

70 g Pinen-hydrochlorid bereits nach 2-stdg. Sieden, vermieden die Zugabe freier Mineralsäure und bliesen direkt mit Dampf ab. Das „Primär-Camphen“ wurde von mit übergegangenem unverändertem Pinen-hydrochlorid durch erneute Behandlung mit Anilin befreit. Nach der üblichen Reinigung zeigten 0.8516 g, mit absol. Alkohol zu 10 ccm gelöst,  $\alpha_{D}^{28} = +0.76^{\circ}$  ( $l = 1 \text{ dm}$ ), also  $[\alpha]_D^{28} = +8.93^{\circ}$ !

#### 54. Kurt Leschewski und Heinz Möller: Neue Beiträge zur Strukturforschung des Ultramarins.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]  
(Eingegangen am 6. Januar 1932.)

Vor einiger Zeit teilten wir an anderer Stelle<sup>1)</sup> einige vorläufige Ergebnisse unserer Ultramarin-Arbeiten mit. Heute wollen wir über weiße Ultramine<sup>2)</sup> Näheres berichten. Diese sind deshalb von besonderer Bedeutung, weil sie zu den gefärbten Ultramarinen<sup>3)</sup> in ähnlichen Beziehungen stehen wie die Leukobasen und Leukosalze zu den entsprechenden organischen Farbstoffen. Als echte weiße Ultramine bezeichnen wir solche, die 1) bei Zersetzung mit wäßrigen Säuren Schwefelwasserstoff abgeben, meist unter Abscheidung von Schwefel, 2) sich wieder in blaue Verbindungen überführen lassen und 3) das Ultramarin-Gitter<sup>4)</sup> zeigen. Dieses letzte Kennzeichen ist das ausschlaggebende; wir verweisen hierzu auf die umfassenden Untersuchungen von F. M. Jaeger<sup>5)</sup>.

Der Übergang von weißem Ultramarin in die grünen, blauen, violetten und roten Farben<sup>6)</sup> beruht auf einer Entziehung von Alkali durch Schwefel, durch zutretenden Luft-Sauerstoff, durch Chlorwasserstoff oder Chlorgas. In einfachster und chemisch übersichtlichster Weise lässt sich die Bedeutung des Alkali-Gehaltes für die Farbe aus unseren Versuchen ableiten. Schmilzt man blaues Ultramarin mit Natriumformiat, so wird es unter Alkali-Aufnahme entfärbt. In siedendem Äthylenchlorhydrin gibt das blaue Ultramarin fast alles Alkali ab, gleichfalls unter Entfärbung. Die beiden so erhaltenen weißen Ultramine können durch Erhitzen wieder in blaue übergeführt werden.

Die Darstellung geht so vor sich, daß man blaues Ultramarin<sup>7)</sup> mit der gleichen Menge Natriumformiat bei 350–400° bis zur vollständigen Aufhellung schmilzt. Man wäscht rasch und gründlich mit lauwarmem Wasser aus und trocknet über Phosphorpentoxyd. Beim Schmelzen entweicht kein Schwefelwasserstoff; in den Waschwässern ist kein Sulfid nachzuweisen. Eine Schwefel-Entziehung findet nicht statt, was durch den Schwefel-Gehalt

<sup>1)</sup> Naturwiss. 19, 771 [1931].

<sup>2)</sup> Es war uns vorher nicht möglich, brauchbare weiße Ultramine zu beschaffen oder darzustellen.

<sup>3)</sup> vergl. J. Hoffmann, Ztschr. anorgan. Chem. 183, 37 [1929].

<sup>4)</sup> Röntgen-Strukturanalyse nach Debye-Scherrer.

<sup>5)</sup> Transact. Faraday Soc. 25, 320 [1929] und a. a. O.

<sup>6)</sup> vergl. K. A. Hofmann, Lehrbuch d. Anorgan. Chemie, 7. Aufl.

<sup>7)</sup> Für unsere Versuche benutzten wir ein handelsübliches, kieselsäure-armes Ultramarin, das wir mit viel Wasser ausgewaschen hatten.

des weißen Körpers bestätigt wird. Eine rein weiße Farbe läßt sich nur schwer erzielen, da schon beim Auswaschen eine geringfügige hydrolytische Spaltung eintritt, die sich durch einen schwach grünlichen Stich bemerkbar macht. Nötigenfalls läßt sich die völlige Wiederaufhellung durch vorsichtige Nachbehandlung mit Wasserstoff unterhalb  $470^{\circ}$  erreichen. Mit wasserfreier Ameisensäure oder mit Ammoniumformiat lassen sich keine weißen Körper darstellen. Dagegen bekommt man leicht mit Kaliumformiat ein schön weißes Ultramarin, mit dem wir noch beschäftigt sind.

Die auffallendste Eigenschaft des durch die Formiat-Schmelze hergestellten weißen Ultramarins ist seine Blaufärbung beim Erwärmen an der Luft, unter reinem Stickstoff oder im Vakuum. Diese tritt nicht bei einer bestimmten Temperatur ein, sondern nimmt mit fortlaufendem Erhitzen stetig zu, bis bei  $550^{\circ}$  ein kräftiges Blau erreicht ist, das wir künftig als „U-Blau 2“ bezeichnen; dieses U-Blau 2 ist von dem leuchtenden Dunkelblau des gewöhnlichen Ultramarins durch helleren Ton und geringere Farbstärke deutlich unterschieden. Durch thermische Analyse konnte weder ein Umwandlungspunkt, noch eine merkliche Wärmetönung bestimmt werden. U-Blau 2 zeigt das Ultramarin-Gitterspektrum.

Analyse: Blaues Ausgangs-Ultramarin	$\text{SiO}_2$	36.9 %	Na	15.7 %	S	7.9 %
Weißes Formiat-Ultramarin .	..	36.1 %	..	18.3 %	..	7.7 %
U-Blau 2 .....	..	37.0 %	..	18.2 %	..	7.9 %

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß bei der Formiat-Schmelze eine wesentliche Alkali-Aufnahme (relativ 16.6 %) stattfindet; der Schwefel-Gehalt ändert sich nicht.

Die Zersetzung der 3 Körper mit verd. Schwefelsäure gibt bezüglich der Schwefelwasserstoff-Entwicklung und Schwefel-Ausscheidung folgendes Bild:

	Schwefel als $\text{SH}_2$	ausgeschied. Schwefel	Gesamt- schwefel
Blaues Ausgangs-Ultramarin .....	0.92 %	6.78 %	7.70 %
Weißes Ultramarin (Formiat-) .....	1.92 %	5.90 %	7.82 %
U-Blau 2 .....	1.87 %	6.15 %	8.02 %

Weißes Ultramarin und U-Blau 2 geben beide die gleichen Mengen Schwefelwasserstoff ab, und zwar doppelt soviel wie das Ausgangs-Ultramarin. Demnach sind beide als dessen Reduktionsprodukte gekennzeichnet, was auch dem verschiedenen Alkali-Gehalt entspricht. Oxydiert man das weiße Formiat-Ultramarin und das U-Blau 2 durch Schmelzen mit Alkali-chloraten oder -nitraten bei etwa  $400^{\circ}$ , so erhält man blaue Körper, deren leuchtende Farbe die Rückbildung des Ausgangs-Ultramarins anzeigen. Dies wird außerdem dadurch bewiesen, daß die beiden, mit Natriumchlorat hergestellten Oxydationsprodukte bei Zersetzung mit verd. Schwefelsäure nahezu wieder die dem Ausgangs-Ultramarin entsprechenden Zersetzungszahlen geben (1.14 % Schwefel als  $\text{SH}_2$ ; 6.35 % ausgeschiedener Schwefel).

Daß der Schwefel des gewöhnlichen blauen Ultramarins durch Schmelzen mit Alkalinitraten nicht angegriffen wird, ist folgendermaßen sichergestellt worden:

Vom Gesamtschwefel des Ultramarins wurden zu Sulfat oxydiert:

	in 1 Stde. bei 350°	in 5 Stdn. bei 350°	in 5 Stdn. bei 500°
Ultramarin allein .....	0.4 %	0.4 %	1.8 %
1 Tl. Ultramarin			
+ 2 Tle. KNO <sub>3</sub> geschmolzen .....	1.2 %	1.3 %	3.1 %
1 Tl. Ultramarin			
+ 2 Tle. Natriumnitrat geschmolzen ....	1.4 %	1.4 %	3.3 %
1 Tl. Ultramarin			
+ 2 Tle. KNO <sub>3</sub> , NaNO <sub>3</sub> geschmolzen .... (Eutektikum)	0.8 %	1.2 %	2.9 %

Die Substanzen bzw. Gemische (mit je 2 g reinem blauen Ultramarin) befanden sich in lose bedeckten Gläsern. Nach dem Erkalten wurde filtriert und ausgewaschen, im Filtrat das Sulfat bestimmt und das auf dem Filter verbliebene Ultramarin trocken und feucht auf seine Farbe geprüft. Bei allen 12 Versuchen wurde eine geringfügige Dunkelung festgestellt; sonst blieben Farbton und Farbstärke unverändert. Es folgt daraus, daß der Schwefel nicht als kolloider oder elementarer Schwefel die Blaufärbung bewirken kann; denn Schwefel selbst wird schon bei 350° vom geschmolzenen Salpeter zu Sulfat oxydiert.

Eine weitere auffällige Erscheinung ist die Hellblaufärbung des weißen Formiat-Ultramarins infolge von Hydrolyse, wobei Alkali und etwas Schwefel abgespalten werden. Läßt man weißes Ultramarin mit kaltem Wasser tagelang stehen, so wird die Flüssigkeit allmählich schwach alkalisch, ohne daß eine merkliche Farbänderung des Ultramarins eintritt. Bei Behandeln mit heißem Wasser ist schon nach 1 Stde. eine deutliche Hellblaufärbung zu beobachten, die rasch fortschreitet. Die Abgabe von Alkali läßt langsam nach, auch wenn man das Wasser mehrfach erneuert; dagegen bleibt der in den aufeinanderfolgenden Auszügen enthaltene, gebundene Schwefel zunächst konstant. U-Blau 2 zeigt dieselbe hydrolytische Spaltung wie das weiße Formiat-Ultramarin. Beide Hydrolysenprodukte liefern außerdem bei Zersetzung mit verd. Schwefelsäure fast die gleichen Mengen Schwefelwasserstoff und ausgeschiedenen Schwefel wie ihre Ausgangskörper.

#### Hydrolyse nach 32 Stdn. bei 100° und 2-maliger Wasser-Erneuerung.

	Weißes Formiat-Ultramarin	U-Blau 2
abgespaltenes Na .....	25.7 % (vom gesamten Na)	26.5 %
abgespaltener S .....	8.5 % (vom gesamten S)	9.2 %

Eine sichere Deutung dieser Hydrolysen-Vorgänge, vor allem hinsichtlich der Färbung, erwarten wir erst dann, wenn wir die in den Hydrolysen-Flüssigkeiten vorliegenden Natrium- und Schwefelverbindungen kennen werden; Schwefelnatrium war hierin bisher nicht nachzuweisen.

#### Weißes Ultramarin, dargestellt aus blauem Ultramarin in Äthylenchlorhydrin.

Wir hatten seinerzeit angegeben<sup>8)</sup>, daß blaues Ultramarin (mit 11.4 % S) bei längerem Sieden in Äthylenchlorhydrin in einen zartrosa gefärbten Körper

<sup>8)</sup> Naturwiss. 19, 771 [1931].

übergeht und als Ursache hierfür eine Schwefel-Entziehung vermutet, da die Reaktionsflüssigkeit nachweisbar Schwefel enthielt. Auf Grund weiterer Versuchs-Ergebnisse sind wir jetzt der Ansicht, daß eine Entziehung von Schwefel nicht stattfindet, und daß der in die Reaktionsflüssigkeit übergehende Schwefel von schwefelhaltigen Beimengungen des Ultramarins herrührt. Dagegen beruht die Farbänderung auf einer sehr weitgehenden Abspaltung von Alkali, die durch eine dem Äthylenchlorhydrin eigentümliche Chlorwasserstoff-Abgabe verursacht wird. Beim Erhitzen des rosa Körpers an der Luft oder in reinem Stickstoff tritt Blaufärbung auf, die durch eine aus der Umsetzung stammende Chlornatrium-Beimengung hervorgerufen wird. Fehlt diese Beimengung, so bleibt die Blaufärbung beim Erhitzen aus; man erhält sie jedoch sofort wieder, wenn man mit Chlornatrium schmilzt oder einige Zeit mit Chlornatrium-Lösung kocht; im letzteren Falle tritt teilweise Zersetzung ein.

Im Verlauf dieser Arbeiten versuchten wir, mit Äthylenchlorhydrin auch ein rein weißes Ultramarin darzustellen. Dies gelang mit einem blauen Ausgangs-Ultramarin von relativ kleinem Schwefel-Gehalt (7.9% S) unter sonst gleichen Bedingungen. In der Reaktionsflüssigkeit fanden wir 94%, also fast den gesamten Natrium-Gehalt des Ausgangs-Ultramarins abgespalten vor. Dieser weiße Äthylenchlorhydrin-Körper kann nicht mehr mit Chlornatrium, wohl aber durch Schmelzen mit Schwefelnatrium in eine zartblaue, durch Kochen mit Schwefelnatrium-Lösung in eine zartgrüne Verbindung übergeführt werden.

Wir werden diesen Weg der Alkali-Abspaltung und ihren Einfluß auf die Ultramarin-Färbungen weiter verfolgen. Augenblicklich können wir noch angeben, daß der weiße Äthylenchlorhydrin-Körper weitgehend amorph ist, weil sein Röntgen-Bild kaum noch Linien des Ultramarin-Gitters aufweist.

### 55. Fritz Micheel und Hertha Micheel:

#### Zur Kenntnis der Konfiguration der $\alpha$ - und $\beta$ -Formen in der Zuckerreihe; die Konfiguration des Glucosamins<sup>1)</sup> (II. Mitteil.).

[Aus d. Allgem. chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]  
(Eingegangen am 28. Dezember 1931.)

In der ersten Mitteilung<sup>2)</sup> konnte gezeigt werden, daß das verschiedenartige Verhalten der Aceto-halogenzucker gegenüber Trimethylamin geeignet ist, um über die Konfiguration ihrer  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen Aussagen zu machen. Nur diejenigen Aceto-halogenzucker erwiesen sich als befähigt, mit Trimethylamin unter Bildung eines quaternären Ammoniumsalzes zu reagieren, bei denen die Substituenten an den C-Atomen 1 und 2 in *cis*-Stellung stehen (I) (Aceto-brom-glucose, -arabinose u. a.). Die Bildung der Ammoniumsalze verläuft sehr wahrscheinlich unter Waldenscher Umkehrung am C-Atome 1 und führt zu einem *trans*-Derivate (II). Der Grund für das Unvermögen der *trans*-Aceto-halogenzucker (III) (Aceto-brom-mannose, -rhamnose u. a.), sich mit Trimethylamin umzusetzen, ist nicht mit

<sup>1)</sup> Die Ergebnisse dieser und der folgenden Mitteilung lagen Ende des Jahres 1930 vor. Aus äußeren Gründen erfolgt die Veröffentlichung erst jetzt.

<sup>2)</sup> B. 63, 386 [1930].