

Bei Versuchen, die freie Säure nach der Vorschrift von Michael⁴⁰⁾ zu gewinnen, erhielt man regelmäßig Produkte, deren unscharfe Schmelzpunkte anzeigten, daß sich die Säure z. T. bereits umgelagert hatte.

Um zu den reinen Estern zu gelangen, ging man daher vom Anhydrid aus und behandelte dieses in der Kälte mit den beiden Alkoholen und konz. Schwefelsäure. Vom Dimethylester bekam man auf diese Weise ein brauchbares Präparat, das unter 10 mm Druck bei 105° siedete (Anschütz und Aschman⁴¹⁾: Sdp. ₃₀₋₄₀ 126–129°. Der Diäthylester erwies sich dagegen bei einer Brom-Bestimmung als unrein; noch weniger tauglich war ein aus Dibrom-bernsteinsäure-ester nach Dubreuil⁴²⁾ dargestelltes Präparat. Auf die optischen Konstanten dieser Substanz mußte daher verzichtet werden.

In Tabelle V ist das Beobachtungsmaterial in der üblichen Weise wiedergegeben. Die Dichten sind, wie stets, auf den luftleeren Raum bezogen. Um den Vergleich mit den Fumarsäure-Derivaten und den früheren Beobachtungen zu erleichtern, sind für die Maleinsäure-Derivate nur die für die gebräuchlichen Formeln berechneten Werte in die Tabelle eingesetzt worden. Die theoretischen Werte für die Dioxy-lacton-äther-Formeln und die entsprechenden EM-Werte sind aus der Dissertation des einen von uns zu ersehen.

Marburg, Chemisches Institut.

262. H. Funk und K. Niederländer: Über die Einwirkung von Niob- und Tantalpentachlorid auf organische Verbindungen (III. Mitteil.).

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, München.]

(Eingegangen am 7. Mai 1929.)

In früheren Arbeiten¹⁾ konnten wir über die Einwirkung von Niob- und Tantalpentachlorid auf aromatische Stoffe berichten. Die dabei entstehenden Verbindungen zeigten sich durchweg durch starke Färbung aus. Wir haben inzwischen auch die Einwirkung der genannten Chloride auf einige aliphatische Verbindungen studiert. Die hierbei entstehenden Produkte teilen mit den früher beschriebenen die Eigenschaft der Feuchtigkeits-Empfindlichkeit, sind aber nicht gefärbt. Da die Isolierung der Reaktionsprodukte in diesem Falle beim Niob teilweise Schwierigkeiten machte, soll hauptsächlich auf die Reaktionen des Tantalpentachlorids eingegangen werden.

Beschreibung der Versuche.

TaCl₅ und Eisessig.

TaCl₅ löst sich unter Abspaltung von Chlorwasserstoff leicht in Eisessig. Engt man die Lösung im Vakuum bei 20–25° ein, so erhält man bisweilen einen durchsichtigen, spröden Lack, der nach mehrstündigem Stehen über Ätzkali und P₂O₅ in ein weißes Pulver zerfällt. Die lackartige Substanz hat die Zusammensetzung TaCl(O.OC.CH₃)₄, 4 CH₃.COOH (I).

0.1580 g Sbst.: 0.0500 g Ta₂O₅, 0.0346 g AgCl.

Ber. Ta 26.18, Cl 5.12. Gef. Ta 25.93, Cl 5.42.

⁴⁰⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **52**, 296 [1895].

⁴¹⁾ B. **12**, 2284 [1879].

⁴²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **139**, 871 [1904].

¹⁾ B. **61**, 249, 1385 [1928].

Diese Anlagerungs-Verbindung zu erhalten, gelang nur in wenigen Fällen. Schon geringe Temperatur-Erhöhung beim Einengen verhindert die Bildung des durchsichtigen Lackes. Es tritt eine zunehmende milchige Trübung auf, die in eine weiße Fällung übergeht, und schließlich hinterbleibt ein weißes Pulver. Dieses ist identisch mit der weißen Substanz, die aus (I) beim Stehen über Ätzkali und P_2O_5 entsteht und hat die Zusammensetzung $TaCl(O.OC.CH_3)_4$ (II).

0.1956 g Sbst.: 0.0946 g Ta_2O_5 , 0.0614 g AgCl. — 0.1786 g Sbst.: 0.0877 g Ta_2O_5 , 0.0560 g AgCl. — 0.1084 g Sbst.: 0.0858 g CO_2 , 0.0332 g H_2O .

Ber. Ta 40.06, Cl 7.83, C 21.19, H 2.67.

Gef. „ 39.63, 40.24, „ 7.77, 7.76, „ 21.59, „ 3.43.

Eine merkwürdige Veränderung vollzieht sich, wenn man die fertige Verbindung (II) etwa 2 Stdn. im Vakuum auf 80–90° erwärmt. Die Substanz verändert sich äußerlich nicht, jedoch steigt der Tantal-Gehalt beträchtlich. Denselben Körper kann man auch erhalten, indem man eine frisch bereitete, nicht zu verdünnte Lösung von $TaCl_5$ in Eisessig kocht. Unter Entweichen von HCl scheidet sich alsbald ein sehr feinpulveriger, weißer Niederschlag ab. Er wird abgesaugt, mit etwas Eisessig und dann mit CS_2 oder CCl_4 ausgewaschen und im Vakuum bei Zimmer-Temperatur getrocknet. Die Identität der Produkte wurde durch Analysen festgelegt. Sie haben die Zusammensetzung $Ta_2O_3Cl(O.OC.CH_3)_3$ (III).

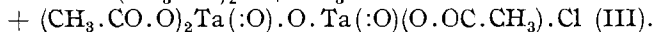
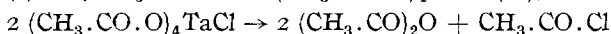
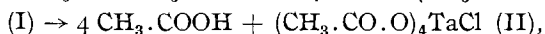
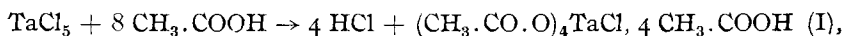
a) Im Vakuum bei 80–90° dargestellt: 0.1180 g Sbst.: 0.0842 g Ta_2O_5 , 0.0280 g AgCl. — 0.1438 g Sbst.: 0.1024 g Ta_2O_5 , 0.0359 g AgCl.

b) durch Kochen der Lösung gefällt: 0.1244 g Sbst.: 0.0878 g Ta_2O_5 , 0.0300 g AgCl. — 0.1647 g Sbst.: 0.1164 g Ta_2O_5 , 0.0353 g AgCl.

Ber. Ta 58.22, Cl 5.69. Gef. a) Ta 58.47, 58.35, Cl 5.87, 6.18.

. b) „ 57.82, 57.91, „ 5.97, 5.30.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei der Einwirkung von $TaCl_5$ auf Eisessig in der Kälte das Tetraacetat (II) entsteht, das bisweilen als Additionsverbindung mit 4 Mol. Essigsäure gefaßt werden kann (I). Bei höherer Temperatur reagieren 2 Mol. von II unter Abspaltung von 1 Chloratom und 5 Acetylgruppen, vermutlich in Form von 1 Mol. Acetylchlorid und 2 Mol. Essigsäure-anhydrid, wobei eine Verkettung von 2 Ta-Atomen durch eine Sauerstoff-Brücke zustande kommt. Bei der stabilen Stufe III macht die Reaktion halt. Dies ist insofern verständlich, als mit Erreichen der Stufe III bereits eine weitgehende Absättigung der Ta-Valenzen durch Sauerstoff-Bindungen eingetreten ist. Der Reaktionsverlauf läßt sich also folgendermaßen skizzieren:



Diese verschiedenen Acetatkörper werden bereits beim Stehen mit kaltem Wasser hydrolysiert und geben dabei dasselbe Produkt, welches, dem Ta-Gehalt nach zu schließen, die Formel $CH_3.CO.O.TaO_2$ hat.

0.1340 g Sbst.: 0.1087 g Ta_2O_5 . — 0.1358 g Sbst.: 0.1090 g Ta_2O_5 .

Ber. Ta 66.61. Gef. Ta 66.47, 65.77.

NbCl₅ und Eisessig.

NbCl₅ löst sich ebenfalls leicht in Eisessig unter Abspaltung von HCl. Beim Einengen der Lösung im Vakuum erhält man jedoch sirupöse Massen, die nur langsam und unvollständig fest werden und somit der Analyse kaum zugänglich sind. Jedoch verhält sich die Lösung des NbCl₅ in Eisessig beim Kochen genau so wie die entsprechende Lösung von TaCl₅: Unter Entweichen von HCl fällt alsbald ein äußerst feinpulveriger, weißer Niederschlag aus. Er entspricht auch in der Zusammensetzung der entsprechenden Ta-Verbindung (III).

0.1288 g Sbst.: 0.0756 g Nb₂O₅, 0.0407 g AgCl. — 0.2228 g Sbst.: 0.1343 g Nb₂O₅, 0.0702 g AgCl.

Ber. Nb 41.80, Cl 7.92. Gef. Nb 41.11, 42.22, Cl 7.82, 7.80.

Alle vorstehend angeführten Substanzen verkohlen beim Erhitzen und hinterlassen beim Glühen weißes Ta₂O₅ bzw. Nb₂O₅.

TaCl₅ und Methylalkohol.

In absol. CH₃.OH löst sich TaCl₅ leicht unter Erwärmung und Abspaltung von HCl, welcher zunächst im Alkohol gelöst bleibt. Die filtrierte Lösung liefert beim Einengen im Vakuum bei etwa 20° schließlich einen fast weißen, pulverigen Rückstand. Die Substanz verkohlt beim Erhitzen und hinterläßt beim Glühen weiße Tantalsäure. Die Analyse ergibt die Verbindung (CH₃O)₃TaCl₂.

0.1550 g Sbst.: 0.1000 g Ta₂O₅, 0.1306 g AgCl. — 0.1396 g Sbst.: 0.0890 g Ta₂O₅, 0.1162 g AgCl. — 0.1987 g Sbst.: 0.0740 g CO₂, 0.0515 g H₂O.

Ber. Ta 52.55, Cl 20.53, C 10.42, H 2.63.

Gef. „ 52.83, 52.24, „ 20.84, 20.59, „ 10.16, „ 2.90.

In absol. Äthylalkohol löst sich TaCl₅ ebenfalls leicht, obwohl die Reaktion etwas langsamer verläuft als beim Methylalkohol. Die Lösung liefert beim Einengen im Vakuum bei 25–30° ein fast weißes Pulver. Es hat die Zusammensetzung (C₂H₅O)₃TaCl₂.

0.1112 g Sbst.: 0.0630 g Ta₂O₅, 0.0790 g AgCl. — 0.0936 g Sbst.: 0.0536 g Ta₂O₅, 0.0681 g AgCl. — 0.1154 g Sbst.: 0.0802 g CO₂, 0.0468 g H₂O.

Ber. Ta 46.83, Cl 18.30, C 18.58, H 3.90.

Gef. „ 46.43, 46.92, „ 17.57, 18.0, „ 18.95, „ 4.54.

NbCl₅ mit Methyl- und Äthylalkohol.

NbCl₅ löst sich ebenfalls sehr leicht mit starker Wärme-Entwicklung und unter Abspaltung von HCl in absol. Methyl- bzw. Äthylalkohol. Beim Einengen der Lösungen erhält man jedoch sirupöse Massen, die nur schwierig und unvollständig in lackartige Produkte übergehen.

Die alkoholischen Lösungen beider Chloride bleiben beim Verdünnen mit kaltem Wasser völlig klar. Erst beim Erhitzen tritt sichtbar Hydrolyse ein unter Abscheidung eines voluminösen, gallertigen Niederschlages. Bemerkenswert ist, daß die mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösungen der Chloride durch eine Reihe mehrwertiger Anionen (SO₄“, CrO₄“, MoO₄“, Fe(CN)₆““ u. a.) augenblicklich gefällt werden, während einwertige Anionen (Cl“, NO₃“, ClO₄“) in entsprechender Konzentration (¹/₁₀-molar) ohne Wirkung sind bzw. erst nach einigen Stunden eine schwache Opalescenz hervorrufen.

Die Fällungen sind flockig und setzen sich verhältnismäßig leicht ab. Die Fällungen mit $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ sind gefärbt, und zwar beim Niob intensiv braun und beim Tantal gelb. Beide Niederschläge werden durch Ammoniak oder schwache Lauge sofort entfärbt.

263. Walter Fuchs und Otto Horn: Zur Kenntnis des genuinen Lignins, III.: Einwirkung von Diazo-methan auf Fichtenholz¹⁾.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlen-Forschung in Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 17. Mai 1929.)

Durch Einwirkung von Diazo-methan auf Fichtenholz hat E. Ungar in seiner unter R. Willstätters Leitung ausgeführten Dissertation (Zürich 1914) ein Präparat mit 10.89% Methoxyl gewonnen. Wie wir fanden, kommt man durch wiederholte Einwirkung ätherischer Diazo-methan-Lösung auf Fichtenholz zu einem Präparat mit 15.8% Methoxyl.

Dieses mit Diazo-methan praktisch erschöpfend methylierte Fichten-Sägemehl zeigt unveränderte Holzstruktur, ist nahezu farblos und gibt keine Lignin-Reaktionen. Sowohl der Cellulose- als auch der Lignin-Anteil des Holzes haben, wie schon Ungar fand, Methoxyl aufgenommen. Die Cellulose könnte in unserem Präparat bestenfalls als Monomethyl-cellulose mit 17.6% Methoxyl vorliegen; isoliert man sie aber mit Chlor oder Chlordioxyd, so findet man, zum Teil vielleicht durch Verlust von Methoxyl beim Aufschluß, nicht einmal halb soviel Methoxyl in dem Produkt. Wie besondere Versuche ergaben, sind übrigens Baumwolle und Filtrierpapier mit ätherischer Diazo-methan-Lösung noch schwerer methylierbar als die Cellulose im Holz, und Glucose nimmt bei gleicher Behandlung überhaupt kein Methoxyl an.

Durch Hydrolyse des Methyl-holzes mittels Salzsäure entsteht ein sehr helles Lignin, welches ebenso wie gewöhnliches Willstätter-Lignin²⁾ schwache, aber unverkennbare Doppelbrechung zeigt³⁾. Dieses Methyl-lignin enthält 19.7% Methoxyl, während das aus Fichtenholz nach der Vorschrift von Kalb und Lieser⁴⁾ bereitete Lignin 15.4% Methoxyl enthielt. Unter der Annahme, daß wenigstens eine freie OH-Gruppe durch Diazo-methan methyliert worden ist, folgt ein Mindest-Molekulargewicht des Lignins im Holz von rund 800.

Bei einem Versuch wurde die Methylierung des Holzes nach 48 Stdn. unterbrochen; das anfallende Lignin hatte fast 18% Methoxyl. Ferner lieferte die Methylierung von Willstätter-Lignin während 8 Tagen ein Präparat mit 20.8% Methoxyl. Aus diesen Befunden folgt, daß das Lignin eine mit Diazo-methan methylierbare OH-Gruppe enthält, wobei zwischen genuinem und isoliertem Lignin kein großer Unterschied besteht.

H. Urban⁵⁾ erhielt durch Methylierung von Fichtenholz mit Dimethylsulfat und Alkali ein Produkt mit 41% Methoxyl und hieraus ein Lignin mit 24.7% Methoxyl. Auch ließ sich isoliertes Fichten-Lignin

¹⁾ 10. Mitteilung zur Lignin-Chemie; vergl. B. **61**, 2197 [1928].

²⁾ W. Fuchs, Biochem. Ztschr. **192**, 165 [1928].

³⁾ Wir haben diese Erscheinung auch photographisch festgehalten.

⁴⁾ B. **61**, 1007 [1928]. Diese Vorschrift dürfte die derzeit beste Ausführungsform des Salzsäure-Aufschlusses nach Willstätter sein. ⁵⁾ Cellulose-Chemie **7**, 73 [1926].