

wichtigere Rolle spielt, als man gewöhnlich glaubt, und daß keineswegs Ionenreaktionen sofort bis zum letzten Zustande zu führen brauchen. Daher ist es notwendig, auch die Fälle, in denen bei Reaktionen keine reinen Stoffe, sondern Gemische entstehen, sorgfältig zu untersuchen und dabei namentlich nach dem Ablauf zeitlicher Vorgänge zu forschen. Man muß sich gewöhnen, einerseits den Begriff des reinen Stoffs enger auf das zu beschränken, was auch als rein nachgewiesen ist, und andererseits nicht alle Gemenge als willkürliche und zufällige Produkte von der chemischen Untersuchung auszuschalten^{6).} Denn dabei werden zugleich wesentliche Teile der Chemie ausgeschaltet!

Über Studien in der Kohlensäurerreihe.¹⁾

Von Dr. FRITZ HOFMANN, Elberfeld.

(Eingeg. d. 11.7. 1908.)

Der Chemiker aus der Technik, der es unternimmt, vor Ihnen, m. H., über ein wissenschaftliches Thema einen Experimentalvortrag zu halten, begibt sich in eine schwierige Situation. Es fehlt ihm die völlige Freiheit des Wissenschaftlers, er muß gleichsam mit gebundener Marschrute vorgehen und darf nie das Wort des Mephisto an Faust vergessen:

„Das Beste, was du wissen kannst,
Darfst du den Buben doch nicht sagen.“

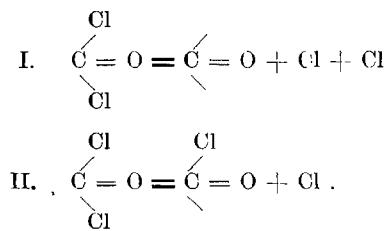
Dann gestattet ihm die Eigenart seiner Tätigkeit auch nur ausnahmsweise, ein ganzes Gebiet systematisch zu erforschen und so seinen Studien die erwünschte Abrundung zu geben.

Trotzdem will ich den Versuch wagen, Ihnen einen kurzen Überblick über Arbeiten zu geben, die mich seit Jahren beschäftigt haben. Manches freilich von dem, was ich vorzubringen habe, wird für sie nicht mehr ganz neu sein, es ist durch die Publikationen anderer Autoren überholt. Ich werde das auch nur so weit streifen, als nötig ist, um den Zusammenhang aufrecht zu erhalten.

Die Berechtigung in der Fachgruppe für pharmazeutisch-medizinische Chemie über Kohlensäurerivate zu sprechen, wird wohl besser durch den Hinweis auf diese kleine Sammlung erbracht, als durch lange Auseinandersetzungen. Sie finden hier Namen, die in der modernen Therapie einen guten Klang haben und teilweise zu den populärsten Medikamenten gehören, die die Medizin der Chemie verdankt. Manche schon ein halbes Menschenalter im Gebrauch und in Millionen von Malen am Krankenbette erprobt, Lebensretter in sonst verzweifelten Fällen, andere wieder erst seit kurzem der Praxis übergeben, aber ausnahmslos als wertvolle Hilfsmittel vom Arzte geschätzt und verwandt. Stellen diese Produkte den praktischen Niederschlag zahlloser Synthesen in der Kohlensäurerreihe dar und interessieren durch ihre wissenschaftliche und

kommerzielle Bedeutung, so müssen die Wege, die zu ihnen geführt, die Irrwege, die ihre Gewinnung erschwert, die Zwischenphasen, über welche hinweg sie entstanden, uns Chemiker besonders fesseln. Ich möchte nun im folgenden zunächst kurz über echte Kohlensäurederivate reden, wie sie durch Substitution, Addition oder Verdrängung entstehen; darauf von Verbindungen, welche selbst keine Kohlensäureabkömmlinge sind, ihre Entstehung aber der eigenartigen Einwirkung von Kohlensäurederivaten verdanken, und endlich möchte ich einige Spaltungen in dieser Reihe erörtern.

Die aktive Form, in welcher bei den uns heute interessierenden Synthesen die Kohlensäure in Reaktion gebracht wird, ist das Phosgen, nun fast hundert Jahre bekannt und noch immer eine Substanz, die auch der modernsten Forschung ihre Überraschungen bereitet. Die Reaktionsweise des Phosgens wird durch die beiden wichtigen Gleichungen I und II illustriert, Gleichung I zeigt die Bildung der Carbonate, der Harnstoffe, der Harnstoffdicarbonsäureester, die wasserabspaltende und eine besondere Form der chlorierenden Phosgenwirkung, Gleichung II gibt ein Bild von der Entstehung der Chlorcarbonate oder Chlorameisenester und der Harnstoffchloride. Zugleich zeigt sie die wichtigste Form der Phosgenchlorierung, wobei intermedior gebildete Chlorocarbonate mehr oder weniger leicht in Kohlensäure und Chloride zerfallen



Wurden früher diese Prozesse durch Erhitzen unter Druck oder unter Anwendung von Natronlauge ausgeführt, wobei meist beide Umsetzungen nebeneinander hergingen, so ließ sich durch Ersatz der wässrigen Alkalien bei der Schotten-Baumannschen Reaktion durch wasserfreie tertiäre Basen ein erheblicher Fortschritt erzielen, d. h. also durch Übertragung der Minutischen Reaktion auf dieses Gebiet. Um die Einführung dieser Reaktion in Deutschland haben sich besonders Ludwig Claisen, Erdmann und Einhorn verdient gemacht. Es gelingt jetzt durch Wahl der geeigneten Base nach Belieben die Umsetzung ausschließlich gemäß Gleichung I oder II durchzuführen. Pyridin und seine Homologen beeinflussen die Reaktion im Sinne von Schema I, Chinolin und sein Homologen, Dialkylaniline und Pyrazolonderivate vom Typus des Antipyrins im Sinne von Schema II. Gearbeitet wird ohne äußere Zufuhr von Wärme meist sogar unter Kühlung und in einfacher offener Apparatur. Normal verlaufen diese Umsetzungen bei der Mehrzahl der primären und sekundären Alkohole, der Phenole, der Oxsäureester, der Urethane. Anomalien zeigen sich bei den tertiären Alkoholen, welche nicht Glykole sind. Hier werden durch das Phosgen dem Carbinol die Elemente des

⁶⁾ Ostwald, Werdegang S. 41.

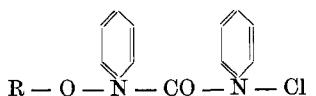
¹⁾ Vortrag, gehalten in der Fachgruppe für pharmazeutisch-medizinische Chemie des Vereins deutscher Chemiker.

Wassers entzogen, es geht über in ein Olefin. Trimethylcarbinol liefert so unsymmetrisches Dimethyläthylen, Amylenhydrat das bekannte Pental. Im Falle des Amylenhydrats entsteht aber außerdem noch Dimethyläthylcarbinolchlorid. Die Bildung der zuletzt genannten Verbindung erfolgt in zwei Phasen. Zunächst entsteht ein sehr labiles Chlorocarbonat, und dieses wird durch die tertiäre Base sofort weiter in Kohlensäure und Chlorid gespalten. Bei den aromatischen Alkoholen, z. B. bei dem Benzylalkohol, ist dieser Chlorocarbonatzerfall besonders gut zu beobachten; es genügt, den Benzylchlorameisenester mit Pyridin zu versetzen, um ihn momentan in Kohlensäure und Benzylchlorid zu zerlegen. Erhitzen veranlaßt den gleichen Zerfall des Moleküls.

Wie bei den tertiären Carbinolen, so veranlaßt Phosgen eine Wasserabspaltung bei den Carbonsäuren, die es in Anhydride überführt, bei den Säureamiden unter Bildung von Nitrilen, und bei den unsymmetrisch dialkylierten Harnstoffen, letztere zu Dialkylcyanamiden abbauend. In einzelnen Fällen haben diese Prozesse praktische Bedeutung, in anderen wieder kommt ihnen nur ein theoretisches Interesse zu. Auch zur Bereitung der salzauren Salze der Dialkylaminosäurechloride hat sich Phosgen bewährt. Die fein gepulverte Säure wird mit einer Benzolphosgenlösung übergossen. Bald setzt eine stürmische Kohlensäureentwicklung ein; hört diese auf, so ist der Prozeß beendet.

Während bei der Mischung von Phosgen und Chinolin oder Dialkylanilinen eine momentan einsetzende Reaktion nicht zu beobachten ist (von der später erfolgenden Wechselwirkung, Farbstoffbildung u. dgl. kann hier abgesehen werden), entstehen aus Pyridin oder Antipyrin und Phosgen sofort feste Doppelverbindungen, und zwar treten in beiden Fällen 2 Mol. Base mit 1 Mol. Phosgen zusammen.

Feste Doppelverbindungen bilden auch die Chlorocarbonate mit den Pyridinbasen, ihnen kommt die folgende Konstitution zu:



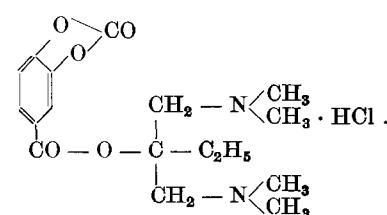
Mit Wasser erliden diese komplexen Verbindungen einem interessanten Zerfall in Kohlensäure, salzaures Salz der Base, freie Base und neutrales Carbonat. Man kann diese Reaktionen direkt zum qualitativen Nachweis von Chlorocarbonaten ausnutzen.

Phosgen hat aber auch sonst noch Neigung, sich an andere Verbindungen zu addieren, und es ist nicht ohne Interesse, zu beobachten, daß auch bei diesen Anlagerungen das Schema der Gleichungen I und II Gültigkeit hat. So lagert es sich unter Lösung der einen Sauerstoffbindung an die Körper vom Typus des Äthylenoxyds an, wenn man als Vermittler geeignete tertiäre Basen verwendet. So verhält es sich auch dem Aldehydsauerstoff gegenüber und bildet auch hier durch Addition, ganz wie der Experimentator es wünscht, Monoaldehyd- oder Di-aldehydchlorcarbonyle. Aus äquimolekularen Mengen Epichlorhydrin und Phosgen entsteht so Mono-epichlorhydrinchlorcarbonyl, identisch mit dem in

normaler Weise leicht erhältlichen Chlorocarbonat des α -Dichlorhydrins, aus 2 Mol. Epichlorhydrin und 1 Mol. Phosgen wird Diepichlorhydrinchlorcarbonyl, d. h., das α -Dichlorhydrin-carbonat. Wasserfreies Chloral bildet mit dem Phosgen den flüssigen Chlorameisenester des Tetrachloräthylalkohols und das feste Carbonat derselben Verbindung. Benzaldehyd liefert Derivate eines hypothetischen α -Chlorbenzylalkohols, das flüssige Monobenzaldehydchlorcarbonyl, das kristallinische Dibenzaldehydchlorcarbonyl auch gemischte Verbindungen lassen sich durch einfache Phosgenanlagerungen gewinnen, so das feste Chloralbenzaldehydchlorcarbonyl. Alle diese Substanzen sind überaus reaktionsfähig und liefern eine nicht geringe Zahl neuer Derivate. Es haben sich auch noch andere Körperklassen als befähigt erwiesen, Phosgen im zweifachen Sinne anzulagern.

Ich möchte hier noch einiges über die altbekannte Verdängungsmethode anfügen, ermöglicht sie doch bisweilen die Darstellung neuer Verbindungen der Kohlensäurerreihe in einfacher und eleganter Weise. Ein Phenolurethan mit einem Amin zusammengebracht, liefert bisweilen momentan den alkylierten Harnstoff und freies Phenol, ebenso setzen sich Harnstoffdicarbonsäureester mit Ammoniak oder Basen zu charakteristischen Verbindungen um. Was man aus Phenolurethan und Chinin bzw. Morphin erhält, sind nicht die Urethane, wie bisher angenommen wurde, sondern einfache Salze der Alkaloide.

Neutrale Kohlensäureester sind im allgemeinen recht beständige Verbindungen, doch gibt es Ausnahmen von dieser Regel. Ich wähle zunächst zwei, die aus den Chlorocarbonaten der dreifach chlorierten sekundären Carbinole und dem β -äthyl- α -tetramethyldiaminoglycerin entstehen. Die salzauren Salze dieser Verbindungen sind gut kristallisierende, in Wasser leicht lösliche Körper. Vorführen kann ich Ihnen leider diese Substanzen nicht, denn sie begehen schon kurze Zeit nach ihrer Darstellung „Selbstmord“. Unter starker Aufblähung (CO_2 -Entwicklung) quillt die Masse aus dem sie bergenden Gefäß heraus und ist total zersetzt. Weiter kann ich Ihnen zwei Verbindungen der Kohlensäurerreihe zeigen, das Carbonat der Salicylsäure und ein Derivat der Brenzatechincarbonat-p-carbonsäure der Formel:



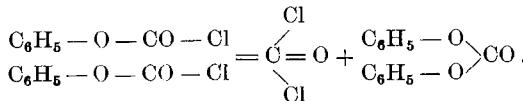
die schon durch kaltes Wasser Verseifung erfahren.

Es war mir stets aufgefallen, daß das Carbonat der Salicylsäure in der Literatur noch nicht beschrieben war. Der leichte Zerfall gibt wohl die beste Erklärung hierfür.

In anderen Fällen wieder muß zu sehr heteroischen Mitteln gegriffen werden, um Spaltung durchzuführen. So gelang es mir nur

durch starkes Erhitzen unter Druck mit wasserfreiem Eisenchlorid, das Diäthylcarbonat und verschiedene analoge Carbonate in Kohlensäure und Äther zu zerlegen.

Daß Chlorocarbonate zuweilen sehr labil sind, habe ich schon erwähnt. Läßt man Phenolchlorocarbonate mit tertiären Basen, wie Dialkylanilinen usw. längere Zeit zusammen stehen, so erfolgt Zersetzung nach folgender Gleichung:

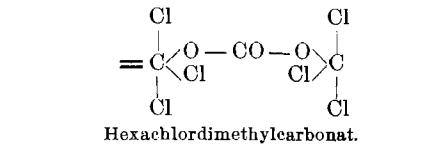
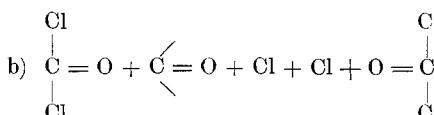
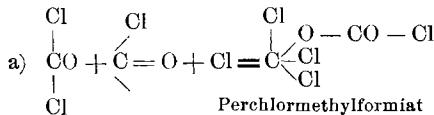


Das Phosgen bildet hierbei aus den Basen Farbstoffe und andere Zwischenprodukte. Die gebildeten neutralen Carbonate können durch ihre Schmelzpunkte leicht charakterisiert werden. Bei aliphatischen Chlorocarbonaten gelingt vielfach die Zersetzung in Kohlensäure und Chloride, wenn man sie gelinde mit geeigneten Basen, z. B. Antipyrin, erwärmt. Manchmal setzt der Prozeß schon ohne äußere Zufuhr von Wärme ein.

Ich habe vorhin bereits erwähnt, daß Phosgen an Aldehyde sich sowohl im Sinne der Gleichung I wie II anlagern kann. Es lag nahe, das Phosgen selbst als Aldehyd anzusehen, und zwar als Dichlorformaldehyd



und eine analoge Addition zu versuchen.



Vergeblich habe ich mich bisher bemüht, Phosgen selbst zu polymerisieren. Ob ein neuer Versuch zum Ziele führt, steht noch dahin. Aber die beiden Endprodukte der Gleichungen a und b sind schon bekannt, das eine, das flüssige Perchlormethylformiat hat H e n t s c h e l dargestellt, das andere, das schön krystallisierende Hexachlordimethylcarbonat C o u n c l e r. Beide Verbindungen behalten sich nun ganz wie Phosgen in Gegenwart von Pyridin und Antipyrin, desgleichen bei Anwesenheit der anderen tertiären Basen. Aufgefallen war mir schon früher, daß eine Lösung von Hexachlordimethylcarbonat in Benzol, Toluol oder Xylol bereits nach kurzer Zeit intensiv nach Phosgen riecht, während eine Lösung in reinem Äther oder reinem Chloroform diese Eigenschaft nicht zeigt. Ich möchte noch unentschieden lassen, ob es sich hierbei lediglich um eine Wirkung der Kohlenwasserstoffe auf

das Trimolekulare handelt, oder ob minimale Mengen Base, die als Verunreinigung im Benzol usw. vorhanden sein können, das spaltende Agens darstellen. Wenn es sich nur um den Einfluß des Lösungsmittels handelte, so wäre das zwar auffällend, aber nicht ohne Analogon in der Kohlensäurerreihe. Die Chininfabrik Zimmer & Co. hat schon vor Jahren in ihren Patenten darauf hingewiesen, daß Phosgen auf Chinin ganz anders in Benzol als in Chloroform einwirkt; auch ich habe noch mehrere solcher Fälle beobachtet, will aber mit Rücksicht auf die Zeit nicht näher darauf eingehen.

Sollte in Ihnen, m. H., die Ansicht gefestigt sein, daß die Kohlensäurerreihe nicht nur wegen ihrer praktischen Ergebnisse, sondern auch aus theoretischen Gründen eines eingehenden Studiums wert ist, so ist der Zweck meiner Ausführungen erreicht.

Besprechung neuer Farbstoffe und Musterkarten für Färberei und Druckerei.

Von P. KRAIS, Tübingen.

(Eingeg. d. 16.8. 1908.)

Bis zum 15./8. ist folgendes eingegangen (vgl. S. 686, 1073 und 1745).

Badische Anilin- & Soda-Fabrik.

O x a m i n r e i n b l a u 6 B, Prospekt und Musterkarte. Ein neues einheitliches Blau von klarer, grünlicher Nuance, für Baumwolldirektfärberei, auch für Halbwolle und Halbseide geeignet, da es die animalische Faser nur wenig anfärbt.

O x a m i n b l a u R S und RRS, zwei leichtlösliche substantive Baumwollfarbstoffe, welche die Eigenschaft besitzen, in Gegenwart von Mineralsäuren nicht auszufallen, und deshalb besonders zum Übersetzen küpenblauer noch Säure enthaltender Baumwoll- usw. Ware empfohlen werden. Prospekt und Musterkarte.

Küpenrot B. A. S. F./B. Ein Küpenfarbstoff für Baumwolle und Wolle von hervorragenden Echtheitseigenschaften. Ein bläuliches klares Rot, das in drei Musterkarten auf Baumwolle und Wolle gefärbt und auf Baumwolle gedruckt vorgeführt wird.

Indanthrenrot R und Indanthrenbordeaux B, zwei neue Farbstoffe der Indanthrengruppe, die sich mit Indanthren gelb G und R, -orange RT und -kupfer R kombinieren lassen. Das Rot hat eine gelbliche rote, ziegelfarbige Nuance, das Bordeaux ist mehr bläulich. Prospekt und Musterkarte auf Baumwollgarn.

Indigo rein, B.A.S.F. Ein Sammelwerk von 300 Druckseiten in prachtvoller Ausstattung und mit reicher Bemusterung, mit sehr gutem Inhaltsverzeichnis; eine sehr wertvolle Monographie über das Indigogebiet in der Färberei und Druckerei.

Kurzer Leitfaden für die Anwendung der Farbstoffe der B. A. S. F. Ein handliches Bändchen von 375 Druckseiten, bestehend aus Vorschriften für Wolle, Baumwolle, Seide, gemischte Gewebe, verschiedene Materialien, einem Anhang und Index.