

Der andere Teil der Damen ließ sich die großen Prachträume des Schlosses zeigen. Das Schloß erregte besonders allgemeine Bewunderung durch seine kostbaren Kunstschatze, unter denen die wunderschönen Marmorstatuen von Dannecker wohl am meisten Eindruck machten.

Am Sonnabend, den 21. Mai, war zur allgemeinen Freude wieder strahlend blauer Himmel, und es fanden zwei sehr schöne Tagesausflüge in die Umgebung Stuttgarts statt.

Ein Ausflug war für die guten Fußgänger nach Schloß Ludwigsburg vorgesehen. Die Wanderung führte durch das Städtchen Ludwigsburg mit seinem hübschen alten Marktplatz. Es ging dann weiter zum Schloß Ludwigsburg, daß durch seine wundervolle Einrichtung aller Entzücken hervorrief. Der andere Teil der Damen fuhr vom Schloßplatz aus in vier großen Wagen durch eine schöne grüne Allee, dann durch Wälder nach dem Jagdschloß Solitude. Dort fand zuerst

eine Besichtigung des Schlösschens statt. Allgemeine Heiterkeit erregten bei allen Besucherinnen die Spiegelecken, in denen man sich viermal zugleich sehen konnte.

Auf beiden Ausflügen waren die Teilnehmerinnen zum Mittagessen und Nachmittagskaffee von Stuttgarter Großfirmen eingeladen, deren liebenswürdiger Gastfreundschaft wir in Dankbarkeit gedenken.

An langer, mit prächtigen Blumen geschmückter Tafel, wurden in fröhlicher Stimmung die gemeinschaftlichen Mahlzeiten eingenommen.

Als schöner Abschluß der freudigen, wohlgelebten Festtage wurde dann am Sonntag ein Ausflug nach Schloß Lichtenstein unternommen.

Wir scheiden voll Dankbarkeit, besonders für die Mitglieder des Damenausschusses, die es so gut verstanden, uns die Tage in Stuttgart zu verschönern.
Irmgard Dressel.

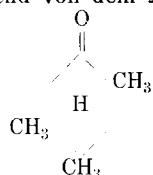
Über Konfigurationsbestimmungen von stereoisomeren Polymethylenen.

Von Prof. Dr. A. SKITA, Freiburg i./B.

(Eingeg. 22.5. 1921.)

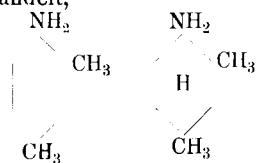
(Vortrag, geh. a. d. Hauptversammlung des Vereins d. Chemiker, Stuttgart, 1921, in der Fachgruppe für organ. Chemie.)

Auf der vorjährigen Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Hannover habe ich ausgeführt, daß man stereoisomere cyclische Alkohole und Amine erhalten kann, wenn man ein cyclisches Keton oder dessen Oxim in saurer oder alkalischer Lösung reduziert. Ausgehend von dem 2,4,5-Trimethylcyclohexanon

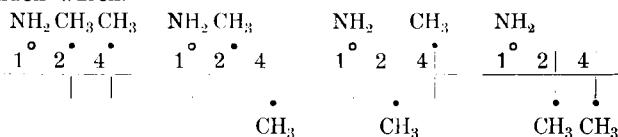


und seinem Oxim wurden in saurer Lösung ein cis- und in alkalischer Lösung ein trans-Oxy- bzw. Aminotrimethylcyclohexan erhalten, also stereoisomere Hexamethylene, bei denen sich im ersten Fall die Mehrzahl der CH₃-Gruppen auf derselben Seite, im letzteren Fall aber auf der entgegengesetzten Seite der Ringebene, wie die OH- bzw. NH₂-Gruppe befinden. Da bei dieser Definition die relative Lage einer CH₃-Gruppe unermittelt blieb, war diese Konfigurationsbestimmung nur eine partielle. In Fortsetzung dieser Versuche ist es nun gelungen, eine totale Konfigurationsbestimmung durchzuführen.

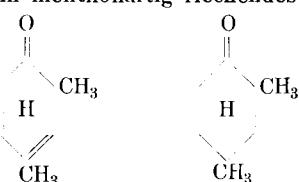
Gemeinsam mit Herrn Dr. H. Kaden habe ich das as-m-Xyldin durch Behandlung mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidem Platin in zwei Stunden glatt in eine Base, das 1-Amino-2,4-Dimethylcyclohexan umgewandelt,



welche sich durch fraktionierte Kristallisation der Benzoyl-Verbindungen, die den Schmelzpunkt 86° und 198° zeigten, in zwei Isomere trennen ließ. Es war nun die Frage zu entscheiden, ob hier Stereoisomerie vorlag und wenn, welche zwei von den vier nach A. v. Baeyers cis-trans Theorie möglichen Hexahydro-Xyldinen dabei entstanden waren.



Um dies festzustellen wurde aus dem as-m-Xyldin mit salpetriger Säure das as-m-Xylenol hergestellt, das in heißer essigsaurer Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem Platin behandelt wie ein ungesättigtes cyclisches Keton reagierte und unter Aufnahme von zwei Mol. Wasserstoff glatt in das 2,4-Dimethylcyclohexanon zu überführen war, ein menthonartig riechendes Keton, dessen Oxim



bei 96° schmolz. Wurde dieses Oxim in sauren Medien reduziert, so wurde das Amin mit der Benzoyl-Verbindung vom Schmelzpunkt 86° erhalten, während bei der alkalischen Reduktion des Oxims das Amin mit der Benzoyl-Verbindung vom Schmelzpunkt 198° entstand. Durch diese Darstellungsweise und die physikalischen

Konstanten, die zu bestimmen H. von Auwers in Marburg die Güte hatte, war die erste Base als cis- und die letzte als trans-2,4-Dimethylcyclohexylamin charakterisiert.

	SP.	Sm.	Benzoylverb.	d ₄ ²⁰	n ₄ ²⁰
cis-2,4-Dimethylcyclohexylamin	16 ^{3/4} °	86°	0,862	1,4573	
trans-2,4-Dimethylcyclohexylamin	16 ^{1/2} °	198°	0,853	1,4501	

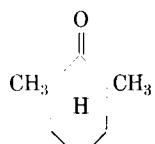
Führt man die katalytische Reduktion des as-m-Xylenols bei Zimmertemperatur durch, so ist bei Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff weder restlos das Keton noch bei 3 Mol. restlos der Alkohol entstanden. Wird die Aufnahme von Wasserstoff nach 3^{1/2} Mol. abgebrochen, so hat sich neben dem Alkohol dem 2,4-Dimethylcyclohexanol noch ein Kohlenwasserstoff, das 1,3-Dimethylcyclohexan gebildet. Dieser Kohlenwasserstoff paßt nach seinen physikalischen Konstanten nicht nur in die Reihe der entsprechenden Strukturisomeren als trans-Dimethylcyclohexan, sondern unterschied sich auch von den durch die katalytische Reduktion vom reinen m-Xylo in Gegenwart von Salzsäure neu erhaltenen cis-1,3-Dimethylcyclohexan typisch durch seine physikalischen Konstanten.

	SP.	d ₄ ²⁰	n ₄ ²⁰	E _D ²⁰
cis-1,3-Dimethylcyclohexan	121°	0,774	1,4269	0,196
trans-1,3-Dimethylcyclohexan	119°	0,772	1,4254	0,230

Das trans-1,3-Dimethylcyclohexan wurde bei fortgesetzter Reduktion des Xylenols ausschließlich erhalten, so daß anzunehmen ist, daß die trans-Stellung der Methylgruppen sowohl in den Aminen, sowie den daraus durch salpetrige Säure erhaltenen Alkoholen, die auch durch die verschiedenen Ketonreduktionen erhalten worden sind, zugrundelegen ist.

	SP.	Sm.	Phenylurethan	d ₄ ²⁰	n ₄ ²⁰
eis-2,4-Dimethylcyclohexanol	176°	ölig	0,907	1,4582	
trans-2,4-Dimethylcyclohexanol	175°	96°	0,900	1,4560	

Gemeinsam mit Herrn W. Schneider habe ich noch eine besondere Probe auf die relative Stellung der beiden CH₃-Gruppen in den Hexahydro-Xyldinen ausgeführt. Aus dem vic-m-Xylenol wurde das 2,6-Dimethylcyclohexanon hergestellt, aus welchem sowohl in saurer wie alkalischer Lösung nur 1 Alkohol und bei der sauren



und alkalischen Reduktion seines Oxims nur 1 Amin erhalten wurde. Wären die CH₃-Gruppen in cis-Stellung getreten, so wären zwei stereoisomere Amine und Alkohole zu erwarten gewesen, sind sie aber in trans-Stellung, so ist nur eine Modifikation von Amin und Alkohol möglich.



Somit scheiden von den eingangs erwähnten vier Möglichkeiten die beiden aus, welche die beiden Methylgruppen in cis-Stellung enthalten und es war daher nur noch die Frage zu entscheiden, ob die cis-Form des Amins oder Alkohols diejenige ist, bei der die NH₂-Gruppe oder die OH-Gruppe mit der benachbarten CH₃-Gruppe sich in cis-Stellung befindet. Zwar konnte man dies aus theoretischen Gründen vermuten, doch war dafür noch ein experimenteller Nachweis erwünscht, und ich habe daher gemeinsam mit Herrn Dr. Hans Häuber ausgehend von den Toluidinen sämtliche struktur- und stereoisomere Methylcyclohexylamine und Methylcyclohexanole hergestellt, wobei sich von den vier bekannten drei als trans-Modifikationen und eine mit dem Substituenten in 1,3 sich als cis-Modifikation erwiesen, während die neuhergestellten cis-1,2- und 1,4-Dimethylcyclohexylamine und Dimethylcyclohexanole nunmehr die Reihe

der theoretisch möglichen Hexahydro-Toluidine und Hexahydro-Cresole lückenlos ergänzen. Es zeigte sich nun, daß die Differenz von Dichte und Brechungsindex zwischen den cis- und trans-1,2-substituierten Aminen bedeutend größer als bei den 1,4-substituierten Aminen ist, und da auch bei den Alkoholen dasselbe aufgefunden wurde,

	Sm	SP Benzoylv.	d_4^{20}	n_D^{20}
1 Amino 2 Methyl cis cyclohexan	153—154°	107°	0,877	1,486
	trans 149—150°	146°	0,860	1,465
			0,017	0,016
1 Amino 4 Methyl cis cyclohexan	152—153°	116—7°	0,858	1,457
	trans 151—152°	180°	0,847	1,451
			0,011	0,006

so kann man annehmen, daß das cis-Amin dasjenige ist, in welchem sich die NH₂-Gruppe in cis-Stellung mit der in 2 befindlichen Methylgruppe befindet. Infolgedessen wird man das cis-Amin als cis-1-Amino-cis-2-trans-4-Dimethylcyclohexan und das trans-Amin als cis-1-Amino trans-2-cis-4-Dimethylecyclohexan bezeichnen. Nach einer Rücksprache mit mehreren Fachkollegen ist diese Bezeichnung kürzer als 1^c-Amino-2^c, 4^t-Dimethylcyclohexan für cis-Amin oder 1^c-Amino-2^t, 4^c-Dimethylcyclohexan für trans-Amin auszu drücken, nach welcher Nomenklatur auch sehr komplizierte polycyclische und heterocyclische hydrierte Systeme einwandfrei bezeichnet werden können.

Interessant ist noch die Tatsache, daß man die Hydrierung von aromatischen Stoffen beliebig zu cis- und trans-Modifikationen leiten kann. Werden z. B. Acetyltoluidin in neutraler Lösung hydriert, so entstehen trans-Amine, führt man jedoch die katalytische Reduktion in saurer Lösung aus, so entstehen in der Hauptsache die cis-Formen der Hexahydro-Toluidine.

Zweck dieser Ausführung war es zu zeigen, daß es auf diese Weise gelingt, zu völliger Konfigurationsermittlung bei den Hexamethylenen zu kommen und damit Ordnung zu schaffen unter den bisher hergestellten zahlreichen, noch nicht definierten Isomeren und auch neue stereoisomere Substanzen im Reich der Baeyerschen cis-trans-Isomerie und vielleicht auch darüber hinaus darzustellen.

[A. 104.]

Über Rostbildung in Dampfkesseln.¹⁾

Von Dr. G. BRUHNS, Charlottenburg.
(Eingeg. 9.5. 1921.)

Kürzlich hat E. Sauer²⁾ einen Fall erörtert, in welchem die Abführungsrohre einer Dampfheizung schneller Zerstörung durch Rosten unterlagen und als wahrscheinliche Ursache die freilich nur geringen Mengen von Kohlensäure im Dampf und Dampfwasser bezeichnet. Die Erscheinung hörte auf, nachdem durch sorgfältige Reinigung des Speisewassers mittels Kalk und Soda eine Entwicklung freier Kohlensäure im Dampfkessel unmöglich gemacht worden war.

Vielfache Erfahrungen ähnlicher Art sind seit Jahren in großen Werken gemacht worden, die ihre Kessel mit Kondenswasser speisen, um z. B. die Schaufeln der Dampfturbinen zu schonen. Zur Ausgleichung der unvermeidlichen Dampfverluste pflegt man dann Rohwasser in besonderen, verhältnismäßig kleinen „Evaporatoren“ zu verdampfen und den Dampf in die allgemeine Leitung einzuführen, um auf diese Weise die Menge des durch Kühlung zu gewinnenden Dampfwassers in der erforderlichen Weise zu vermehren. Diese z. B. in Elektrizitätswerken gewählte Anordnung hat nun vielfach zu schweren Beschädigungen der Dampfleitungen und manchmal auch der Kessel geführt, so daß man gerade das Gegenteil von dem erreichte, was man beabsichtigt hatte. Auch hier ist wohl der Kohlensäure im Dampf die Hauptschuld beizumessen, wie aus einem fachmännischen Gutachten, welches ich an anderer Stelle³⁾ veröffentlicht habe, deutlich hervorgeht. Ferner muß aber auch eine andere Säure, die bisher im Bereich dieser Frage kaum beachtet worden ist, in manchen Fällen zweifellos mit zur Verantwortung gezogen werden, nämlich die Salpetersäure. Vauzel hat schon 1913³⁾ auf die höchst gefährlichen Eigenschaften des Ammoniumnitrates hingewiesen, und eigene Erfahrungen an eisernen Brunnenwasserleitungen dienen mir als Bestätigung seiner Ansichten über die Reduktion der im Wasser enthaltenen Salpetersäure zu Ammoniak unter Rostbildung. Diese Einwirkung geht bei Luftwärme so schnell vor sich, daß in einer etwa 100 m langen Leitung aus neuen Rohren vorn nur Salpetersäure und hinten nur Ammoniak im Wasser nachgewiesen werden konnte.

Im folgenden möchte ich eine starke Rostbildung im Dampfkessel beschreiben, die auf den gemeinschaftlichen Angriff von Kohlensäure, Salpetersäure und Huminstoffen zurückzuführen sein dürfte.

Es handelte sich um einen Röhrenkessel, der mit moorigem Wasser gespeist wurde, welchem obendrein wahrscheinlich noch Abflüsse von Senkgruben, wenn auch natürlich nur in geringer Menge, sich be mischten. Das Wasser zeigte geringe Härte, daher hatte man von

einer Vorreinigung abgesehen, so daß es also in seinem natürlichen Zustande in den Kessel kam.

Obwohl dieses Speisewasser nur Spuren von Eisen enthielt, zeigte der aus dem Kessel abgelassene Schlamm schon nach kurzer Betriebszeit eine stark rote Färbung, als wenn er aus reinem Eisenoxyd bestände. In der Tat ergab die Untersuchung, daß er neben großen Mengen Eisenoxyd nur noch etwas Calciumsulfat enthielt.

Die Prüfung des Kessels zeigte, daß dessen Innenwand gleichmäßig rostrot aussah und der größte Teil der vom Wasser bespülten Fläche mit einem ebenfalls rostrot aussehenden, bis zu 2 mm dicken Kesselstein belegt war. Dieser war sehr spröde und daher an vielen Stellen von selbst abgesprungen, so daß sich die Scherben in den tiefstegelegenen Kesselteilen gleichzeitig mit einer großen Menge roten Schlammes angesammelt hatten. Der Kesselstein bestand ebenfalls zum größten Teil aus Eisenoxyd und enthielt nur erheblich mehr Calciumsulfat als der Schlamm. Andere Stoffe waren nur in Spuren darin enthalten.

Die Menge des Rostes war sehr erheblich, und demgegenüber konnte der Umstand, daß eine Anpressung der Kesselwände oder eine Narbenbildung nicht zu bemerken war, keineswegs durch den erwähnten geringen Eisengehalt des Speisewassers allein erklärt werden. Vielmehr mußte man annehmen, daß ein sehr gleichmäßiger Angriff auf die ganze Oberfläche, sogar oberhalb der Wasserlinie, stattgefunden hatte, und diese Gleichmäßigkeit im Verein mit der Stärke der Oxydation mußte auf den Gedanken führen, daß man es hier mit einem Stoff im Wasser und im Dampf zu tun hätte, der oxydierend auf das Eisen einzuwirken vermochte.

Die Untersuchung des Speisewassers, des Kesselwassers und des Dampfwassers ergab nun folgendes:

Das Speisewasser enthielt nur geringe Mengen von Bicarbonaten, dagegen einen kleinen Überschuß von freier Kohlensäure. Salpetersäure war in beträchtlicher Menge anwesend, salpetrige Säure ebenfalls vorhanden, Ammoniak dagegen fehlte gänzlich. Außerdem enthielt das Wasser, wie schon bemerkt, nach seiner bräunlichen Farbe und dem torfigen Boden, dem es entstammte, Huminstoffe. Auch der unscharfe Umschlag der gelben Farbe des Methyloxide in Rosenrot bei dem Zusatz verdünnter Salzsäure wies auf die Anwesenheit erheblicher Mengen schwacher Säure hin.

Das Kesselwasser zeigte keine Alkalität gegen Methyloxide, wenn auch die Rötung dieses Anzeigers sich nur allmählich auf Zusatz mehrerer Tropfen Zehntelnormal-Salzsäure verstärkte — also wiederum ein Zeichen der Anwesenheit schwacher Säuren. Mit Phenolphthalein trat dagegen dauernde Rötung erst ein, nachdem auf 100 ccm Wasser 1—1½ ccm 0,1n-Natronlauge hinzugefügt waren. Die Menge der Salpetersäure hatte gegenüber dem Rohwasser erheblich abgenommen, der Gehalt an salpetriger Säure dagegen war gestiegen, was besonders bemerkenswert ist. Im Liter waren etwa 25 mg Eisen in Auflösung, teilweise als Oxydul-, teilweise als Oxydsalz. Es zeigte sich jetzt auch ein erheblicher Gehalt des Wassers an Ammoniak, während das Speisewasser, wie bemerkt, frei davon war.

Das Dampfwasser war neutral gegen Methyloxide mit scharfem Umschlag der Färbung, sehr schwach sauer gegen Phenolphthalein mit ziemlich scharfem Umschlag (also wenig Kohlensäure); es zeigte aber sehr deutliche Bläbung mit Schwefelsäure und Jodkaliumstärke, die unmöglich auf einen spurenhaften Eisengehalt zurückgeführt werden konnte, weil das Eisen hier als Oxydsalz und nicht als Oxyd zugegen war, und weil die Blaufärbung ziemlich schnell eintrat und sich nach einer Viertelstunde nicht weiter verstärkte. Es mußte also auf salpetrige Säure auch hier geschlossen werden. Ammoniak konnte in Spuren mit Neßlerscher Lösung nachgewiesen werden.

Das Speisewasser war bräunlich, das Kesselwasser dagegen auf fallend hellfarbig, das Dampfwasser fast völlig farblos mit einem kaum bemerkbaren Stich ins gelbe.

Dieser Befund scheint mir die folgende Erklärung für die Vorgänge im Dampfkessel zu rechtfertigen:

Durch die Zerlegung der geringen Menge doppeltkohlensaurer Salze unter Abscheidung von kohlensaurem Kalk und Freiwerden von Kohlensäure, welche die Hitze bewirkt, verschwand schnell die sogenannte „Alkalität“ des Wassers, die nur dadurch gefunden wird, daß Methyloxide auf halbgebundene Kohlensäure überhaupt nicht und auf freie Kohlensäure nur äußerst schwach anspricht. Phenolphthalein als säureempfindlicher Anzeiger deutet daher viel richtiger den wahren Tatbestand, das Vorhandensein erheblicher Mengen von Wasserstoffionen an.

Die durch Freiwerden von Kohlensäure entstandene, schwach saure Beschaffenheit des Kesselwassers muß nun genügt haben, um weitere chemische Vorgänge auszulösen. Einerseits konnte eine Veränderung der Huminstoffe eintreten, bei der das Freiwerden von Huminsäuren oder gar die Neubildung saurerer Huminstoffe aus neutralen angenommen werden darf. Ich erinnere hier an die Bildung von organischen Säuren aus Zucker im Dampfkessel unter dem zerstörenden Einfluß von Hitze, Druck und Wasser. Man spricht ja auch bei dieser Zuckerzersetzung von der Bildung huminartiger Stoffe, aber mir scheint, daß zwischen den auf diese Weise entstehenden braunen Körpern und den richtigen Huminstoffen des Bodens (wie wir sie im Moorfaser anzunehmen haben) doch erhebliche Unterschiede bestehen; der Name „Humin“ ist eben bisher ein Sammelwort zur Bezeichnung aller dunkelgefärbten Körper gewesen, die für sich allein unlöslich, dagegen in Alkalien löslich sind. Doch dies tut hier nichts

¹⁾ Chem.-Ztg. 1921, S. 421.

²⁾ Chem.-Ztg.

³⁾ Chem.-Ztg.