

wird nach positiverem Potential verschoben, und zwar um so stärker, je saurer das zugegebene Phenol ist. Nach Literaturangaben betragen die Dissoziationskonstanten:

Phenol	$1,3 \cdot 10^{-10}$
o-Chlorphenol	$3,2 \cdot 10^{-9}$
2,4-Dichlorphenol	$1,8 \cdot 10^{-8}$
2,4,6-Trichlorphenol	$3,9 \cdot 10^{-7}$

In unserem Fall sind die Dissoziationskonstanten wesentlich kleiner, weil die Lösung 50% Alkohol enthält.

Dichlorphenol zeigt schon eine deutlich abgehobene Stufe. Es lassen sich somit noch Säuren mit einer Dissoziationskonstanten von etwa 10^{-8} bestimmen.

Fig. 9 zeigt das Aussehen der Polarogramme, wenn neben dem Phenol eine kleine Menge Salzsäure anwesend ist. Es lässt sich eindrücklich zeigen, dass eine einheitliche Stufe sogar in deren drei aufgespalten werden kann. Damit zwei saure Substanzen in getrennten Stufen erscheinen können müssen ihre Dissoziationskonstanten mindestens fünf Zehnerpotenzen auseinanderliegen.

Zusammenfassung.

I. Die Theorie der Wasserstoffionenverarmung bei der Polarographie von organischen Stoffen in ungenügend gepuffert Lösung wird näher begründet und durch weitere Experimente bestätigt. Die Theorie gestattet, mehrstufige Polarogramme zu berechnen, welche mit den experimentell gefundenen übereinstimmen. Sie gibt in richtiger Weise wieder: 1. die Kurvenform; 2. die Abhängigkeit der Kurvenform vom pH; 3. den Einfluss der Dissoziationskonstanten der vorhandenen Puffersäuren.

II. Es wird eine Methode beschrieben, welche die polarographische Bestimmung von an und für sich unreduzierbaren sauren Substanzen gestattet. Diese Bestimmung gelingt auch für Stoffe mit sehr kleinen Dissoziationskonstanten ($K = 10^{-7}$ bis 10^{-8}).

Physikal.- und Elektrochem. Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

188. Über die physikalischen Konstanten des Crocetans und Bixans

von P. Karrer und W. Forter.

(26. V. 52.)

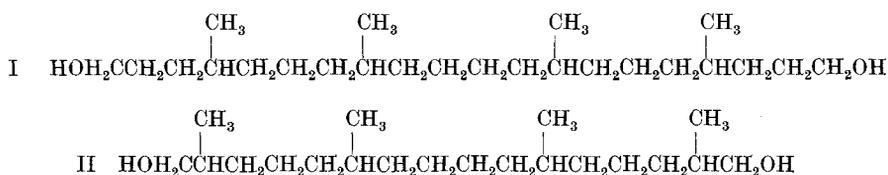
In einer Mitteilung¹⁾ haben *N. A. Sørensen, T. Gillebo, H. Holtermann & J. St. Sørensen* darauf hingewiesen, dass sich das aus gereinigtem „Digeranyl“ hergestellte Crocetan im Brechungsindex von dem Crocetanpräparat unterscheidet, das vor langer Zeit²⁾ in unserem Laboratorium aus Crocetin durch Reduktionsvorgänge erhalten worden war.

¹⁾ Acta chem. Scand. **5**, 757 (1951).

²⁾ P. Karrer & Th. Golde, Helv. **13**, 707 (1930).

Jenes Crocetanpräparat war durch ziemlich drastische Reaktionen gewonnen worden, da andere in der damaligen Zeit nicht zur Verfügung standen. Insbesondere mussten die Carboxylgruppen im Perhydro-crocetin-methylester nach der *Bouveault-Blanc*'schen Reaktion mit Natrium und Alkohol reduziert werden, eine Operation, die wir zur Ausnützung nicht reduzierter Anteile mehrmals wiederholten. Es war daher möglich, dass sich in dieser Reaktionsstufe oder bei der nachfolgenden Reduktion des Bromids mit verkupfertem Zink Nebenreaktionen abspielten, welche die Reinheit des erhaltenen Crocetans beeinträchtigten.

Heute steht zur Reduktion der Carboxyl- und Ester-Gruppen die milde Methode mittels Lithiumaluminiumhydrid zur Verfügung. Wir haben daher sowohl Perhydro-bixin-methylester wie Perhydro-crocetin-dimethylester mit LiAlH_4 in Äther zum 4,8,13,17-Tetramethyl-eikosan-diol-(1,20) (I) bzw. 2,6,11,15-Tetramethylhexadecandiol-(2,16) (II) reduziert, die beiden Dirole mit Bromwasserstoff-Eisessig in die Dibromide verwandelt und in diesen die Bromatome mittels verkupfertem Zink und Säure entfernt. Die erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurden im Hochvakuum, z. T. über Natrium destilliert.



Die an diesen Präparaten gemessenen Refraktionen waren folgende:

$$\text{Bixan: } n_{\text{D}}^{21} = 1,4506 \qquad \text{Crocetan: } n_{\text{D}}^{20} = 1,4431.$$

Der am Bixan ermittelte Refraktionsindex stimmt mit dem in der Literatur angegebenen¹⁾ überein:

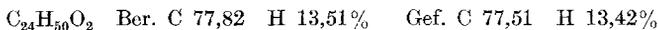
$$(d_4^{20} = 0,8054, \quad n_{\text{D}}^{20} = 1,4502);$$

derjenige des Crocetans ist etwas niedriger als wir an dem früheren Präparat gefunden hatten, gegenüber den Angaben von *Sörensen* et al. ($d_4^{20} = 0,7888$, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4410$) aber leicht erhöht. Es ist unwahrscheinlich, dass sich Crocetan aus Crocetin auf dem beschriebenen Wege mit noch tieferem Brechungsindex gewinnen lässt.

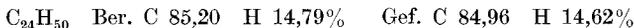
1,20-Dioxy-bixan. 1 g Lithiumaluminiumhydrid wird in einem mit Rührwerk, Tropftrichter und Rückflusskühler versehenen Dreihalskolben in 50 ml Äther aufgeschlämmt; dazu lässt man innerhalb 30 Min. eine Lösung von 3,8 g Perhydro-bixin-methylester, gelöst in abs. Äther, zutropfen und erhitzt hierauf das Gemisch 3 Std. zum Sieden, wobei man die gebildeten festen Klumpen mit einem Spatel so gut wie möglich zerkleinert.

¹⁾ R. Kuhn & L. Ehmann, Helv. **12**, 904 (1929).

Nach beendigter Reaktion verdünnt man mit Äther und setzt so viel Wasser hinzu, als zur Zerstörung der Komplexverbindung gerade notwendig ist. Nach der Abtrennung der Ätherlösung wird der feste Rückstand, der Aluminium- und Lithiumhydroxyd enthält, mit Äther gründlich ausgewaschen. Die vereinigten Ätherextrakte werden nach dem Trocknen vom Lösungsmittel befreit, und das zurückbleibende Öl von 1,20-Dioxy-bixan wird unter 0,03 mm Druck destilliert. Es ging in der Kugelhöhre bei einer Luftbadtemperatur von 172—176° über. Ausbeute 90% d. Th.



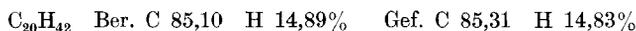
Bixan. Der Ersatz der Hydroxylgruppe im 1,20-Dioxy-bixan wurde entsprechend den Angaben der Literatur¹⁾ vorgenommen, und auch die Entfernung der beiden Bromatome im erhaltenen Dibromid haben wir nach früheren Vorschriften¹⁾ ausgeführt. Das über Natrium destillierte Bixan (Sdp. 145°/0,04 mm) besass folgende Eigenschaften:



$$n_D^{21} = 1,4506$$

1,16-Dioxy-crocetan. 1 g Lithiumaluminiumhydrid wird in 50 ml absolutem Äther aufgeschlämmt. Innerhalb 30 Min. lässt man unter starkem Rühren 3,6 g Perhydrocrocetin, gelöst in 30 ml Äther, zutropfen. Das Reaktionsgemisch wird 3 Std. zum Sieden erhitzt. Nach dieser Reaktionszeit wird das Gemisch zur Zerstörung der Komplexverbindungen mit möglichst wenig Wasser versetzt. Der Äther wird abgessogen und der Lithiumaluminiumhydroxyd-Rückstand viermal mit Äther ausgewaschen. Die vereinigten Auszüge hat man über Natriumsulfat getrocknet, eingengt und den Rückstand bei 169—172°/0,03 mm destilliert. Ausbeute 2,9 g (96,6% d. Th.).

Crocetan. Der Ersatz der Hydroxylgruppen im 1,16-Dioxy-crocetan wurde durch Erhitzen von 2,9 g des Diols mit 2 ml 30-proz. Bromwasserstoff-Eisessiglösung auf 150° (7 Std.) ausgeführt, entsprechend der früheren Vorschrift²⁾. Die reduktive Entfernung des Broms im 1,16-Dibrom-crocetan haben wir, ebenfalls nach dem früher angegebenen Verfahren, durch Erhitzen von 2,8 g des Dibromids mit 150 ml 60-proz. Eisessig und 5 g verkupferten Zink bewirkt, wobei die Reaktionstemperatur während 15 Std. auf 150° gehalten wurde. Das gebildete Crocetan destillierte im Kugelrohr unter 0,02 mm bei 103° Luftbadtemperatur. Nach einer Destillation über Natrium zeigte die Verbindung folgende Analyseergebnisse:



$$n_D^{20} = 1,4431 \quad d_4^{20} = 0,7923.$$

Zusammenfassung.

Es werden verbesserte Darstellungen des Crocetans und Bixans aus Crocetin bzw. Bixin beschrieben und ihre Brechungsindices erneut bestimmt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Helv. **12**, 914 (1929).

²⁾ Helv. **13**, 708 (1930).