en extraire l'acide Ar'-COOH puis le phénol Ar-OH. La solution benzénique résiduelle a été soumise à l'entraînement à la vapeur. Les aldéhydes Ar-CHO et Ar'-CHO ont été séparés par distillation fractionnée de l'entraînat. Des fractions intermédiaires, constituées par des mélanges indémixables de ces deux aldéhydes, n'ont pas été comprises dans l'évaluation des rendements indiqués dans le tableau ci-dessus. L'aryloxyacétophénone non transformée a été séparée par distillation du résidu de l'entraînement.

Les aldéhydes, acides et phénols déjà connus ont été identifiés par leurs constantes physiques et par celles de leurs dérivés de caractérisation. Les pyrodécompositions de IV et V nous ont donné, respectivement, les *isopropyl-2 méthyl-5 benzaldéhyde* (liquide ambré;  $E_{764} = 228-230^\circ$ ;  $n_{27,5^\circ} = 1,5285$ ) et *méthyl-3 isopropyl-4 benzaldéhyde* (liquide ambré;  $E_{769} = 245-247^\circ$ ;  $n_{23^\circ} = 1,5385$ ) inconnus jusqu'à présent.

Ces faits viennent en confirmation de nos premières expériences sur la pyrodécomposition des aryloxyacétophénones<sup>2</sup>. Sur le plan pratique, cette pyrodécomposition constitue un nouveau mode de formation des aldéhydes aromatiques. Du point de vue théorique, elle soulève un original problème concernant l'inversion d'une séquence oxygène-carbone fixée sur un cycle.

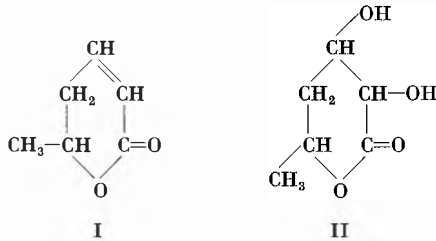
RENÉ ROYER et EMILE BISAGNI

Laboratoire de Chimie Organique de la Fondation Curie  
Institut du Radium, 26, rue d'Ulm, Paris 5<sup>e</sup>



## Über die Konfiguration des aus Parasorbinsäure hergestellten 4,6-Didesoxyhexonsäurelactons\*

Durch Hydroxylierung der Parasorbinsäure (I) mit wäßriger Lösung von Natriumchlorat und Osmiumtetroxyd wurde in 65prozentiger Ausbeute ein optisch aktives  $\alpha,\beta,\delta$ -Trihydroxycapronsäurelacton (II) erhalten.



Es wurde die absolute Konfiguration der Parasorbinsäure durch übliche Ozonisierung geklärt, wobei neben Oxalsäure die rechtsdrehende (+) L- $\beta$ -Hydroxybuttersäure entsteht. Die absolute Konfiguration der (+) L- $\beta$ -Hydroxybuttersäure ist aus den Arbeiten von LEVENE und von SERCK-HANSEN ersichtlich. Der rechtsdrehenden  $\beta$ -Hydroxybuttersäure wurde die Konfiguration L zuerteilt.

Die rechtsdrehende Parasorbinsäure gehört daher der L-Reihe an.

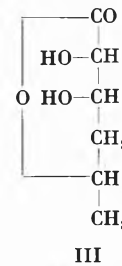
Die Bestimmung der relativen Konfiguration an weiteren Asymmetriezentren ist durch folgende Versuche geklärt.

\* Vorgetragen am 12. September 1959 an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Lausanne.

Beim Abbau eines  $\alpha,\beta,\delta$ -Trihydroxycapronsäurelactons wurde ein 3,5-Didesoxy-pentose erhalten, die über das Äthylenmercaptal in ein Pentandiol-(2,4) übergeführt wurde. Es wurde die Mesoform des Pentandiols-(2,4) erhalten. Dadurch ist die Beziehung der Hydroxylgruppen an dritten und fünften Kohlenstoffatom einwandfrei bestimmt.

Die Parasorbinsäure hat infolge der zyklischen Form die *cis*-Konfiguration der Doppelbindung. Die Hydroxylierung mittels Natriumchlorat und Osmiumtetroxyd führt in solchen Fällen zu *erythro*-Verbindungen.

Auf Grund dieser Versuche haben wir dem von uns untersuchten  $\alpha,\beta,\delta$ -Trihydroxycaprolacton die Konfiguration des 4,6-Dideoxy-L-gullohexonsäurelactons (III) zuerteilt.



R. LUKEŠ, J. JARÝ und J. NĚMEC

Laboratorium für heterozyklische Verbindungen der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag

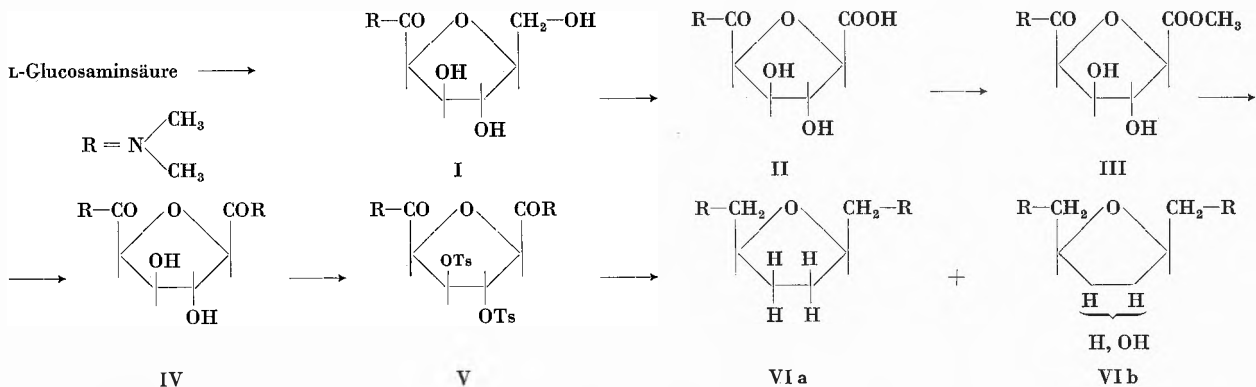
## Beiträge zur Stereochemie der Chitarsäure\*

Von HARDEGGER und Mitarbeitern<sup>1</sup> wurde das natürliche 2S-Muscarin aus L-Chitarsäure aufgebaut. Diese ist aus L-Glucosaminsäure durch Desaminierung und Tetrahydrofuranringschluß darstellbar, wobei die räumliche Anordnung am Kohlenstoffatom-2 nicht verändert wird<sup>2</sup>.

Das gut kristallisierte D- bzw. L-Chitarsäuredimethylamid I, welches aus der entsprechenden Glucosaminsäure in drei Stufen in über 50prozentiger Ausbeute darstell-

bar ist, wurde mit Salpetersäure bei 65° zum D- bzw. L-epi-iso-Zuckersäuredimethylamid II vom Smp. 194° oxydiert.

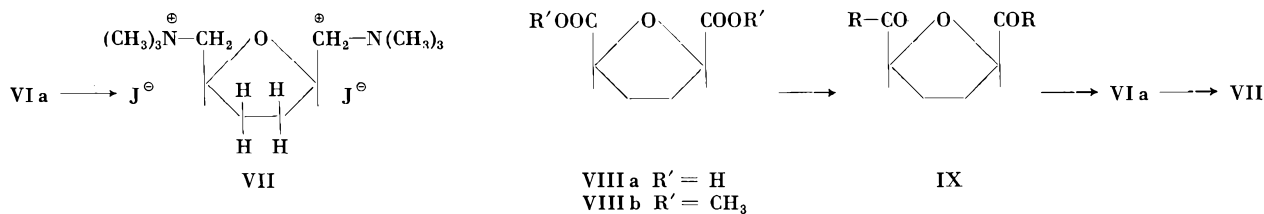
II ergibt über den Methyl ester III (Smp. 164°) das Bisdimethylamid IV vom Smp. 202°,  $[\alpha]_D^{20} = \mp 52,2^\circ$ . Sein 3,4-Ditosylat V (Smp. 201–202°) wurde mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert und das Basengemisch (VIa + VIb) mit Methyljodid in die Bisquaternärsalze übergeführt. Das hydroxylfreie Bismethojodid (VII) vom Smp. 302° (Zersetzung) zeigt keine optische Aktivität.



\* Vorgetragen am 12. September 1959 an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Lausanne.

<sup>1</sup> E. HARDEGGER und F. LOHSE, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 2383.

<sup>2</sup> P. A. LEVENE und F. B. La FORGE, *J. Biol. Chem.* 21 (1915) 345, 351; *ibid.* 36 (1918) 89. A. B. FOSTER, *Chem. Ind.* 1955, 627. F. SHAFI-ZADEH, *Advances Carbohydrate Chem.* 13 (1958) 54–6.



Verbindung VII wurde auch aus Tetrahydrofuran-2,5-*cis*-dicarbonsäure (VIIIa) dargestellt. Das aus dem Dimethylester (VIIIb) erhaltene Bisdimethylamid IX (Kp. 143–146°/0,01 mm) ergibt mit Lithiumaluminiumhydrid das 2,5-Bis(dimethylaminomethyl)-tetrahydrofuran VIa. Sein Bismethojodid erwies sich identisch mit der Verbindung VII.

Diese Identität beweist die Annahme, daß sich die C-1- und C-6-Kohlenstofffunktionen des D- bzw. L-Chitarsäure-dimethylamids am Tetrahydrofuranring in *cis*-Stellung

befinden. In der D-Chitarsäure haben somit die Kohlenstoffatome 2 und 5 dieselbe, nämlich D-, und die in der L-Chitarsäure L-Konfiguration.

J. KISS\*, E. HARDEGGER und H. FURTER  
Organisch-chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

\* Gegenwärtige Adresse: Forschungslaboratorium der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel.