

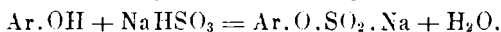
14. Hartwig Franzen und Hubert Kempf: Über die Bucherersche Reaktion.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule in Karlsruhe.]

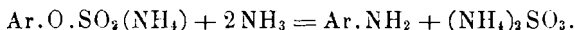
(Eingegangen am 15. November 1916.)

Durch eine Reihe von Patenten der Badischen Anilin- und Soda-fabrik¹⁾ wurde eine eigentümliche Reaktion bekannt, nach welcher es leicht gelingt, sowohl Phenole in Amine, als auch umgekehrt Amine in Phenole zu verwandeln.

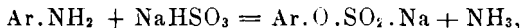
Läßt man auf Phenole Sulfite einwirken, so bilden sich Salze von Schwefligsäureestern der Phenole:



Werden diese Schwefligsäureester resp. ihre Ammoniumsalze mit überschüssigem Ammoniak erhitzt, so entstehen Amine:



Werden aromatische Amine mit Sulfiten erhitzt, so wird Ammoniak abgespalten, und es bilden sich die Salze von Schwefligsäureestern der Phenole:

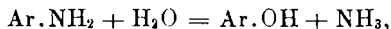


und letztere können durch Einwirkung von Alkalien leicht zu Phenolen verseift werden:



Später hat sich dann der Entdecker dieser Reaktion, Hans Th. Bucherer²⁾, gemeinschaftlich mit einer Reihe von Mitarbeitern, eingehend mit ihr befaßt.

Betrachtet man die Umwandlung der Amine in Phenole, ohne auf die Zwischenreaktion der Bildung von Schwefligsäureestern Rücksicht zu nehmen, so ist der Vorgang weiter nichts als eine Verseifung der Amine zu Phenolen:



und diese Verseifung wird, und das ist das merkwürdige, durch die schwache schweflige Säure bewirkt. Wir sind im allgemeinen gewohnt anzunehmen, daß die Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff eine sehr feste ist, gelingt es doch nur sehr schwer oder überhaupt nicht, Amine durch Erhitzen mit starken Mineralsäuren zu den entsprechenden Alkoholen zu verseifen.

¹⁾ D. R.-P. Nr. 115335, 117471, 126136.

²⁾ J. pr. [2] 69, 49; 70, 345; 71, 433; 75, 249; 77, 403; 79, 369; 80, 201; 81, 48.

Es fragt sich nun, was der Grund für diese eigentümliche, verseifende Wirkung der schwefligen Säure ist. Um zu ergründen, was für einen Charakter eine Säure haben muß, um besonders stark verseifend auf aromatische Amine einzuwirken, wurde das Verseifungsvermögen einer Reihe starker und schwacher Säuren auf diese Körperklasse geprüft.

Als Untersuchungsobjekt dienten die beiden Naphthylamine und die 1-Amino-naphthalin-4-sulfonsäure, die Naphthionsäure. Diese Amine wurden mit verschiedenen Säuren, meistens wurde eine 20-prozentige wäßrige Lösung benutzt, bestimmte Zeiten auf bestimmte Temperatur erhitzt und dann das gebildete Ammoniak ermittelt. Die Bestimmung des Ammoniaks geschah in folgender Weise. Die Reaktionsflüssigkeit wurde in einem Kjeldahl-Destillationsapparat alkalisch gemacht, die Basen überdestilliert, in $\frac{n}{10}$ -Salzsäure aufgefangen und die durch Ammoniak nicht neutralisierte Salzsäure mit nach Mohr gereinigtem Lackmus als Anzeiger titriert. Angewandt wurden jedesmal 5 MM. Amin, und bei der Destillation wurden 50 ccm $\frac{n}{10}$ -Salzsäure, enthaltend 5 MM. Salzsäure, vorgelegt. Durch Titration der nicht verbrauchten Salzsäure ergibt sich dann die Anzahl ccm der zur Neutralisation des gebildeten Ammoniaks verbrauchten Anzahl ccm $\frac{n}{10}$ -Salzsäure, und diese gibt mit zwei multipliziert direkt die Prozente verseiften Amins.

Zur Ausführung der Verseifung wurde das betreffende Amin mit 75 ccm der Säurelösung erhitzt. Als Erhitzungsgefäße kamen je nach den Umständen verschiedene Formen zur Anwendung. Vielfach wurden Kappenflaschen angewendet: Erlenmeyer-Kolben mit einer aufgeschliffenen Glaskappe, die eine nach unten gebogene Capillare trug. Dann wurden auch öfters Druckflaschen angewendet; es waren dies Flaschen von 150 ccm Inhalt aus Jenaer Glas von der Form kleiner Bierflaschen, die durch einen Patentverschluß, wie er auch bei Bierflaschen in Anwendung kommt, verschlossen wurden. Diese beiden Gefäßsorten kamen in Anwendung, wenn die Verseifungstemperatur 100° sein sollte, was meistens der Fall war. Im Falle der schwefligen Säure mußten jedoch Bombenröhren benutzt werden. Wenn die Säure in Wasser schwer löslich war (Borsäure, arsenige Säure), wurden Erlenmeyer-Kolben von 150 ccm Inhalt mit eingeschlifffenem Rückflußkühler benutzt. In diesem Falle war der Siedepunkt der Lösung die angewandte Temperatur. Zum Erhitzen der Gefäße auf 100° diente ein Dampftopf, in welchem sie in strömendem Dampf standen. Angaben über die Art des angewandten Erhitzungsgefäßes und über die Temperatur finden sich bei den einzelnen Tabellen.

A. *Salzsäure*. 20-proz. Lösung.

1. α -Naphthylamin. 100^o Kappenflaschen.
Nach 24, 48, 72, 96 Stdn. verseift: 1.4; 1.6; 2.2; 2.6 %.
2. β -Naphthylamin. 100^o Kappenflaschen.
Nach 24, 48, 72, 96 Stdn. verseift: 1.4; 2.2; 3.2; 3.8 %.
3. Naphthionsäure. 100^o Kappenflaschen.
Nach 24, 48, 72, 96 Stdn. verseift: 2.2; 2.8; 3.0; 2.8 %.
4. α -Naphthylamin. Siedepunkt der Lösung. Erlenmeyer-Kolben.
Nach 48, 72, 96 Stdn. verseift: 3.4; 4.4; 5.2 %.
5. β -Naphthylamin. Siedepunkt der Lösung. Erlenmeyer-Kolben.
Nach 48, 72, 96 Stdn. verseift: 4.6; 6.2; 8.0 %.
6. α -Naphthylamin. 150^o Bombenröhren.
Nach 24 Stdn. verseift: 87.2 %.
7. β -Naphthylamin. 150^o Bombenröhren.
Nach 24 Stdn. verseift: 90.4 %.

B. *Schwefelsäure*. 20-proz. Lösung.

8. α -Naphthylamin. 100^o Kappenflaschen.
Nach 24, 48, 72, 96 Stdn. verseift: 1.8; 3.0; 4.2; 5.4 %.
9. β -Naphthylamin. 100^o Kappenflaschen.
Nach 24, 48, 72, 96 Stdn. verseift: 1.8; 2.8; 3.8; 5.0 %.
10. Naphthionsäure. 100^o Druckflaschen.
Nach 24, 48, 72, 96 Stdn. verseift: 2.0; 3.6; 3.2; 3.2 %.

C. *Phosphorsäure*. 20-proz. Lösung.

11. α -Naphthylamin. 100^o Kappenflaschen.
Nach 24, 48, 72, 96 Stdn. verseift: 0.6; 5.0; 6.6; 8.4 %.
12. α -Naphthylamin. 100^o Kappenflaschen.
Nach 24, 48, 72, 96 Stdn. verseift: 1.0; 5.2; 7.4; 9.4 %.
13. Naphthionsäure. 100^o Druckflaschen.
Nach 24, 48, 72, 96 Stdn. verseift: 2.4; 2.8; 3.2; 3.6 %.

D. *Phosphorige Säure*. 20-proz. Lösung.

14. α -Naphthylamin. 100^o Kappenflaschen.
Nach 24, 48, 72, 96 Stdn. verseift: 5.4; 6.2; 7.6; 8.8 %.
15. β -Naphthylamin. 100^o Kappenflaschen.
Nach 24, 48, 72, 96 Stdn. verseift: 4.0; 6.0; 7.6; 9.8 %.
16. Naphthionsäure. 100^o Druckflaschen.
Nach 24, 48, 72, 96 Stdn. verseift: 4.2; 4.6; 5.4; 5.8 %.

E. *Borsäure* (15 g und 75 ccm Wasser).

17. α -Naphthylamin. Siedepunkt der Mischung. Erlenmeyer-Kolben.
Nach 48 72, 96 Stdn. verseift: 4.2; 5.4; 5.8 %.

18. β -Naphthylamin. Siedepunkt der Mischung. Erlenmeyer-Kolben.
Nach 48, 72, 96 Stdn. verseift: 4.6; 5.2; 6.2 %.
19. Naphthionsäure. Siedepunkt der Mischung. Erlenmeyer-Kolben.
Nach 48, 72, 96 Stdn. verseift: 4.4; 5.6; 6.8 %.

F. *Arsenige Säure* (10 g und 75 ccm Wasser).

20. α -Naphthylamin. Siedepunkt der Mischung. Erlenmeyer-Kolben.
Nach 48, 72, 96 Stdn. verseift: 1.6; 3.2; 1.8 %.

Die Werte bei der arsenigen Säure sind aus dem Grunde so schwankend, weil beim Sieden Bildung von Krusten eintrat, die sich nur sehr unvollkommen aus dem Kolben entfernen ließen.

G. *Unterphosphorige Säure*. 20-proz. Lösung.

21. α -Naphthylamin. 100° Kappenflaschen.
Nach 24, 48, 72, 96 Stdn. verseift: 42.8; 45.8; 49.0; 49.6 %.
22. β -Naphthylamin. 100° Kappenflaschen.
Nach 24, 48, 72, 96 Stdn. verseift: 42.8; 40.8; 48.0; 48.6 %.
23. Naphthionsäure. 100° Druckflaschen.
Nach 24, 48, 72, 96 Stdn. verseift: 46.2; 49.8; 46.2; 47.2 %.

H. *Schweflige Säure*. 9-proz. Lösung.

24. α -Naphthylamin. 100° Bombenröhren.
Nach 24, 48, 72, 96 Stdn. verseift: 32.8; 49.6; 58.2; 69.2 %.
25. β -Naphthylamin. 100° Bombenröhren.
Nach 24, 48, 72, 96 Stdn. verseift: 25.9; 42.8; 49.4; 54.0 %.
26. Naphthionsäure. 100° Bombenröhren.
Nach 24, 48, 72, 96 Stdn. verseift: 12.0; 16.2; 20.0; 28.2 %.

Von allen untersuchten Säuren verseifen die unterphosphorige Säure und die schweflige Säure weitaus am stärksten; das Verseifungsvermögen der übrigen starken und schwachen Säuren ist von annähernd derselben Größenordnung.

Es ergibt sich ganz einwandfrei, daß nur die Säuren auf aromatische Amine eine stark verseifende Wirkung ausüben, die sich durch einen stark ungesättigten Charakter auszeichnen; durch die Stärke der Säure wird die verseifende Wirkung nicht bedingt.

Man kann sich die Wirkung der stark ungesättigten Säuren so vorstellen, daß durch sie ein großer Teil der Affinität der Aminogruppe beansprucht und dadurch die Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff gelockert wird. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.