

2. *Apparate.* Die EMK-Messungen wurden -- wo nicht anders erwähnt -- mit einem «Radiometer PHM3» ausgeführt.

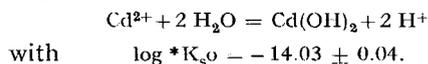
Die Glaselektroden wurden von Dr. E. BLOMGREN, Uppsala, geschenkweise zur Verfügung gestellt, wofür ihm an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern (Leitung Prof. Dr. W. FEITKNECHT) ausgeführt. Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT sei für sein Interesse und sein grosszügiges Entgegenkommen bei der Beschaffung von Apparaten und Reagentien bestens gedankt. Der Verfasser möchte ferner Herrn Prof. Dr. K. HUBER für wertvolle Diskussionen bestens danken. Ferner sei den Herren Prof. Dr. L. G. SILÉN und Dr. G. BIEDERMANN in Stockholm für die Durchsicht des Manuskripts bestens gedankt. Ferner möchte der Verfasser Herrn dipl. chem. A. SCHÜRCH und Frä. H. WIEDMER für die Unterstützung der praktischen Arbeit danken.

Die Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt, wofür ebenfalls bestens gedankt wird.

SUMMARY

The solubility equilibrium of cadmium hydroxide at 25° has been investigated by determining $[Cd^{2+}]$ and $[H^+]$ in solution in contact with the solid phase. $[H^+]$ has been measured by EMF-method at the constant ionic strength 3M while $[Cd^{2+}]$ has been calculated from analytical data regarding the hydrolysis. The precipitation and the dissolving reaction take considerable time. The steady state of both reactions can be expressed by the equation

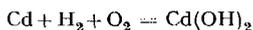


Since in 3M $NaClO_4$

$$\log K_w = \log [H^+] + \log [OH^-] = -14.22 \pm 0.02,$$

$$\log K_{s0} = \log [Cd^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = -14.41 \pm 0.05.$$

From $*K_{s0}$, the free enthalpy of the reaction



has been calculated by means of a simple cycle:

$$\Delta G = -113.37 \pm 0.07 \text{ kcal (25°).}$$

Universität Bern, Institut für anorganische,
analytische und physikalische Chemie

294. Zur Vinylierung aromatischer Sulfosäuren

von H. Hopff und H. Lüssi

(15. VIII. 59)

SAUER & WILSON¹⁾ beschrieben die Vinylierung der Methansulfosäure, Butansulfosäure, Benzolsulfosäure und p-Toluolsulfosäure mit komprimiertem Acetylen bei 7–14 atü und 50–60° in Gegenwart von Quecksilberoxyd. Beim Nacharbeiten des Versuchs mit Benzolsulfosäure stellten wir nun fest, dass in diesem Fall die Vinylierung äusserst leicht abläuft. Sie ist nämlich schon beim Durchleiten von Acetylen

¹⁾ J. C. SAUER & J. D. C. WILSON, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3793 (1955).

unter Normaldruck und Zimmertemperatur in 2 Stunden beendet. Beim Aufpressen von 15 atü Acetylen in einem Rührautoklaven verläuft sie in wenigen Minuten unter Selbsterwärmung des Ansatzes, während die genannten Autoren $9\frac{1}{2}$ Std. Reaktionszeit bei ihren Bedingungen angeben. SAUER & WILSON haben auch angegeben, dass es unbedingt notwendig sei, Äther als Lösungsmittel zu verwenden, und schliessen daraus auf die notwendige intermediäre Bildung von Oxoniumsalzen. Wir konnten jedoch die Vinylierung der Benzolsulfosäure auch in Benzol mit gleicher Leichtigkeit durchführen. Damit wird obige Oxoniumsalzhypothese unhaltbar. Es sind vielmehr die Löslichkeitseigenschaften der Ausgangsprodukte und ihrer Salze mit dem Katalysator im Reaktionsmedium, die bei den niederen aliphatischen Sulfosäuren, deren Vinylierung die erwähnten Autoren in erster Linie untersucht haben, die Verwendung von Äthern als Lösungsmittel erforderlich machen. Auf ihrer guten Löslichkeit beruht auch die hohe Reaktionsfähigkeit der Benzolsulfosäure bei der Vinylierung. Wenn diese nämlich durch die schwerer lösliche Naphthalin-2-sulfosäure, deren Vinylester in dieser Arbeit erstmals dargestellt wurde, ersetzt wird, muss man die Temperatur von 20° auf 80° erhöhen, um eine ähnlich hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen.

Die in dieser Arbeit erhaltenen Ausbeuten entsprechen denen der Literatur. Bei allen Versuchen wird die Ausbeute jedoch nicht wie üblich nur durch den Reaktionsverlauf bestimmt, sondern bei Isolierung mit Hilfe von Destillation durch die Stabilität des Produkts begrenzt. Bei der Destillation tritt nämlich stets nach einer bestimmten Zeit plötzliche Zersetzung auf, die sehr heftig sein kann.

Experimentelles. – *Vorbehandlung der Ausgangsprodukte.* Die Lösungsmittel wurden in üblicher Weise über Natriumdraht getrocknet.

Die Benzolsulfosäure wurde 8 Std. bei $90-95^\circ$ über Phosphorpentoxyd geschmolzen.

Die Naphthalin-2-sulfosäure wurde 8 Std. über Phosphorpentoxyd getrocknet, wobei die Temperatur mit der Zeit von 130° auf 100° herabgesetzt wurde.

Vinylierung der Benzolsulfosäure unter Druck. – 1. In einen 2-l-Autoklaven aus V4A-Stahl mit Magnetrührung wurden 100 g Benzolsulfosäure (0,63 Mol), 5 g gelbes Quecksilberoxyd, 50 ml Dioxan und 10 ml Acetanhydrid gegeben. Nach dem Spülen mit reinem Stickstoff wurden 15 atü Acetylen unter Rühren auf den Autoklaven gegeben. Nach wenigen Min. war die Acetylenaufnahme beendet.

Der Autoklaveninhalt wurde mit Methylenchlorid verdünnt, dreimal mit 10-proz. Pottaschelösung ausgeschüttelt, neutral gewaschen und über wasserfreier Pottasche getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei 80° im Wasserstrahlvakuum abgedampft. Der Rückstand wurde bei 0,1–0,2 Torr destilliert. Bei $89-97^\circ$ gingen 57,8 g (50% Ausbeute) Benzolsulfosäure-vinylester über, worauf plötzliche heftige Zersetzung eintrat. Das Produkt wurde nochmals, langsamer, destilliert. Es trat keine Zersetzung mehr auf. $n_D^{25} = 1,5168$.

2. In einem 60-ml-Schüttelautoklaven wurden 21 g (0,13 Mol) Benzolsulfosäure, 1 g gelbes Quecksilberoxyd, 17,5 ml Dioxan und 2,3 ml Acetanhydrid mit 15 atü Acetylen behandelt. Die Acetylenaufnahmegeschwindigkeit war durch die Schüttelintensität bestimmt. Der Autoklav wurde gekühlt, damit die Temperatur 50° nicht überschritte. Das Produkt wurde wie oben aufgearbeitet, jedoch unter Verwendung von Äther anstelle von Methylenchlorid als Lösungsmittel. Ausbeute: 14 g (57%).

Vinylierung von Benzolsulfosäure bei gewöhnlichem Druck. Durch eine Lösung von 52,7 g Benzolsulfosäure (0,33 Mol) und 3 g gelbem Quecksilberoxyd in 100 ml Dioxan und 10 ml Acetanhydrid wurde während 2 Std. unter guter Rührung ein lebhafter Acetylenstrom geleitet. Durch Kühlung wurde dafür gesorgt, dass die Reaktionstemperatur 37° nicht überschritt. Das Reaktionsprodukt wurde auf Eis gegossen, in Äther aufgenommen, mit 10-proz. Pottaschelösung ausgeschüttelt und über wasserfreier Pottasche getrocknet. Die ätherische Lösung wurde mit wenig Aktivkohle kurz erwärmt, filtriert und im Wasserstrahlvakuum eingedampft. Der Rückstand

wurde einer raschen Destillation unterworfen. Bei 103–113°/0,5–1 Torr gingen 29,3 g (48%) Benzolsulfosäure-vinylester über; $n_D^{25} = 1,5165$ nach zweimaliger Destillation.

In weiteren Versuchen, die vollständig analog durchgeführt wurden, wurde das Dioxan durch Benzol ersetzt. Bei gut getrockneten Ausgangsprodukten und Apparaturen konnte auch ohne Nachteil auf den Zusatz von Acetanhydrid verzichtet werden. Die Reaktionsgeschwindigkeiten und Ausbeuten waren trotz verschiedener Änderungen stets ähnlich den oben beschriebenen.

Vinylierung der Naphtalin-2-sulfosäure. Durch eine Lösung von 22 g Naphtalin-2-sulfosäure (0,105 Mol) und 2,5 g gelbem Quecksilberoxyd in 100 ml Dioxan und 7 ml Acetanhydrid wurde während 2 Std. bei 80° unter guter Rührung ein lebhafter Acetylenstrom geleitet. Nach Aufarbeitung wie oben beschrieben destillierte der Naphtalin-2-sulfosäure-vinylester bei 150–160°/0,5 Torr. Aus Äthanol umkristallisiert Smp. 47–47,5°.

Der LONZA ELEKTRIZITÄTWERKE & CHEMISCHE FABRIKEN A. G. sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet.

SUMMARY

The vinylation of benzene sulfonic acid with acetylene under pressure in the presence of mercury oxyde according to SAUER & WILSON can be done without application of pressure. Contrary to the data in the literature, benzene can be used as diluent. The hitherto unknown vinylester of naphthalene-2-sulfonic acid has been prepared by this method.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

295. Etudes sur les matières végétales volatiles CLXIII¹⁾. Présence de bornéol et de camphre, mais non d'acétate de bornyle, dans les huiles essentielles de lavande et de lavandin

par Yves-René Naves

(24 X 59)

Le bornéol existe dans les essences de lavande (*Lavandula officinalis* CHAIX²⁾³⁾) et de lavandin (*Lavandula officinalis* CHAIX × *L. latifolia* VILL.⁴⁾⁵⁾⁶⁾)⁷⁾) sous la forme dextrogyre. Les chimistes de SCHIMMEL²⁾) ont conclu, pour avoir identifié le bornéol dans une fraction de distillation d'essence de lavande préalablement saponifiée, qu'il se trouvait dans l'essence à la fois libre et sous forme d'ester. Nous n'admettons pas pour notre part⁷⁾) et sur cette seule démonstration que, comme il a été rapporté⁸⁾⁹⁾), cette essence renfermait de l'acétate de bornyle.

Nous n'avons pas rencontré d'esters du bornéol au cours de l'étude de l'essence de lavandin⁷⁾) et nous avons admis, à tort, que l'essence de lavande se distinguerait de celle du lavandin par sa très faible teneur en bornéol.

1) CLXIIème communication: Bull. Soc. chim. France, mémoire à l'impression.

2) SCHIMMEL, Bulletin, avril 1903, p. 48.

3) C. F. SEIDEL, H. SCHINZ & P. H. MULLER, Helv. **27**, 671 (1944).

4) Y.-R. NAVES & B. ANGLA, Ann. Chim. analyt. **23**, 203 (1941);

5) J. SFIRAS & L. VONDERSTRECK, Parfumerie **1**, 235 (1943).

6) G. IGOLEN, Thèse, Univ. Marseille, 1944.

7) Y.-R. NAVES, Helv. **28**, 1220 (1945).