

Chlorbenzol oder von Benzol und Toluol, so beobachtet man, daß die Reaktionsfähigkeit durch die Natur des Substituenten und wohl auch durch sterische Verhältnisse wesentlich beeinflusst wird, es reagiert dann unter Umständen Benzol leichter wie Chlorbenzol. Die Tendenz des Benzolkernes zur Bildung von Additionsverbindungen mit dem Aluminiumchlorid steigert sich mit fortschreitender Substitution des Benzolringes. Das Anthracen bildet schon eine ausgesprochene Additionsverbindung. Es wird demnach bei der Hellerschen Arbeitsweise der Katalysator weggefangen, beispielsweise durch Anthracen, und damit das Reaktionsverhältnis sehr zuungunsten des Benzols verschoben. Auf diese Verhältnisse wird noch in einer besonderen Abhandlung einzugehen sein bei Besprechung der auf- und abbauenden Wirkung des Aluminiumchlorids.

Behinderung der Synthese durch die Neigung des durch Aluminiumchlorid aktivierten Kohlenwasserstoffes zur Polymerisation.

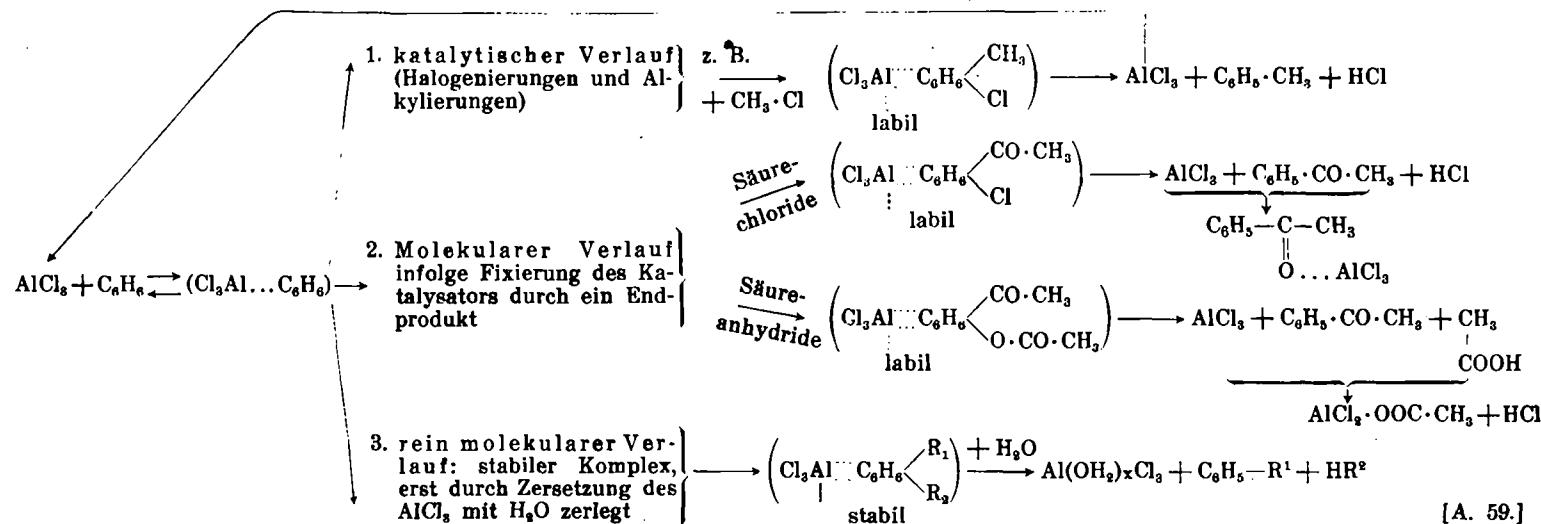
Mit der Steigerung der Reaktionsfähigkeit der Kohlenwasserstoffe dem Aluminiumchlorid gegenüber geht jedoch eine unerwünschte Nebenreaktion einher, das ist die Neigung der Kohlenwasserstoff-Aluminiumchloridverbindungen zur Polymerisation. So erhält man bei der Kondensation von Naphthalin oder Anthracen mit Phthalsäureanhydrid stets neben der Hauptreaktion Bildung harziger Polymerisationsprodukte der beiden Kohlenwasserstoffe. Noch ausgesprochenere Tendenz zur Polymerisation zeigen aliphatische Doppelbindungen unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids, wie Wieland¹¹⁾ beim Cyclohexen feststellen konnte.

Auftreten intensiv gefärbter Zwischenprodukte bei der Friedel-Craftsschen Synthese.

Bei den meisten Friedel-Craftsschen Synthesen beobachtet man eine intensive Färbung der Reaktionsmasse, die sich häufig gegen Ende der Reaktion aufhellt. Die Formulierung der Komplexe läßt gefärbte Produkte erwarten, vielleicht kann man Vergleiche mit den Chinhydronen anstellen und die Färbungen auf ganz ähnliche Ursachen zurückführen wie bei letzteren.

¹¹⁾ B. 55, 2446 [1922].

Reaktionsschema der Friedel-Craftsschen Synthesen:



Zur Kunstharzfrage.

Mitteilung aus der Versuchsanstalt für Maltechnik an der Technischen Hochschule München.

Von A. EIBNER.

(Eingeg. 1./4. 1924.)

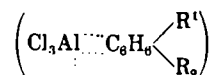
Meine Äußerung über die resinogene Befähigung der Azomethin-Gruppe in der Abhandlung über den Zusammenhang zwischen Verharzungsfähigkeit und Konstitution chemischer Verbindungen¹⁾ faßt W. Herzog dahin auf, daß ich der Ansicht sei, diese sei wohl kaum der Ausbildung zu stark resinophoren Komplexen fähig. In Wirklichkeit lautete meine damalige Äußerung: „Daß derartige resinogene Gruppen keiner Ausbildung zu stark resinophoren Komplexen fähig sind. Darauf kommt es aber heute an. An die Harzrückstände der Chinolin- und Chinaldinsynthese darf ebenfalls erinnert werden. Sie laden tatsächlich nicht dazu ein, zu glauben, daß sie wesentlich verbesserbar wären.“

¹⁾ Z. f. ang. Ch. 36, 471 [1923].

Zusammenfassung der in vorstehendem dargelegten Ansichten über den Verlauf Friedel-Craftsscher Synthesen.

1. Bei den Friedel-Craftsschen Synthesen wird der aromatische Kohlenwasserstoff durch Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid aktiviert. Eine gleichzeitige Lockerung der Bindungen des zu addierenden Säure- oder Alkylhalogenides usw., in folgendem „Addend“ genannt, erscheint möglich.

2. Es bilden sich primäre Komplexe, bestehend aus Metallchlorid, Kohlenwasserstoff und Addend, in denen das Metallchlorid nebenvalenzchemisch, der Addend hauptvalenzchemisch mit dem Kohlenwasserstoff verbunden ist; z. B.



3. Die Stabilität dieser Komplexe hängt ab von der inneren Valenzverteilung:

a) findet ein innerer Valenzausgleich statt, so werden stöchiometrische Mengen von Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid gebunden: stabile Komplexe: molekularer Verlauf der Synthese;

b) tritt an der hauptvalenzchemischen Additionsstelle Abspaltung und damit Rückbildung der Doppelbindung ein, so wird auch das Metallchlorid wieder in Freiheit gesetzt und kann von neuem wirken: labile Komplexe: katalytischer Verlauf der Synthese.

4. Durch sekundäre Umsetzungen der Reaktionsprodukte mit dem Metallsalz kann ein primär katalytischer Vorgang stöchiometrische Mengen von Aluminiumchlorid verbrauchen, wie dies bei der Synthese von Ketonen aus Säurechloriden und -anhydriden der Fall ist.

5. Die Reaktion kann verhindert werden durch Substituenten im Benzolrest, die sich mit dem Metallsalz umsetzen.

Es wurde also von W. Herzog nicht wortgetreu referiert. Zur Zeit des Erscheinens der betreffenden Abhandlung war ich derart mit andersartigen Arbeiten beschäftigt, daß mir die Zeit fehlte, sofort zu antworten. Aus folgenden Gründen sehe ich mich jetzt veranlaßt, auf diese Angelegenheit zurückzukommen. Der Schwerpunkt meiner seinerzeitigen Äußerung liegt in dem Satz: Darauf kommt es aber heute an; d. h. es genügt heutzutage nicht mehr, alle Möglichkeiten zu erschöpfen, nach welchen Kunstharze herstellbar sind, sondern technische und kritische Auswahl dahin zu treffen, daß nur bestverwendungsfähige in den Handel gelangen, oder solche, welche für einen bestimmten Verwendungszweck nach neuzeitlichen Gesichtspunkten erprobt und als brauchbar befunden sind. Die Frage, ob die Azomethin-Gruppe resinogen ist und die weitere, ob sie resinophore Wirkung äußert, ist nicht mehr die heute brennende. Jetzt ist die Frage zu lösen, welche ungesättigten organischen Komplexe unter bestimmten Versuchsbedingungen die besten Kunstharze liefern. Aus langjähriger Beschäftigung mit den sogenannten Schiffchen-Basen, den Anhydroverbindungen aus Aldehyden und primären aromatischen Aminen, der Chinolin- und Chinaldinsynthese, sowie aus

[A. 59.]

späterer Betätigung auf dem Harzgebiete hatte ich mir die Auffassung gebildet, daß jene Harze, zu deren Entstehung die Azomethin-Gruppe Anlaß geben kann, soweit sie darin noch vorhanden ist, keine lacktechnisch hochwertigen Harze liefern werde. Heutzutage erscheint es gerechtfertigt, dem Eifer in der Suche nach weiteren Möglichkeiten zur Herstellung künstlicher Harze scharfe Prüfung der Verwendungseigenschaften der erhaltenen Produkte an die Seite zu stellen, um nicht den Markt zu belasten. Sobald ein Harz gefunden ist, das eine Azomethin-Gruppe enthalten kann, oder bei seiner Entstehung enthielt, und das nach einer bestimmten lacktechnischen Richtung hin den Anforderungen voll genügt, ist die hier schwebende Frage erstmals praktisch gelöst. Dann kann die weitere zu lösen versucht werden, ob dieses Harz die Azomethin-Gruppe noch enthält oder nicht und damit die hier richtige Fragestellung einsetzen.

Nicht die Feststellung der Tatsache der resinogenen Wirkung einer organischen Atomgruppierung genügt heutzutage, um in Deutschland möglichstste Unabhängigkeit vom ausländischen Naturharzmarkte herbeizuführen, sondern die qualitative und womöglich quantitative Feststellung der Gleichwertigkeit oder Überlegenheit dieser Wirkungen bei den zahlreichen neueren und neuesten Kunstharzen gegenüber den entsprechenden Naturharzen. Am Beispiele der Elemiharze wurde gezeigt, was unter dem Begriff pseudoresinogene Gruppen zu verstehen ist. Kein Kunstharz, das als verwendungsfähig erklärt wird, darf wie die Elemiharze spontan in den kristallinen Zustand übergehen.

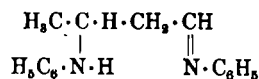
Man vermißt Zielstrebigkeit nach dieser Seite, wenn in den Ketimiden Staudingers die Gruppe $>C=C=N-$ schon jetzt als „resinophor“ angesprochen wird, ehe man bestimmt weiß, ob sie in den betreffenden Harzen noch vorhanden ist. In Deutschland handelt es sich jetzt darum, die lacktechnisch-experimentelle Feststellung der Brauchbarkeit der betreffenden Kunstharze zunächst für eine bestimmte Verwendungsart zu erbringen. Jene der resinogenen Eigenschaft einer einzelnen Atomgruppierung genügt hierfür noch nicht. Es muß ermittelt sein, daß sie im Harz noch vorhanden ist, sowie, daß sie keinen Rückschlag nach der pseudoresinogenen Seite verursacht.

Die Begriffe pseudoresinogen und pseudoresinophor drängten sich mir im Laufe meiner zeitlich weit zurückliegenden Arbeiten über die Schiffischen Basen und aus den Ergebnissen der Arbeiten A. von Baeyers auf dem Gebiete der Aldehyd-Phenolreaktionen auf. Wie hier je nach den reagierenden Stoffen oder den Versuchsbedingungen bald kristallinische, bald kolloide Verbindungen auftreten, so im weit engeren Kreise der Schiffischen Basen.

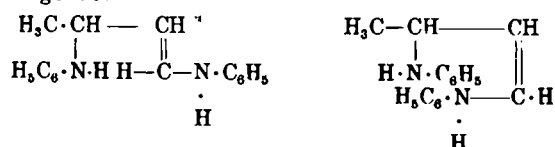
In meinem Aufsatz wurde erwähnt, daß im Organisch-chemischen Laboratorium W. von Millers an der Technischen Hochschule München es durch Anwendung einfacher Kunstgriffe gelang, die amorphen, pseudoresinogenen Basen von Schiff ausnahmslos im kristallinen Zustande zu erhalten, und daß dadurch die damalige Suche nach stereoisomeren Azomethinverbindungen eine weitere experimentelle Basis erhielt; daß ich das erste Paar stereoisomerer Schiffischer Basen herstellte, indem ich zum bimolekularen Anhydroprodukte aus Acetaldehyd und Anilin, der kristallisierten Base von Eckstein vom Schmelzp. 126° durch einen jener erwähnten Kunstgriffe die zugehörige kristallinische isomere Base vom Schmelzp. 85° fand.

In Rücksicht auf die Frage, ob die Azomethin-Gruppe hier ein Resinogen ist, darf weiter erwähnt werden, daß die vermeintliche Azomethinisomerie an diesem Paare Schiffischer Basen nicht auftrat, da ich zeigen konnte, daß beide bisekundär sind, indem sie kristallinische Binitrosoderivate lieferten und eine Benzoylnitrosoverbindung.

Diese Basen haben also nicht die Konstitution:



sondern folgende:



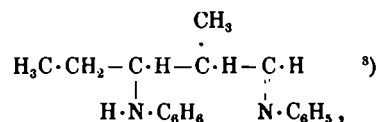
Ecksteinsche Base.

Eibnersche Base²⁾.

Sie stehen also im Verhältnis der Fumar-Maleinisomerie zueinander, d. h. bei ihrer Entstehung erlitt die Azomethin-Gruppe eine doppelte Umgestaltung.

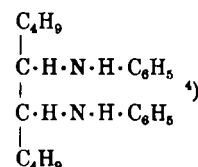
²⁾ Ann. 328, 58 [1921].

Es entsteht daher die Frage, ob man von der resinogenen Funktion der Azomethin-Gruppe in diesem speziellen Falle sprechen darf. Auch hierzu wurde seinerzeit eine Feststellung gemacht. Es ergab sich, daß Propylaldehyd mit Anilin anders reagiert als Acetaldehyd. Die von Sender aus den beiden ersten Ausgangsstoffen erhaltene kristallisierte Anhydroverbindung erwies sich als monosekundär; sie hat also noch eine Azomethinbindung:



lieferte aber kein Stereoisomeres.

Außerdem war vorher festgestellt worden, daß der Einfluß des gewählten Aldehydes noch weiter geht, indem überhaupt keine Umbildung der Azomethin-Gruppe stattfindet. Dies ist der Fall beim Benzylidenanilin, Anhydroformaldehydanilin und Isovaleraldehydanilin. Die beiden letzteren sind bimolekular-bitertiär. Letztere Base zeigte eine noch weiter interessante Reaktion, indem sie bei der Reduktion mit Natrium und Äthylalkohol nicht aufgespalten wurde, sondern in ein Derivat des Äthylidenanilins von A. W. Hofmann überging:



Man hat sich also hier in jedem einzelnen Falle zu fragen, ob in den Kondensationsprodukten die Azomethin-Gruppe überhaupt noch vorhanden ist, nachdem sie hier wenigstens so bedeutende Neigung zur Umlagerung aufweist.

Die beiden bisekundären Äthylidenaniline lieferten mit Salzsäure glatt Chinaldin, während bekanntlich bei der seinerzeit im Laboratorium üblichen Chinaldinsynthese beträchtliche Mengen von Harzen entstanden, ein Umstand, der Umstellung der Fabrikation veranlaßt hat. Diese fand unter anderm derart statt, daß das Kondensationsprodukt aus salzsaurem Anilin und Acetaldehyd, die bekannte Schultzche Base, welche mit Salzsäure auch nicht glatt Chinaldin lieferte, mit Chlorzink verschmolzen wurde.

Nun ist aber die freie Schultzche Base ein amorpher Stoff, aus dem seinerzeit vergeblich versucht wurde, einen kristallinen Anteil zu gewinnen.

Hier liegen die Anfänge meiner Ansicht über pseudoresinophore Gruppen und im besonderen über die Azomethin-Gruppen. Die kristallisierten Anhydroverbindungen aus Benzaldehyd, Form-, Acet-, Propyl- und Isovaleraldehyd zeigen, daß diese in den genannten Verbindungen pseudoresinogen, bzw. teilweise oder ganz nicht mehr vorhanden sind. Im Benzylidenanilin scheint sie aresinogen zu sein. Es kann beliebig oft überschmolzen werden, ohne in den amorphen Zustand überzugehen. Die großen Unterschiede der Aldehyde, mit anderen Stoffen harzartige Kondensationsprodukte zu liefern, die sich schon in den bezeichneten Arbeiten von Baeyer gezeigt hatten und nachmals in der Industrie der Kunstharze so bestimmend auftraten, wurden also schon vor etwa 25 Jahren im Laboratorium W. von Millers festgestellt. Schiff erhielt seine Basen aus aliphatischen Aldehyden nur deshalb im pseudoresinösen Zustande, weil er in der Hitze arbeitete und diese Aldehyde stärker resinogen wirken als aromatische. Es bedurfte jedoch nur der Anwendung von Salzsäure in der gelinden Anwendung einer wässrigen Lösung von salzsaurem Anilin, um bei gewöhnlicher Temperatur die Einwirkung des Acetaldehyds derart zu gestalten, daß ein durchaus amorphes Kondensationsprodukt entstand, die bekannte Schultzche Base. Die Frage, ob in ihr die Azomethin-Gruppe vorhanden ist, blieb bisher ungelöst.

Ehe man über die resinogene Wirkung dieser Gruppe in diesen Verbindungen verbindliche Äußerungen zu machen vermag, und noch mehr, ehe man die betreffenden Kunstharze für bestimmte technische Zwecke als wohlgeeignet bezeichnen kann, ist daher zu ermitteln, ob sie diese Gruppe noch enthalten oder nicht, oder in welchen der vielen denkbaren Verbindungen, die sie enthalten können, sie vorhanden ist, wenn diese harzartiger Natur sind.

Azomethin-Gruppen können also resinogen sein und resinophore Komplexe oder echte Harze erzeugen; müssen aber nicht in jedem Falle derart wirken, da sie in dieses oder jenes Kondensationsprodukt umgewandelt sein können, und zwar in Anilino-Gruppen.

³⁾ Ann. 329, 211 [1902].

⁴⁾ Eibner u. G. Purucker, B. 34, 3659 [1901].

Die leichte Löslichkeit der Schultzschen Base verweist hierauf. Unsere Kenntnis der Umwandlungsfähigkeit der Azomethingruppe in den verschiedensten möglichen Fällen ist nicht derart ausgebildet, um für jeden einzelnen Fall bestimmt angeben zu können, welcher Art sie war. Damit ist die Richtung gekennzeichnet, nach welcher meine von W. Herzog besprochene Äußerung zu wirken beabsichtigte. Die Nutzanwendung auf andere resinogene Gruppen ergibt sich ohne weiteres aus dem Umstande, daß über die Konstitution der Formaldehydharze die Ansichten noch geteilt sind. [A. 57.]

Die Wertigkeit der Edelgase und ihre Stellung im periodischen System.

Von H. DANNEEL.

(Eingeg. 23.4. 1924.)

Bevor der Vorschlag von Herrn A. von Antropoff, die Edelgase in die Gruppe 8 des verkürzten periodischen Systems als Nebengruppe zu den Triaden einzureihen (Z. f. ang. Ch. S. 217), zur allgemeinen Anwendung empfohlen wird, dürften wohl noch einige Bedenken zu zerstreuen sein.

Zugegeben, daß zurzeit kein Grund vorliegt, den Edelgasen dem Sauerstoff gegenüber die Wertigkeit 8 zu verweigern, da ja die entsprechenden Valenzkräfte in den Reihen abnehmen und bei den Edelgasen zwar sehr klein, aber doch vorhanden sein können. Es wird aber dadurch nichts gewonnen, da dem Wasserstoff gegenüber doch die Wertigkeit Null beibehalten werden müßte, es sei denn, daß man den Alkalimetallen die Wertigkeit 7 gegen H zuschriebe, wozu zurzeit mindestens kein Grund vorliegt. Ein gewichtigeres Bedenken noch scheint mir darin zu liegen, daß die Edelgase ihre Horizontalreihe gegen die auf sie folgenden Alkalimetalle kraß abschließen, während die Triaden (mit Ni zu Cu, Pd zu Ag und Pt zu Au) ohne ausgeprägten Abgrund zu den ihnen folgenden Elementen hinüberleiten. Das dürfte weder vom chemischen Standpunkt gezeugnet werden können, noch auch vom Standpunkt der Atombaulehre, noch auch von dem eng mit dem Atombau verknüpften energetischen.

Es wird wohl kaum noch bezweifelt, daß bei den Edelgasen die äußerste Elektronenschale mit ihren 8 Elektronen einen gewissen Stabilitätsgrad aufweisen, der den Schlußmetallen der Triaden völlig abgeht. Das verrät sich durch den scharf ausgeprägten Sprung zwischen den äußerst negativen Halogenen und den äußerst positiven Alkalimetallen, den die dazwischenliegenden Edelgase nicht zu überbrücken vermögen, wohingegen durch die Triaden der sowieso schwache Unterschied völlig ausgefüllt wird.

Durch eine voraussetzungslose Einreihung der Edelgase in Gruppe 8 würde ferner in dieser das Verhältnis der beiden Nebengruppen zueinander ein völlig anderes sein, als zwischen den Nebengruppen der anderen Gruppen.

Wenn wir also die zweifellos bequeme Form des periodischen Systems, wie es von Meyer und Mendelejew aufgestellt ist, beibehalten wollen, so müssen wir es meiner Meinung nach den Autoren überlassen, die Edelgase nach ihrem Geschmack einzureihen; es wäre verfrüht, einen Beschluß herbeizuführen, solange wir nicht eine auch nur einigermaßen befriedigende Erklärung haben für den Wertigkeitswechsel, der in der Nähe der Triaden und bei deren Elementen selber besonders auffällt. Es scheint doch, daß bei vielen Elementen ein Elektronenaustausch zwischen der äußersten „Wertigkeitsschale“ und den inneren Schalen verhältnismäßig leicht vor sich geht, bei anderen, denen wir eine bestimmte Wertigkeit zuschreiben, sehr viel schwieriger. Die Edelgase mit ihren Nachbarn gehören ausgesprochen zu letzteren, die Triaden zu ersteren. [A. 69.]

Berichtigung.

In Heft 13 dieser Zeitschrift, Seite 180, habe ich bei Gelegenheit einer Mitteilung über die Neuherausgabe des Handbuches von Gmelin-Kraut u. a. ausgeführt, daß die physikalisch-chemischen Beziehungen in einem neuen Handbuche der anorganischen Chemie auch aus dem Grunde besondere Berücksichtigung finden müßten, weil die beiden Versuche, ein physikalisch-chemisches Handbuch zu schaffen, nicht zur Vollendung gelangt seien und aus äußeren Umständen gescheitert zu sein schienen. In einer Anmerkung wurde in diesem Zusammenhange auch auf das Handbuch der allgemeinen Chemie von W. Ostwald und C. Drucker hingewiesen. Die Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig teilt mir nun mit, daß dieses Handbuch fortgesetzt wird, und daß außer dem eben erschienenen Band IV, 1. weitere Bände in Vorbereitung sind. Es scheint demnach, daß meine Angabe auf einer von mir unrichtig aufgefaßten Information beruht.

R. J. Meyer.

Neue Apparate.

Extraktionsapparat für analytische Zwecke.

Von Dr.-Ing. Nikolaus Ban.

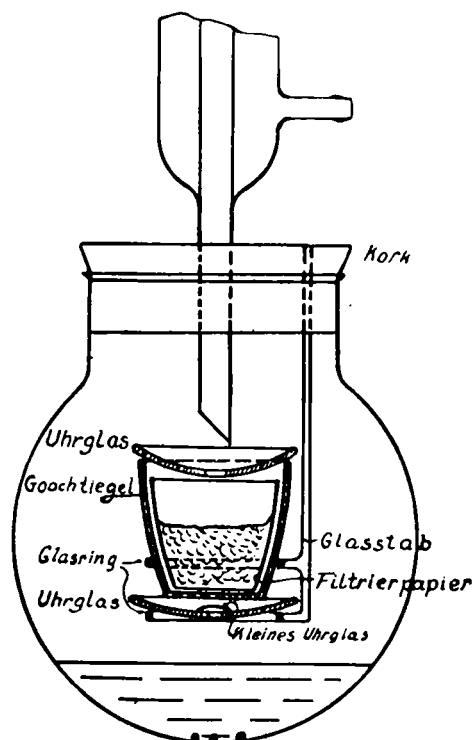
Für quantitative Extraktionen empfiehlt sich die hier abgebildete Apparatur.

Die Wirkungsweise ist aus der Abbildung klar ersichtlich.

Der Goochtiiegel und das untere — durchbohrte — Uhrglas ruhen auf Glasringen oder Dreiecken, die an den Glasstab, welcher durch den Korkstopfen durchgesteckt und befestigt ist, angeschmolzen sind.

Der Goochtiiegel wird mit Filtrierpapier ausgekleidet, indem man ein entsprechendes Blatt mit einem Reagensglas hineindrückt und die überstehenden Ränder abschneidet.

Als Kühler bewährt sich am besten ein Schlangen- oder Kugelhühler, weil die geringe Länge des Apparates die Manipulationen erleichtert. Die zwei, oben und unten angebrachten durchbohrten Uhrgläser verhindern das Verspritzen oder die Verunreinigung des Extraktionsgutes. Das dritte kleine Uhrglas verhindert das etwaige



Durchdringen emporgeschleuderter Extraktionströpfchen durch die Bohrung des unteren Uhrglases, gestattet aber das ungehinderte Abfließen des Lösungsmittels, das das Extraktionsgut passiert hat.

Die Wägungen des Goochtiiegels nach entsprechendem Trocknen werden unter Anwendung eines großen Wägeglasses oder eines passenden Becherglases mit einer aufgeschliffenen Glasplatte ausgeführt, um Wasseranziehung zu vermeiden.

Es ist oft von Vorteil, das Extraktionsgut mit reinem ausgeglühtem Sand zu mischen und erst die Mischung der Extraktion zu unterwerfen.

Die beschriebene Apparatur habe ich bei der Ausführung meiner Doktorarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. O. Gerngroß an der Technischen Hochschule Berlin benutzt. Das Verfahren ist in dieser Form meines Wissens in der Literatur noch nicht beschrieben.

Der Apparat ist durch die „Vereinigte Fabrikation für Laboratoriumsbedarf“ beziehbar.

Rundschau.

III. Technische Tagung des mitteldeutschen Braunkohlenbergbaues am 10. und 11. 4. 1924 in Leipzig (Universität).

Wenige Wochen vor Beginn der diesjährigen Braunkohlentagung hatte die in allen Teilen wohlgelungene Braunkohlen-Fachmesse erstmals der breiteren Öffentlichkeit die wichtige Rolle der Braunkohle für die innerdeutsche Volkswirtschaft gezeigt. Die neuzeitlichen Fortschritte in der feuerungstechnischen Verwendung von Rohkohle wie ihrer chemischen Auswertungsmöglichkeit in Richtung Öl- und Paraffingewinnung ließen die doppelte Bedeutung mitteldeutscher Braunkohle als Wärmequelle und Rohstoffgrundlage augenfällig in Erscheinung treten.