

stoffe, Fette usw. Der erste einleitende und grundlegende Schritt zu all diesen Synthesen, die Reduktion der Kohlensäure, ist nun eine Reaktion, die, soweit unsere Kenntnisse reichen, ausschließlich der grünen Pflanze zukommt, während das Tier sie nicht zu realisieren vermag.

#### Literatur.

Bezüglich der Literatur s. die Lehrbücher der physiologischen Chemie. Ferner: Neuberg, Der Harn usw., 1911. — Fränkel, Arzneimittelsynthese, 5. Aufl., 1921. — Cohnheim, Chemie der Eiweißkörper, 3. Aufl., 1911. — Fromm, Die chemischen Schutzmittel des Tierkörpers bei Vergiftungen, Straßburg 1903. — Im einzelnen: Takeda, Untersuchungen über einige nach Phosphorvergiftung im Harn auftretende Basen, Diss., Marburg 1910 u. Pflügers Archiv 133, 365 [1910]. — Brieger, Die Ptomaine, III, 27, Berlin 1886. — Engeland und Kutscher, Über ein methyliertes Aporrhagma des Tierkörpers, H. 69, 282 [1910]. — Ackermann, Über ein neues, auf bakteriellem Wege gewinnbares Aporrhagma, H. 69, 273 [1910]. — Engeland, Zur Kenntnis des Carnitins, B. 55, 2208 [1921]. — Kutscher, Die Extraktivstoffe einiger Seetiere, Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. z. Marburg 1910, 45. — Nord, Biochemische Bildung von Aminoäthylalkohol aus Serin, Biochem. Zeitschr. 95, 281 [1919]. — Hopkins, Glutathion, Ber. über d. gesamte Physiol. usw. 9, 568 [1921]; 11, 357 [1922]. — Bezügl. des Abschnitts Kernsynthesen s. besonders: Embden, Über die Wege des Kohlenhydratabbaus im Tierkörper, Klin. Wochenschr., I, 401–403 [1922]. — Ellinger und Matsuoka, Zur Frage der Entstehung von Kynurensäure aus Tryptophan im Tierkörper, H. 109, 259 [1920]. — Shimizu, Tomihide, Verhalten des Pyrrols im Tierkörper. I. Mitt., Biochem. Zeitschr. 117, 266 [1921].

[A. 129.]

## Über die Bildung von Additionsverbindungen zwischen Kresol einerseits und Äther, Alkohol, Aceton oder Benzol usw. andererseits.

Von C. u. W. von RECHENBERG.

(Eingeg. 20./5. 1922.)

In ihrer Arbeit „Über die Abscheidung flüchtiger Stoffe aus schwerabsorbierbaren Gasen“<sup>1)</sup> kommen E. Berl und W. Schwebel zu dem Schluß, daß Kresole mit Äther, Aceton, Alkohol Additionsverbindungen eingehen. Dies ist eine Behauptung, die wir nicht unwidersprochen lassen dürfen. Bekanntlich begründet Brégaat die Patentfähigkeit seines Verfahrens<sup>2)</sup> auf diese vermeintliche Tatsache. Ja, er geht sogar noch weiter und nimmt Verbindungen auch zwischen Kresolen und Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und anderen, häufig verwendeten flüchtigen Lösungsmitteln an, die jedoch auch Berl u. Schwebel abstreiten.

Gelegentlich eines Gutachtens, das der eine von uns über den Wert dieses Verfahrens abzugeben hatte, wurden diese Behauptungen widerlegt, die übrigens Brégaat selbst durch keinerlei Versuche gestützt hat. Molekulare Anlagerungsverbindungen liegen nicht vor. Es ist infolgedessen das Verfahren von Brégaat überhaupt nicht patentfähig, denn Methoden, um flüchtige Lösungsmittel der Luft durch Waschen mit Flüssigkeiten zu entziehen, sind längst bekannt. Besondere Erwähnung verdient hierbei das Spilkersche Verfahren, der zum Waschen gewisse Teeröle verwendet, die zum größten Teil aus Kresolen bestehen.

Zur Unterstützung unserer Behauptungen wollen wir zuerst die Literatur und danach eigene Versuche mitteilen.

Nach der allgemeinen Kenntnis von Additionsverbindungen sind solche zwischen Kresol und den in Betracht kommenden Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Toluol oder den niederen Alkoholen, wie Methyl- und Äthylalkohol sowie deren Estern oder den gechlorten niederen Kohlenwasserstoffen, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylchlorid usw. ausgeschlossen. Möglich wäre nur eine Verbindung von Aceton mit diesen Phenolen, wenn auch nicht wahrscheinlich.

Michael Rozsa<sup>3)</sup> hat die Erstarrungskurve des Systems Phenol, Benzol untersucht. Diese zeigt eine fast gerade Linie; d. h. die erstarrten Gemische stellen feste Lösungen dar. Eine molekulare Verbindung der beiden Komponenten findet also nicht statt.

R. Kremann<sup>4)</sup> untersuchte die Wärmetönung beim Vermischen von m-Kresol mit Benzol und mit Toluol. Sie ist negativ. Eine Verbindungsaffinität ist also nicht vorhanden. Ebenso beweisen die Viskositätsuntersuchungen der beiden Systeme bei 12° die Nichtexistenz molekularer Anlagerung.

A. Bramley<sup>5)</sup> hat die Viskosität der Systeme Phenol, Benzol und Phenol, Aceton untersucht. Danach ist bei dem ersten Gemisch bis 20°, bei dem zweiten bei 9,95° keine Anlagerungsverbindung nachzuweisen.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 35, 189 [1922].

<sup>2)</sup> Verfahren zur Rückgewinnung flüchtiger Lösungsmittel aus der Luft mit Hilfe von Kresolen, Franz. Pat. 502957.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie 17, 934 [1911].

<sup>4)</sup> Monatshefte für Chemie 35, 1235 ff. [1914].

<sup>5)</sup> Journ. Chem. Soc. 109, 10 [1916].

Zum Nachweis von molekularen Verbindungen von Komponenten eines Systems sind als zuverlässigste Verfahren zu nennen: die Bestimmung des Dampfdrucks, der Erstarrungspunkte und der Viskositäten der Gemische von wechselnder Zusammensetzung.

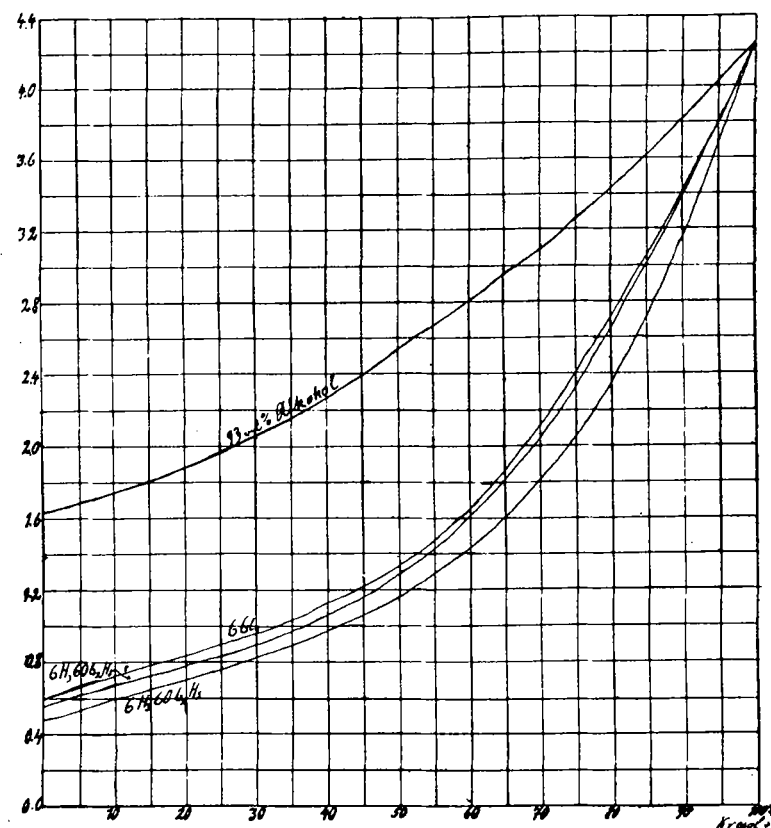


Fig. 1.

Die Bestimmungen der Dampfdrucke bieten bei solch niedrigen Drucken selten einwandfreie Resultate. Die Erstarrungsmethode ver-

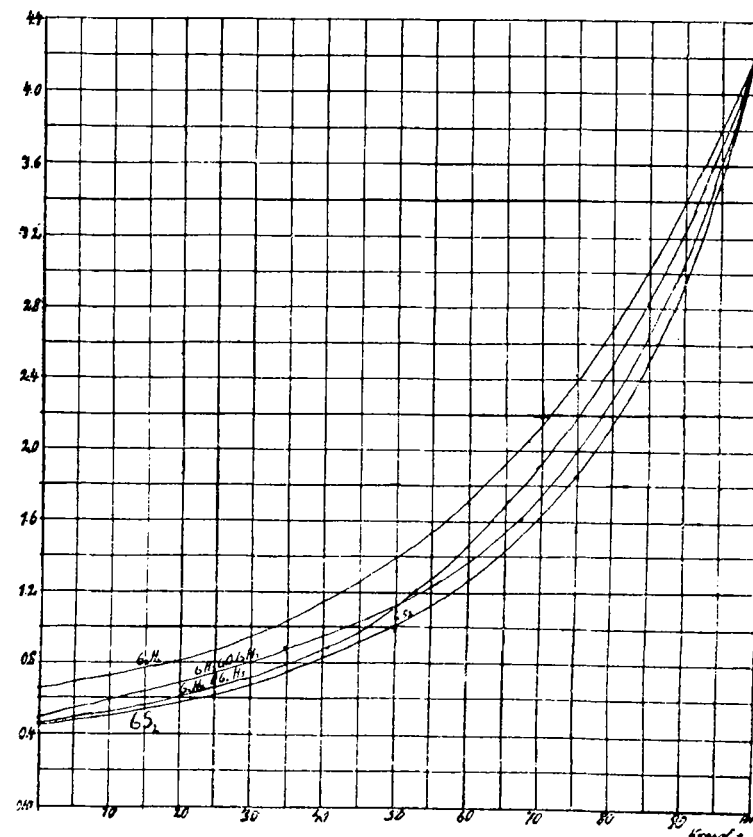


Fig. 2.

sagt auch bei den Temperaturen, die hier in Betracht kommen. Wir haben deswegen zur Untersuchung der Frage die Viskositäten der Systeme bestimmt. Zeigt die Viskositätskurve des Zustandsdiagramms eines Gemisches einen Maximumpunkt, so ist eine Anlagerungsverbindung wahrscheinlich, aber nicht ganz einwandfrei bewiesen. Zeigt

sie aber keinen Höhepunkt, so ist eine Additionsverbindung ausgeschlossen.

Die Untersuchung wurde mit Hilfe einer Ostwaldschen Röhre ausgeführt, die in einem Thermostaten hing, der auf 20° eingestellt war. Es wurden nicht die chemisch reinen Körper, sondern die technischen Produkte verwendet, um den praktischen Betriebsergebnissen möglichst nahezukommen. Und zwar wurden untersucht Gemische von o-, m-, p-Kresol, das in der Hauptsache zwischen 185–210° siedete, in wechselnder Beimengung von Aceton, Benzol, Äthyläther, Äthylalkohol von 93 Vol.-Proz., Äthylacetat, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff. In den Diagrammen sind auf der Abszissenachse die Konzentrationen der Gemische in Molekularprozenten Kresol, auf der Ordinate die spezifischen Viskositätskoeffizienten, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, gleich eins eingetragen.

Wie man sieht, haben alle Kurven gleichartigen Verlauf. Es ist die bekannte Form, die sich ergibt, wenn das Gemisch eine Lösung bildet und keine Additionsverbindung.

Damit ist klar bewiesen, daß in diesen Gemischen keine molekulare Anlagerungsverbindung innerhalb des angewandten Temperaturbereiches gebildet wird.

Berl u. Schwebel kommen auf Grund ihrer Dampfdruckbestimmungen zu dem Schluß, daß freilich Benzol und Tetrachlorkohlenstoff keine Verbindung mit Kresol bilden, wohl aber Äther, Alkohol und Aceton.

Dies beruht aber nur auf einer irrtümlichen Auffassung der Resultate ihrer Dampfdruckbestimmungen. Würde eine Verbindung vorliegen, so müßte die Kurve des Zustandsdiagrammes ein Minimum zeigen. Dies ist aber, wenigstens im Bereich ihrer Messungen, nicht der Fall. Es gibt kein ausgezeichnetes Gemisch, dessen Tension unter der des Kresols liegt. Daß die Kurve eine Krümmung zur Abszissenachse zeigt, beweist nur, daß eine Lösungsaffinität vorliegt. Im Prinzip wird stets bei vollständiger Lösung der Dampfdruck der Komponenten beim Vermischen herabgedrückt. Dies findet sich z. B. auch bei dem System Benzol, Xylol, bei dem eine Verbindung doch ausgeschlossen ist. Übrigens selbst bei einem Minimum in der Dampfdruckkurve wird noch nicht mit Sicherheit eine Verbindung anzunehmen sein. So hat z. B. das Gemisch Ameisensäure und Wasser einen Minimumdampfdruck. Durch Viskositätsbestimmungen aber und durch thermische Analyse ist nachgewiesen, daß keine Verbindung vorliegt<sup>9)</sup>.

Gleiche Verhältnisse finden sich bei dem System Schwefelwasserstoff, Bromwasserstoff<sup>10)</sup>.

Es zeigt sich an diesen Beispielen, daß man nicht aus der Dampfdruckbestimmung allein einen Beweis für das Vorhandensein einer Anlagerungsverbindung bringen kann. Das ist natürlich erst recht nicht der Fall, wenn die Kurve wie bei den in Frage kommenden Kresolgemischen nicht einmal ein Dampfdruckminimum aufweist. Im Gegenteil, zeigt die Druckkurve der Gemische kein Minimum, so ist fast schon dadurch allein der Beweis erbracht, daß — bei der betreffenden Temperatur wenigstens — die Komponenten sich nicht zur Additionsverbindung zusammenschließen. Die Viskositätskurven geben dafür eine weitere, an sich unnötige Bestätigung.

Unterstützt haben Berl u. Schwebel ihre Ansicht von dem Vorhandensein einer Anlagerungsverbindung zwischen Kresol mit Aceton, Äther oder Alkohol, durch die Tatsache, daß sich diese Körper beim Vermischen erwärmen, während bei der Mischung von Kresol mit Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff Abkühlung auftritt. Dieses Verhalten ist nicht beweiskräftig. Eine derartige Erwärmung findet man häufig bei der Mischung von Körpern, die keine Anlagerungsverbindung eingehen.

Aus dem Dargelegten geht klar hervor, daß Kresole mit den flüchtigen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aceton, Äther usw. entgegen der Ansicht Brégaats keine Anlagerungsverbindungen eingehen. Sein Verfahren bietet infolgedessen vor den bisher üblichen auch keine weiteren Vorzüge und vor allem nichts Neues. Auch Berl u. Schwebel finden ja, daß die Brégaatsche Methode bei geringen Mengen der flüchtigen Lösungsmittel völlig versagt und gegenüber dem neuen Adsorptionsverfahren mit aktiver Kohle bedeutende Nachteile aufweist; ein Urteil, dem wir uns nur anschließen können.

[A. 117.]

## Bemerkungen zu vorstehendem Aufsatz.

Von E. BERL und W. SCHWEBEL.

(Eingeg. 16./6. 1922.)

Durch die Freundlichkeit des Herrn Herausgebers ist uns die Mitteilung der Herren C. und W. von Rechenberg bereits vor der Veröffentlichung bekanntgemacht worden. Beide Herren lehnen unsere Feststellung, daß es sich bei der Reaktion zwischen Kresolen mit Alkoholen, Äthern und Ketonen um Bildung von Molekülverbindungen handle, ab. Wir haben diese Auffassung darauf gegründet, daß die nach unserer, sehr genauen, Dampfdruckbestimmungsmethode festgestellten Dampfdrucke der flüchtigen Stoffe wesentlich kleiner sind als sich nach der Theorie binärer Flüssigkeitsgemische ergibt.

<sup>9)</sup> Kremann, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wiss. 116, 795 [1907].

<sup>10)</sup> L. Bagster, Journ. Chem. Soc. 99, 1218 [1911].

L. Bagster u. B. D. Steele, Trans. 97, 2607 [1910].

Wir haben dies in einer Reihe von Beispielen, wie wir glauben, mit aller Bestimmtheit nachgewiesen. Wir haben, ausgehend von unbeladenem Kresol die Beladung desselben mit flüchtigen Stoffen bei verhältnismäßig geringen Gehalten derselben in der Verdünnungsluft untersucht, da nur diese Fälle technisches Interesse besitzen.

Wir weisen darauf hin, daß wir bei der von uns angewandten Tensionsbestimmungsmethode nur die Dampfspannung des flüchtigen Stoffes und nicht etwa die Gesamtspannung: Kresol und flüchtigen Stoff bestimmt haben. Deshalb konnte natürlich ein Dampfdruckminimum nicht konstruiert werden, dessen Bildung im übrigen bei Messung der Gesamtspannung auch bei Entstehen von Molekülverbindungen nicht notwendigerweise erfolgen muß, wenn, wie im vorliegenden Fall, bei der Meßtemperatur eine teilweise Spaltung der Molekülverbindung eingetreten ist. Überdies ist der große Unterschied der Dampfspannung des Kresols und des flüchtigen Stoffes der Ausbildung eines Dampfdruckminimums entgegenstehend.

Eine gleiche Auffassung gilt bezüglich der Diskussion der Viskositätsmethode. Auch hier müssen nicht notwendigerweise Molekülverbindungen durch Maxima in der Viskositätskurve sich ausprägen. Wenn die Viskosität einer Molekülverbindung geringer ist, als jene der assoziierten Einzelkomponenten, dann resultieren wie beim System: Phenol-Aceton, Viskositätskurven ohne ausgesprochene Maxima oder Minima (vgl. Dunstan und Thole „The viscosity of liquids“ S. 47). Im übrigen sind die Viskositätsmessungen der Herren v. Rechenberg nicht völlig einwandfrei, da der Einfluß der spez. Gewichte und gegebenenfalls aufgetretener Kontraktionen bei der Auswertung der Viskositätszahlen eine Berücksichtigung nicht erfahren haben.

Wir haben das gegensätzliche Verhalten von Anisol gegenüber Kresol bei all jenen Verbindungen dargetan, bei denen mit Kresol durch eine Phenolatbildung die Entstehung von Molekülverbindungen möglich, mit Anisol ausgeschlossen ist. Wir glauben den bündigen Beweis geliefert zu haben, daß hier ein Unterschied des Verhaltens besteht, der durch Annahme der Verminderung der Dampfspannung durch einen einfachen Lösungsvorgang eine Erklärung nicht findet, sondern nur durch Annahme der Bildung von Molekülverbindungen erklärt werden kann. In dem ausgezeichneten Buche von Pfeiffer „Die organischen Molekülverbindungen“ finden sich weit über 100 solcher Molekülverbindungen von Phenolen mit Äthern, Aldehyden, Ketonen, Säuren, Säurederivaten und Aminen beschrieben.

Wir haben durch unsere Feststellungen keineswegs die Absicht gehabt, die patentrechtliche Seite des Brégaat-Verfahrens zu untersuchen, das, wie wir nachgewiesen haben, überall da versagen muß, wo, wie bei Kohlenwasserstoffen und chlorierten Kohlenwasserstoffen, eine Phenolatbildung nicht eintreten kann. Wir sind der Auffassung, daß, wie aus der Zusammenstellung bei Pfeiffer hervorgeht, die Verbindungstendenz von Phenolen mit einer Reihe von Körperklassen längst vor Brégaat bekannt gewesen ist. Die Eigenschaft, solche Molekülverbindungen zu bilden, besitzen nicht etwa nur die Kresole, sondern alle Phenole in gleicher Weise, und es ist nur eine Frage der technischen Zweckmäßigkeit, welche von den Phenolen man verwendet. Daß ihnen allen bei den in den meisten Fällen angewendeten Luft-Lösungsmitteldampfgemischen die überaus unangenehme Eigenschaft des Verharzens und damit der Drucksteigerung in der Apparatur und Verbrauch an Absorbens innewohnt, sei nebenbei bemerkt.

Wir sind nicht in der Lage, unter Berücksichtigung vorstehender Ausführungen, unsere Auffassung zu ändern, daß tatsächlich zwischen Phenolen und gewissen Körperklassen Molekülverbindungen auftreten, die sich durch eine wesentliche Verminderung des Dampfdruckes des flüchtigen Stoffes auszeichnen.

Daß die aktive Kohle dem Kresol bei der Absorption von Lösungsmitteldämpfen aller Art in allen Belangen überlegen ist, haben zweifelsfrei unsere Laboratoriumsuntersuchungen und Beobachtungen in der Technik erwiesen.

[A. 159.]

## Rundschau.

Eine wissenschaftlich-technische Ausstellung in Leipzig. In den Hallen der Leipziger Technischen Messe und der Hygienemesse findet vom 16.–24. September bei Gelegenheit der Hundertjahrfeier der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte eine wissenschaftlich-technische Ausstellung statt, die den gesamten Forschungs-, Unterrichts- und Betriebsbedarf der Naturwissenschaften und der Medizin, einschließlich der Hochschulen, Kliniken, Krankenhäuser, Heil- und Pflege-Anstalten und Sanatorien umfaßt.

Zur Leipziger Herbstmesse, 27. August bis 2. September, werden wieder eine größere Zahl Gesellschafts-Sonderzüge mit einer Fahrpreismäßigung von 20–40% verkehren. Sie werden bei genügender Beteiligung auf 22 Strecken [von München, Nürnberg, Bayreuth, Coburg, Sonneberg (Thür.), Stuttgart, Basel (Zürich), Karlsruhe, Frankfurt a. M., Mainz, Aachen, Köln, Elberfeld, Düsseldorf, Münster (Westf.), Bremen, Hannover, Hamburg, Königsberg (Pr.), Breslau, Bodenbach (Prag), Passau (Budapest—Wien) nach Leipzig] eingelegt. Da nur soviel Fahrkarten verkauft werden, wie Sitzplätze vorhanden sind, ist sofortige Bestellung nach Bekanntgabe der Züge, unter Angabe der Meßzugnummern, des Verkehrstages, der Wagenklasse und