

erhärtung ermögliche Gel hier infolge der starken Kristallbildung in geringerem Maße als sonst vorhanden ist. Versuche mit anderen Abbindebeschleunigern, wie Calciumchlorid, Natronlauge u. a., sind noch im Gange so daß hierüber noch nicht abschließend berichtet werden kann. Bei Pulverpräparaten wurde bisher stets beobachtet, daß am Beginn der Hydratation Kristallisation erfolgt und erst in zweiter Linie Gelbildung auftritt. (Abb. 9.)

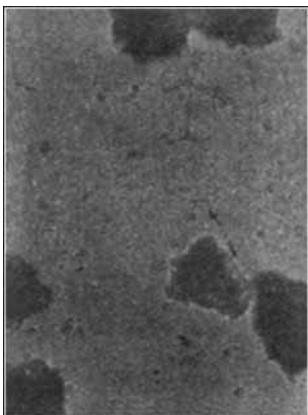


Abb. 9. Pulverpräparat von Portlandzement mit 5%iger Calciumchloridlösung. Beginn der Hydratation: Stäbchenförmige Kristallite. Alter wie das Präparat in Abb. 6. (700X)

Die Versuche führen zu dem Schluß, daß das Abbinden von Portlandzement nur dann in normaler Weise erfolgt, wenn sowohl kristalline als auch gelförmige Neubildungen abgeschieden werden. Und zwar dürfte gerade das Vorhandensein von Kristalliten bestimmter Form und Menge neben Gel ausschlaggebend für einen

normalen Verlauf des Abbindens und somit für die Erreichung der normalen Festigkeit binnen der üblichen Zeit sein. Offenbar bewirken erst die Kristallite die Festigkeit des Gefüges, während das Gel als Kittsubstanz zwischen ihnen und den Klinkerkörnern wirkt, ohne allein — bei Fehlen der Kristallite — in seinem Entstehungszustande der Zementmasse eine genügende Festigkeit zu erteilen. Erst bei zunehmendem Alter beginnt das Gel sich infolge Kristallisation und Wasserabgabe zu verfestigen, was sich in Form der Nachhärtung bemerkbar macht.

Die untersuchten Substanzen verzögerten bzw. verhinderten das Abbinden dann, wenn ausschließlich oder überwiegend Gelbildung eintrat. Dagegen erfolgte in diesen Fällen, sofern die Zementkuchen nicht zerstört wurden, eine gute Nacherhärtung (Alterung des Gels). In Fällen, wo in Pulverpräparaten die normalen Kristallisierungsprodukte des Abbindevorganges erst nach erfolgter Gelbildung beobachtet wurden, erreichten die entsprechenden Mörtelkörper auch erst nach entsprechender Zeit die normale Festigkeit. Vermehrte Kristallbildung vermochte im Falle des Natriumcarbonates das Abbinden zu beschleunigen. Doch bleibt hier bei höheren Zusätzen die Festigkeit hinter der normalen zurück infolge Ausbleibens genügender Nachhärtung, was zum mindesten teilweise auf einen Mangel an Gel zurückzuführen sein dürfte<sup>18)</sup>. [A. 113.]

<sup>18)</sup> Anm. b. d. Korrektur: Ebenso wird die Wirkung des Calciumchlorids in Übereinstimmung mit meinen bisherigen Versuchen neuerdings auch von anderer Seite auf eine vermehrte Kristallisation zurückgeführt. Vgl. C. R. Platzmann, Chem.-Ztg. 53, 474, 494 [1929].

## Zur Kondensation von Hippursäure mit Aldehyden.

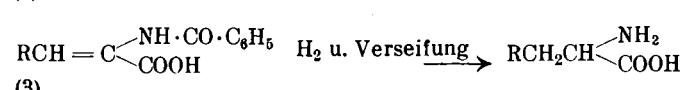
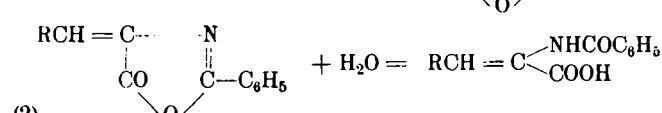
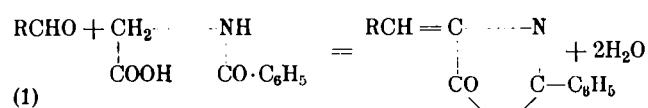
Eine neue Nachweisreaktion für Aldehyde.

Von Wladimir M. Rodionow und Alexei J. Korolew,

Laboratorium für pharmazeutische Chemie an der Technischen Hochschule Moskau.

(Eing. 22. August 1929.)

Bei unseren Versuchen zur Herstellung von verschiedenen, hauptsächlich im Phenylkern substituierten  $\alpha$ -Phenylalanin-derivaten, haben wir den bereits längst bekannten Weg<sup>1)</sup> angeschlagen, der in der Kondensation der Hippursäure mit Aldehyden und der darauffolgenden Reduktion des aufgespaltenen Azlactons, oder richtiger, Phenyl-benzaloxazolons besteht.



Die zusammenfassende Beschreibung unserer Versuche, besonders einiger Schwierigkeiten, die bei der Hydrierung der substituierten Zimtsäurederivate auftreten, werden ausführlich in einer anderen Zeitschrift erfolgen; hier möchten wir nur auf die erste Stufe dieser Synthese, auf die Azlactonbildung, aufmerksam machen.

<sup>1)</sup> Plöchl, Ber. Dtsch. chem. Ges. 16, 2815; E. Erlenmeyer jun., LIEBICS Ann. 271, 169, 275, 3; W. Kropf und H. Decker, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 1184, und manche andere.

Wir haben festgestellt, daß die Kondensation der Hippursäure mit Aldehyden eine allgemeine Aldehydreaktion ist, und daß die Keton (die Brenztraubensäure ausgenommen) diese Kondensationsprodukte nicht geben können.

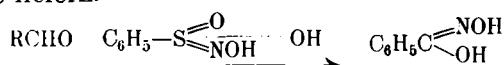
Die sich bei dieser Reaktion bildenden Benzaloxazolonderivate sind sehr charakteristische Substanzen; sie sind sehr schwer löslich, lassen sich sehr leicht isolieren, besitzen eine intensive gelbe Körperfarbe und lösen sich in konz. Schwefelsäure mit einer blutroten Färbung; beim Verdünnen mit Wasser wird die Farbe wieder gelb, und die Substanz fällt unverändert aus.

Das Versagen der Ketone für diese Reaktion, die intensive gelbe Farbe der Azlactone, die ganz geringen Aldehydmengen, die für diese Reaktion nötig sind — alles das macht diese Kondensation zu einer Unterschiedsreaktion zwischen Aldehyden und Ketonen und die Hippursäure zu einem ausgezeichneten Nachweismittel für Aldehyde. Wir begnügen uns im experimentellen Teil unserer Mitteilung mit einer ziemlich ausführlichen Beschreibung von zwei neuen, bis jetzt noch nicht beschriebenen charakteristischen Oxazolonderivaten — hier sei aber diese Reaktion als ein allgemeines Nachweisverfahren für Aldehyde angegeben.

Eine ganz geringe Menge von entwässertem Natriumacetat wird mit einer etwa gleichmolekularen Menge Benzoylglykokoll zusammengemischt und mit einigen Tropfen Essigsäureanhydrid versetzt. In dieses Gemisch wird dann die zu prüfende Substanz eingetragen und 5—10 Minuten auf

dem Wasserbade erwärmt. Die Reaktion tritt sehr schnell ein, was sich durch Gelbwerden des Gemisches und sehr oft durch die Bildung eines gelben Niederschlags bemerkbar macht. Der Überschuß an Essigsäureanhydrid kann manchmal für die Niederschlagbildung hindernd sein. Ein Tropfen des Reaktionsgemisches, auf das Uhrglas gebracht, gibt mit reiner konz. Schwefelsäure eine blutrote Färbung. Beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser wird die Farbe wieder gelb, und aus der Lösung scheidet sich das unveränderte Benzaloxazolonderivat aus.

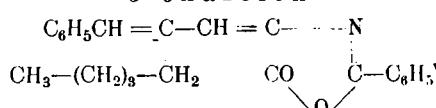
Dieses Verfahren haben wir in einer großen Anzahl von Fällen mit bestem Erfolg für den Nachweis der Aldehyde (aromatische, aliphatische, fettaromatische) angewendet. Diese Reaktion ist viel charakteristischer und empfindlicher als die bis jetzt beste, sogenannte Angeli-Rimini sche Reaktion mit der Benzalsulfhydroxamsäure, die bekanntlich darin besteht, daß die Aldehyde in Gegenwart dieser Säure Nitroxyl-Additionsprodukte liefern.



die sich mit Eisenchlorid intensiv rot färben. Es gibt aber viele Ausnahmefälle. Der Perilla-aldehyd gibt keine Färbung mit Eisenchlorid, manche Oxyaldehyde können nicht nachgewiesen werden, da deren Färbungen äußerst schmutzig sind; Benzalenthaldehyd gibt eine schwache Rosafärbung; genau dieselbe Färbung gibt nach Angeli-Rimini der gewöhnliche Methylalkohol, mit wenig Aceton verunreinigt usf. In allen Fällen, wo die Angeli-Rimini sche Reaktion versagte, stellten wir mit der von uns untersuchten Plöchl-Erlenmeyer-schen Reaktion die Zugehörigkeit der zu prüfenden Substanz zu der Aldehydklasse ohne Schwierigkeit fest. Wir konnten auch einige Verbindungen, die bis zur letzten Zeit für Ketone gehalten wurden, wie z. B. solche Substanzen wie  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -propyl-acrolein oder  $\alpha$ -n-Amyl- $\beta$ -phenyl-acrolein mit großer Leichtigkeit nach unserem Verfahren als Aldehyde erkennen, was später auch durch deren Synthese zweifelsohne bewiesen wurde.

#### Experimenteller Teil.

##### 4-(Benzyliden-2-Heptylidien)-2-phenyl-5-oxazolon

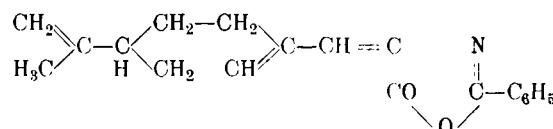


Ein sehr gut gepulvertes gleichmolekulares Gemisch von  $\alpha$ -n-Amyl- $\beta$ -phenyl-acrolein, Hippursäure und ent-

wässertem Natriumacetat wird mit einer kleinen Menge Essigsäureanhydrid versetzt und dann etwa 10 Minuten in einem mit dem Chlorcalciumrohr zugedeckten Rundkolben auf einem lebhaft siedenden Wasserbad erwärmt. Die Reaktionsmasse wird nach dem Erkalten mit Alkohol versetzt, die ausgeschiedenen Kristalle vom Oxazolonderivat scharf abgesaugt und der Reihe nach mehrere Male mit Wasser, wässrigem Alkohol und Äther gewaschen. Das erhaltene Produkt ist schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln und läßt sich am besten aus Eisessig umkristallisieren. Ausbeute etwa 80% der Theorie. Dunkle, goldglänzende gelbe Nadeln, die bei 97—98° schmelzen. Das Produkt löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Färbung auf und wird durch Wasserzusatz unverändert ausgefällt.

14,917 mg Subst.: 0,538 cm<sup>3</sup> N (23°, 763 mm).  
 $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. N 4,06. Gef. N 4,09.

##### 4-Perilliden-2-phenyl-5-oxazolon.



Diese Verbindung wird erhalten durch 30 Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbade des gleichmolekularen Gemisches von Perilla-aldehyd, Hippursäure und entwässertem Natriumacetat in Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

Zu diesem Zweck werden zuerst Natriumacetat und Hippursäure innigst gemischt, mit Perilla-aldehyd<sup>2)</sup> (Dihydrocuminaldehyd) in Essigsäureanhydrid eingebracht und dann auf dem lebhaft siedenden Wasserbade erwärmt. Die Reaktionsmasse wird nach dem Erkalten abgesaugt und einige Male mit Wasser, 20%igem Alkohol und Äther ausgewaschen.

Das erhaltene Oxazolonderivat ist sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther und dergl. und läßt sich gut aus Eisessig umkristallisieren. Goldgelbe, seidenglänzende Nadeln, die bei 137—138° schmelzen. Ausbeute 65—70% der Theorie. Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiver blutroter Farbe auf, die durch Wasserzusatz wieder in Gelb umschlägt.

19,924 mg Subst.: 0,828 cm<sup>3</sup> N (21°, 759 mm).  
 $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. N 4,77. Gef. N 4,72.

[A. 136.]

<sup>2)</sup> Wir haben das Oxim dieses Aldehydes dargestellt; aus Alkohol umkristallisiert, bildet das Oxim große Kristalle und schmilzt scharf bei 102—103°.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### 12. Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde.

Düsseldorf, 7. bis 9. September 1929.

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. e. h. Otto Bauer, Berlin-Dahlem.

Der Vorsitzende, Prof. Dr.-Ing. e. h. Bauer, Berlin-Dahlem, gab einen Überblick über „Das erste Jahrzehnt der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde.“

Am 27. November 1919 wurde die Gesellschaft gegründet. Sie ist hervorgegangen aus dem während des Krieges geschaffenen Metallausschuß, dessen Hauptaufgabe darin bestand, die vorhandenen Metalle nach Kräften auszunutzen und aus ihnen Ersatzmetalle für die fehlenden Werkstoffe zu entwickeln. In der Nachkriegszeit galt es, die gewonnenen Erfahrungen auszunutzen, namentlich unter dem Gesichtspunkt, daß in Deutschland bei der starken Verminderung seiner Erzlager durch das Versailler Diktat die Veredlung und Weiterverarbeitung der Werkstoffe bis zum fertigen Erzeugnis noch mehr

als bisher zur Grundlage der industriellen Betätigung gemacht werden müßte. In erster Linie beschäftigte man sich mit dem Aluminium. Große Verdienste hat sich die Gesellschaft für Metallkunde auch auf dem Gebiet der Kupferlegierungen und ihrer Normung erworben. Die Gesellschaft war ferner hervorragend beteiligt an den Arbeiten über das Warmwalzen von Messing, bei der Ausarbeitung des Spritzgußverfahrens für Aluminium, Zink und Zinn, bei der Schaffung säurefester, hitzebeständiger Legierungen. In ihrer Dauerbruchtagung wurde die Ermüdungsfestigkeit der Metalle und deren Legierungen erörtert, in der Fachtagung Röntgenforschung wurde mit Erfolg der Versuch gemacht, die Anwendung der Röntgenstrahlen zum Durchleuchten der Werkstoffe, zur Untersuchung von Fehlstellen und zur Erforschung des Feinbaus der Metalle weiten Kreisen näherzubringen. Prof. Bauer verkündet dann, daß die Deutsche Gesellschaft für Metallkunde beschlossen hat, eine goldene Denkmünze zu stiften, die zur Erinnerung an den Mitgründer und erstmaligen Vorsitzenden der Gesellschaft die Bezeichnung „Heyn-Denkprobe“ trägt. Die Münze wird verliehen für hervorragende Leistungen auf