

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 1149—1164

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 9

21. Dezember 1929, Nr. 51

Richard Wolffenstein †

Von Prof. Dr. H. SCHEIBLER, Berlin-Lichterfelde.

(Eingeg. 28. Oktober 1929.)

Am 5. Juni 1929 starb in Berlin-Dahlem der Dozent und a. o. Professor an der Technischen Hochschule zu Berlin-Charlottenburg Dr. Richard Wolffenstein infolge eines Herzleidens.

Er wurde am 21. August 1864 in Berlin als Sohn einer daselbst alteingesessenen Kaufmannsfamilie geboren. Er studierte auf den Universitäten Leipzig, Heidelberg, München und Berlin und promovierte 1888 auf Grund einer auf Anregung von Carl Liebermann im Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule angefertigten Dissertation. Nachdem er seine Ausbildung im hygienischen Institut der Universität Berlin vervollständigt hatte, war er fünf Semester als Assistent von A. Pinner an der Tierärztlichen Hochschule Berlin tätig, dann kurze Zeit bei A. Ladenburg in Breslau. 1893 kehrte er an die Technische Hochschule Berlin zurück, an der er bis zu seinem Tode gewirkt hat. 1895 habilitierte er daselbst mit der Habilitationsschrift: „Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Alkaloide“, wurde 1896 erster Assistent am Organischen Laboratorium, erhielt 1900 den Professortitel und 1921 einen Lehrauftrag für Chemie und Technologie der Heilstoffe.

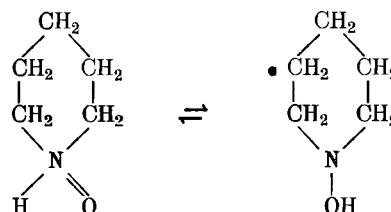
Die ersten Veröffentlichungen Wolffensteins befassten sich mit der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α -Oxynaphtoësäure¹⁾. Dann führte er auf Anregung von Pinner mit diesem gemeinsam mehrere Arbeiten über Nicotin aus, die wesentlich zur Aufklärung der Konstitution dieses Alkaloids beitragen²⁾.

Nach Wiederaufnahme seiner Tätigkeit im Charlottenburger Laboratorium wandte sich Wolffenstein in mehreren selbständigen Untersuchungen der Erforschung der Schierlingsalkaloide zu. Die Verfahren zur Abscheidung von reinem d-Coniin wurden verbessert und die Nebenalkaloide N-Methylconiin und γ -Conicein gleichfalls in reinem Zustand isoliert. Durch Reduktion des letzteren wurde das auf synthetischem Wege schwer erhältliche dl-Coniin bequem zugänglich gemacht³⁾.

Weitere mit Coniin nahe verwandte Piperidinbasen: 1- und 2-Methyl-piperidin (α - und β -Piperolin), 2, 4- und 2, 6-Dimethyl-piperidin (die Lupetidine) und 2-Methyl-5-äthyl-piperidin (Kopellidin) wurden vornehmlich in stereochemischer Beziehung untersucht. So wurden die sechs isomeren Formen der letzteren Base hergestellt⁴⁾.

Bei der Einwirkung von 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd auf die Piperidine und ihre N-Alkylderivate entdeckte Wolffenstein die N-Oxyde dieser sekundären und tertiären Basen. Anfänglich hielt er die aus Piperidin entstandene, stark reduzierende Verbindung, die sich vom Ausgangskörper durch einen Mehrgehalt von einem Sauerstoffatom unterschied, für den durch Ringspaltung entstandenen δ -Amino-valeraldehyd. Bei der Alkylierung entstanden jedoch dieselben Produkte, die auch aus N-Alkyl-piperidin mit Wasserstoffsuperoxyd gebildet wurden und die den Charakter von Trialkylamin-N-oxiden hatten. Ferner erwies sich das Einwirkungsprodukt von Wasser-

stoffsuperoxyd auf Piperidin als N-Oxyd bzw. sekundäres Hydroxylamin:



da es mit Phenylisocyanat ein Reaktionsprodukt lieferte, das bei der Anwendung gelinde wirkender Reduktionsmittel in Pyridin und Anilin zerfällt. — Durch Wasseraustritt konnte außerdem N-Piperidinoxyd in Tetrahydro-d-pyridin umgewandelt werden⁵⁾.

Unter den weiter untersuchten Reaktionen zwischen Wasserstoffsuperoxyd und organischen Verbindungen sei die Einwirkung auf Aceton hervorgehoben, die zu dem explosiven trimolekularen Acetonsuperoxyd führte⁶⁾.

Gelegentlich der Beschäftigung mit Wasserstoffsuperoxyd fand Wolffenstein im Jahre 1894 ein Verfahren auf, um hochprozentige Lösungen und reines Hydroperoxyd selbst aus verdünnten wässrigen Lösungen herzustellen. Es zeigte sich, daß Wasserstoffsuperoxyd durchaus keine so labile Verbindung ist, wie damals allgemein angenommen wurde. Um eine wässrige Lösung zu konzentrieren, darf diese keine alkalisch reagierenden Verbindungen, nicht die geringsten Spuren von Schwermetallsalzen und keine suspendierten festen Körper jeder Art, auch solche von ganz indifferentem chemischen Charakter, enthalten. Die Lösung konnte auf dem Wasserbad bis auf 50—60% konzentriert werden; durch wiederholte Destillation unter verminderter Druck erhielt Wolffenstein schließlich reines Hydroperoxyd⁷⁾. Diese wissenschaftlich bedeutungsvollen Untersuchungen sind später auch der Industrie zugute gekommen, nicht nur bei der Herstellung von 30%iger Wasserstoffsuperoxydlösung (Perhydrol), sondern auch bei der Darstellung der Persalze und der Überschwefelsäure⁸⁾. Ersteres kommt seit 1900 in den Handel und findet als viel gebrauchtes Desinficiens und Desodorans auf allen Gebieten der Medizin Anwendung. Von den auf Anregung Wolffensteins technisch dargestellten Persalzen seien erwähnt: Magnesium- und Zink-superoxyd (Magnesium- und Zink-perhydrol), die beide medizinische Verwendung finden. Diese Präparate werden von E. Merck in Darmstadt hergestellt⁹⁾.

Eine ausführliche Untersuchung hat Wolffenstein den Percarbonaten gewidmet. Durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natriumsuperoxyd erhielt er eine Reihe von Salzen¹⁰⁾, die aber, wie spätere Untersuchungen von anderer Seite zeigten, nicht nur Monoperoxy-carbonate, z.B. Na₂CO₄, und Percarbonate (Monoperoxy-dicarbonate), z. B. Na₂C₂O₆, sondern auch Carbonate mit Kristall-Wasserstoffsuperoxyd, z. B. Na₂CO₃, 1½ H₂O₂, sind¹¹⁾.

Die Einwirkung von Persulfaten auf organische Verbindungen, besonders auf aromatische Körper, die Methylgruppen als Seitenkette besitzen, ist der Gegenstand einer Reihe von Abhandlungen. Meist wird ein Wasserstoffatom der Seitenkette durch Oxydation eliminiert, und es erfolgt die Vereinigung je zweier Radikale, so entsteht aus Toluol Dibenzyl, aus p-Toluylsäure Dibenzyl-di-p-carbonsäure, aus p-Tolunitril Dibenzyl-di-nitril. p-Kresol liefert mit Kaliumpersulfat in neutraler Lösung das entsprechende Reaktionsprodukt, nämlich Dioxo-dibenzyl, während in saurer Lösung eine zweite Oxygruppe an den aromatischen Kern tritt, und ein Dioxotoluol gebildet wird, aber nicht das erwartete 1-Methyl-3,4-dioxybenzol, sondern unter Wanderung der Methylgruppe 1-Methyl-2,5-dioxybenzol¹²⁾. — Erwähnt seien hier auch die analytischen Untersuchungen über Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in organischen Persulfaten¹³⁾ sowie über die Bestimmung der Sulopersäure¹⁴⁾.

Bei der Behandlung aromatischer Verbindungen mit Salpetersäure in Gegenwart von Quecksilber wurde festgestellt, daß vor der Nitrierung noch Oxydation erfolgt; so entstehen aus Benzol die Nitrophenole sowie die Di- und Tri-nitrophenole. Benzoesäure liefert als Hauptprodukt 2,4,6-Trinitro-3-oxy-benzoësäure¹⁵⁾.

Mehrere Untersuchungen befassen sich mit der Cellulose, besonders mit Cellulose-xanthogenaten, die durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Cellulose bzw. Acetylcellulose in Gegenwart von Alkali hergestellt wurden. Die Produkte enthielten je nach der Darstellungsweise wechselnde Mengen von Xanthogenatgruppen, da je nach dem mehr oder weniger fortgeschrittenen Abbau der Cellulose eine wechselnde Anzahl von Hydroxylgruppen freigelegt worden ist¹⁶⁾.

Sehr bemerkenswert ist das von Wolffenstein aufgefundene Darstellungsverfahren von Estern der Salicylsäure und Acetylsalicylsäure. Diese wurden durch Umsetzung der Säurechloride mit den Alkoholen in Gegenwart salzsäurebindender Mittel, z. B. Bariumcarbonat, Pyridin, Chinolin usw. erhalten. So wurde auch der für pharmakologische Zwecke wichtige Acetylsalicylsäure-trichlor-tert.-butylester dargestellt. — Diese in analogen Fällen später vielfach verwandte Methode ist zum erstenmal von Wolffenstein beschrieben worden¹⁷⁾.

Seinem ältesten Arbeitsgebiet, der Erforschung der Alkaloide, ist Wolffenstein immer treu geblieben. So zeigte er, daß sich Cotarnin recht bequem durch Elektroreduktion in Hydrocotarnin überführen läßt¹⁸⁾. — Die Ladenburgsche Synthese des Atropins aus Tropin und Tropasäure, die nur mit geringer Ausbeute erfolgt, konnte zu einer quantitativ verlaufenden Reaktion gestaltet werden durch Kondensation von Acetyl-tropasäurechlorid mit Tropin-hydrochlorid und darauf folgende Abspaltung der Acetylgruppe aus dem zunächst gebildeten Acetyl-atropin¹⁹⁾. Ferner wurden halogensubstituierte Fettsäurechloride mit Tropin kondensiert. Die so erhaltenen halogensubstituierten Tropeine spalten, besonders wenn das Halogen sich in β-Stellung befindet, leicht Halogenwasserstoff ab und gehen in ungesättigte Alkaminester über²⁰⁾. Nachdem sich Wolffenstein bereits vor längerer Zeit mit der Konstitutionsaufklärung des Sparteins beschäftigt hatte, führte er in den letzten Jahren eine weitere Untersuchung dieses Alkaloids aus. Er zeigte, daß die beiden

tertiären Stickstoffatome nicht gleichwertig sind und schlug, um dies zum Ausdruck zu bringen, eine asymmetrische Formel statt der von Mourau angegebenen symmetrischen vor. Ferner erreichte er durch Behandlung mit Natriumhypobromid die Eliminierung von zwei Wasserstoffatomen. Das so entstandene kristallisierte Dehydro-spartein erwies sich als eine ungesättigte Base, die bei der katalytischen Hydrierung eine mit Spartein isomere gesättigte Base: Pseudospartein, lieferte²¹⁾.

Von den Arbeiten Wolffsteins auf pharmakologischem Gebiete sei zunächst eine Untersuchung über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung in der Pyridinreihe erwähnt²²⁾. Mit Atophan (2-Phenyl-cinchoninsäure) nicht nur chemisch nahe verwandt, sondern gleichfalls wie dieses als wirksame Heilmittel bei Gicht erwiesen sich o-Oxy-chinolin-salicylsäureester²³⁾ sowie 2-Phenyl-cinchonoyl-urethan (Fantan)²⁴⁾. Letzteres wird seit kurzem von E. Merck hergestellt. — Pilocarpinartige Wirkung zeigte Pyridin-β-carbonsäure-methylester-chlormethylat (Cesol)²⁵⁾, das sich zur Bekämpfung der Pferdekolik bewährt hat. Nahe verwandt ist Methyl-hexahydro-pyridin-β-carbonsäureester-brommethylester (Neu-Cesol)²⁶⁾. Es bewährte sich als ein brauchbares Mittel zur Vermehrung der Speichelkrektion sowie gegen Durstzustände. Beide Präparate werden von E. Merck hergestellt. — Die Ester des tertiären Trichlorbutylalkohols erwiesen sich in ihrem pharmakologischen Verhalten deutlich verschieden von dem freien Alkohol, der ein ausgesprochenes Schlafmittel ist. Manche dieser Ester zeigten die Eigenschaften des Alkohols in abgeschwächtem Maße, manche erwiesen sich als krampfauslösend²⁷⁾. Trichlor-tert.-butyl-salicylsäureester und Trichlor-tert.-butyl-acetylsalicylsäureester bilden die wirksamen Bestandteile einer antirheumatischen Salbe (Perrheumal), trichlorbutyl-malonsaures Kupfer (Tracumin) findet als Augensalbe Verwendung, trichlorbutyl-malonsaures Ammonium (Toramin) ist ein bekanntes Hustenmittel und trichlorbutyl-malonsaures Wismut (Milan) dient zur Beseitigung von Juckreiz; in einer Ölemulsion (Milanol) findet es als Antilueticum Verwendung. Die Derivate des Trichlor-tert.-butylalkohols werden von Athenstaedt und Redeker in Hemelingen bei Bremen hergestellt²⁸⁾.

Nach Wolffenstein besitzt eine Lösung von ameisensaurer Tonerde, welcher zur Zurückdrängung der Ionisation etwa die doppelte molekulare Menge Alkalisulfat zugesetzt wird, eine stärkere adstringierende Wirkung als essigsaurer Tonerde, und zwar in Konzentrationen, die noch unter der für letztere gebräuchlichen liegen. Diese Beobachtung gab die Verlassung zur Herstellung eines „Ormizet“ benannten Präparates, das von A. Mendel, Berlin, hergestellt wird²⁹⁾. — Als medikamentös sehr wertvoll erwiesen sich Eiweißderivate, die gleichzeitig zwei oder mehrere verschiedenartige Halogenatome in leicht abspaltbarer Form enthalten (Jobramag von A. Mendel, Berlin)³⁰⁾.

Der größte Teil der zahlreichen Patente, die Wolffenstein erteilt worden sind, hat bereits bei den chemischen und pharmakologischen Arbeiten Erwähnung gefunden; anzuführen sind vielleicht noch die folgenden:

Zur Konzentration von Salpetersäure aus ihrer wässerigen Lösung wurde an Stelle der als Trockenmittel ungeeigneten Chloride und Sulfate Calciumnitrat oder Magnesiumnitrat verwandt, die bei 150—200° entwässert worden waren³¹). — Der Arsensäurekomplex ließ sich in organische Verbindungen mit sauren Atomgruppen dadurch einführen, daß zunächst halogeniert und dann mit arsensaurem Silber umgesetzt wurde³²).

Wolffensteins Feder verdanken wir das Werk: „Die Pflanzenalkaloide“, eine zusammenfassende Darstellung seines Hauptarbeitsgebietes. Die beiden ersten Auflagen erschienen 1891 und 1900 als deutsche Bearbeitung von A. Pictet „Les alcaloïds végétaux“. Die dritte, besonders durch eingehende Schilderung des pharmakologischen Verhaltens der Alkaloide ergänzte Auflage, gab Wolffenstein 1922 allein heraus (Verlag Jul. Springer, Berlin).

[A. 169.]

Literatur:

1. Ber. Dtsch. chem. Ges. 20, 1966 [1887]; 21, 1186 [1888].
2. Ebenda 24, 61, 1373 [1891]; 25, 1428 [1892] (mit A. Pinner).
3. Ebenda 27, 2611, 2615 [1894]; 28, 302 [1895]; 29, 1956 [1896].
4. Ebenda 32, 2520 [1899]; 34, 2420 [1901] (mit W. Hohenmeier); 32, 2525 [1899]; 34, 2426 [1901] (mit A. Marcus).
5. Ebenda 25, 2777 [1892]; 28, 1459 [1895]; 37, 3228 [1904] (mit F. Haase).
6. Ebenda 28, 2265 [1895].
7. Ebenda 27, 3307 [1894].
8. Vgl. Ullmann, Encycl. Bd. 11, S. 663.
9. Mitteilung von E. Merck, Darmstadt.

10. Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 275, 280 [1908] (mit E. Peltner); 43, 639 [1910].
11. Vgl. E. H. Riesenfeld und W. Mau, ebenda 44, 3595 [1911].
12. Ebenda 32, 253, 432 [1899] (mit E. Moritz); 37, 3215 [1904] (mit C. Fischer); 37, 3221 [1904] (mit P. Kattwinkel); 41, 297 [1908] (mit T. Kamagai).
13. Ebenda 37, 3213 [1904] (mit A. Wolff).
14. Ebenda 56, 1768 [1923] (mit V. Makow).
15. Ebenda 46, 586 [1913] (mit O. Boeters); 46, 589 [1913] (mit W. Paar); D. R. P. 194 883, 214 045.
16. Ebenda 32, 2493 [1899]; 34, 2415 [1901] (mit G. Bumke); 56, 785 [1923] (mit E. Oeser). Kunstseide 7, 2, 25, 74 [1925] (mit E. Oeser).
17. D. R. P. 245 533, 246 383, 258 888; Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 582 [1913] (mit J. Zeltner).
18. Ebenda 31, 1577 [1898] (mit E. Bandow). D. R. P. 94 945.
19. Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 723 [1908] (mit L. Mamlock).
20. Ebenda 41, 733 [1908] (mit J. Rolle).
21. Ebenda 37, 3238 [1904] (mit R. Wackernagel). Biochem. Ztschr. 186, 269 [1927] (mit J. Reitmann u. H. Rosenberg).
22. Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 2408 [1901] (mit E. Wolffstein).
23. Berliner Klin. Wochschr. 52, 157 [1915]. D. R. P. 281 007.
24. Mitteilung von E. Merck, Darmstadt.
25. D. R. P. 340 874, 343 054.
26. D. R. P. 340 873, 348 379, 346 888.
27. D. R. P. 267 381, 289 001. Ber. Dtsch. chem. Ges. 48, 2035 [1915].
28. Mitteilung von Athenstaedt und Redecker, Hemelingen bei Bremen.
29. Chem. Ztrbl. 1917, I, 257, 258 (mit A. Loewy); 1918, I, 512; 1921, II, 330, 468.
30. D. R. P. 420 392 u. Mitteilung von A. Mendel, Berlin.
31. D. R. P. 189 865, 191 912. 32. D. R. P. 239 073.

Beiträge zur Kenntnis der Zellstoffviscose. II^{1) 2)}.

Von Prof. Dr. A. LOTTERMOSER und HANS RADESTOCK,

Laboratorium für Kolloidchemie der Technischen Hochschule Dresden.

(Vorgetragen in der Fachgruppe für Farben- und Textilchemie auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker 24. Mai 1929 in Breslau von A. Lottermoser.)

(Eingeg. 8. August 1929.)

Bei der Reaktion von Zellstoff mit Natronlauge und Schwefelkohlenstoff erhält man nicht unter allen Bedingungen eine einwandfreie Viscoselösung. Die vorliegende Arbeit befaßt sich damit, den Einfluß dieser Bedingungen zu studieren, indem diese Faktoren variiert und die so erhaltenen Produkte mit einander verglichen wurden, wozu uns besonders Viskositätsmessungen dienten.

Wir untersuchten den Einfluß der:

1. verschiedenen Zellstoffarten,
 2. Konzentration der Tränklauge,
 3. Einwirkungsdauer des Alkalins (Tränkzeit),
 4. des Alters der Alkalicellulose (Vorreifezeit)
- auf die daraus hergestellten Viscoselösungen.

Ausgangsmaterial und Herstellung der Viscoselösungen. Die verwendeten Zellstoffarten und ihre wichtigsten Eigenschaften sind in nebenstehender Tabelle 1 zusammengefaßt.

Da der Feuchtigkeitsgehalt der Zellstoffe nur unbedeutende Unterschiede aufweist, wurde das lufttrockene Material ohne besondere Trocknung verwendet. Die Zellstofftafeln wurden gleichmäßig fein gezupft und je

¹⁾ I. A. Lottermoser und H. Radestock, Ztschr. angew. Chem. 40, 1506 [1927].

²⁾ Auszug aus der Diplomarbeit von Hans Radestock, Dresden 1924.

Tabelle 1.

Zellstoffart	Feuchtigkeitsgehalt*)		Mahlungsgrad	Harzgehalt	Cu-Zahl	Anfangsviskosität
	%	%				
I. Schwedische Cellulose, gebleicht . . .	8,0	0,62	mittel	0,5	3,1	23,4
II. Sulfit (Hösch), ganz gebleicht	8,6	0,74	schmierig	0,5	2,8	9,4
III. Sulfit (Hösch), halb gebleicht	8,8	0,80	mittel	0,5	2,5	32,0
IV. Sulfit (Hösch), ungebleicht	8,0	0,37	röschen	0,5	1,2	90,0
V. Sulfit (Hösch), zäh, ungebleicht	9,0	0,93	sehr röschen	0,5	1,5	102,0
VI. Sulfit (Köln-Rottweil), gebleicht	7,8	0,38	mittel	0,5	3,0	10,6
VII. Strohcellulose (Dohna), gebleicht . . .	8,2	1,70	mittel	0,5	2,6	14,2
VIII. Natroncellulose (Königstein), gebleicht .	8,5	0,40	schmierig	0,5	3,4	8,2
IX. Natroncellulose (Königstein), ungebleicht	8,7	0,53	mittel	0,5	3,0	28,0

*) Auf lufttrockenes Material bezogen.