

darauf folgendes Erwärmen von Resten noch gelösten festen Di-jod-äthens befreien. Nach Schütteln mit wenig Quecksilber zur Beseitigung geringer Spuren anhaftenden Jods hinterblieb bei der Destillation das flüssige 1.2-Dijod-äthen vom Sdp. 185°. Die Ausbeute betrug 9.0 g oder 45% der Theorie.

0.1334 g Sbst.: 0.0415 g CO₂, 0.0079 g H₂O, — 0.2015 g Sbst.: 0.332 g AgJ.
C₂H₂J₂. Ber. C 8.57, H 0.72, J 90.7.
Gef. » 8.48, » 0.67, » 90.8.

80. H. P. Kaufmann und M. Schneider: Acetylen-Kondensationsen, I.: Versuche zur Konstitutionsermittlung des Cuprens.

[Mitteilung aus d. I. Chem. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1921.)

Durch pyrogene Einwirkung mit oder ohne katalytische Beeinflussung, können Polymerisations- und Kondensationsreaktionen des Acetylens mit Leichtigkeit erreicht werden. Auf Grund umfangreicher experimenteller Studien über die Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Acetylen, wobei neben aliphatischen Reaktionsprodukten auch die Bildung aromatischer Körper mit Sicherheit festgestellt wurde, hat der eine¹⁾ von uns darauf hingewiesen, daß auch die Einwirkung elektrischer Energie zu ähnlichen Reaktionen führt.

Wie der Mechanismus der Elektrolyse des Acetylens — daun neben thermischer und strahlender Wirkung der Entladung spielt die spezifisch elektrische eine große Rolle — zu denken ist, steht bei der bis heute noch geringen Kenntnis der Elektrolyse von Gasen dahin. Daß diese eine Lösung der Bindung zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen bewirkt und der nascierende Kohlenstoff unter den veränderten energetischen Verhältnissen völlig andere Reaktionsprodukte ergibt, ist kaum anzunehmen, vielmehr ist es wahrscheinlicher, daß die Spaltung zunächst an der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung angreift. Die nähere Untersuchung der Produkte könnte wichtige Rückschlüsse über die Einwirkung elektrischer Energie auf die mehrfache Bindung organischer Stoffe vermitteln, doch sind die dahinzielenden Versuche infolge unzureichender apparativer Hilfsmittel zurzeit ins Stocken geraten.

Vergleicht man die Produkte der Elektrolyse mit denen der pyrogenen Einwirkung, so fällt bei letzteren vor allem der geringere Energie-Inhalt auf. Leicht zersetzbare und sogar schwach explosive Reaktionsprodukte, wie bei ersteren, entstehen nicht, was

¹⁾ A. 417, 34 [1918].

seine Erklärung darin findet, daß dem Stroßdurchgang durch das gasförmige Acetylen eine sofortige Abkühlung folgt, die auch labilere Produkte konserviert. Die pyrogene Einwirkung muß daher als ein weiter fortgeschrittenes Stadium der Reaktion betrachtet werden. Auf die darüber vorliegenden Untersuchungen¹⁾, die in jüngster Zeit besonders von Richard Meyer und seinen Schülern ausgeführt wurden, kann nicht eingegangen werden.

Eigenartig gestalten sich die Verhältnisse, wenn Katalysatoren, vor allem Metalle, in Anwendung kommen. In welcher Weise das Metall die Reaktion katalysiert, ist bisher in eindeutiger Weise nicht erklärt worden. Jedenfalls bilden sich bei Gegenwart von Metall-Katalysatoren sehr häufig Produkte, die bei der pyrogenen Zersetzung ohne Katalysatoren nicht zu fassen sind. Weiter unten soll bei der Betrachtung der Bildung des Cuprus die Rolle des Kupfers als Katalysator näher erörtert werden. Manche Schwermetalle wirken auf Acetylen schon bei gewöhnlicher Temperatur ein (Eisen, Kobalt, Nickel in feinster Verleilung), andere erst in der Wärme (Silber, Zink, Platin usw.). Quecksilber bleibt auch beim Erhitzen im Acetylenstrom metallisch glänzend. E. Tiede und W. Jenisch²⁾ haben vor kurzem in einer sorgfältigen Studie »Metall-katalytische Untersuchungen bei der pyrogenen Acetylen-Zersetzung« in der Absicht, durch Vermeidung der rein zersetzenden Wirkung der Wärme eine technisch brauchbare Veredelung des Acetylen zu erzielen, eine systematische Anwendung fast aller Metalle unter Ermittlung der Öl-ausbeute ausgeführt. Zur näheren Orientierung muß auf die Original-literatur hingewiesen werden.

Die Einwirkung des Kupfers auf Acetylen beschrieben zuerst Erdmann und Köthuer³⁾. Bei sehr mäßiger Temperatur (unter 250°) bildete sich ein Stoff von hellbrauner Farbe, der als eine allerdings »sehr komplex zusammengesetzte Verbindung« aufgefaßt wurde von der Formel $C_{44}H_{64}Cu_2$, die jedoch nicht als sicher angesehen wurde. Bei der Destillation mit Zinkstaub⁴⁾ wurde ein gelbgefärbtes Destillat »von empyreumatischem Geruch, das lebhaft an den Geruch der kaukasischen Naphtha, sowie auch an denjenigen der Kohlenwasserstoffe des Braunkohlenbers erinnert« erhalten. Wurde die Zinkstaub-Destillation durch schnelles Erhitzen bei höherer Temperatur ausgeführt, so ergaben sich hauptsächlich aromatische Kohlenwasserstoffe, vermutungsweise Naphthalin, Phenole und Kresole.

¹⁾ Siehe die Zusammenstellung von E. Tiede und W. Jenisch, Ztschr. f. Brennstoff-Chemie, 1921, 1.

²⁾ Ztschr. f. Brennstoff-Chemie, 1921, 1.

³⁾ Z. a. Ch. 18, 49 [1898].

⁴⁾ Z. a. Ch. 18, 57 [1898].

Gooch und de Forest Baldwin¹⁾, haben dann einwandfrei bewiesen, daß sie von Erdmann und Köthner beschriebene Substanz keine Acetylen-Verbindung des Kupfers ist. Sie stellen den gleichen Körper bei 225° mit Kupferoxyd dar, weshalb sie annehmen, daß letzteres bei Beginn der Reaktion reduziert wird. Das Kupfergehalt schwankte zwischen 1.54 und 24.21%. Das Kupfer dient nur als Katalysator und ist der Masse als Metall oder als Oxyd beigemengt. Unter der Annahme, daß die Substanz nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, stellen sie dafür die Formeln $C_{12}H_{10}$ bis $C_{16}H_{10}$ auf.

Alexander²⁾ stellte ähnliche Produkte mit reinem Kupfer dar, das er aus einer salzauren Kupferchlorid-Lösung durch den elektrischen Strom abschied, bei 40° trocknete und nochmals im Wasserstoffstrom reduzierte. Die Versuchsanordnung war ähnlich, wie die zuerst von Erdmann und Köthner beschriebene. Die hellbraune Masse, die er erhielt, zeigte keine einheitliche Beschaffenheit. Durch Kochen mit verd. Salzsäure ließ sich das Kupfer nicht ganz entfernen, wurde dabei jedoch Ferrichlorid zugesetzt, so wurde das Kupfer ganz verdrängt, und die Substanz enthielt nunmehr 0.2% Eisen. Alexander hielt das Cupren für einen sehr hochmolekularen Kohlenwasserstoff, bei dessen Bildung aus dem Acetylen das Kupfer als Katalysator wirkt. Der Kohlenwasserstoff ist etwas ärmer an Wasserstoff als das Acetylen; der freiwerdende Wasserstoff wurde jedoch nicht in dem austretenden Gas gefunden, da er jedenfalls zur Hydrierung gleichzeitig austretender geringer Mengen naphthen-arteriger Kohlenwasserstoffe gebraucht wird.

Unabhängig von diesen Arbeiten gelangten Sabatier und Senderens³⁾ zu dem Kondensationsprodukt, dem sie wegen seiner Beziehung zum Kupfer den Namen »Cupren« gaben. Nach ihren Angaben beginnt die Polymerisation bei 180°, während die Höchsttemperatur von 250° nicht überschritten werden darf, da sich dann Kohlenstoff als Graphit abscheidet⁴⁾. Sie bekamen eine heller oder dunkler gefärbte, korkähnliche Masse von 1.7—3% Kupfergehalt, die mit beller Flamme brennt und einen geringen Rückstand von schwarzem Kupferoxyd hinterläßt. Auch sie nahmen an, daß das Kupfer nur als Kontaktsubstanz wirkt und der Masse mechanisch beigemengt ist; sie fanden für das Cupren die summarische Formel C_7H_6 .

Diese Arbeiten behandeln fast ausschließlich die Herstellung und empirische Zusammensetzung des Cuprens⁵⁾. Einzig die bei

¹⁾ Z. a. Ch. 22, 255 [1900]. ²⁾ B. 82, 2881 [1899]. ³⁾ C. r. 130, 250 [1900].

⁴⁾ E. Tiede und W. Jenisch konnten diese auch von Erdmann und Köthner beschriebene Erscheinung nicht bestätigen, fanden aber bei nicht genügend gereinigtem schwefelwasserstoff-haltigen Acetylen schwarze Krystalle ähnlichen Aussehens, die sich als krystallisiertes Cuprosulfid erwiesen.

⁵⁾ Trotzdem die durch Kupfer oder Kupferverbindungen als Katalysator erhaltenen Produkte Kohlenwasserstoffe sind, soll der Name Cupren beibehalten werden.

der Zinkstaub-Destillation erhaltenen Kohlenwasserstoffe gestatten einen Einblick in die Konstitution und könnten auf einen ringförmigen Bau des Cupren-Moleküls schließen lassen. Aber auch dabei ist eine vorsichtige Beurteilung am Platze, denn der Einwand, daß die bei der hohen Temperatur der Zinkstaub-Destillation entstehenden Spaltprodukte sich erst in sekundärer Reaktion cyclisch binden, ist nicht von der Hand zu weisen. Daß bisher keine anderen Arbeitsmethoden zur Anwendung kamen und weitere Abbauprodukte nicht gefaßt wurden, liegt wohl hauptsächlich an dem großen Widerstand, den das Cupren der Behandlung mit chemischen Agenzien entgegensezтtzt. Als Mangel muß auch die verhältnismäßig geringe Ausbeute empfunden werden, die trotz langer Versuchsdauer mit den bisher verwandten Katalysatoren erzielt wurde. Die Frage nach der Eignung des Kupfers als Katalysator in seinen verschiedenen Formen und Verbindungen mit oder ohne Aktivierungskomponente war deshalb in erster Linie in bezug auf die Ausbeute von Bedeutung.

Die katalytische Wirkung des Kupfers ist je nach der Herstellungsweise eine verschiedene. So erzielte Ullmann¹⁾ mit Kupferbronze (Naturkupfer C) erheblich bessere Wirkungen, als mit molekularem, mittels Kupfersulfats und Zinks hergestelltem Kupfer. In neuester Zeit stellte Palmer²⁾ mit dem durch Reduktion des Oxyds und elektrolytisch abgeschiedenem Metall vergleichende Versuche an. Zur Cupren-Herstellung wurde von Sabatier und Senderens Kupfer in Draht- und Blättchenform angewandt, doch waren auf diese Weise größere Ausbeuten nicht zu erzielen. Auch reduziertes Kupfer gibt nur bei sehr langer Versuchsdauer nennenswerte Ausbeuten. Geeigneter sind Kupferoxyd und Kupferoxydul, die größere Mengen Cupren lieferten.

Unsere Versuche gingen darauf hinaus, das Kupfer in geeigneter Weise zu aktivieren, und zwar verwandten wir Eisen mit Erfolg zu diesem Zweck. Die günstigsten Ergebnisse lieferte ein kupfer- und eisen-haltiges Gemisch, das durch Erhitzen von Cupriferrrocyanid entsteht. Es gelang so, bis zur zweifachen Menge Cupren, als sie von uns im besten Falle mit Kupferoxydul erreicht wurde, zu kommen. Wasserfreies Cupriferrrocyanid wurde 15 Min. in den Röhren der Versuchsapparatur auf 250° im Luftstrom erhitzt und dann der Acetylen-Strom darüber geleitet. Dabei scheint die Oxydationswirkung des Sauer-

¹⁾ B. 29, 1878 [1896], 37, 853 [1901].

²⁾ C. 1921, I 392.

stoffe eine gewisse Rolle zu spielen, auf die weiter unten eingegangen werden soll.

Zu den folgenden vergleichenden Versuchen wurden jeweils 0.8 g Kontaktsubstanz angewandt, die in beiden Röhren zu je 0.4 g möglichst gleichmäßig verteilt waren. Die Röhren wurden dann auf die günstigste Temperatur erhitzt und das Cupren gewogen.

Kontaktsubstanz	g	Temperatur	Versuchsdauer	Ausbeute
				Stdn.
Cu reduziert	0.8	210—250°	8	3
CuO	0.8	230—240°	8	5
Cu ₂ O	0.8	230—240°	8	6
Cu ₂ Fe(CN) ₆ zersetzt	0.8	240—250°	4	8

Die Werte der Tabelle zeigen den Durchschnitt von je 5 Versuchen. Es geht daraus hervor, daß Cupriferrocyanid, d. h. das durch Erhitzen zersetzte, bei weitem die besten Ausbeuten ergibt. Die erzielten Ausbeuten beziehen sich auf völlig reines Acetylen. Sind z. B. die Reinigungslösungen in den Waschflaschen nach längerer Inanspruchnahme verbraucht, so wird die Ausbeute oft wesentlich geringer, es kommt sogar vor, daß sich keine Spur von Cupren bildet. Die Verunreinigungen des Acetylens sind also Katalysatorgifte.

Neben der Art der Kontaktsubstanz ist auch die Einhaltung einer bestimmten Temperatur, die bei den einzelnen Katalysatoren verschieden ist, von Bedeutung. Um festzustellen, bei welcher Temperatur die Bildung des Cuprens beginnt, wurden die Röhren nacheinander auf 180, 200 und 210° erhitzt. Nach 3-stündiger Versuchsdauer zeigte sich, daß sie bis zu 200° die unveränderte Kontaktsubstanz enthielten, und nur in der auf 210° erhitzten Röhre zeigten sich geringe Mengen von Cupren.

Das Auffinden der für jeden Katalysator am besten geeigneten Temperatur geschieh auf zwei Arten: 1. durch Beobachtung der Menge des austretenden unverbrauchten Gases in der hintergeschalteten Waschflasche, 2. durch Wägung der Ausbeute. Stellt man den Acetylen-Strom gerade so stark, daß man die Gasblasen in der Waschflasche noch zählen kann, so beobachtet man von einer Temperatur von 220° an eine regelmäßige Abnahme der Zahl der Gasblasen, die bei einer bestimmten Temperatur vielfach ganz aufhören. Das Acetylen wird also vollständig verbraucht. Oberhalb dieser Temperatur wird die Blasenbildung wieder stärker. Steigert man also die Temperatur von 220° an langsam und beobachtet die austretenden Blasen, so kann die bestgeeignete Temperatur am Thermometer abgelesen werden. Diese Methode ergab gut übereinstimmende Werte mit den durch Wägung der Ausbeute gefundenen. Die Röhren wurden für diesen Zweck mit je der gleichen Menge Kontaktsubstanz gefüllt, 4 Std. auf Temperaturen von 220—230°, 230—240° und 240—250° gehal-

ten und durch Wägung des Cuprens in den Röhren die Ausbeuten festgestellt. Die Werte in der folgenden Tabelle bilden den Durchschnitt aus je 5 Versuchen.

Kontakt- substanz	Versuchs- dauer	Ausbeute bei		
		220—230°	230—240°	240—250°
	g	Stdn.	g	g
Cu reduziert	0.8	4	1	1.1
Cu O	0.8	4	1.5	2.5
Cu ₂ O	0.8	4	2	3
Cu ₂ Fe·CN ₆	0.8	4	3.5	7
				8

Es ergibt sich also als günstigste Temperatur für das reduzierte Kupfer 240—250°, für das Kupferoxyd 230—240°, für Kupferoxydul 230—240° und für zersetzes Cupriferrocyanid 240—250°.

Gooch und de Forest Baldwin¹⁾ haben darauf hingewiesen, daß bei der Kondensation der Sauerstoff eine gewisse Rolle spielt. Es mußte unser Bestreben sein, einen sauerstoff-freien Katalysator zu finden, um diese Annahme zu beweisen. Diese Bedingung wurde erfüllt durch die Verwendung der Zersetzungsprodukte (auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll) des bereits erwähnten Cupriferrocyanids. Leitet man durch eine mit dieser Substanz beschickte Röhre bis zur Verdrängung der Luft Acetylen und erhitzt dann auf 240—250°, so bekommt man nur eine sehr geringe Ausbeute. Erhitzt man jedoch das Cupriferrocyanid erst 15 Min. im Luftstrom auf 250°, so beträgt die Menge des gebildeten Cuprens das 5-fache. Das Cupriferrocyanid scheint also bei seiner schon bei 120° beginnende Zersetzung durch den in der Röhre vorhandenen Sauerstoff zu einem für die katalytische Wirkung besonders geeigneten Gemisch umgewandelt zu werden. Der gleiche Unterschied in der Ausbeute findet sich auch bei reduziertem Kupfer und dessen Oxyden. Es ist daher wohl anzunehmen, daß die Gegenwart des Sauerstoffs bei der Kondensation zwar nicht unbedingt erforderlich ist, die Bildung des Cuprens aber sehr begünstigt.

Das Kondensationsprodukt zeigte je nach Versuchsdauer und der angewandten Kontaktsubstanz verschiedene Färbung. Das mit Hilfe von Cupriferrocyanid hergestellte war gelb bis hellbraun gefärbt, während das bei Gegenwart der anderen Katalysatoren entstehende etwas dunklere Farbe hatte und die kupferreichen Teile dunkelbraun bis schwarz waren. Wurden letztere einer weiteren Behandlung mit Acetylen unterzogen, so schwollen sie an, und man erhielt heller, kupferärmere Produkte. Bei kurzer Versuchsdauer war die Masse locker und bestand aus voluminösen, sehr leichten Flocken, dagegen bei längerer Einwirkung (6—8 Std.) aus

1) Z. a. Clt. 22, 236 [1900].

einem festen, lebhaft an Kork erinnernden Produkt, das vor weiterer Behandlung im Mörser zerkleinert werden mußte.

Ofters wurde beim Herausnehmen des Cuprens aus den noch etwa 100—150° heißen Röhren Selbstentzündung beobachtet. Man könnte diese auf eine besonders lebhafte Sauerstoff-Aufnahme zurückführen, wie sie bei den durch elektrische Kondensation des Acetylens gewonnenen Produkten beobachtet worden ist¹⁾. Versuche hierüber bestätigen jedoch diese Annahme nicht, wie sich sowohl bei den auf 100 stimmenden Analysen der Substanz zeigte, als auch daran, daß eine Einwirkung des Cuprens auf die photographische Platte weder in der Luft noch in Sauerstoff-Atmosphäre festzustellen war. Die Selbstentzündung des Cuprens ist jedenfalls auf die pyrophorische Wirkung des in der Masse verteilten Metalles zurückzuführen, konnte auch besonders an den metallreicheren Teilen beobachtet werden.

Neben diesen festen bildet sich, wie bereits von anderer Seite beobachtet, ein flüssiges Kondensationsprodukt, das sich in Form grün gefärbter, ölicher Tropfen an den kälteren Teilen am Ende der Röhren in geringer Menge ansetzt. Es besitzt aromatischen Geruch und wird beim Stehen an der Luft fest. Wegen der nur sehr geringen Mengen, die sich bilden, wurde es nicht näher untersucht.

Zur Aufklärung über die bisherigen, ziemlich voneinander abweichenden Angaben über die Zusammensetzung des Cuprens, wurden zahlreiche Analysen von Produkten, die bei verschiedener Temperatur und mit verschiedenen Katalysatoren hergestellt waren, ausgeführt. Sie bewiesen die Richtigkeit der Angaben von Gooch und de Forest Baldwin, daß die Zusammensetzung des Cuprens keine einheitliche ist. Sie schwankte zwischen $(C_{11}H_{10})_x$ und $(C_{15}H_{10})_x$.

Das Kupfer läßt sich durch Kochen mit Salzsäure nur sehr schwer entfernen. Selbst nach 8-stündigem Kochen mit 20-proz. Salzsäure sank der Kupfergehalt nur von 7.06% auf 2.21%. Durch Behandlung mit Salzsäure eine kupferfreie Substanz zu bekommen, gelang nicht. Erst mehrstündigtes Kochen mit Königswasser lieferte eine Substanz, deren Kupfergehalt derart gering ist, daß er bei der Analyse außer acht gelassen werden kann.

In der folgenden Tabelle wurden die Analysenwerte auf kupferfreie Substanz umgerechnet und mit den dazugehörigen empirischen Formeln versehen.

¹⁾ A. 417, 34 [1918].

Katalysator	Temperatur	Prozentgehalt			empir. Formel
		C	H		
1. Cu O	220—230°	93.45	6.48		$C_{12}H_{10}$
2. Cu O	230—240°	94.20	5.70		$C_{14}H_{10}$
3. Cu O	230—240°	94.14	5.86		$C_{13}H_{10}$
4. Cu O	230—240°	93.12	6.88		$C_{11}H_{10}$
5. Cu_2O	230—240°	94.75	5.25		$C_{15}H_{10}$
6. Cu_2O	230—240°	94.20	5.80		$C_{13}H_{10}$
7. Cu_2O	240—250°	94.38	5.62		$C_{14}H_{10}$
8. $Cu_2Fe(CN)_6$ zersetzt	240—250°	93.74	6.12		$C_{13}H_{10}$

Man könnte annehmen, daß die Temperatur Einfluß auf die Zusammensetzung des Cuprens hat. Obige Tabelle zeigt jedoch, daß dieselbe Kontaktsubstanz bei derselben Temperatur Produkte von der Zusammensetzung $C_{11}H_{10}$ bis $C_{14}H_{10}$ liefert. Cupren Nr. 5 und Nr. 6 in obiger Tabelle wurden zu gleicher Zeit in demselben Ofen hergestellt und sind aus verschiedenen Röhren entnommen. Das Cupren der einen Röhre hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}$, das der anderen $C_{13}H_{10}$. Die Hauptrolle bei der Bildung der verschiedenen Cupren-Arten spielt jedenfalls die unkontrollierbare Oxydationswirkung des Sauerstoffs. Es bleibt daher vorläufig dem Zufall überlassen, welches Produkt jeweils bei der Kondensation entsteht.

Die Bildung des Cuprens läßt sich nicht einwandfrei erklären, doch kann man Vergleiche ziehen zu dem Verhalten anderer Metalle im Acetylen-Strom. Silberoxyd, im Acetylen-Strom erhitzt, zersetzt sich schon unter 100° explosionsartig. Es entsteht dabei jedenfalls ein explosives Silberacetylid. Überträgt man diese Beobachtung auf das Kupfer und nimmt an, daß als Zwischenstufe ein Acetylen-kupfer entsteht, das sich sogleich nach der Bildung ohne Explosion zu Cupren umwandelt, so wird damit auch die eigentümliche Art erklärt, in der das Kupfer die ganze Masse des Cuprens durchdringt. Man sollte sonst glauben, daß die Kontaktmasse, wenn sie nur als Katalysator wirkt, zu Ende der Kondensation am Boden liegen müsse. Unsere Annahme wird gestützt durch die Eigenschaft einiger wenig explosiver Arten von Acetylen-kupfer, bei längerem Stehen an der Luft in humus-artige Körper überzugehen, die jedenfalls mit dem Cupren identisch sind¹⁾. Die höhere Temperatur begünstigt den schnellen Zerfall, der jedenfalls sofort nach dem Entstehen des Acetylids eintritt.

Die chemische Behandlung des Cuprens zum Zweck der Konstitutionsermittlung stößt infolge Unlöslichkeit und Reaktionsträgheit des Cuprens auf erhebliche Schwierigkeiten. Das Verhalten beim Erhitzen wurde eingangs bereits geschildert, die dabei entstehenden Spaltprodukte erlauben keinerlei Folgerungen.

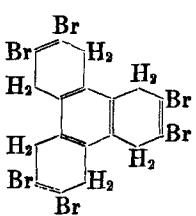
¹⁾ N. Caro, Verhandl. Ver. Gewerbefl. 1908, 255.

Da Reduktionsversuche an dem festen oder in Lösungsmitteln fein verteilten Cupren fehlschlugen, versuchten wir zunächst die Einwirkung von Oxydationsmitteln. Sabatier und Senderens geben an, daß verd. Salpetersäure auf Cupren langsam einwirkt. Durch höchst konz. Salpetersäure wird Cupren unter Verkohlung zerstellt, die oftmals von Feuererscheinung und starkem Funkensprühen begleitet ist. Jedoch führte die Anwendung einer 50-proz. Säure zu wichtigen Ergebnissen. Cupren, das unter Verwendung von Kupferoxyd oder Kupferoxydul hergestellt war, löst sich in einer Säure dieser Konzentration erst nach 10-tägigem ununterbrochenen Kochen. Viel schneller läßt sich eine klare Lösung erhalten bei Verwendung des mit Cupriferrocyanid als Katalysator hergestellten Kohlenwasserstoffs, wobei die geringen Mengen des vorhandenen Eisens möglicherweise den Lösungsprozeß katalytisch beschleunigen. Die klare, gelbgefärbte Lösung, die aus Oxydations- und Nitrierungsprodukten besteht, wurde eingedampft und mit Ammoniak neutralisiert. Dabei schieden sich Krystalle des schwer löslichen Ammoniumsalzes der Mellitsäure aus, die mit Hilfe der Euchronsäure-Reaktion¹⁾ identifiziert wurden. Auf dem Umweg über das Bariumsalz konnte auch die freie Säure ermittelt und analysiert werden. Neutralisiert man die durch Auflösen des Cuprens in Salpetersäure erhaltene Lösung nicht mit Ammoniak, sondern verdünnt sie stark mit Wasser, so fällt ein brauner, mellogen-ähnlicher Niederschlag aus. Durch weiteres Behandeln mit 80-proz. Salpetersäure ließ sich aus ihm gleichfalls Mellitsäure herstellen, während die trockne Destillation Benzoesäure ergab. Die nach Fällung des eben erwähnten braunen Körpers zurückbleibende Salpetersäure-Lösung gab nach Neutralisation mit Baryt ein Gemisch verschiedener Bariumsalze, das nicht getrennt werden konnte. Durch trockne Destillation entstand daraus Naphthalin; es handelt sich also möglicherweise um Salze der Naphthoesäuren oder um Nitroderivate derselben. Die Oxydation mit Salpetersäure ergab demnach: Mellitsäure, Benzoesäure und ein Naphthalin-Derivat.

Der Einwirkung von Halogen gegenüber verhält sich das Cupren äußerst passiv. Nur unter Verwendung von Eisenchlorid oder Eisenbromid als Katalysator gelang uns die Einführung von Brom und die Herstellung eines in organischen Medien löslichen Bromproduktes. Unter gewöhnlichen Umständen wird Cupren von

¹⁾ A. 37, 275 [1841].

verdünnten Bromlösungen in Wasser oder auch organischen Lösungsmitteln nicht angegriffen, während elementares Brom unter Entwicklung von Bromwasserstoff zur Verkohlung führt. Am besten wurde die Bromierung ausgeführt durch Behandlung eines mit Wasser unter Zusatz von Brom erhaltenen dünnen Breies im Einschlußrohr bei $100-130^{\circ}$ unter Hinzufügung von etwas Eisenbromid als Halogenüberträger. Da das Cupren nicht einheitlicher Natur ist, so ist es erklärlich, daß sich je nach der Versuchsverhältnissen verschiedene bromierte Produkte bilden. Ein Bromprodukt, das derart hergestellt wurde, daß der Rückstand der Alkohol-Extraktion des Reaktionsproduktes mit Äther ausgezogen wurde, ergab bei der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung $C_{18}H_{12}Br_6$. Durch Oxydation mit Salpetersäure im Einschlußrohr konnte daraus Mellitsäure gewonnen werden.



Diese Befunde gestatten es, ein ungefähres Bild der Konstitution des Cuprens zu entwerfen. Der Bromkörper von der Formel $C_{18}H_{12}Br_6$ könnte ein Hexabrom-hexahydrotriphenylen sein, die Stellung des substituierten Broms ist allerdings noch ungeklärt. Betrachten wir beispielsweise den nebenstehend formulierten Körper, so wird unsere Vermutung folgendermaßen gestützt:

1. Zusammensetzung und Molekulargewicht treffen für einen derartigen Körper zu.
2. Da als Oxydationsprodukt Mellitsäure gefaßt wurde, muß ein Benzolkern vorhanden sein, dessen C-Atome wiederum mit C-Atomen verknüpft sind.
3. Die Anordnung der an den Benzolkern geknüpften C-Atome kann nicht aliphatisch sein, denn handelte es sich um gesättigte Seitenketten aliphatischen Charakters, so ergibt sich ein Zuviel an Wasserstoff. Sie können jedoch auch nicht ungesättigter Natur sein, da sie sonst Brom addiert haben müßten und diese Bromaddition sich wesentlich leichter hätte vollziehen müssen, als es der Fall war.

Dieses Bromderivat ist noch unbekannt, weshalb die Identifizierung nicht möglich ist. Verschiedene Versuche, durch Entziehung des Broms aus dem Bromprodukt zu dem in Frage kommenden Kohlenwasserstoff zu gelangen, schlugen fehl, da mit dem Augenblick der Bromentziehung die entstehenden Reste sofort unter Polymerisation sich zusammen lagern und wiederum ein dem Cupren ähnlicher Kohlenwasserstoff entsteht.

Wir sehen in dem Cupren einen Kohlenwasserstoff mit prozentual geringerem Wasserstoff-Gehalt als das Acetylen, der sich in seinen Eigenschaften den natürlichen Kohlen nähert. Es ist

die Annahme nicht von der Hand zu weisen, daß in diesen ähnlichen Kohlenwasserstoffe vorkommen oder sich vorübergehend bilden können, worauf die vielfach identischen Produkte der Oxydation (Mellitsäure, mellogen-artige Körper usw.) einen deutlichen Hinweis geben.

Versuche.

Gut gereinigtes Acetylen wurde durch zwei 75 cm lange und 3 cm breite Glasmäntel geleitet, die, in einem Bombenofen befindlich, an beiden Seiten durch T-Stücke verbunden waren, so daß das Gas durch beide in derselben Richtung fließen konnte. Hinter diesen Röhren wurde eine leere und eine mit wenig Wasser gefüllte Waschflasche geschaltet. Die leere Flasche erwies sich als notwendig, da bei lebhafter Kondensation und schwachem Acetylen-Strom das Wasser leicht in die erhitzten Röhren zurücktreten kann. In diesen war die jeweilige Kontaktsubstanz in dünner Schicht möglichst gleichmäßig verteilt. Versuchsdauer und Versuchstemperaturen, sowie die Bildung des Cuprens, wurden bereits eingangs besprochen.

Zur Analyse wurde das gebildete Cupren im Mörser zerrieben, gesiebt, mit kochendem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und 2 Stdn. bei 110° getrocknet. Der jeweilige Kupfergehalt der Substanz wurde durch Zurückwiegen des Schiffchens festgestellt, daneben wurde noch eine Kupferbestimmung zur Kontrolle gemacht.

I. Cupren mit CuO bei $230-240^{\circ}$:

0.1057 g Sbst.: 0.3440 g CO_2 , 0.0620 g H_2O , 0.062 g CuO .
C 88.75, H 6.56, Cu 4.58.

II. Cupren mit CuO bei $230-240^{\circ}$:

0.1617 g Sbst.: 0.5217 g CO_2 , 0.0765 g H_2O , 0.0143 g CuO .
C 87.43, H 5.29, Cu 7.06.

III. Cupren mit CuO bei $230-240^{\circ}$:

0.1090 g Sbst.: 0.3491 g CO_2 , 0.0532 g H_2O , 0.0094 g CuO .

IV. Cupren mit Cu_2O bei $230-240^{\circ}$:

C 87.35, H 5.44, Cu 6.88.
0.1112 g Sbst.: 0.3780 g CO_2 , 0.0512 g H_2O , 0.0027 g CuO .
C 92.71, H 5.15, Cu 1.94.

V. Cupren mit Cu_2O bei $230-240^{\circ}$:

0.1174 g Sbst.: 0.3949 g CO_2 , 0.0593 g H_2O , 0.0035 g CuO .
C 91.74, H 5.65, Cu 2.38.

VI. Cupren mit Cu_2O bei $240-250^{\circ}$:

0.1001 g Sbst.: 0.3416 g CO_2 , 0.0496 g H_2O , 0.0016 g CuO .
C 93.07, H 5.54, Cu 1.28.

Entfernung des Kupfers mit Salzsäure.

1. Cupren I nach 3-stündigem Kochen mit Salzsäure:

0.1105 g Sbst.: 0.3716 g CO₂, 0.0656 g H₂O, 0.0021 g CuO.
C 91.71, H 6.65, Cu 1.52.

2. Cupren II nach 8-stündigem Kochen mit Salzsäure:

0.1122 g Sbst.: 0.3802 g CO₂, 0.0550 g H₂O, 0.0031 g CuO.
C 92.41, H 5.47, Cu 2.21.

3. Cupren III nach 5-stündigem Kochen mit Salzsäure:

0.1002 g Sbst.: 0.3345 g CO₂, 0.0516 g H₂O, 0.0035 g CuO.
C 91.15, H 5.76, Cu 2.79.

Entkupferung mit Königswasser.

Die verschiedenen Cupren-Arten wurden 2 Stdn. mit Königswasser gekocht, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Geringe Mengen von Oxydationsprodukten wurden so beseitigt.

VII. Cupren mit CuO bei 220—230°:

0.1088 g Sbst.: 0.3728 g CO₂, 0.0630 g H₂O.
C 93.45, H 6.48.VIII. Cupren mit Cu₂Fe(CN)₆ bei 240—250°:0.1043 g Sbst.: 0.3585 g CO₂, 0.0570 g H₂O.
C 93.74, H 6.12.

Abbauprodukte.

Behandlung mit Salpetersäure.

50 g Cupren, das mit Kupferoxydul als Kontaktsubstanz hergestellt war, wurde in einem großen Kolben mit 200 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.32 übergossen, gut durchgeschüttelt, und nachdem das Cupren benetzt war, was meist erst nach einiger Zeit und starkem Schütteln der Fall ist, weitere 300 ccm Salpetersäure derselben Konzentration zugesetzt. Nach 10-tägigem Kochen am Rückflußkühler war alles Cupren in Lösung gegangen. Die dunkelrotbraune Lösung wurde auf dem Wasserbad eingedampft, der zähflüssige Rückstand mit 200 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 aufgenommen und weitere 10 Tage am Rückflußkühler erhitzt. Nach und nach wurde die Lösung heller, bis sie schließlich eine hellgelbe Farbe zeigte. Nach Eindampfen auf dem Wasserbad blieb ein gelber, zähflüssiger Rückstand, der sich auch nach längerem Erhitzen bei 100° nicht ganz von Salpetersäure befreien ließ. Das Produkt ist nicht einheitlich, sondern aus verschiedenen Oxydations- und Nitrierungsprodukten zusammengesetzt. Es ist löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und in Äther. In Alkalien löst es sich

mit schwarzbrauner Farbe auf. Auf Zusatz von verd. Schwefelsäure zu der salpetersauren Lösung entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag, der sich in Alkalien mit brauner Farbe löst.

Das Reaktionsprodukt, das noch etwas Salpetersäure enthielt, wurde der trocknen Destillation unterworfen. Neben einer großen Menge nitroser Dämpfe wurde in der Vorlage ein gelbfärbtes Destillat erhalten. Der Rückstand bestand aus sehr voluminöser Kohle. Nach Ausäthern des Destillates und Abdunsten des Äthers blieb ein schwach gelb gefärbter, nach Nitro-benzol riechender Krystallbrei zurück, der im Vakuum getrocknet wurde und bei der Sublimation Benzoësäure gab (Schmp. 121°).

0.1205 g Sbst.: 0.3042 g CO₂, 0.0525 g H₂O.

C₇H₆O₂. Ber. C 68.88, H 4.92.

Gef. » 68.85, » 4.88.

Zu einem weiteren Versuch wurden 50 g Cupren in derselben Weise, wie oben beschrieben, mit Salpetersäure am Rückflußkühler gekocht. Nach 20-stündigem Kochen war alles in Lösung gegangen. Nach Eindampfen der Lösung, Wiederaufnehmen mit 65-proz. Salpetersäure und abermaligem 8-tägigem Erhitzen nahm auch hier die anfangs dunkelrotbraune Lösung eine gelbe Farbe an. Der gelbrot gefärbte Rückstand wurde in wenig kochendem Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt, wobei sich die Lösung schwarzbraun färbte. Nach dem Erkalten schieden sich eine Menge feiner, nadelförmiger Krystalle ab, die abfiltriert, mehrmals mit Ammoniak nachgewaschen und aus Wasser umkrystallisiert wurden. Die gut ausgebildeten, rhombischen Krystalle verwitterten leicht an der Luft und zerfielen schließlich in ein weißes Pulver, das sich durch die Euchronsäure-Reaktion als Ammoniumsalz der Mellitsäure erwies.

Zur Darstellung der freien Säure wurde das Ammoniumsalz in wenig heißem Wasser gelöst, mit Barytwasser übersättigt, die anfangs gelatinöse, dann krystallinische Masse gekocht, abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und 2 Stdn. bei 110° getrocknet. Aus dem Bariumsalz wurde durch Schwefelsäure Bariumsulfat ausgefällt, von dem die in Wasser sehr leicht lösliche Mellitsäure abfiltriert und zur Trockne eingedampft wurde. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, wurden 1.8 g Mellitsäure rein erhalten in weißen Krystallnadeln vom Schmp. 286° (im zugeschmolzenen Rohr).

0.1374 g Sbst.: 0.2116 g CO₂, 0.0230 g H₂O.

C₁₂H₆O₁₂. Ber. C 42.11, H 1.77.

Gef. » 42.01, » 1.87.

Weitere 50 g Cupren wurden, wie oben beschrieben, mit 50-proz. Salpetersäure am Rückflußkühler gekocht. Nach 24-stündigem Kochen war alles Cupren in Lösung gegangen, und die Lösung hatte eine dunkelrothbraune Farbe. Durch Verdünnen dieser Lösung mit dem mehrfachen Volumen Wasser erhält man einen amorphen Niederschlag, der bei 130° getrocknet und fein zerrieben ein braunes Pulver bildet. Es ist leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, wäßrigen Alkalien und konz. Salpetersäure, wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform. Aus seinen Lösungen fällt es auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure wieder aus. Trotzdem es mehrmals zur Reinigung aus einer alkalischen Lösung gefällt war, zeigte es keine einheitliche Zusammensetzung. Es enthält C, H und O in wechselnder Menge. Bei der trocknen Destillation bläht sich die Substanz stark auf und hinterläßt eine sehr voluminöse Kohle. Das Destillat wurde mit Äther ausgezogen und der Rückstand nach dem Abdunsten des Äthers der Sublimation unterworfen, wobei 0.3 g Benzoesäure erhalten wurden.

0.1200 g Sbst.: 0.3019 g CO_2 , 0.0549 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$. Ber. C 68.88, H 4.92.

Gef. » 68.61, » 5.11.

10 g von der vorher beschriebenen Substanz wurden mit 100 ccm 80-proz. Salpetersäure 30 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Nach Eindampfen der gelben Lösung, Aufnehmen mit Wasser und Neutralisation mit Barytwasser fiel das Bariumsalz der Mellitsäure aus, das durch Schwefelsäure zerlegt wurde, wie oben beschrieben. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol wurden 0.25 g Mellitsäure erhalten.

0.1319 g Sbst.: 0.2021 g CO_2 , 0.0211 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$. Ber. C 42.11, H 1.77.

Gef. » 41.90, » 1.79.

Nach dem Ausfällen des oben beschriebenen amorphen braunen Körpers wurde das Filtrat, das Oxydations- und Nitrierungsprodukte nebeneinander enthielt, bis zur schwach sauren Reaktion mit Natronlauge und zur Ausfällung der Bariumsalze mit überschüssigem festem Bariumhydroxyd versetzt. Das Gemisch derselben stellt nach dem Trocknen bei 110° ein amorphes, graues Pulver dar, das mit der dreifachen Menge festen Baryts gemischt der trocknen Destillation unterworfen wurde. Aus 25 g der Bariumsalze wurden 1.5 g eines anfangs flüssigen Destillates erhalten, aus dem sich bald beim Stehen feine Blättchen abschieden, die nach

Sublimation durch Geruch und den Schmp. 80° als Naphthalin erkannt wurden.

Behandlung mit Brom.

Zur Bromierung wurden 5 g Cupren von der Zusammensetzung $C_{13}H_{10}$, das vorher durch mehrstündiges Kochen mit Salzsäure möglichst vom Kupfer befreit war, mit 100 ccm Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, 0,5 g Eisenbromid und 40 g Brom zugesetzt, gut durchgeschüttelt und im Einschlußrohr 3 Tage lang auf 125° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres herrschte starker Druck; es hatte sich Bromwasserstoff gebildet. Der dünnflüssige Brei wurde mit Wasser aus dem Einschlußrohr herausgespült, abgesaugt und zur Entfernung von überschüssigem Brom und Eisenbromid mehrmals mit Wasser ausgekocht. Der getrocknete, fein zerriebene Rückstand wurde mehrmals mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abgedunstet und der amorphe braune Rückstand im Achatmörser fein zerrieben. Die Substanz ist fast völlig löslich in Äther, ein geringer Rückstand blieb unberücksichtigt. Sie stellt ein hellgelbes, amorphes Pulver dar, das leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Aceton, unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin ist. Beim Erhitzen bläht sich die Substanz stark auf und zersetzt sich unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Mehrere übereinstimmende Analysen ergaben für dieses Bromprodukt die empirische Formel C_8H_8Br .

0.1069 g Sbst.: 0.1190 g CO_2 , 0.0171 g H_2O . — 0.0804 g Sbst.: 0.1278 g Ag Br.

C_8H_8Br . Ber. C 30.53, H 1.71, Br 67.76.

Gef. » 30.36, » 1.79, « 67.64.

Mol.-Gew.-Best.: 0.2485 g Sbst. in 16.85 g Eisessig: Gefrierpks.-Erniedrig 0.0863°, entspr. einem Mol.-Gew. von 667. Die gefundene empirische Formel ist demnach zu versechsfachen.

1.5 g dieses Bromproduktes wurden im Einschlußrohr mit 15 ccm rauchender Salpetersäure 10 Stdn. auf 170° erhitzt. Nach Öffnen der Röhre wurde die eingedampfte Lösung mit wenig Wasser aufgenommen und mit Ammoniak versetzt, wobei sich nach einigem Stehen feine, nadelförmige Krystalle abschieden. Mit einem kleinen Teil der getrockneten Krystalle wurde die oben beschriebene Euchronsäure-Reaktion ausgeführt. Nach dem Reinigen über das Bariumsalz und mehrmaligen Umkristallisieren aus Alkohol wurden 0.12 g Mellitsäure erhalten.

0.0756 g Sbst.: 0.1164 g CO_2 , 0.9128 g H_2O .

$C_{12}H_6O_{12}$. Ber. C 42.11, H 1.77.

Gef. » 41.99, » 1.89.

Weitere Bromierungsversuche unter Verwendung verschiedenen Cuprens gaben Bromprodukte ähnlicher Eigenschaften und wechselnder Zusammensetzung.

Zum Reduktionsversuch wurden 1.5 g des Bromkörpers in alkoholischer Lösung unter starker Kühlung der Reduktion mit metallischem Natrium unterzogen. Es schieden sich braune, dem Cupren ähnliche Flocken ab, die nach Beendigung der Reaktion abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet wurden. Der Rückstand, unlöslich in Säuren und organischen Lösungsmitteln, hat einen höheren Wasserstoff-Gehalt als das Cupren (82—85% C und 18—15% H). Wir gedenken, die Versuche fortzusetzen.

31. H. P. Kaufmann und W. Kaufmann:

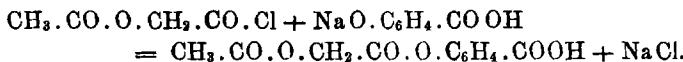
Über substituierte Salicylsäuren (I.).

[Mitteilung aus d. I. Chem. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1921.)

Bei Gelegenheit von Versuchen, die der eine von uns zur Feststellung des Einflusses verschiedener Substituenten auf die physiologische Wirkung der Salicylsäure ausführte, wurden einige Derivate gewonnen, die auch chemisch nicht ohne Interesse sind.

Läßt man Acetyl-glykolsäurechlorid, hergestellt nach Anschütz und Bertram¹⁾, auf eine etwas mehr als äquivalente Menge Natrium-salicylat einwirken, so setzt langsam eine Reaktion ein, die unter starker Erwärmung schließlich einen allmählich erstarrenden Brei ergibt. Durch Extraktion mit Benzol gewinnt man die Acetylglykoyl-salicylsäure. Wesentlich günstigere Ergebnisse lieferte eine Abänderung des Versuches derart, daß in Benzol gelöstes Acetyl-glykolsäurechlorid auf Natrium-salicylat bei Zimmertemperatur zur Einwirkung kam. Nach Abdunsten des Benzols kristallisierte der genannte Körper in Form kleiner weißer Nadeln vom Schmp. 103—104° aus. Er gibt keine Eisenchlorid-Reaktion; die Umsetzung verläuft im Sinne der Gleichung:



Die Acetylglykoyl-salicylsäure ist sehr leicht verseifbar; schon bei mäßigem Erhitzen mit Wasser spaltet sie sich glatt in Acetyl-glykolsäure und Salicylsäure:

¹⁾ B. 36, 467 [1903].