

Anonyme. Journal für praktische Chemie...1834 (I)-. 1921 . Aug. 1920-Mdrz 1921.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

\*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

\*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer [ici pour accéder aux tarifs et à la licence](#)

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

\*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés sauf dans le cadre de la copie privée sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

\*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source Gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue par un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter [reutilisation@bnf.fr](mailto:reutilisation@bnf.fr).

***Journal für praktische  
Chemie***

**Tome 101/102**

**Volume 66**

***Berlin* 1920-21**

2742



**JOURNAL**  
**FÜR**  
**PRAKTISCHE**  
**CHEMIE**

**GEGRÜNDET**

**VON**

**OTTO LINNÉ ERDMANN.**



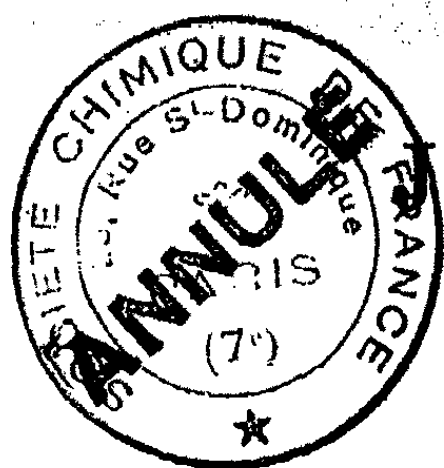
**BAND 209.**

---

**LEIPZIG, 1921.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.**





**JOURNAL**

*CPm 127*

FÜR

**PRAKTISCHE**

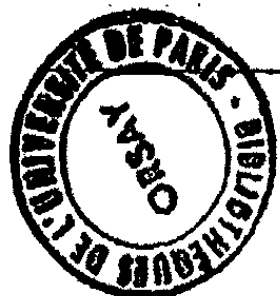
**C H E M I E**

**NEUE FOLGE**

**HERAUSGEGEBEN**

**VON**

**J. BREDT, TH. CURTIUS, K. ELBS,  
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW**



**BAND 101.**

**MIT EINER TAFEL.**

---

**LEIPZIG, 1921.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.**

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten  
Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“  
bestimmt sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius  
Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16, senden.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



## Inhalt

zu Band 101.

(Neue Folge.)

### Erstes bis drittes Heft.

(August 1920.)

|                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Seite |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität<br>Frankfurt a. M., Institut des physikalischen Vereins.<br>Martin Freundt: Beitrag zur Kenntnis des Kodeins;<br>nach Versuchen von W. W. Melber und Erich<br>Schlesinger. (Hierzu Tafel I) . . . . .                  | 1     |
| W. König und H. Haller: Über einige neue Abkömmlinge<br>der J-Säure . . . . .                                                                                                                                                                                                     | 38    |
| Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hoch-<br>schule zu Karlsruhe.<br>Hartwig Franzen und Gustav Stäuble: Über Um-<br>setzungsbeeinflussungen durch Substituenten. 4. Mit-<br>teilung: Über die bevorzugten Substitutionspunkte<br>am 2-Aminonaphtalin. . . . . | 58    |
| Wilhelm Steinkopf und Fritz Beiersdorf: Über die kata-<br>lytische Hydrierung linksdrehender Javaölfractionen . . .                                                                                                                                                               | 75    |
| Wilhelm Steinkopf und Julius Herold: Über die Dar-<br>stellung von Thionylfluorid und über Versuche zur Dar-<br>stellung von Carbonylfluorid. . . . .                                                                                                                             | 79    |
| Wilhelm Steinkopf und Hans Winternitz: Über Be-<br>ziehungen zwischen dem Asphalt- und Koksgehalt der<br>Erdöle . . . . .                                                                                                                                                         | 82    |



|                                                                         |       |
|-------------------------------------------------------------------------|-------|
| Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität<br>Budapest. | Seite |
| F. Mauthner: Die Synthese des Metadioxybenzaldehyds                     | 93    |

#### Viertes bis sechstes Heft.

(Oktober 1920.)

|                                                                                                                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| O. Hinsberg: Zweikerntheorie der Atome und periodisches<br>System . . . . .                                                                                                                                            | 97  |
| O. v. Rechenberg: Normaldampfdrucke . . . . .                                                                                                                                                                          | 112 |
| J. Tröger und G. Lange: Über o-, m- und p-Toluolazo- $\alpha$ -<br>naphthylhydrazinsulfosäure . . . . .                                                                                                                | 123 |
| J. Tröger und E. Nolte: Experimentaluntersuchung über<br>einen etwaigen Einfluß elektronegativer Gruppen auf die<br>Beweglichkeit der Methylen-Wasserstoffatome in aryl-<br>sulfonylierten Methylenderivaten . . . . . | 136 |
| J. Tröger und R. Wunderlich: Über die Einwirkung von<br>Diazoniumsalzen auf arylsulfonylierte Acetonitrile und<br>Propionitrile . . . . .                                                                              | 157 |
| Clemens Kleber und Wolff Frh. von Rechenberg: Eine<br>neue Bestimmungsmethode von Cineol (Eucalyptol) in<br>ätherischen Ölen . . . . .                                                                                 | 171 |

#### Siebentes bis neuntes Heft.

(Januar 1921.)

|                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Walther Dilthey: Über Pyryliumverbindungen. VIII. Mit-<br>bearbeitet von G. Bauriedel, G. Geisselbrecht,<br>A. Seeger und J. Winkler . . . . .                                                                                          | 177 |
| W. Dilthey und Chr. Bloss: In m-Stellung substituierte<br>Pyryliumsalze. (Über Pyryliumverbindungen. IX) . . . . .                                                                                                                      | 207 |
| F. Lenze, B. Pleus und J. Müller: Über Untersuchungen<br>von Holzzellstoff . . . . .                                                                                                                                                    | 213 |
| Mitteilung aus dem Laboratorium für chemische Technologie<br>organischer Stoffe der Technischen Hochschule in Wien.<br>B. Linke: Über die Einwirkung der drei isomeren Äthyl-<br>aminobenzoessäuren auf Benzo- und Toluchinon . . . . . | 265 |

## Zehntes bis zwölftes Heft.

(März 1921.)

|                                                                                                                                                                                                                               | Seite |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| <b>Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.</b>                                                                                                                                         |       |
| J. Bredt und Aug. Goeb: Über das p-Diketocamphan und die Konstitution des Schrötterschen Oxycamphers . . . . .                                                                                                                | 278   |
| Ragnar Söderquist: Über optisch-aktive 1-Amino-1,2-diphenyläthane . . . . .                                                                                                                                                   | 293   |
| Ernst Stern: Über vegetabilische Holzleime . . . . .                                                                                                                                                                          | 308   |
| E. Bamberger: Bemerkungen zur Umlagerung der Nitroparaffine . . . . .                                                                                                                                                         | 328   |
| <b>Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.</b>                                                                                                                                        |       |
| Hartwig Franzen und Irene Rosenberg: Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten. 5. Mitteilung: Über den Einfluß von Chlor und Brom auf die Umsetzungsgeschwindigkeit des Benzylchlorids mit Natriumäthylat . . . . . | 338   |
| <b>Mitteilung aus dem allgem. chemischen Institut der Universität Göttingen.</b>                                                                                                                                              |       |
| Heinrich Remy: Über die Einwirkung von Salzsäure auf die Tetroxyde des Rutheniums und des Osmiums . . . . .                                                                                                                   | 341   |



Mitteilung aus dem chem. Laborator. der Universität  
Frankfurt; Institut des physikalischen Vereins.

Beitrag zur Kenntnis des Kodeins;

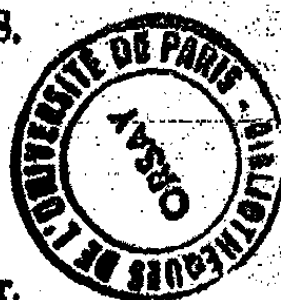
von

Martin Freund <sup>1)</sup>,

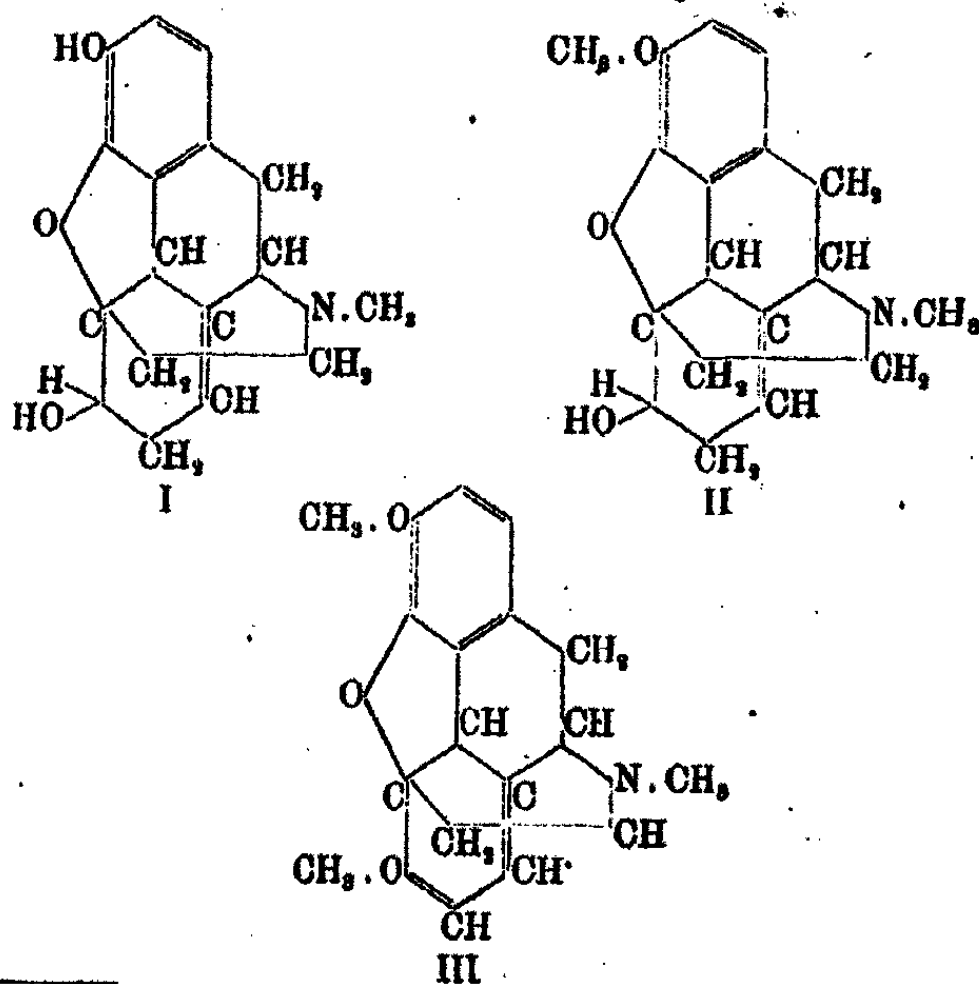
nach Versuchen von W. W. Melber und Erich Schlesinger.

(Hierzu Tafel I.)

(Eingegangen am 5. April 1919.)



Nach jahrzehntelangen Forschungen über Morphin und Kodein, welche von Vongerichten, Knorr und Pschorr ausgeführt und durch Untersuchungen von M. Freund und seinen Mitarbeitern über Thebain ergänzt worden sind, hat Knorr die Konstitution des Morphin (I), Kodein (II), Thebain (III) durch folgende Formeln zum Ausdruck gebracht:



<sup>1)</sup> Nachgelassene Arbeit von M. Freund, an welcher er die letzte Korrektur nicht mehr hat erledigen können.



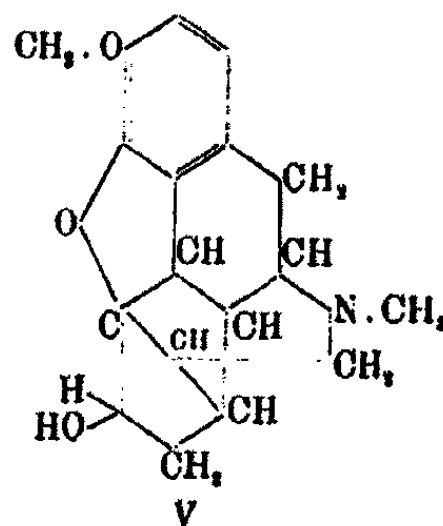
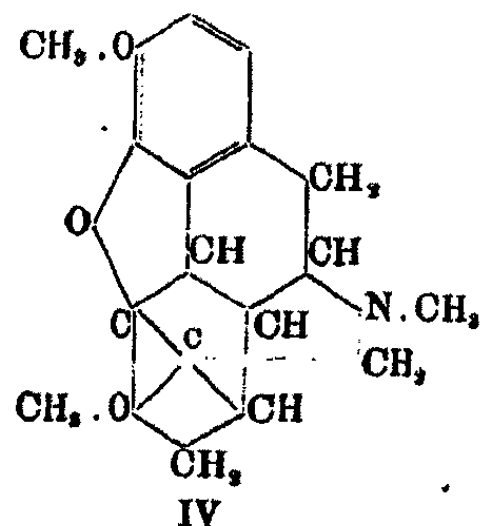
## 2 Freund: Beitrag zur Kenntnis des Kodeins.

In letzter Zeit sind aber Zweifel entstanden, ob diese Alkaloide tatsächlich eine bzw. zwei aliphatische Doppelbindungen enthalten, wie jene Strukturformeln sie aufweisen. So machten Gadamer<sup>1)</sup>, von Braun<sup>2)</sup> und neuerdings Freund und Speyer<sup>3)</sup> Beobachtungen, die gegen das Vorhandensein von aliphatischen Doppelbindungen sprechen. Die Letztgenannten untersuchten das Verhalten des Phenylldihydrothebains gegen Reduktionsmittel.

Alle üblichen Methoden, selbst die so außerordentlich energische elektrolytische Reduktion nach Tafel, ließen das Phenylldihydrothebain unverändert. Nur bei der Behandlung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium wurde eine Aufnahme von einem Mol. Wasserstoff festgestellt, und eine neue Base von der Zusammensetzung



erhalten, die sich aber als sekundär erwies. Der aufgenommene Wasserstoff ist also nicht an eine Kohlenstoffdoppelbindung angelagert, sondern zur Sprengung des stickstoffhaltigen Ringes verbraucht worden. Freund und Speyer schlossen daraus, daß im Phenylldihydrothebain und ebenso im Thebain keine Doppelbindung vorhanden sei und stellten für dieses Alkaloid eine Formel mit einem zentralen Kohlenstoffatom (IV) zur Diskussion, welche, wenn sie sich als richtig erweisen sollte, zur Abänderung der Knorr'schen Kodeinformel (II) in (V) führen würde:



<sup>1)</sup> Z. f. angew. Chem. 26 I, 526 (1913).

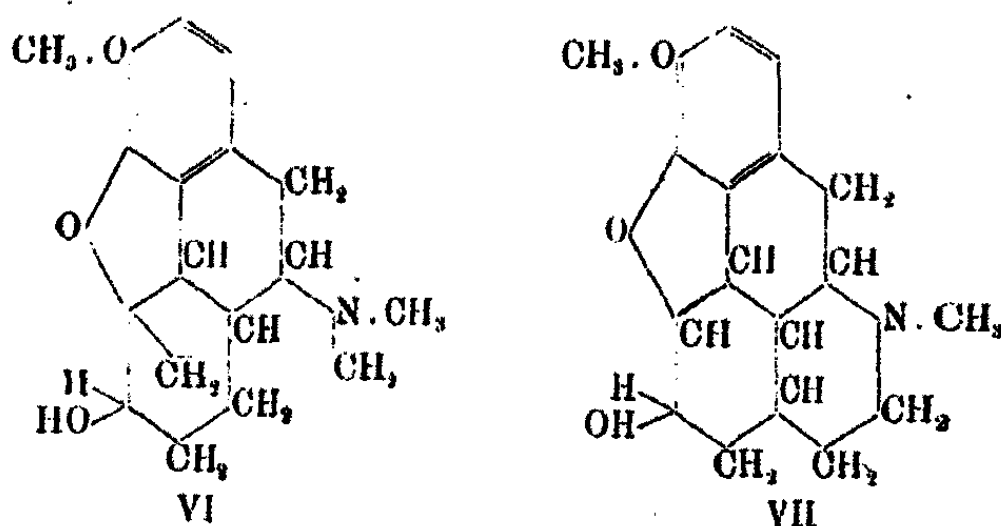
<sup>2)</sup> Ber. 47, 2314 (1914).

<sup>3)</sup> Ber. 49, 1287 (1916).

### Freund: Beitrag zur Kenntnis des Kodeins. 3

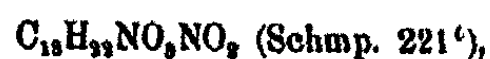
Um diese Annahme zu prüfen, ist das Dihydrokodein welches nach der Vorschrift von Oldenberg<sup>1)</sup> aus Kodein durch Schütteln mit Palladium und Wasserstoff dargestellt wurde, einer weiteren Untersuchung unterworfen worden.

Leitet man das Dihydrokodein von der Knorr'schen Kodeinformel (II) ab, so kommt für dasselbe nur eine Formel, nämlich (VI), in Betracht. Legt man dagegen für Kodein die Freund'sche Formel (IV) zugrunde, so ließe sich die Wasserstoffaufnahme nur erklären, wenn man Aufspaltung einer einfachen Kohlenstoffbindung annimmt, welche zwischen dem zentralen Kohlenstoff  $C_{15}$  und  $C_8$  oder  $C_6$  erfolgen könnte, so daß für Dihydrokodein außer Formel VI auch noch Formel VII in Betracht käme.



Versuche, durch Abbau des Dihydrokodeins mittels Oxydation eine Entscheidung darüber herbeizuführen, welche von den beiden Formeln der Base zuzuteilen ist, führten zu keinem Ergebnis. Das Dihydrokodein ist gegen Oxydationsmittel viel widerstandsfähiger als das Kodein. Während dieses durch Chromsäure in Kodeinon oder Oxykodein<sup>2)</sup> übergeführt werden kann, blieb das Dihydrokodein selbst beim Kochen damit unverändert.

Mit Salpetersäure in essigsaurer Lösung behandelt, lieferte das Dihydrokodein eine Mononitroverbindung von der Zusammensetzung



wobei aller Wahrscheinlichkeit nach die Nitrogruppe im Benzolkern für das H-Atom an  $C_1$  eintritt. Für diese Ver-

<sup>1)</sup> D.R.P. Nr. 280283. Kl. 12 p.

<sup>2)</sup> Ber. 36, 3067 (1903).



#### 4 Freund: Beitrag zur Kenntnis des Kodeins.

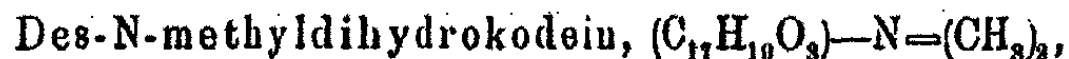
bindung kommen zwei Formeln in Betracht, je nachdem das Dihydrokodein Formel VI oder Formel VII besitzt.

Bei dem Abbau des Dihydrokodeins nach der Hofmannschen Methode, durch erschöpfende Methylierung, wurde zunächst das Jodmethylat, Krystalle vom Schmp. 257° und der Zusammensetzung



erhalten.

Durch Behandeln mit Alkali ging die Substanz in eine neue tertiäre Base über, welche aus einem klaren viskosen Öl bestand. Für diese als



bezeichnete Base kommen vier Formeln in Betracht; da von jeder Formel Dihydrokodein (VI oder VII) sich zwei Isomere ableiten lassen, je nach der Richtung, in welcher die Öffnung des stickstoffhaltigen Ringsystems erfolgt.

Diese Base vereinigt sich mit Jodmethyl zu einem krystallisierten bei 173–176° schmelzenden Jodmethylat,

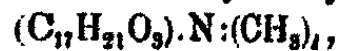


welches leicht Trimethylamin abspaltet. Der dabei zu erwartende stickstofffreie Körper

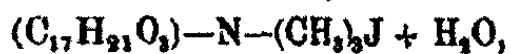


scheint jedoch sehr zersetzlich zu sein; seine Isolierung in reinem Zustand ist nicht geglückt.

Die des-Base nimmt bei der Reduktion nach Paal ein Molekül Wasserstoff auf. Man wird nicht fehlgehen in der Annahme, daß hierbei die Kohlenstoffdoppelbindung, welche bei dem Aufspringen des stickstoffhaltigen Ringes entsteht, zu einer einfachen gelöst wird. Das so entstehende



für welches wiederum analog dem Des-N-methyldihydrokodein vier Formeln in Betracht zu ziehen sind, ist eine helle syrupöse Masse, die keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Mit Jodmethyl vereinigt sie sich zu einem krystallinischen, bei 221–224° schmelzenden Jodmethylat



welches leicht Trimethylamin abspaltet. Auch hier gelang es nicht, das zugehörige stickstofffreie Produkt in analysierbarem Zustand zu isolieren.

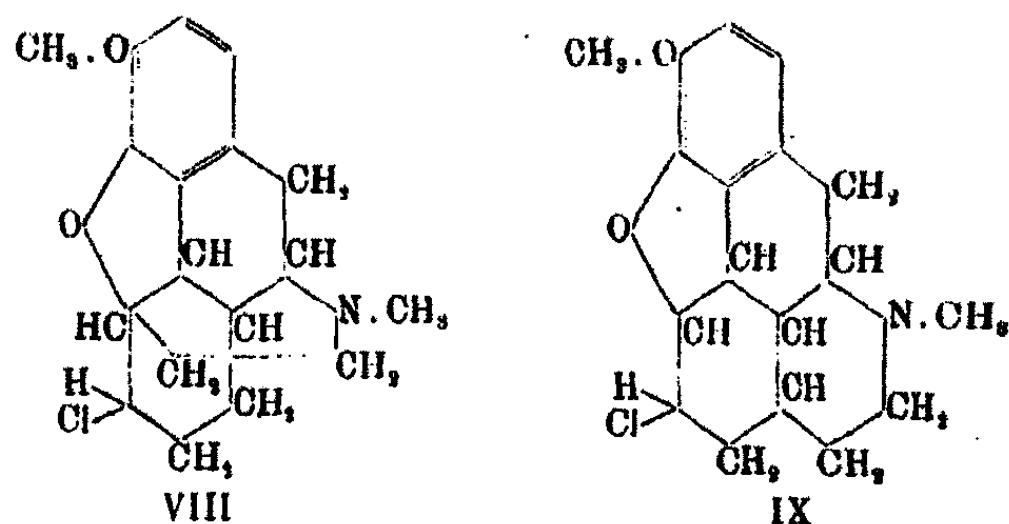
In der Hoffnung, daß es gelingen würde, zu beständigen Abbauprodukten zu gelangen, wenn man die im Dihydrokodein vorhandene Hydroxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt, wurde zunächst, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dihydrokodein, das bei 172—174° schmelzende

#### Chlorodihydrokodid

von der Zusammensetzung



dargestellt, für welches die beiden Formeln VIII bzw. IX denkbar sind.



Bevor wir die Versuche beschreiben, welche zum Ersatz des Chloratoms im Chlorodihydrokodid gegen Wasserstoff unternommen wurden, sei das Verhalten der Verbindung bei der Oxydation und beim Hofmannschen Abbau erwähnt.

Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Chlorodihydrokodid in essigsaurer Lösung gelang es, eine krystallisierte Substanz vom Schmp. 214° und der Zusammensetzung



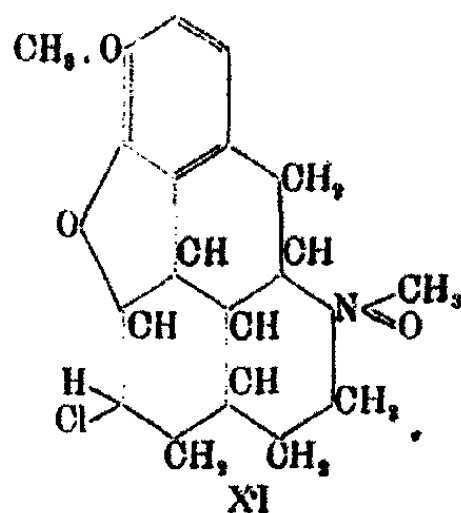
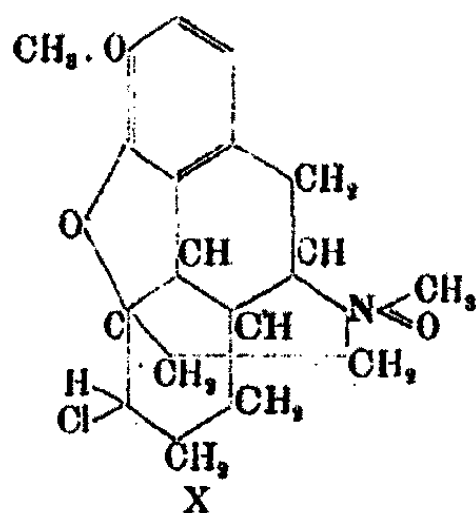
zu isolieren, welche sich vom Ausgangsmaterial durch einen Mehrgehalt von einem Atom Sauerstoff unterscheidet. Es konnte nachgewiesen werden, daß es sich um das

#### Aminoxyd des Chlorodihydrokodids

handelt, da es durch Behandlung mit schwefliger Säure in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt wird. Für das Aminoxyd

# 6 Freund: Beitrag zur Kenntnis des Kodeins.

kommt also eine der beiden folgenden Formeln X oder XI in Betracht:

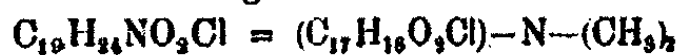


Wurde das Chlorodihydrokodik, in Eisessig gelöst, in der Wärme mit Salpetersäure in Reaktion gebracht, so ging es in eine gelbe krystallisierte Substanz vom Schmp. 223—224° über, deren Analysen auf keine einigermaßen verständliche Formel stimmen. Sie wurde nicht weiter untersucht.

Als tertiäre Base addiert das Chlorodihydrokodik Jodmethyl unter Bildung des Chlorodihydrokodikjodmethylats, einer krystallinischen Substanz von der Zusammensetzung



Die bei 244° schmelzenden Nadeln wurden mit Kalilauge erhitzt und gingen dabei in eine bei 103° schmelzende Base von der Zusammensetzung



über, die als

Des-N-methylchlorodihydrokodik

bezeichnet worden ist, und für welches man wieder wie beim Des-N-methyldihydrokodein die Auswahl zwischen vier Formeln hätte.

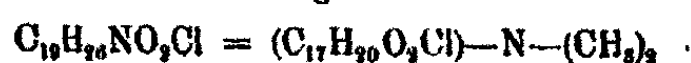
Dieses Des-N-methylchlorodihydrokodik addiert beim Erwärmen leicht Jodmethyl, unter Bildung eines in feinen Nadeln krystallisierenden, bei 272° schmelzenden Jodmethylats von der Zusammensetzung



für welches wiederum vier Formeln in Betracht kommen, welche den für die des-Base möglichen entsprechen. — Beim Erhitzen mit Alkali spaltet dasselbe reichliche Mengen Trimethylamin ab; der zu erwartende stickstofffreie Körper erwies sich als sehr zersetzlich und konnte nicht gefaßt werden.



Beim Schütteln des bei 108° schmelzenden des-N-methylchlorodihydrokods mit koll. Palladium und Wasserstoff wurde ein Mol. Wasserstoff aufgenommen, unter Bildung einer dihydrierten des-Base, die keine Neigung zur Krystallisation zeigte, und daher nicht analysiert wurde. Es kommt ihr jedenfalls die Zusammensetzung



zu, denn sie lieferte ein krystallisiertes Jodmethylat vom Zersetzungspunkt 290—291°, das die Zusammensetzung



hatte, und als

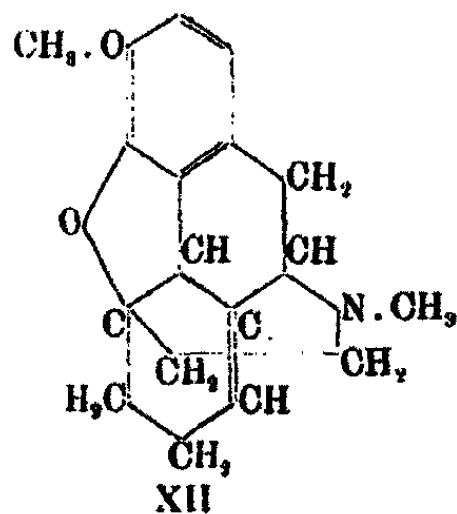
Dihydro-des-N-methylchlorodihydrokoddjodmethylat zu bezeichnen ist. Das Jodmethylat spaltet leicht Trimethylamin ab. Das zu erwartende stickstofffreie Produkt konnte nicht in analysierbarem Zustand gewonnen werden.

Da die vorstehend beschriebenen Versuche keinerlei Entscheidung gebracht hatten, ob die Knorrsche Kodeinformel II oder die abgeänderte Formel V dem Alkaloid zukommt, so wandten wir uns dem Studium des Desoxykodeins und verwandter Basen zu.

Als „Desoxykodein“ haben Knorr und Wäntig<sup>1)</sup> eine Base bezeichnet, die sie aus α- und β-Chlorkodid durch Behandeln mit Zink und Alkohol erhalten haben; man sollte eigentlich mit diesem Namen die Base belegen, welche aus Kodein durch bloßen Ersatz der Alkoholhydroxylgruppe durch Wasserstoff entsteht,



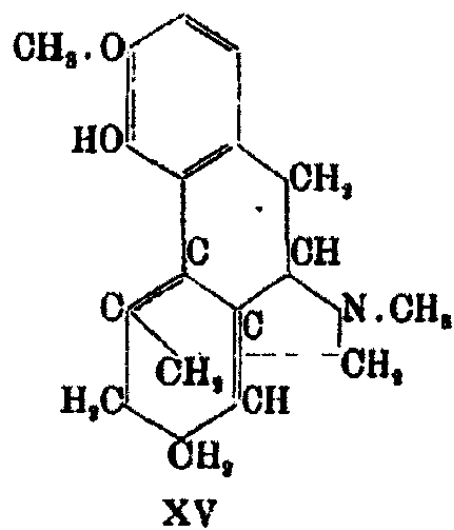
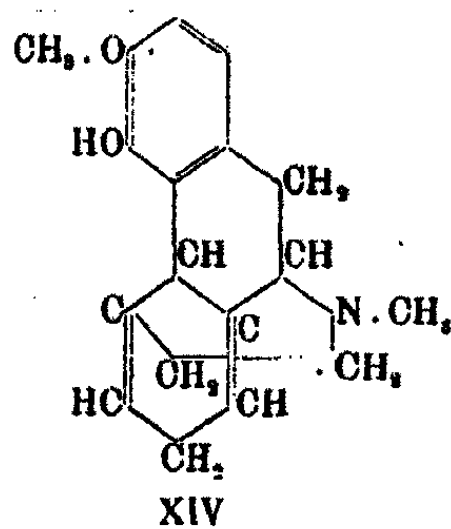
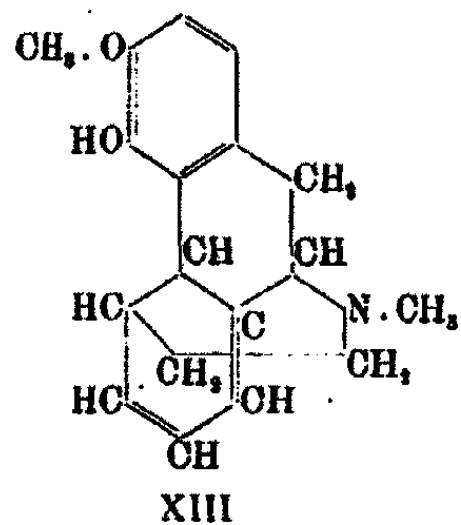
und die, von der Knorrschen Kodeinformel (II) abgeleitet, folgende Konstitution besitzen müßte:



<sup>1)</sup> Ber. 40, 977 (1907).

# 8 Freund: Beitrag zur Kenntnis des Kodeins.

Das Knorr-Wäntigsche Desoxykodein ist aber eine Base von Phenolcharakter, welche durch Aufspaltung der Sauerstoffbrücke entstanden ist. Nimmt man an, daß dies durch Anlagerung von 1 Mol. Wasserstoff erfolgt ist, so muß das Chloratom bei der Reaktion als Chlorwasserstoff, unter Bildung einer zweiten aliphatischen Doppelbindung, ausgetreten sein, entsprechend Formel XIII bzw. XIV. Wenn sich die Reaktion anders vollzieht, nämlich unter Substitution des Chloratoms gegen Wasserstoff, hydrolytischer Aufspaltung der Sauerstoffbrücke und darauffolgender Abspaltung von 1 Mol. Wasser, so käme für das Desoxykodein noch die dritte Formel XV in Betracht.



Denkt man sich eine von beiden Doppelbindungen — das Desoxykodein müßte ja zwei aliphatische Doppelbindungen besitzen — durch Addition von Wasserstoff gelöst, so lassen sich, je nach Lage der verbleibenden Doppelbindung, für die entstehende Dihydrobase verschiedene Formeln herleiten. Es ist uns gelungen, eine krystallisierte, phenolische Dihydrobase von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{23}NO_2$  und dem Schmp. 117—118° auf-

zufinden, die wir als krystallisiertes Dihydrodesoxykodein bezeichnen. Dieselbe Zusammensetzung und den Namen Desoxydihydrokodein haben Knorr und Wäntig<sup>1)</sup> einer Base vom Schmp. 132° erteilt. Diese Base, welche jene Forscher aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlorokodid direkt, wie auch indirekt aus Desoxykodein durch Reduktion mit Natrium und Alkohol herstellten, ist aber nach unseren Untersuchungen Tetrahydrodesoxykodein; die Werte für  $C_{18}H_{23}NO_2$  und  $C_{18}H_{25}NO_2$  liegen so nahe beinander, daß die Elementaranalyse keine Entscheidung bringen kann. Die neuen, von uns aufgefundenen Methoden zur Darstellung der Knorr-Wäntig-schen Base vom Schmp. 132° lassen aber keinen Zweifel daran, daß das Desoxykodein, wenn man es, wie jene Forscher, mit Natrium und Alkohol behandelt, zwei Mol. Wasserstoff aufnimmt.

Welche von obigen drei Formeln XIII, XIV, XV man auch dem Desoxykodein zuschreiben mag, so führen sie doch alle zu einem und demselben tertiärbasischen Tetrahydroderivat; das Auftreten einer strukturisomeren oder stereoisomeren Base ist, wenn Kodein die Knorr'sche Formel II besitzt, nicht zu erwarten. Wohl aber könnten zwei Strukturisomere auftreten, wenn dem Kodein Formel V zukommt. In der Tat ist es uns gelungen, aus dem Desoxykodein bei der Reduktion mit Palladiumwasserstoff eine zweite Base  $C_{18}H_{25}NO_2$  vom Schmp. 147—148° zu erhalten; die Bildung der beiden isomeren Basen erklärt sich durch die Annahme, daß im Kodein Formel V einmal die Bindung des zentralen Kohlenstoffatoms mit  $C_6$ , das andere Mal mit  $C_8$  durch Addition von 1 Mol. Wasserstoff gelöst wird. Die Tafel I erläutert den Gang der Herstellung der beiden Tetrahydrobasen und anderer Verbindungen auf Grund der Kodeinformel V. Dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlorokodid käme dann Formel XVI zu; dem amorphen, alkalilunlöslichen Dihydrodesoxykodein, welches wir bei der Reduktion von  $\alpha$ -Chlorokodid mit Palladiumwasserstoff erhalten haben, könnte Formel XVII zugeschrieben werden. Bei seiner Bildung würde außer dem Ersatz des Chloratoms durch Wasserstoff die Bindung zwischen dem Zentralkohlenstoffatom  $C_{16}$  und  $C_8$  gelöst werden; bei weiterer elektrolytischer Reduktion dieser Base wird unter Aufnahme von 1 Mol.  $H_2$  die

<sup>1)</sup> Ber. 40, 3860 (1907).



## 10 Freund: Beitrag zur Kenntnis des Kodeins.

Sauerstoffbrücke gesprengt und es entsteht eines der beiden Tetrahydrodesoxykodeine von der Formel XXI, das sich identisch erwies mit dem von Knorr-Wäntig aus Chlorokodid erhaltenen Tetrahydroprodukt vom Schmp. 132°. Bei dieser Reaktion werden also 3 Mol. H<sub>2</sub> verbraucht, eines zur Substitution des Chloratoms, das zweite zur Lösung der Bindung zwischen C<sub>15</sub> und C<sub>8</sub> und das dritte zur Sprengung der Sauerstoffbrücke. Ein anderer, neuer Weg führt vom Kodein (V) über Dihydrokodein (XVIII), wobei Aufspaltung zwischen C<sub>15</sub> und C<sub>8</sub> eintritt, zum Chlorodihydrokodid (XIX). Mit Palladiumwasserstoff reagiert es nicht, durch elektrolytische Reduktion tritt Eliminierung des Chlors, hydrolytische Aufspaltung der Sauerstoffbrücke und Abspaltung von 1 Mol. Wasser ein, unter Bildung einer phenolischen, tertiären, krystallisierten Base vom Schmp. 117—118°, welcher man Formel XX beilegen kann. Diese Base entsteht auch aus Chlorokodid (XVI) durch elektrolytische Reduktion. Auf einem dritten Weg bildet sich die Base XX, wenn man Desoxykodein (XXII) elektrolytisch reduziert. Die Dihydrodesoxybase (XX) nimmt, mit Palladiumwasserstoff behandelt, 1 Mol. H<sub>2</sub> auf, und geht in das Knorr-Wäntigsche Tetrahydroprodukt (XXI) über. Dieses soll als α-Tetrahydrodesoxykodein bezeichnet werden. Das isomere, neu aufgefundene β-Derivat (XXIII) entsteht aus dem Desoxykodein (XXII) mittels Palladiumwasserstoff unter Aufnahme von 2 Mol. H<sub>2</sub>.

In diesen Formeln ist angenommen, daß beim Übergang von Kodein V in Dihydrokodein XVIII die Bindung zwischen dem zentralen Kohlenstoff und C<sub>8</sub>, beim Übergang von dem Desoxykodein XXII in β-Tetrahydrodesoxykodein XXIII die Bindung zwischen dem zentralen Kohlenstoff und C<sub>8</sub> gelöst wird. Es könnte aber auch umgekehrt sein; die Konstitution der beiden tetrahydrierten Basen ist noch nicht so weit aufgeklärt, daß man sicher sagen könnte, welche von den beiden Formeln XXI und XXIII der α-Base (Schmp. 132°) und der der β-Base (Schmp. 146°) zukommt.

Die β-Tetrahydrobase haben wir einem eingehenden Studium unterworfen. Sie liefert ein aus Alkohol gut krystallisierendes Chlorhydrat



vom Schmp. 262°.

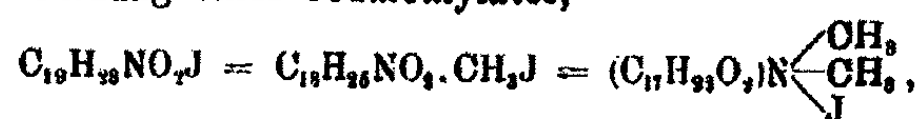
Freund: Beitrag zur Kenntnis des Kodeins. 11

Das Jodhydrat, aus Wasser krystallisiert, hat die Zusammensetzung



und schmilzt bei 240—241°.

Der tertiäre Charakter der Base erhält eine Bestätigung aus der Bildung eines Jodmethylenates,



welches Krystalle vom Schmp. 263° bildet. Der Nachweis einer Phenolhydroxylgruppe erfolgte durch Alkylierung mit Dimethylsulfat in Gegenwart von Alkali und führte zu einem

Methoxytetrahydro-des-oxykodeinjodmethylenat,



vom Schmp. 255—256°. Dieses Jodmethylenat ließ sich in eine ölige Des-Base verwandeln, welche nicht analysiert wurde, der aber die Zusammensetzung



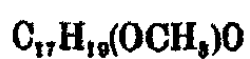
zukommen muß, da das krystallisierte Jodhydrat der Base die Zusammensetzung



besitzt. Das Jodmethylenat der Des-Base bildet einen gut krystallisierten Körper vom Schmp. 188° und der Zusammensetzung



Es zerfiel beim Verkochen mit Alkali unter Abspaltung von Trimethylamin und Bildung eines öligen Produktes, welches vermutlich aus dem stickstofffreien Rest



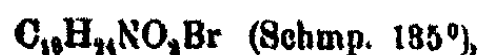
bestand, aber nicht weiter untersucht wurde.

Versuche, an das Tetrahydrodesoxykodein noch weiter Wasserstoff anzulagern, verliefen erfolglos. Sowohl bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure wie mit Natrium und Alkohol und auch bei elektrolytischer Reduktion nach Tafel wurde die Base stets quantitativ unverändert zurtückerhalten. Sie wurde



## 12 Freund: Beitrag zur Kenntnis des Kodeins.

noch weiter charakterisiert durch Darstellung eines krystallisierten Bromderivates von der Zusammensetzung



in welchem das Bromatom ein H-Atom des Kernes I substituiert zu haben scheint. Durch elektrolytische Reduktion ließ sich das Bromatom durch Wasserstoff ersetzen, wobei die Tetrahydrobase zurückgewonnen wurde.

### Experimenteller Teil.

#### Dihydrokodein.

Oldenberg<sup>1)</sup> stellt das Dihydrokodein durch Schütteln einer Kodeinlösung mit kolloidalem Palladium im Wasserstoffstrom her und gibt für das mehrmals aus Wasser oder verd. Alkohol umkrystallisierte Produkt den Schmp. 62–63° an. Uns gelang es nach derselben Methode, die einige Abänderungen erfuhr, ein Produkt zu fassen, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 86–88° schmolz. Um bestehende Zweifel über die Identität des von Oldenberg dargestellten Dihydrokodeins mit diesem Körper zu beseitigen, wurde das käufliche „Parakodin“, das saure weinsaure Salz des Dihydrokodeins, mit Alkali versetzt, das entstandene halbfeste Produkt in warmem Methylalkohol gelöst, worauf beim Abkühlen gut ausgebildete Krystalle entstanden. Dieses Dihydrokodein zeigte denselben Schmp. 86–88° und war somit mit dem von uns dargestellten identisch.

100 g Kodein wurden in 500 ccm Wasser und 20 ccm Eisessig gelöst, hierzu 25 ccm einer kolloidalen Palladiumlösung (1 ccm enthielt 0,0025 g Pd) gegeben und so lange mit Wasserstoff geschüttelt, bis keiner mehr aufgenommen wurde. Die Lösung wurde von dem völlig ausgeflockten Palladium abfiltriert und mit Kalilauge (1:1) übersättigt, worauf sich ein Öl abschied, das sofort zu krystallisieren begann. Nachdem alles erstarrt war, wurde abgenutscht und mit Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute betrug 95 g; das Produkt war für

<sup>1)</sup> D.R.P. Nr. 260283. Kl. 12 p.

die weiteren Versuche rein genug. Eine aus Methylalkohol umkrystallisierte Probe schmolz bei 86–88°.

#### Versuch zur Oxydation von Dihydrokodein.

Entsprechend der Vorschrift von Knorr<sup>1)</sup> zur Darstellung von Oxykodein wurden 3 g Dihydrokodein, gelöst in einem Gemisch von 80 ccm Wasser und 17 g konzentrierter Schwefelsäure, mit 0,9 g Chromsäure, die in 2 ccm Wasser gelöst wurden, bei einer Temperatur von 5–10° behandelt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Soda neutralisiert, abfiltriert und das Filtrat mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Vertreiben des Chloroforms wurde eine ölige Base erhalten, die sich durch das Jodmethylat als unverändertes Dihydrokodein erwies. Eine zweite Oxydation, unter denselben Bedingungen bei 40–50° ausgeführt, ergab wiederum Ausgangsmaterial und eine dritte bei Siedehitze ausgeführte Oxydation führte zu demselben negativen Erfolg.

#### Nitrodihydrokodein.

5 g Dihydrokodein wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und hierzu unter Kühlung im Kältegemisch 3 ccm konzentrierte Salpetersäure langsam zugetropft. Das Gemisch wurde mit 500 ccm Wasser verdünnt und unter Kühlung mit verdünntem Ammoniak neutralisiert. Die sich hierbei ausscheidende gelbe Substanz wurde abfiltriert, das Filtrat ausgeäthert, und die nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende Substanz dem Filtrerrückstand beigefügt. Die Ausbeute betrug 3,9 g. Die Substanz wurde aus Alkohol umkrystallisiert und als gelbes Krystallmehl erhalten, das bei 221° schmolz und dessen Analyse auf ein Nitrodihydrokodein hinwies.

- I. 0,1689 g gaben 0,3786 g CO<sub>2</sub> und 0,1000 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1586 g „ 0,3640 g „ „ 0,0957 g „  
 III. 0,1653 g „ 11,6 ccm N bei 15° und 740 mm.

| Berechnet für                                                     |       | Gefunden: |       |        |
|-------------------------------------------------------------------|-------|-----------|-------|--------|
| C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> : |       | I.        | II.   | III.   |
| C                                                                 | 62,40 | 63,00     | 62,59 | — %    |
| H                                                                 | 6,41  | 6,83      | 6,75  | — „    |
| N                                                                 | 8,00  | —         | —     | 8,02 „ |

<sup>1)</sup> Ber. 36, 3067 (1903).

# 14 Freund: Beitrag zur Kenntnis des Kodeins.

## Dihydrokodeinjodmethylat.

6 g Dihydrokodein wurden mit 15 g Jodmethyl auf dem Wasserbade erwärmt, wobei zuerst Lösung eintrat, dann sich ein weißes Salz ausschied, das aus Alkohol umkrystallisiert bei 257° schmolz. Ausbeute 5,5 g.

- I. 0,1588 g gaben 0,2997 g CO<sub>2</sub> und 0,0838 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0,1591 g „ 0,3007 g „ „ 0,0860 g „
- III. 0,4084 g „ 0,2157 g AGJ.

| Berechnet für                                      |       | Gefunden: |       |         |
|----------------------------------------------------|-------|-----------|-------|---------|
| C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub> J: |       | I.        | II.   | III.    |
| C                                                  | 51,45 | 51,47     | 51,55 | — %     |
| H                                                  | 5,69  | 6,05      | 6,05  | — „     |
| J                                                  | 28,84 | —         | —     | 28,55 „ |

## Des-N-methyldihydrokodein.

Das Dihydrokodeinjodmethylat wurde mit verdünnter Kalilauge so lange erhitzt, bis die Krystalle geschmolzen und sich ein Öl abgeschieden hatte. Dieses wurde abdekantiert, mit Wasser ausgewaschen und in Äther aufgenommen; die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet und vom Äther befreit. Das zurückbleibende Öl zeigte auch nach längerem Stehen und Anreiben keine Neigung zur Krystallisation.

## des-N-methyldihydrokodeinjodmethylat.

Die dickflüssige des-Base wurde mit Jodmethyl digeriert, worauf ein Jodmethylat entstand, das aus Alkohol in schönen weißen Blättchen auskrystallisierte, die bei 170° anfangen weich zu werden und bei 173—176° unter Zersetzung schmolzen. Das Jodmethylat krystallisierte mit 1/3 Mol. Krystallwasser.

Die Substanz wurde vakuumtrocken analysiert:

- I. 0,2640 g gaben 0,5017 g CO<sub>2</sub> und 0,1520 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0,2262 g „ 0,4361 g „ „ 0,1324 g „
- III. 0,3815 g „ 0,7325 g „ „ 0,2210 g „
- IV. 0,2611 g „ 0,1294 g AgJ
- V. 0,2369 g „ 0,1186 g „
- VI. 0,3342 g verloren 0,0042 g Wasser bei 100° (Vakuum).

| Berechnet für                                                                             |       | Gefunden: |       |       |       |       |        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-----------|-------|-------|-------|-------|--------|
| C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> J + 1/3 H <sub>2</sub> O: |       | I.        | II.   | III.  | IV.   | V.    | VI.    |
| C                                                                                         | 51,81 | 51,88     | 52,58 | 52,89 | —     | —     | — %    |
| H                                                                                         | 6,28  | 6,44      | 6,55  | 6,48  | —     | —     | — „    |
| J                                                                                         | 27,41 | —         | —     | —     | 26,79 | 27,06 | — „    |
| H <sub>2</sub> O                                                                          | 1,29  | —         | —     | —     | —     | —     | 1,26 „ |



## Freund: Beitrag zur Kenntnis des Kodeins. 15

Die Substanz wurde bei 100° im Vakuum getrocknet und analysiert:

0,2017 g gaben 0,9857 g CO<sub>2</sub> und 0,1164 g H<sub>2</sub>O.

| Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> J: |       | Gefunden: |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------|-----------|
| C                                                                                | 52,49 | 52,16 %   |
| H                                                                                | 6,17  | 6,46 " .  |

Die des-Base gibt ein schön krystallisiertes Perchlorat vom Schmp. 201—202°.

Das Jodmethylat der des-Base wurde ebenso wie der durch Silberoxyd entjodete Körper sowohl mit Kalilauge, als auch mit Natriumamalgam in verdünnt-alkoholischer Lösung behandelt. Es entwichen dabei stark nach Trimethylamin riechende Dämpfe, jedoch war zum Schluß der im Kolben verbleibende Rückstand stets zersetzt.

### Dihydro-des-N-methyldihydrokodein.

7 g der zähflüssigen des-Base des Dihydrokodeins wurden in Alkohol gelöst und soviel Wasser zugegeben, daß keine Trübung eintrat. Hierzu wurden 8 ccm Eisessig und 10 ccm Palladiumlösung zugegeben. Es wurden etwa 600 ccm Wasserstoff aufgenommen. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wurde vom Palladium abfiltriert, das Filtrat auf dem Wasserbade eingengt und mit Kalilauge übersättigt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde vom Äther befreit. Die entstandene hellgelbe syrupöse Masse zeigte nach längerem Stehen keine Neigung zur Krystallisation und lieferte keine krystallisierten Salze.

### Dihydro-des-N-methyldihydrokodeinjodmethylat.

Wurde die zähflüssige hydrierte des-Base mit Jodmethyl digeriert, so bildete sie ein Jodmethylat, das aus Alkohol umkrystallisiert bei 219—220° schmolz. Aus Eisessig entstand ein gelbliches Pulver vom Schmp. 219—221°. Aus Wasser krystallisierte das Jodmethylat nach dem Kochen mit etwas Tierkohle in schönen farblosen Säulen, die bei 221—224° schmolzen. Diese Substanz, die ein Mol. Krystallwasser enthielt, wurde analysiert.

## 16 Freund: Beitrag zur Kenntnis des Kodeins.

Die Substanz wurde lufttrocken gewogen und bei 100° im Vakuum getrocknet.

|      |          |               |          |                                                         |
|------|----------|---------------|----------|---------------------------------------------------------|
| I.   | 0,4979 g | verloren      | 0,0185 g | Wasser.                                                 |
| II.  | 0,5170 g | "             | 0,0190 g | Wasser.                                                 |
| III. | 0,3754 g | (lufttrocken) | gaben    | 0,6971 g CO <sub>2</sub> und 0,2270 g H <sub>2</sub> O. |
| IV.  | 0,2474 g | "             | "        | 0,4617 g CO <sub>2</sub> " 0,1500 g H <sub>2</sub> O.   |
| V.   | 0,1819 g | "             | "        | 0,0891 g AgJ.                                           |

| Berechnet für                                                                                |       | Gefunden: |      |       |       |         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-----------|------|-------|-------|---------|
| C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> J + 1 Mol. H <sub>2</sub> O: |       | I.        | II.  | III.  | IV.   | V.      |
| H <sub>2</sub> O                                                                             | 3,77  | 3,72      | 3,68 | —     | —     | — %     |
| C                                                                                            | 50,29 | —         | —    | 50,65 | 50,89 | — "     |
| H                                                                                            | 6,67  | —         | —    | 6,77  | 6,81  | — "     |
| J                                                                                            | 26,61 | —         | —    | —     | —     | 26,48 " |

Wurde das Jodmethylat mit starker Kalilauge oder mit Natriumäthylat gekocht, so wurden reichliche Mengen Trimethylamin abgespaltet, jedoch scheiterten alle Versuche, den stickstofffreien Körper zu fassen.

### Chlorodihydrokodid.

Nach mancherlei Versuchen, wobei die Ausbeuten viel zu wünschen übrig ließen, haben wir zur Darstellung des Chlorodihydrokodids folgende Vorschrift für geeignet gefunden.

10 g bei 70° getrocknetes Dihydrokodein wurden in 80 ccm trockenes Chloroform in kleinen Portionen unter Kühlung zur Emulsion von 10 g Phosphorpentachlorid in 20 ccm Chloroform hinzugefügt. Im Verlauf der Reaktion ging das Phosphorpentachlorid in Lösung. Das Gemisch wurde daraufhin 1—2 Stunden unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen in viel Äther eingegossen. Das entstandene Chlorhydrat, eine syrupöse Masse, wurde von der überstehenden Flüssigkeit abdekantiert, mit Sodalösung versetzt und aufgekocht. Hierbei schieden sich weiße Krystallklumpen aus, die abfiltriert wurden. Das Filtrat wurde ausgeäthert und nach dem Vertreiben des Äthers das wachsartige Produkt zwecks Reinigung in wenig Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt. Auch hier schieden sich Krystallklumpen aus, die mit den erst erhaltenen vereinigt wurden.

Die abdekantierte ätherische Lösung, enthaltend Phosphoroxychlorid, Chloroform und gelöstes Chlorhydrat, wurde mit

# Freund: Beitrag zur Kenntnis des Kodeins. 17

Soda geschüttelt, wobei heftige Kohlensäureentwicklung eintrat. Es wurde soviel konzentrierte Sodalösung zugegeben, bis die Lösung alkalisch reagierte, hierauf mit Natronlauge übersättigt, durchgeschüttelt und die ätherisch-chloroformische Schicht von der wäßrigen getrennt und getrocknet. Das nach Verdampfen des Äthers und Chloroforms hinterbleibende ölige Produkt wurde beim Anreiben fest. Zur Reinigung von öligen Beimengungen wurde es auf Ton gepreßt und den erhaltenen Krystallklumpen beigelegt. Die Rohausbeute betrug 7 g. Das Material wurde aus Alkohol umkrystallisiert, wobei sich schöne tafelförmige Krystalle vom Schmp. 172—174° ausschieden.

Bei einem zweiten Ansatz wurden aus 20 g Dihydrokodein 18,5 g nicht umkrystallisiertes Chlorodihydrokodid gewonnen.

Die Substanz wurde vakuumtrocken analysiert:

|       |          |              |          |                 |                  |          |                   |
|-------|----------|--------------|----------|-----------------|------------------|----------|-------------------|
| I.    | 0,1824 g | gaben        | 0,4585 g | CO <sub>2</sub> | und              | 0,1186 g | H <sub>2</sub> O. |
| II.   | 0,2404 g | „            | 0,6005 g | „               | „                | 0,1498 g | „                 |
| III.  | 0,1879 g | „            | 0,4711 g | „               | „                | 0,1182 g | „                 |
| IV.   | 0,1424 g | „            | 0,3566 g | „               | „                | 0,0888 g | „                 |
| V.    | 0,1607 g | „            | 0,4010 g | „               | „                | 0,1025 g | „                 |
| VI.   | 0,1631 g | „            | 0,4099 g | „               | „                | 0,1033 g | „                 |
| VII.  | 0,1816 g | „            | 0,0799 g | AgCl.           |                  |          |                   |
| VIII. | 0,1547 g | „            | 5,5 ccm  | N bei 24,5° C   | und              | 671 mm.  |                   |
| IX.   | 0,2291 g | verbrauchten | 8,65 ccm | 1/2 n-Säure     | (nach Kjeldahl). |          |                   |

Berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>2</sub>Cl:

|    |         |
|----|---------|
| C  | 67,57 % |
| H  | 6,94 „  |
| Cl | 11,09 „ |
| N  | 4,38 „  |

Gefunden:

| I.    | II.   | III.  | IV.   | V.    | VI.   | VII.  | VIII. | IX.    |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 68,56 | 68,13 | 68,37 | 68,29 | 68,05 | 68,54 | —     | —     | — %    |
| 7,27  | 6,97  | 7,04  | 7,01  | 7,14  | 7,09  | —     | —     | — „    |
| —     | —     | —     | —     | —     | —     | 10,88 | —     | — „    |
| —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 4,01  | 4,46 „ |

## Chlorodihydrokodidaminoxid.

2 g Chlorodihydrokodid wurden in wenig Eisessig gelöst und hierzu ein Überschuß von Perhydrol gegeben. Dieses Gemisch wurde so lange gekocht, bis es stark eingedickt war und von selbst anfang zu reagieren. Hierbei mußte verhütet werden, das Reaktionsgemisch zu überhitzen, da es leicht ex-



## 18 Freund: Beitrag zur Kenntnis des Kodeins.

plosionartig verpuffte. Auf Zugabe von Ammoniak fiel ein gelblich-brauner Niederschlag aus, der, aus Wasser umkrystallisiert, weiße blättrige Krystalle ergab, die bei  $214^{\circ}$  unter Zersetzung schmolzen. Die Ausbeute ergab 1 g krystallisierte Substanz. Die Analyse wies auf ein Aminoxyd hin, das mit 3 Mol. Wasser krystallisierte.

Die vakuumtrocken gewogene Substanz wurde bei  $100^{\circ}$  über Phosphorpentoxyd zu Konstanz getrocknet.

- I. 0,1997 g verloren 0,0269 g Wasser.
- II. 0,1585 g (vakuumtrocken) gaben 0,3101 g  $\text{CO}_2$  und 0,0978 g  $\text{H}_2\text{O}$ .
- III. 0,1561 g " " 0,3155 g  $\text{CO}_2$  " 0,1016 g  $\text{H}_2\text{O}$ .
- IV. 0,1794 g " " 0,62 ccm N bei  $16^{\circ}$  und 740 mm.
- V. 0,1391 g verbrauchten 3,55 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Ag  $\text{NO}_3$ .

| Berechnet:                                                               |       | Gefunden: |       |       |      |      |
|--------------------------------------------------------------------------|-------|-----------|-------|-------|------|------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$ : |       | I.        | II.   | III.  | IV.  | V.   |
| $\text{H}_2\text{O}$                                                     | 13,97 | 13,47     | —     | —     | —    | —    |
| C                                                                        | 55,43 | —         | 55,10 | 55,13 | —    | —    |
| H                                                                        | 7,24  | —         | 7,27  | 7,28  | —    | —    |
| N                                                                        | 3,60  | —         | —     | —     | 3,98 | —    |
| Cl                                                                       | 9,10  | —         | —     | —     | —    | 9,05 |

Um das Vorliegen eines Aminoxyds nachzuweisen, wurde die Substanz in Chloroform gelöst, schweflige Säure einge-  
leitet, das entstehende gelbe Öl mit Wasser aufgekocht und  
alkalisch gemacht. Die hierbei ausfallende Substanz wurde  
aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte sich durch den  
Schmp.  $172-176^{\circ}$  als identisch mit Chlorodihydrokodid.

### Behandlung von Chlorodihydrokodid mit Salpetersäure.

5 g Chlorodihydrokodid wurden in 15 ccm Eisessig gelöst  
und zur Siedehitze erwärmt. In diese heiße Lösung wurden  
5 ccm konzentrierte Salpetersäure schnell zugetropft, umge-  
schüttelt und rasch abgekühlt. Daraufhin wurde verdünnt und  
mit Ammoniak versetzt. Der entstandene braune Nieder-  
schlag wurde abfiltriert, auf Ton gepreßt (Ausbeute 4,6 g) und  
aus viel Alkohol, da sehr schwer löslich, umkrystallisiert, wo-  
bei sich ein hellgelbes Krystallmehl vom Schmp.  $223-224^{\circ}$   
ausschied. Dieses war in Wasser unlöslich. Die Analysen  
gaben Werte, die auf eine Verbindung von der empirischen

## Freund: Beitrag zur Kenntnis des Kodeins. 19

Formel  $C_{21}H_{24}N_2O_6Cl$  am besten stimmten, die Konstitution jedoch konnte nicht festgestellt werden.

|       |                          |              |                                                   |     |                   |
|-------|--------------------------|--------------|---------------------------------------------------|-----|-------------------|
| I.    | 0,1847 g (vakuumtrocken) | gaben        | 0,2966 g $CO_2$                                   | und | 0,0751 g $H_2O$ . |
| II.   | 0,1225 g                 | "            | 0,2679 g                                          | "   | 0,0684 g "        |
| III.  | 0,1472 g                 | "            | 0,3231 g                                          | "   | 0,0833 g "        |
| IV.   | 0,2152 g                 | "            | 0,4766 g                                          | "   | 0,1178 g "        |
| V.    | 0,1685 g                 | "            | 0,3600 g                                          | "   | 0,0851 g "        |
| VI.   | 0,2235 g                 | gaben        | 15,9 ccm N bei 24° und 757 mm.                    |     |                   |
| VII.  | 0,3275 g                 | "            | 23,8 ccm N bei 23° und 760 mm.                    |     |                   |
| VIII. | 0,2060 g                 | verbrauchten | 5,85 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Säure (nach Kjeldahl). |     |                   |
| IX.   | 0,3146 g                 | gaben        | 0,1060 g AgCl.                                    |     |                   |
| X.    | 0,8658 g                 | "            | 0,1264 g                                          | "   |                   |
| XI.   | 0,1794 g                 | "            | 0,0609 g                                          | "   |                   |

Berechnet für  $C_{21}H_{24}N_2O_6Cl$ :

|    |         |
|----|---------|
| C  | 60,04 % |
| H  | 5,764 " |
| N  | 6,67 "  |
| Cl | 8,45 "  |

| I.    | II.   | III.  | IV.   | V.    | VI.  | VII. | VIII. | IX.  | X.   | XI.  |   |
|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|------|------|---|
| 60,06 | 59,64 | 59,86 | 60,40 | 60,05 | —    | —    | —     | —    | —    | —    | % |
| 6,24  | 6,24  | 6,83  | 6,18  | 5,82  | —    | —    | —     | —    | —    | —    | " |
| —     | —     | —     | —     | —     | 8,14 | 8,88 | 7,96  | —    | —    | —    | " |
| —     | —     | —     | —     | —     | —    | —    | —     | 8,34 | 8,55 | 8,40 | " |

### Chlorodihydrokodidjodmethylnat.

Mit Jodmethyl digeriert gibt das Chlorodihydrokodid ein Jodmethylat, das aus Alkohol oder Wasser in kleinen weißen, verfilzten Nadeln auskrystallisiert, die bei 244° unter Zersetzung schmelzen.

Die Substanz wurde vakuumtrocken analysiert:

|     |          |       |                 |     |                   |
|-----|----------|-------|-----------------|-----|-------------------|
| I.  | 0,1853 g | gaben | 0,3341 g $CO_2$ | und | 0,0972 g $H_2O$ . |
| II. | 0,1548 g | "     | 0,2795 g $CO_2$ | "   | 0,0770 g $H_2O$ . |

| Berechnet für                              |       | Gefunden: |         |
|--------------------------------------------|-------|-----------|---------|
| $C_{18}H_{21}NO_4Cl \cdot CH_3J$ (461,59): |       | I.        | II.     |
| C                                          | 49,39 | 49,17     | 49,24 % |
| H                                          | 5,46  | 5,87      | 5,56 "  |

### Des-N-methylchlorodihydrododid.

Das Chlorodihydrokodidjodmethylat wurde in Wasser gelöst, hierzu einige Tropfen Kalilauge gegeben und aufgeköcht. Nach einiger Zeit schied sich ein Öl aus, welches beim Erkalten fest wurde. Dieses wurde abfiltriert und das Filtrat



## 20 Freund: Beitrag zur Kenntnis des Kodeins.

mit Äther und Chloroform ausgeschüttelt. Nach Vertreiben der Lösungsmittel hinterblieb ein öliges Rückstand, der auf Anreiben fest wurde. Dieser sowie der Filterrückstand wurden vereinigt und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Die weichen körnigen Krystalle schmolzen bei  $103^{\circ}$  unter vorherigem Erweichen. Sie wurden vakuumtrocken analysiert:

|      |          |       |          |                 |     |          |                        |
|------|----------|-------|----------|-----------------|-----|----------|------------------------|
| I.   | 0,1398 g | gaben | 0,3483 g | $\text{CO}_2$   | und | 0,0923 g | $\text{H}_2\text{O}$ . |
| II.  | 0,1635 g | „     | 0,4064 g | $\text{CO}_2$   | „   | 0,1080 g | $\text{H}_2\text{O}$ . |
| III. | 0,1702 g | „     | 0,4235 g | $\text{CO}_2$   | „   | 0,1103 g | $\text{H}_2\text{O}$ . |
| IV.  | 0,1293 g | „     | 0,0561 g | $\text{AgCl}$ . |     |          |                        |

|    | Berechnet für<br>$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{NO}_4\text{Cl}$ : | Gefunden: |       |       |         |
|----|---------------------------------------------------------------------|-----------|-------|-------|---------|
|    |                                                                     | I.        | II.   | III.  | IV.     |
| C  | 68,88                                                               | 67,94     | 67,79 | 67,86 | — %     |
| H  | 7,25                                                                | 7,39      | 7,39  | 7,25  | — „     |
| Cl | 10,63                                                               | —         | —     | —     | 10,78 „ |

### Des-N-methylchlorodihydrokodidjodmethylat.

Wurde die des-Base des Chlorodihydrokodids mit Jodmethyl auf dem Wasserbade erwärmt, so entstand das Jodmethylat als harter Krystallbrei. Aus Alkohol umgelöst, entstanden feine weiße Nadeln, die bei  $272^{\circ}$  schmolzen.

|      |          |       |          |                              |     |          |                        |
|------|----------|-------|----------|------------------------------|-----|----------|------------------------|
| I.   | 0,1390 g | gaben | 0,2561 g | $\text{CO}_2$                | und | 0,0713 g | $\text{H}_2\text{O}$ . |
| II.  | 0,1237 g | „     | 0,2273 g | $\text{CO}_2$                | „   | 0,0638 g | $\text{H}_2\text{O}$ . |
| III. | 0,0714 g | „     | 0,0561 g | $\text{AgCl} + \text{AgJ}$ . |     |          |                        |

|                            | Berechnet für<br>$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{ClJ}$ : | Gefunden: |       |         |
|----------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------|-------|---------|
|                            |                                                                      | I.        | II.   | III.    |
| C                          | 50,46                                                                | 50,25     | 50,12 | — %     |
| H                          | 5,72                                                                 | 5,74      | 5,77  | — „     |
| $\text{AgCl} + \text{AgJ}$ | 79,51                                                                | —         | —     | 78,57 „ |

Auch hier erwies sich das stickstofffreie Produkt nach Verjagen des Trimethylamins mit starker Kalilauge oder Natriumäthylat als sehr zersetzlich und konnte daher nicht isoliert werden.

### Dihydro-des-N-methylchlorodihydrokodid.

Die des-Base des Chlorodihydrokodids wurde in Wasser suspendiert, mit Essigsäure in Lösung gebracht und bei Gegenwart von kolloidalem Palladium mit Wasserstoff geschüttelt, bis keine Wasserstoffaufnahme mehr stattfand. Die Lösung wurde mit Ammoniak versetzt und ausgeäthert. Nach Ver-

treiben des Äthers hinterblieb ein helles Öl, das auch nach längerem Stehen nicht erstarrte.

**Dihydro-des-N-methylchlorodihydrokodid-jodmethylat.**

Wurde die ölige hydrierte des-Base mit Jodmethyl behandelt, so entstand das Jodmethylat, das in Wasser unlöslich, in Alkohol leichter löslich war; aus letzterem krystallisierte es in feinen farblosen Nadeln aus, die den Zersetzungspunkt 290—291° zeigten.

- I. 0,1626 g gaben 0,8081 g CO<sub>2</sub> und 0,0907 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1589 g „ 0,2865 g CO<sub>2</sub> „ 0,0867 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,1811 g „ 0,1417 g AgCl + AgJ.

| Berechnet für                                        |       | Gefunden: |       |         |
|------------------------------------------------------|-------|-----------|-------|---------|
| C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>2</sub> ClJ: |       | I.        | II.   | III.    |
| C                                                    | 50,25 | 50,84     | 50,89 | — %     |
| H                                                    | 6,12  | 6,24      | 6,11  | — „     |
| AgCl + AgJ                                           | 79,17 | —         | —     | 78,25 „ |

Beim Kochen mit Alkali entweichen Trimethylamindämpfe unter gleichzeitiger Zersetzung der stickstofffreien Substanz.

**Reduktion von α-Chlorokodid mit kolloidalem Palladium und Wasserstoff zum α-Dihydrodesoxykodein (Formel XVII).**

5 g α-Chlorokodid (Darstellung vgl. S. 23) wurden in wenig Essigsäure gelöst, daraufhin mit 5 ccm kolloidaler Palladiumlösung versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Es wurden 721 ccm = 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen. (Für 2 H-Mol. berechnet 706,8 ccm.) Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wurde mit Ammoniak übersättigt, worauf eine ölige Base ausfiel, die nach einiger Zeit fest wurde. Die Base ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Methylalkohol und den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Alkali. Alle Versuche, die Base krystallinisch zu erhalten, gingen fehl, ebenso wie es mißlang, ein krystallinisches Salz darzustellen. Sie lieferte ein öliges Jodhydrat, Jodmethylat, Perchlorat, ein festes aber flockiges Pikrat, ebenso wie feste aber amorphe Gold- und Platindoppelsalze.

## 22 Freund: Beitrag zur Kenntnis des Kodeins.

Die durch mehrfaches Lösen in Essigsäure und Wiederausfällen mit Ammoniak gereinigte Substanz wurde zunächst vakuumtrocken gewogen und bei 100° getrocknet.

- I. 0,1259 g verloren 0,0039 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0,1580 g „ 0,0046 g H<sub>2</sub>O.
- III. 0,1507 g, bei 78° (Alkohol) getrocknet, verloren 0,0045 g H<sub>2</sub>O.
- IV. 0,1571 g, vakuumtrocken, gaben 0,4159 g CO<sub>2</sub> u. 0,1189 g H<sub>2</sub>O.
- V. 0,1226 g, „ „ 0,3243 g CO<sub>2</sub> u. 0,0948 g H<sub>2</sub>O.

| Berechnet für                                                           |       | Gefunden: |      |      |       |         |
|-------------------------------------------------------------------------|-------|-----------|------|------|-------|---------|
| C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> + 1/2 H <sub>2</sub> O: |       | I.        | II.  | III. | IV.   | V.      |
| H <sub>2</sub> O                                                        | 3,06  | 3,09      | 2,91 | 2,99 | —     | — %     |
| C                                                                       | 73,42 | —         | —    | —    | 72,18 | 72,14 „ |
| H                                                                       | 8,22  | —         | —    | —    | 8,47  | 8,65 „  |

- VI. 0,1220 g, bei 100° bzw. 78° getrocknet, gaben 0,3360 g CO<sub>2</sub> und 0,0931 g H<sub>2</sub>O.
- VII. 0,1465 g, bei 100° bzw. 78° getrocknet, gaben 0,3995 g CO<sub>2</sub> und 0,1146 g H<sub>2</sub>O.

| Berechnet für                                     |       | Gefunden: |         |
|---------------------------------------------------|-------|-----------|---------|
| C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> : |       | VI.       | VII.    |
| C                                                 | 75,73 | 75,11     | 74,87 % |
| H                                                 | 8,13  | 8,54      | 8,75 „  |

### Reduktion von Chlorodihydrokodik zum Dihydrodesoxykodein (Formel XX).

6 g Chlorodihydrokodik, gelöst in 250 ccm 20 prozentiger Schwefelsäure, wurden 5 Stunden mit 6 Ampère und 12 Volt an einer präparierten Bleikathode von 10 cm Länge und 6 cm Höhe reduziert. Nach dem Filtrieren wurde mit Ammoniak übersättigt, worauf eine rosenrote, zuerst ölige, dann fest werdende Substanz ausfiel, die abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde ausgeäthert und die nach Vertreiben des Äthers verbleibende rote Masse mit dem Filtrerrückstand vereinigt. Ausbeute 5,5 g. Jetzt wurde in Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht, filtriert und mit heißem Wasser versetzt, wobei schwache Trübung eintrat. Beim Aufkochen verschwand dieselbe wieder, und es schossen sofort grobe krystallinische Tafeln aus der Lösung, die schwach braungefärbt waren und den Schmp. 117 bis 119° zeigten.

Die Substanz ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol,



Äther und Benzol, dagegen unlöslich in Wasser, Ammoniak und Alkalien.

Beim Trocknen der Substanz bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd schmolzen die Krystalle unter Abgabe von Krystallwasser zu einer sirupösen durchsichtigen Masse, die beim Erkalten fest und schellackartig wurde.

- I. 0,1029 g verloren 0,0032 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1185 g, lufttrocken, gaben 0,8168 g CO<sub>2</sub> und 0,0896 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,1736 g, „ „ 0,4631 g CO<sub>2</sub> „ 0,1247 g H<sub>2</sub>O.  
 IV. 0,1580 g, „ „ 0,4227 g CO<sub>2</sub> „ 0,1170 g H<sub>2</sub>O.

| Berechnet für                                                           |       | Gefunden: |       |       |         |
|-------------------------------------------------------------------------|-------|-----------|-------|-------|---------|
| C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> + 1/2 H <sub>2</sub> O: |       | I.        | II.   | III.  | IV.     |
| H <sub>2</sub> O                                                        | 3,06  | 3,109     | —     | —     | — %     |
| C                                                                       | 73,42 | —         | 72,92 | 72,76 | 72,97 „ |
| H                                                                       | 8,22  | —         | 8,46  | 8,04  | 8,28 „  |

#### Dihydrodesoxykodeinjodhydrat.

Wird die oben erhaltene Base in wenig verdünnter Essigsäure gelöst und hierzu einige Tropfen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Jodnatrium zugegeben und erwärmt, so entsteht zunächst ein Öl, das beim Abkühlen und Anreiben fest wird und aus Wasser in schönen hellbraunen Nadeln vom Schmp. 245° auskrystallisiert.

- I. 0,3240 g gaben 0,6178 g CO<sub>2</sub> und 0,1736 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1757 g „ 0,1015 g AgJ.

| Berechnet für                                       |       | Gefunden: |         |
|-----------------------------------------------------|-------|-----------|---------|
| C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> HJ: |       | I.        | II.     |
| C                                                   | 52,28 | 52,00     | — %     |
| H                                                   | 5,86  | 6,00      | — „     |
| J                                                   | 30,73 | —         | 31,23 „ |

#### Dihydrodesoxykodein (Formel XX).

##### 1. Herstellung aus α-Chlorokodid.

Das Chlorokodid wurde abweichend von den Angaben Vongerichtens<sup>1)</sup> folgendermaßen dargestellt: Zu 300 ccm Chloroform und 90 g Phosphorpentachlorid wurde unter guter Kühlung mit Eiswasser und unter starkem Turbinieren 80 g bei 110° getrocknetes Kodein in kleinen Portionen zugegeben. Unter lebhafter Salzsäureentwicklung und Braunfärbung des

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 210, 107 (1881).

## 24 Freund: Beitrag zur Kenntnis des Kodeins.

Chloroforms ging das gesamte Kodein in Lösung. Der Kolbeninhalt wurde alsdann 24 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, hierauf in viel Äther eingegossen, wobei sich das Chlorokodidchlorhydrat als gelblichweißes Öl abschied. Dieses wurde nun von der Ätherchloroformlösung abdekantiert und das Öl mit Sodalösung so lange auf dem Wasserbade stark erwärmt, bis die ursprünglich aufgetretene violette Färbung verschwunden war und das Chlorokodid sich in dicken Krystallklumpen abschied. Diese wurden zur Beseitigung von Schmierungen mit kaltem Alkohol verrieben, dann abgesaugt, mehrfach mit Wasser auf der Nutsche gewaschen, auf Ton gepreßt und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 60–65 g.

5 g  $\alpha$ -Chlorokodid wurden 4 Stunden in gleicher Weise wie das Chlorodihydrokodeid elektrolytisch reduziert und die Lösung nach dem Filtrieren mit Ammoniak übersättigt. Es fiel eine anfangs ölige, gefärbte Base aus, die allmählich fest wurde. Rohausbeute 4,5 g. Die feste Masse wurde in der Wärme in wenig Alkohol gelöst und in die heiße Lösung so viel Wasser gegeben, bis Krystallisation eintrat. Nach dem Erkalten war die Flüssigkeit vollkommen mit Krystallen durchsetzt. Die hellbraun gefärbten Blättchen schmolzen bei 117–119° unter vorhergehendem Erweichen. Sowohl Schmelzpunkt wie Analyse zeigten Identität mit der durch Elektrolyse von Chlorodihydrokodeid erhaltenen Base.

0,2789 g gaben 0,7341 g  $\text{CO}_2$  und 0,1994 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ : Gefunden:

|   |       |         |
|---|-------|---------|
| C | 73,42 | 73,10 % |
| H | 8,22  | 8,15 „  |

Die Base liefert ein Jodhydrat vom Schmp. 245° und ist somit identisch mit Dihydrodesoxykodeinjodhydrat.

### 2. Herstellung aus $\beta$ -Chlorokodid.

2,5 g  $\beta$ -Chlorokodid wurden in gleicher Weise wie  $\alpha$ -Chlorokodid durch Elektrolyse reduziert. Die durch Ammoniak gefällte Base zeigte aber nach zweimaligem Umkrystallisieren einen höheren Schmelzpunkt. Die hellbraun gefärbten Blättchen schmolzen bei 126–130° unscharf, bei vorhergehendem Sintern. Eine Mischprobe der aus  $\alpha$ -Chlorokodid und  $\beta$ -Chloro-

kodid erhaltenen Basen schmolz bei 117—119°, dem Schmelzpunkt des aus  $\alpha$ -Chlorokodid erhaltenen Dihydrodesoxykodeins.

Auch diese Base liefert ein Jodmethylat vom Schmp. 245°, und die Analyse zeigt die Werte für Dihydrodesoxykodein.

0,3288 g gaben 0,8820 g CO<sub>2</sub> und 0,2542 g H<sub>2</sub>O.

| Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>2</sub> + 1/2 H <sub>2</sub> O: |       | Gefunden: |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-------|-----------|
| C                                                                                     | 73,42 | 73,16 %   |
| H                                                                                     | 8,22  | 8,65 „    |

### 3. Herstellung aus Desoxykodein.

3 g reines Desoxykodein (vgl. folg. Seite) wurden in 25 ccm 20 prozent. Schwefelsäure gelöst und an einer präparierten Bleikathode von 90 qcm Oberfläche mit einer Stromstärke von 10 Amp 5 Stunden lang elektrolytisch reduziert. Nach Beendigung der Reduktion wurde die schwefelsaure Lösung filtriert, das klare Filtrat mit Ammoniak versetzt und die freie Base ausgefällt. Sie wurde abfiltriert, auf Ton getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Da sie bei der Krystallisation aus Alkohol noch nicht vollständig rein erschien, wurde sie in wenig Ligroin in der Hitze gelöst. Beim Erkalten schieden sich kugelige Aggregate ab, die bei 100° sinterten und dann langsam durchschmolzen. Die Substanz wurde alsdann nochmals aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte nunmehr den scharfen Schmp. 117—119°, der auch bei nochmaliger Krystallisation aus Alkohol nicht geändert wurde. Die Substanz erwies sich als identisch mit dem vorher beschriebenen aus Chlorokodid durch elektrolytische Reduktion gewonnenen Dihydrodesoxykodein.

Die Identität wurde auch durch die Bildung eines Jodhydrats vom Schmp. 245° festgestellt, während das Chlorhydrat der Verbindung sich als ölig erwies. Eine Mischprobe der beiden, auf verschiedenen Wegen erhaltenen Basen ergab keinerlei Schmelzpunktserniedrigung.

Das spezifische Drehungsvermögen der Base vom Schmp. 117—119° in alkoholischer Lösung beträgt:

1. +86,40°; 2. +88,71°.

1.  $c = 0,8680$ .  $l = 2,2$  dm.  $t = 18^\circ$ .  $\alpha = +1,65^\circ$ .

2.  $c = 0,8680$ .  $l = 1,0$  dm.  $t = 18^\circ$ .  $\alpha = +0,77^\circ$ .



## 26 Freund: Beitrag zur Kenntnis des Kodeins.

Um den phenolischen Charakter des aus dem Desoxykodein hergestellten, bei 117—119° schmelzenden Dihydrodesoxykodeins zu beweisen, wurde eine kleine Probe mit Wasser aufgeschlemmt, dann mit etwas verdünnter Natronlauge versetzt und mit einigen Tropfen Dimethylsulfat geschüttelt. Es entstand eine durch feine Öltropfen getrübbte Lösung, die, mit Jodkaliumlösung versetzt, einen festen Niederschlag von Methinmethyljodid ergab, der aus verdünntem Alkohol unter dem Mikroskop lange, flache verfilzte Nadeln (Schmp. 245°) erkennen läßt. In Alkali sind dieselben unlöslich.

Die Elementaranalyse und die Methoxylbestimmung ergab das Vorhandensein zweier Methoxylgruppen und die Anwesenheit von 1 Mol. Krystallwasser.

- I. 0,0880 g, lufttrocken, gaben 0,1618 g CO<sub>2</sub> und 0,0502 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,0420 g, „ „ 0,0416 g AgJ (nach Zeisel).

| Berechnet für                                                                         |       | Gefunden: |         |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-------|-----------|---------|
| C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> J + H <sub>2</sub> O: |       | I.        | II.     |
| C                                                                                     | 52,27 | 52,00     | — %     |
| H                                                                                     | 6,58  | 6,38      | — „     |
| 2(OCH <sub>3</sub> )                                                                  | 13,51 | —         | 13,52 „ |

### Darstellung von $\beta$ -Tetrahydrodesoxykodein (Formel XXIII).

Das erforderliche Desoxykodeinchlorhydrat wurde nach den Angaben von Knorr und Wäntig<sup>1)</sup> aus  $\alpha$ -Chlorokodid in folgender Weise dargestellt:

60 g Chlorokodid wurden in einem 2 Liter fassenden Rundkolben mit 120 g Zinkstaub und 900 ccm über Kalk getrocknetem, absolutem Alkohol 6 Stunden lang unter öfterem Durchschütteln der Masse am Rückflußkühler gekocht. Um ein besseres Durchmischen des am Boden haftenden Zinkstaubes zu erreichen, wurde ein lebhafter Strom von Kohlensäure in die Flüssigkeit geleitet. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Zinkstaub abgesaugt und das alkoholische Filtrat eingedampft, wobei eine zähe, braun gefärbte Masse zurückblieb, die in wenig verdünnter Salzsäure aufgenommen wurde. Es erwies sich als zweckmäßig, zur Abscheidung der Base aus der salzsauren Lösung die Angaben von Knorr und Wäntig

<sup>1)</sup> Ber. 40, 377 (1907).

etwas zu modifizieren. Man überschichtet die salzsaure Lösung mit etwa 2 Liter Äther und gibt, unter Turbinieren der Flüssigkeit, überschüssiges Ammoniak der Lösung zu, wobei der entstehende Niederschlag von Desoxykodein sich in Äther restlos löst. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Pottasche wurde der Äther abdestilliert. Es verblieb ein gelblich gefärbtes Öl, das mit Hilfe von Alkohol und der berechneten Menge alkoholischer Salzsäure in das von Knorr und Wäntig beschriebene Desoxykodeinchlorhydrat verwandelt wurde.

Die Rohausbeute an Chlorhydrat betrug ca. 50 g. Für die Weiterverarbeitung erwies sich das Salz als genügend rein.

10 g Desoxykodeinchlorhydrat wurden in einer etwa 500 ccm fassenden Schüttelente mit 100 ccm Wasser in Lösung gebracht. Dieser Lösung wurden 10 ccm einer vorher mit Wasserstoff gesättigten kolloidalen Palladiumlösung — bereitet nach den Angaben von Skita — ( $1 \text{ ccm} = 0,0025 \text{ g Pd}$ ) versetzt. Die Ente stand in Verbindung mit einem zur Messung des Wasserstoffes dienenden graduierten Gasometer. Der Wasserstoff wurde aus einem Kippschen Apparat entnommen und zu seiner Reinigung erst durch Schwefelsäure, dann durch ein System von zwei Waschflaschen, die mit Permanganat beschickt waren, geleitet. Nachdem durch Verdrängung der Luft die Ente mit reinem Wasserstoff gefüllt war, wurde der an der Ente befindliche Hahn geschlossen und die Ente auf einer Schüttelmaschine lebhaft geschüttelt. Nach einiger Zeit trat schnelle Wasserstoffaufnahme ein, die bei der angewandten Substanzmenge nach etwa 3 Stunden beendet war. Die Wasserstoffaufnahme betrug etwa 1400 ccm, was einer Aufnahme von 2 Mol. H entspricht. Nach beendeter Wasserstoffabsorption wurde die schwarz gefärbte Flüssigkeit aus der Ente herausgespült, die Lösung zwecks Ausflockung des Palladiums mit Ammoniumchloridlösung erwärmt, vom ausgeschiedenen Palladium abfiltriert und aus dem klaren Filtrat unter Rühren mit Ammoniak die freie Base gefällt. Das abgeschiedene Tetrahydrodesoxykodein wurde von der ammoniakalischen Lösung abfiltriert, auf Ton getrocknet und aus verdünntem Äthyl- oder aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert.

Das reine Tetrahydrodesoxykodein nimmt bei der Krystallisation aus Methyl- oder aus Äthylalkohol 1 Mol. des



28 Freund: Beitrag zur Kenntnis des Kodeins.

Lösungsmittels auf. Der Krystallalkohol entweicht erst vollkommen beim Trocknen der Verbindung bei einer Temperatur von 145°. Hierbei schmilzt das Tetrahydrodesoxykodein zu einem gelblich gefärbten Öl zusammen, das bei Zugabe von Alkohol wieder sofort krystallinisch erstarrt.

Aus Alkohol scheidet sich die Base in kleinen, anscheinend sechseckigen Blättchen vom Schmp. 147 bis 148° aus.

Ausbeute quantitativ.

Eine alkoholische Lösung des Tetrahydrodesoxykodeins dreht die Polarisationssebene schwach nach links.

Die Analyse ergab folgende Werte:

- I. 20,255 mg, aus Methylalkohol umkrystallisiert und an der Luft getrocknet, gaben 58,500 mg CO<sub>2</sub> und 15,740 mg H<sub>2</sub>O.
- II. 0,2826 g, aus Methylalkohol umkrystallisiert, verloren bei 145° getrocknet 0,0259 g.

| Berechnet für                                                         |       | Gefunden: |         |
|-----------------------------------------------------------------------|-------|-----------|---------|
| C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> OH: |       | I.        | II.     |
| C                                                                     | 71,42 | 72,04     | — %     |
| H                                                                     | 9,15  | 8,69      | — „     |
| CH <sub>3</sub> OH                                                    | 10,03 | —         | 11,11 „ |

- III. 0,1884 g, aus Äthylalkohol umkrystallisiert und an der Luft getrocknet, gaben 0,3668 g CO<sub>2</sub> und 0,1092 g H<sub>2</sub>O.
- IV. 0,0717 g, wie unter III behandelt, gaben 0,1900 g CO<sub>2</sub> und 0,0590 g H<sub>2</sub>O.

| Berechnet für                                                                       |       | Gefunden: |         |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------|-----------|---------|
| C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH: |       | III.      | IV.     |
| C                                                                                   | 72,02 | 72,23     | 72,27 % |
| H                                                                                   | 9,38  | 8,83      | 9,21 „  |

Sämtliche Versuche, das β-Tetrahydrodesoxykodein vom Schmp. 148° (Formel XXIII) weiter zu hydrieren, verliefen ergebnislos. Sowohl bei der Behandlung mit Natrium, wie bei der elektrolytischen Reduktion nach Tafel blieb die Base unverändert.

Auf Grund des phenolischen Charakters des β-Tetrahydrodesoxykodeins war zu erwarten, daß dasselbe eine Acetylverbindung liefern würde. Zur Prüfung wurde eine kleine Menge reiner Base in der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas geschmolzenem Natriumacetat ca. 5 Minuten im Reagensglas gekocht. Die Anhydridlösung wurde dann mit Wasser zersetzt und die stark essigsaure Lösung mit Ammoniak

ausgefällt. Die sich abscheidende Base wurde von der ammoniakalischen Lösung abfiltriert, auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Die alkoholische Lösung schied nach einiger Zeit sechsseitige Tafeln ab, deren Schmelzpunkt bei  $146^{\circ}$  lag. Sowohl in der Löslichkeit als auch im Schmelzpunkt und in der Krystallform zeigte die neu erhaltene Verbindung vollkommene Identität mit dem Ausgangsmaterial. Auch die Mischprobe ergab keine Schmelzpunktsdepression. Auch beim Behandeln des Tetrahydrodesoxykodeins mit Chloracetylchlorid bei Gegenwart von Pyridin konnte die Chloracetylgruppe nicht in die phenolische Hydroxylgruppe eingeführt werden. Ebenso verlief die Benzoylierung ohne Resultat. Ein Versuch, mit Hilfe von Bromcyan die am Stickstoff hängende Methylgruppe abzuspalten, verlief ebenfalls resultatlos. Die Base blieb unverändert, was wahrscheinlich auf dem Vorhandensein der phenolischen Hydroxylgruppe zurückzuführen ist.

Wird das Tetrahydrodesoxykodein mit etwas Wasser im Reagensglas übergossen und in Salzsäure unter Vermeidung eines Überschusses gelöst, so tritt bei vorsichtigem Zutropfen von verdünnter Natronlauge eine Fällung auf, die sich in einem geringen Überschuß von Natronlauge löst und auf Zusatz von Chlorammonium wieder ausfällt. Es ist zweckmäßig, bei diesen Versuche schnell zu arbeiten, damit die zuerst ausgefällte Base nicht krystallinisch wird, da sie sich im krystallisierten Zustande nur schwer löst.

Bei größeren Ansätzen von ca. 50 g Substanz wurde die Wasserstoffmenge nicht gemessen, es wurde vielmehr die Schüttelente direkt mit dem Kippschen Apparat verbunden und, nachdem die Luft aus der Apparatur durch Wasserstoff verdrängt war, die Absorption herbeigeführt.

#### Tetrahydrodesoxykodeinchlorhydrat.

Schlemmt man das Tetrahydrodesoxykodein in wenig absolutem Alkohol auf und fügt eine kleine Menge alkoholischer Salzsäure zu, so tritt nach kurzer Zeit Krystallisation des Chlorhydrats ein. Dasselbe wird auf Ton getrocknet und zu seiner Reinigung in wenig absolutem Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Äther versetzt. Das so erhaltene Tetrahydrodesoxykodeinchlorhydrat

### 30 Freund: Beitrag zur Kenntnis des Kodeins.

schmilzt unscharf bei  $262^{\circ}$  und krystallisiert in derben Prismen, die 1 Mol. Krystallalkohol in sich einschließen. Eine Lösung des Tetrahydrodesoxykodeinchlorhydrats scheidet auf Zusatz von Ammoniak, wenig Natronlauge oder Soda die freie Base unverändert ab.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

- I. 0,1669 g, aus Äthylalkohol umkrystallisiert und lufttrocken, gaben 0,3971 g  $\text{CO}_2$  und 0,1298 g  $\text{H}_2\text{O}$ .
- II. 0,2299 g, aus Äthylalkohol umkrystallisiert und lufttrocken, verloren bei  $135^{\circ}$  0,0365 g.

| Berechnet für                                                                       |       | Gefunden: |         |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------|-----------|---------|
| $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ : |       | I.        | II.     |
| C                                                                                   | 64,91 | 64,89     | — %     |
| H                                                                                   | 8,72  | 8,67      | — "     |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$                                                     | 12,44 | —         | 12,22 " |

- III. 0,1625 g, bei  $135^{\circ}$  getrocknet, gaben 0,0744 g  $\text{AgCl}$ .

| Berechnet für                                       |       | Gefunden: |   |
|-----------------------------------------------------|-------|-----------|---|
| $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{HCl}$ : |       | III.      |   |
| Cl                                                  | 11,31 | 11,33     | % |

#### Tetrahydrodesoxykodeinjodhydrat.

Das Jodhydrat bildet sich leicht beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Jodkaliumlösung. Es scheidet sich als schwach gelb gefärbter Niederschlag ab, der sich in wenig heißem Wasser löst und daraus in langen Nadeln krystallisiert. Auch aus verdünntem Methylalkohol ließ sich das Jodhydrat krystallisieren und nimmt hierbei 1 Mol. des Lösungsmittels auf. Auch aus dem Jodhydrat ließ sich die freie Base unverändert abscheiden. Schmp.  $240-241^{\circ}$ .

- I. 20,525 mg, aus Wasser krystallisiert und lufttrocken, gaben 38,490 mg  $\text{CO}_2$  und 11,635 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .
- II. 0,2179 g verloren bei  $135^{\circ}$  0,0075 g.

| Berechnet für                                                           |       | Gefunden: |        |
|-------------------------------------------------------------------------|-------|-----------|--------|
| $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{HJ} + \text{H}_2\text{O}$ : |       | I.        | II.    |
| C                                                                       | 51,06 | 51,14     | — %    |
| H                                                                       | 6,62  | 6,3       | — "    |
| $\text{H}_2\text{O}$                                                    | 4,1   | —         | 3,44 " |

- III. 0,2087 g, bei  $135^{\circ}$  getrocknet, gaben 0,1180 g  $\text{AgJ}$ .

| Berechnet für                                      |       | Gefunden: |   |
|----------------------------------------------------|-------|-----------|---|
| $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{HJ}$ : |       | III.      |   |
| J                                                  | 30,50 | 30,56     | % |



**Tetrahydrodesoxykodeinjodmethylat.**

1 g reines Tetrahydrodesoxykodein wurde auf dem Wasserbade mit etwas Jodmethyl digeriert, wobei Addition von Jodmethyl an die Base erfolgte. Nachdem das überschüssige Jodmethyl verdunstet war, wurde der verbliebene Rückstand in wenig Wasser in der Hitze gelöst. Nach dem Erkalten der Lösung krystallisierte das Tetrahydrodesoxykodeinjodmethylat in Krystallen vom Schmp. 263° aus. Das Jodmethylat ist in fixen Alkalien spielend löslich.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

- I. 0,1669 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,3272 g CO<sub>2</sub> u. 0,1013 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,2333 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,1262 g AgJ.

|   | Berechnet für                                                      | Gefunden: |          |
|---|--------------------------------------------------------------------|-----------|----------|
|   | C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> J: | I.        | II.      |
| C | 58,18                                                              | 58,49     | — %      |
| H | 6,57                                                               | 6,79      | — „      |
| J | 29,57                                                              | —         | 29,24 „. |

**Einwirkung von Bromcyan auf Tetrahydrodesoxykodein.**

Der Versuch, der zur Erlangung eines Demethylocyan-tetrahydrodesoxykodeins führen sollte, wie solche Verbindungen v. Braun bei hydrierten Morphin- und Kodeinverbindungen dargestellt hat, wurde in folgender Weise vorgenommen:

1 g reines Tetrahydrodesoxykodein wurde in 10 ccm wasser- und alkoholfreiem Chloroform gelöst und dieser klaren Flüssigkeit eine Auflösung von 1 g Bromcyan in 10 ccm Chloroform zugegeben. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Es verblieb ein gelbliches Öl, das zwecks Entfernung von überschüssigem Bromcyan mehrfach mit Äther gewaschen wurde. Der zähflüssige Rückstand wurde dann mit Ammoniak durchgeknetet, die Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand nach dem Auswaschen mit wenig Wasser aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Sowohl die Krystallform als auch der Schmelzpunkt der Verbindung sowie ihre sonstigen Eigenschaften bewiesen die Identität mit dem Ausgangsmaterial. Der negative Ausfall dieses Versuches kann nicht verwundern,

da nach den Beobachtungen von v. Braun analoge Phenolbasen mit Bromcyan nicht reagierten, während ihre Acetylverbindungen durch Bromcyan glatt unter Abspaltung von Methylbromid und Ersatz der Methylgruppe durch Cyan zerlegt wurden. Aus diesem Grunde haben wir auch die vorstehend beschriebenen, zahlreichen Versuche zur Acetylierung bzw. Benzoylierung des Tetrahydrodesoxykodeins ausgeführt, um das Verhalten dieser Derivate gegen Bromcyan prüfen zu können.

#### Methoxytetrahydrodesoxykodeinjodmethylat.

Während p-Toluolsulfosäuremethylester, bei Gegenwart von Alkali mit  $\beta$ -Tetrahydrodesoxykodein zusammengebracht, keine Veränderung der Base hervorbrachte, wurde Reaktion erzielt als 10 g Tetrahydrodesoxykodein, in einem Stöpselglase mit 25 ccm 10 prozent. Natronlauge aufgeschlemmt und mit 15 ccm Dimethylsulfat versetzt, so lange geschüttelt wurde, bis eine klare Lösung entstanden war. Alsdann wurde dieselbe mit einer konzentrierten Jodkaliumlösung versetzt, wobei, besonders leicht beim Anreiben, sich das Jodmethylat des Methoxytetrahydrodesoxykodeins abschied. Es wurde von der alkalischen Lösung abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen, dann auf Ton gepreßt und schließlich aus heißem Wasser umkrystallisiert. Auch durch Lösen in Alkohol und Ausspritzen mit Äther scheidet es sich in guten Krystallen ab. Prismen vom Schmp. 255—256°, die vorher etwas sintern. Ausbeute quantitativ.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

- I. 0,1659 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,3285 g CO<sub>2</sub> u. 0,1081 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1933 g, „ „ „ 0,0999 g AgJ.  
 III. 0,1569 g, „ „ „ 0,0860 g AgJ.

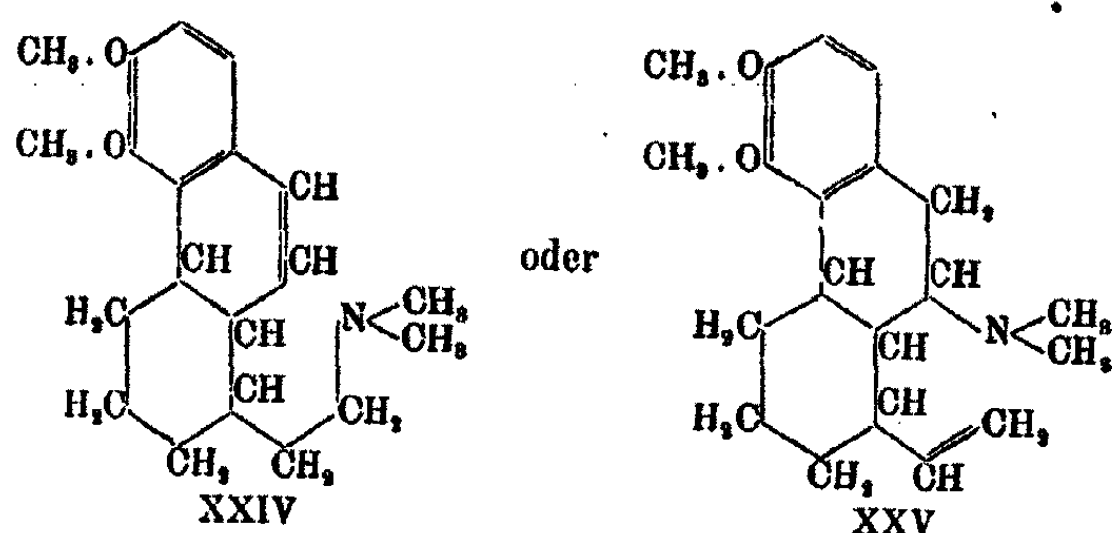
|   | Berechnet für                                                      | Gefunden: |       |         |
|---|--------------------------------------------------------------------|-----------|-------|---------|
|   | C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> J: | I.        | II.   | III.    |
| C | 54,15                                                              | 54,00     | —     | — %     |
| H | 6,82                                                               | 6,95      | —     | — „     |
| J | 28,63                                                              | —         | 27,93 | 29,63 „ |

#### des-N-Methylmethoxytetrahydrodesoxykodein.

Die des-Base wurde in der Weise hergestellt, daß 10 g reines Methoxytetrahydrodesoxykodeinjodmethylat mit 50—60 ccm

Kalilauge von der Konzentration 1:1 so lange gekocht wurden, bis das Alkali nahezu geschmolzen war und sich eine klare Ölschicht über der Kalilauge abgesetzt hatte. Diese Ölschicht wurde nach dem Erkalten der Kalischmelze mit so viel Äther versetzt, bis sich das Öl vollkommen löste. Die über Kali getrocknete Ätherlösung wurde verdampft. Es hinterblieb die des-Base als ein hellgelb gefärbtes Öl, das keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Ausbeute 7 g.

Für die Konstitution kommen die Formeln XXIV bzw. XXV in Betracht:



des-N-Methylmethoxytetrahydrodesoxykodein-  
jodhydrat.

Wird eine kleine Menge der des-Base in verdünnter Salzsäure gelöst und die salzsaure Lösung mit Jodkalium versetzt, so scheidet sich anfangs ein öliges Jodhydrat ab, das aber bei der Digestion auf dem Wasserbade sehr schnell fest und krystallinisch wird. Dasselbe wurde auf Ton getrocknet und aus wenig Äthylalkohol umkrystallisiert, aus dem es sich in Stäbchen abscheidet, die bei 175° sintern und bei 185° unscharf schmelzen. Beim Trocknen dieses Jodhydrats auf eine Temperatur von 125° trat wohl eine starke Gelbfärbung, aber keine Gewichtsabnahme ein.

I. 0,1652 g, bei 125° getrocknet, gaben 0,3286 g CO<sub>2</sub> u. 0,1032 g H<sub>2</sub>O.  
II. 0,1561 g, " " " 0,0848 g AgJ.

Berechnet für  
C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>.HJ:  
C 54,15  
H 6,82  
J 28,64

Gefunden:  
I. II.  
54,25 — %  
6,99 — "  
— 28,99 "



### 34 Freund: Beitrag zur Kenntnis des Kodeins.

#### des-N-Methylmethoxytetrahydrodesoxykodein- jodmethylat.

7 g der öligen des-Base wurden in einem Bombenrohr mit überschüssigen Jodmethyl 4 Stunden lang bei 100° unter Druck erhitzt. Schon beim Übergießen der Base mit Jodmethyl trat starkes Aufsieden ein. Nach beendeter Einwirkung wurde der ölige Bombeninhalte mit Alkohol aus dem Rohr herausgespült und nach dem Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade der ölige Rückstand mit immer neuen Mengen Äther durchgeknetet, um etwa nicht in Reaktion getretene des-Base zu entfernen. Hierbei verwandelte sich das Reaktionsprodukt in eine zähflüssige Masse, die erst nach tagelangem Stehen unter Wasser allmählich fest und krystallinisch wurde. Beim Kochen mit wenig heißem Wasser trat Auflösung ein. Beim Erkalten schied sich das Jodmethylat zunächst ölig ab, und erst beim Anreiben trat Krystallisation ein. Unter dem Mikroskop zeigte das Jodmethylat gut ausgebildete prismatische Säulen, die bei 185° sintern und bei 188° durchgeschmolzen waren.

I. 0,1590 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,3179 g CO<sub>2</sub> u. 0,1026 g H<sub>2</sub>O.  
II. 0,0718 g, „ „ „ 0,1444 g CO<sub>2</sub> u. 0,0488 g H<sub>2</sub>O.

| Berechnet für                                                      |       | Gefunden: |         |
|--------------------------------------------------------------------|-------|-----------|---------|
| C <sub>20</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> J: |       | I.        | II.     |
| C                                                                  | 55,12 | 54,53     | 54,85 % |
| H                                                                  | 7,06  | 7,22      | 7,58 „  |

Beim Kochen des Jodmethylats mit Kalilauge 1:1 entwickelten sich Ströme von Trimethylamin, während sich der stickstofffreie Körper in Form eines hellgelben, in Alkali und in Säuren unlöslichen Öles abschied. Das Öl konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Von der Ausführung einer Analyse mußte Abstand genommen werden, da die Ausbeute an dieser stickstofffreien Substanz gering war.

#### Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf Tetrahydrodesoxykodein.

1 g reines Tetrahydrodesoxykodein wurde in 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) gelöst und mit 2 g geraspelttem Zink in der Wärme digeriert. Nachdem alles Zink gelöst war, wurde die salzsaure Lösung mit so viel Ammoniak versetzt, bis das

entstandene Zinkhydroxyd im Überschuß des Ammoniaks gelöst war. Hierbei fiel eine kleine Menge einer krystallinischen Base aus, die abfiltriert und auf Ton gepreßt wurde. Sie wurde aus Äthylalkohol umkrystallisiert und erwies sich in der Krystallform und im Schmelzpunkt als unverändertes Ausgangsmaterial.

Alle Versuche, dem  $\beta$ -Tetrahydrodesoxykodein noch weiter Wasserstoff anzulagern, waren erfolglos. Weder Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure und Zink, Behandeln mit Natrium und Alkohol, noch elektrolytische Reduktion nach Tafel führten zum Ziel.

#### Bromtetrahydrodesoxykodein.

1,43 g Tetrahydrobase ( $\frac{1}{200}$  Mol.) wurden in 25 ccm alkohol-freiem Chloroform in der Wärme gelöst und dieser Lösung 0,8 g Brom ( $\frac{1}{200}$  Mol.), gelöst in Chloroform, tropfenweise unter Wasserkühlung zugegeben, wobei unter Erwärmen der Lösung Aufnahme von Brom erfolgte. Nachdem die berechnete Menge Brom eingetragen war, wurde die Chloroformlösung auf dem Wasserbade verdunstet, wobei reichlich Bromwasserstoffdämpfe auftraten. Der rotbraun gefärbte ölige Rückstand wurde mit Ammoniak so lange durchgeknetet, bis er fest und krystallinisch wurde. Alsdann wurde die erhaltene Bromverbindung auf Ton aufgestrichen und nach dem Trocknen aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Nadeln, die von  $120^\circ$  ab langsam erweichen und unscharf bei  $135^\circ$  unter Aufschäumen schmelzen. Versuche, krystallinische Salze von dieser Brombase zu erhalten, verliefen resultatlos. Sowohl das Chlorhydrat, als auch das Brom- und Jodhydrat bildeten zähflüssige Salze, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Die Bromverbindung krystallisiert mit 1 Mol. Alkohol. Versuche, durch Trocknen eine Gewichtskonstanz zu erzielen, scheiterte an der Zersetzlichkeit der Substanz.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

0,1101 g gaben 0,2350 g  $\text{CO}_2$  und 0,0694 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ : Gefunden:

|   |       |         |
|---|-------|---------|
| C | 58,22 | 58,21 % |
| H | 7,34  | 7,05 „  |



### 36 Freund: Beitrag zur Kenntnis des Kodeins.

Bei der elektrolytischen Reduktion nach Tafel wurde, unter Ersatz des Bromatoms gegen Wasserstoff, das  $\beta$ -Tetrahydrodesoxykodein vom Schm.  $148^{\circ}$  zurückgebildet.

#### $\alpha$ -Tetrahydrodesoxykodein (Formel XXI).

##### 1. Reduktion des Dihydrodesoxykodeins (Schm. $117-119^{\circ}$ ) mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladiumkolloid.

Um zu prüfen, ob in dem Dihydrodesoxykodein (Formel XX) noch eine zweite Doppelbindung vorhanden ist, wurde folgender Versuch angestellt.

In einer Schüttelente, die mit einer Oldenbergschen mit Wasserstoff gefüllten Meßburette verbunden war, wurden 0,4 g Dihydrodesoxykodein vom Schmp.  $117-119^{\circ}$ , gelöst in 30 ccm 10 prozent. Essigsäure, eingefüllt, diese Lösung mit 6 ccm vorher mit Wasserstoff gesättigtem Palladiumkolloid (0,0025 g Pd = 1 ccm) versetzt und nach dem Verdrängen der Luft durch Wasserstoff geschüttelt. Die Absorption vom Wasserstoff erfolgte lebhaft und war in noch nicht 10 Minuten beendet. Im ganzen wurden 31 ccm Wasserstoff aufgenommen, während sich für die Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff theoretisch 31,4 ccm Wasserstoff berechnen. Nachdem aus der essigsauren Lösung das Palladium durch Kochen mit Chlorammoniumlösung ausgeflockt war, wurde das klare Filtrat mit Ammoniak versetzt und die Base ausgefällt. Sie wurde filtriert und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Unter dem Mikroskop erkennt man kleine Blättchen bzw. Stäbchen, die bei  $130^{\circ}$  sintern und bei  $132^{\circ}$  schmelzen. Die Base scheint danach identisch zu sein mit der von Knorr und Wäntig<sup>1)</sup> aus Desoxykodein durch Reduktion mit Natrium und Alkohol hergestellten und von denselben als Desoxydihydrokodein bezeichneten Base.

##### 2. Elektrolytische Reduktion der amorphen Dihydrodesoxybase (Formel XVII).

1 g amorphes Dihydrodesoxykodein, dargestellt durch Reduktion des  $\alpha$ -Chlorokodids mit kolloidalem Palladium und

<sup>1)</sup> Ber. 40, 3360 (1907).

Wasserstoff, wurden in 15 ccm 25 prozent. Schwefelsäure unter Zusatz von wenig Alkohol gelöst, und 4 Stunden elektrolytisch reduziert. Die filtrierte Lösung wurde unter Kühlen mit Ammoniak versetzt, die ausgefallte Base abgesaugt und auf Ton getrocknet. Sie krystallisiert aus Methylalkohol in kleinen Blättchen, die ebenfalls den Schmp. 131—132° zeigen.

Wird die Base in wenig absolutem Alkohol gelöst, so krystallisiert auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure das Chlorhydrat aus. Dasselbe schmilzt bei 155° unter Aufschäumen, dem Schmelzpunkt, den Knorr und Wäntig für das Chlorhydrat ihres Desoxydihydrokodeins angeben.

Eine weitere Probe des Tetrahydrodesoxykodeins wurde mit Natronlauge und Dimethylsulfat geschüttelt, bis klare Lösung eingetreten war. Auf Zusatz einer konzentrierten, wäßrigen Jodnatriumlösung krystallisiert das  $\alpha$ -Methoxytetrahydrodesoxykodeinjodmethylat aus. Dasselbe ließ sich aus Wasser umlösen und zeigte dann den Schmp. 247°. Knorr und Wäntig geben für ihr Methyl-desoxydihydrokodeinjodmethylat den Schmp. 248—249°.

## Über einige neue Abkömmlinge der J-Säure;

von

W. König und H. Haller.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 11. Juni 1920.)

Die unter dem Namen J-Säure seit etwa 30 Jahren in der Technik bekannte 2,5-Aminonaphtol-7-sulfonsäure hat für die Fabrikation von Azofarbstoffen neben ihrer Zwillingschwester, der sogen.  $\gamma$ -Säure, in den letzten zwei Jahrzehnten ganz besonders große Bedeutung erlangt. Stellte es sich doch heraus, daß sie hervorragend geeignet ist für die Synthese solcher Farbstoffe, welche die organisierte Cellulose substantiv, d. h. ohne Vermittlung einer Beize, dagegen zweckmäßig bei Anwesenheit von Neutralsalzen, anzufärben vermögen. Diesen substantiven oder „Salzfarben“-Charakter weisen bereits die Monoazofarbstoffe der J-Säure auf, wenschon sie im allgemeinen keine große technische Bedeutung besitzen, während die analogen Kupplungsprodukte der  $\gamma$ -Säure zwar unter Umständen wichtige Wollfarbstoffe darstellen, als Monoazoverbindungen aber nur sehr geringe Affinität zur pflanzlichen Faser zeigen. Auf Grund jener Beobachtungen hat die Farbenindustrie eine außerordentlich intensive Durchackerung des J-Säuregebietes vorgenommen und dabei zahlreiche Abkömmlinge zutage gefördert, welche die erwähnte wertvolle Eigenschaft in noch verstärktem Maße aufweisen. Alle diese Produkte besitzen natürlich noch die für die Kupplungsfähigkeit in alkalischen Medien notwendige intakte Hydroxylgruppe in 5-Stellung. Bei den Veränderungen, welche sie gegenüber

---

<sup>1)</sup> Vgl. des letzteren Dissertation: Über Derivate der 2,5,7-Aminonaphtolsulfonsäure (J-Säure), Dresden 1914.



ihrer Muttersubstanz erlitten haben, handelt es sich nur in wenigen Fällen um Kernsubstitutionen; in der Hauptsache haben sich die Umwandlungen an der Aminogruppe abgespielt. So ist insbesondere durch Alkylierung, Arylierung, Acylierung und durch Anschweißung heterocyclischer Ringe an das Stickstoffatom dieser Gruppe eine große Schar mehr oder weniger wertvoller Substanzen, deren Darstellungsmethoden die Patentliteratur über Zwischenprodukte füllen, gewonnen worden. Als wichtige Einzelbeispiele seien bloß die Verbindungen herausgehoben, bei denen zwei Naphtalinringe durch Vermittlung der Stickstoffatome miteinander verkettet sind, wie es der Fall ist bei der 5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphtylamin-7,7'-disulfonsäure und bei dem Harnstoff der J-Säure, welche beiden Substanzen wegen der Möglichkeit, primäre Disazofarbstoffe mit ihnen herzustellen, besonders große Bedeutung erlangt haben.

Bei der Fülle der hierher gehörigen, bereits dargestellten Verbindungen ist die Ernte auf dem J-Säuregebiete in den letzten Jahren bereits wesentlich schwieriger geworden. Nichtsdestoweniger schien es, zwecks Beantwortung der oben angedeuteten Frage, welche Beziehungen zwischen der Konstitution von J-Säurederivaten und ihrem Vermögen, Salzfarben zu liefern, bestehen, angebracht, vorerst noch weiteres Material an gewissen Umwandlungsprodukten der genannten Säure herbeizuschaffen durch Benutzung verschiedener an sich bekannter, auf die J-Säure aber noch nicht angewandter synthetischer Methoden. Über diese präparativen Versuche soll im nächstehenden kurz berichtet werden, während das erwähnte Problem der Salzfarbennatur der J-Säurekupplungsprodukte einer späteren Publikation vorbehalten bleiben soll. Nur so viel sei hier bereits angedeutet, daß diese Eigenschaft wahrscheinlich damit zusammenhängt, daß die J-Säurefarbstoffe als Amphichinonderivate reagieren können, als welche sie über mehr Affinitätsreste an den einzelnen C-Atomen des Naphtalinkerns verfügen, wie beispielsweise die mit  $\gamma$ -Säure oder ähnlichen Komponenten hergestellten Farbstoffe.

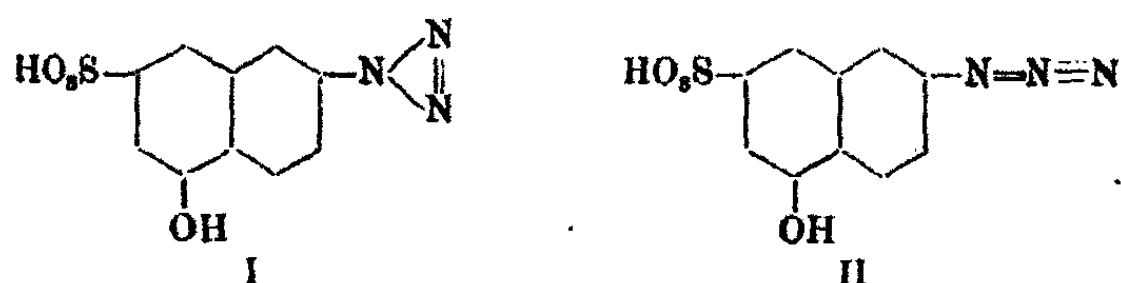
Das Programm, welches der Darstellung neuer J-Säureabkömmlinge zugrunde gelegt wurde, war folgendes: Der Angriff sollte sich richten

#### 40 König u. Haller: Neue Abkömmlinge der J-Säure.

1. gegen die Amidogruppe, indem diese
  - a) durch andere Radikale zu ersetzen,
  - b) entweder als solche oder nach vorheriger Umwandlung in die Hydrazinogruppe mit Carbonylverbindungen zu kondensieren und
  - c) zur Angliederung neuer heterocyclischer Systeme zu benutzen war;

2. gegen die Sulfoxygruppe, indem diese in die reaktionsfähigere Sulfonylchloridgruppe zu verwandeln war, welche als Brücke zu weiteren Derivaten zu dienen hatte.

Bei den sub 1, a angedeuteten Fällen handelte es sich im besonderen um den Ersatz der Aminogruppe durch Jod, Chlor und die Azidogruppe, der in allen drei Fällen auf dem Wege über die Diazoverbindung der J-Säure glatt durchführbar war. So wurde die 2-Jod-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure durch Kochen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure, die 2-Chlor-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure nach Sandmeyer durch Kupferchlorür und Salzsäure leicht erhalten, während für die 2-Azido-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure, welcher die Strukturformel I bzw. nach Thiele<sup>1)</sup> die Formel II zukommt,



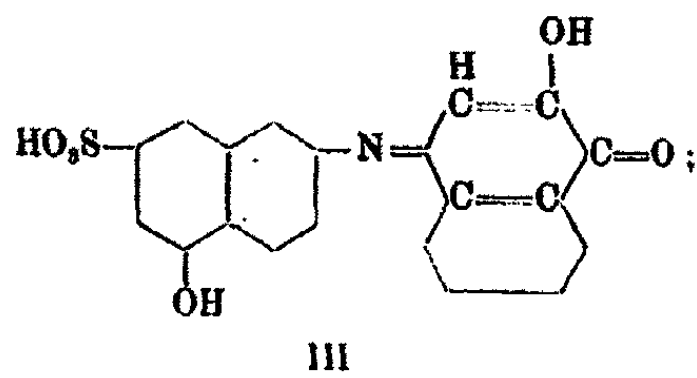
das von Nölting und Michel<sup>2)</sup> ausgearbeitete allgemeine Verfahren zur Darstellung von Azidoverbindungen mit Erfolg angewandt wurde, welches sich des stickstoffwasserstoffsäuren Natriums bedient. Die Isolierung dieser drei substituierten Naphtolsulfonsäuren bereitete wegen ihrer Leichtlöslichkeit, die sich auch bei den Alkalisalzen wiederfand, Schwierigkeiten, bis gefunden wurde, daß sich die Paratoluidinsalze als sehr schwer lösliche Verbindungen bequem in reiner Form mit guter Ausbeute darstellen lassen.

Im Falle 1, b des oben erwähnten Programms wurde einerseits die J-Säure mit 1,2-Naphtochinon-4-sulfonsäure umgesetzt,

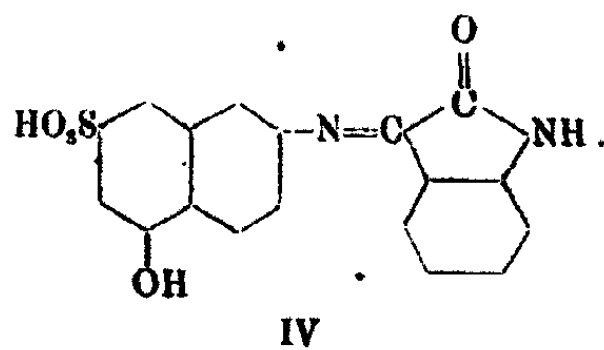
<sup>1)</sup> Ber. 44, 2522.

<sup>2)</sup> Ber. 26, 86.

wobei sich nach der bekannten, glatt verlaufenden Reaktion die Verbindung III, die 2-( $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -naphtochinonimido)-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure, als violette Substanz quantitativ bildete:



andererseits wurde das Hydrazin der J-Säure, welches in der Patentliteratur mehrfach erwähnt, aber nicht genau beschrieben ist, analog dem D.R.P. Nr. 40746 mit Isatin zu der Substanz IV, der 7-Sulfonsäure des  $\beta$ -Isatin-(5-oxy-2-naphtyl-)hydrazons, einem grüngelben Wollfarbstoff, kondensiert, der wegen seiner Leichtlöslichkeit wiederum nur als Paratoluidinsalz isoliert werden konnte:



Sowohl III wie IV sind noch kupplungsfähig in alkalischer Lösung gegenüber Diazoverbindungen.

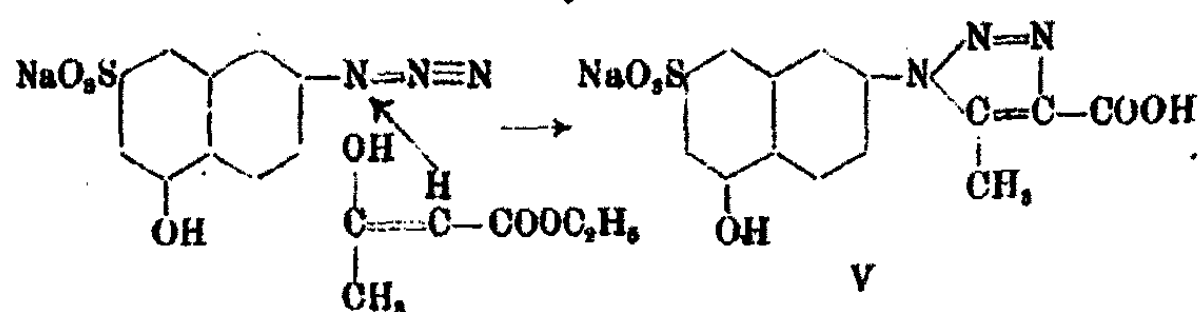
Im Falle 1, c wurde zunächst ein Triazolderivat der J-Säure durch Vermittlung der 2-Azido-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure dargestellt, indem diese nach dem Dimrothschen Verfahren<sup>1)</sup> mit Acetessigester<sup>2)</sup> im Sinne folgenden Schemas zur 7'-Sulfonsäure des 1-(5'-Oxy-2'-naphtyl)-4-carboxy-5-methyl-1,2,3-triazols (V) kondensiert wurde:

<sup>1)</sup> Ber. 35, 1029. 4041.

<sup>2)</sup> Auch Benzoylessigester wurde zur Kondensation verwandt, lieferte aber kein analysenreines Produkt.

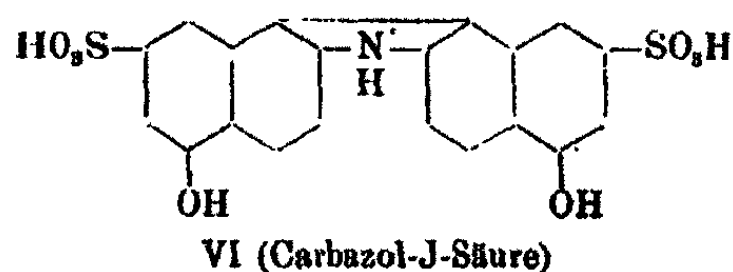


42 König u. Haller: Neue Abkömmlinge der J-Säure.



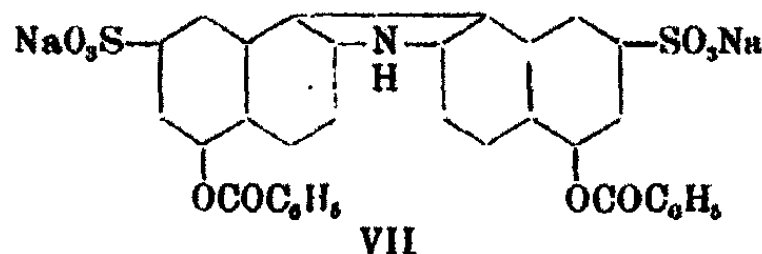
Als Reaktionsmedium wurde hierbei absoluter Alkohol verwandt, welcher das Paratoluidinsalz der Azidosäure leicht löst; als Kondensationsmittel diente Natriumäthylat, das indessen einen Teil des zunächst gebildeten Triazolesters sofort verseifte, weshalb nach beendeter Reaktion das gesamte Umsetzungsprodukt durch wäßriges Alkali gleich völlig in die Carbonsäure übergeführt wurde.

Ein zweites heterocyclisches Derivat der J-Säure, bei dessen Bildung nicht nur die Aminogruppe, sondern auch das zu ihr orthoständige Kernwasserstoffatom in Reaktion traten, wurde synthetisiert in Gestalt der 5,5'-Dioxy-1,1'-2,2'-dinaphthocarbazol-7,7'-disulfonsäure (VI), welche im folgenden kurz Carbazol-J-Säure genannt werden soll:



VI (Carbazol-J-Säure)

Sie konnte allerdings in reiner Form nur als Dibenzoylverbindung (VII)



VII

isoliert werden, da sie als freie Säure, wie in Gestalt ihrer Salze, sehr leicht löslich ist. Die Gewinnung dieser Verbindung erfolgte nach dem von Bucherer<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren, welches eine bestimmte Anwendungsform der von demselben Forscher herrührenden sogen. „Bisulfitreaktion“ darstellt.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 77, 403; vgl. D.R.P. Nr. 228 959.

Ehe auf den Sonderfall der Carbazol-J-Säurebildung an Hand von Formelbildern näher eingegangen werden kann, erscheint es angebracht, erst noch ein paar erläuternde Bemerkungen über den allgemeinen Mechanismus dieser Bucherer'schen Reaktion zu machen, welche bekanntlich die wechselseitige Umwandlung zahlreicher Phenole und Amine (insbesondere der Naphtalinreihe) ermöglicht und dieserhalb außergewöhnlich große Bedeutung für die Industrie der Zwischenprodukte erlangt hat. In den inneren Verlauf der Reaktion sind nämlich in den letzten Jahren — was bisher noch nicht mit hinreichender Deutlichkeit zusammenfassend hervorgehoben worden ist — durch wichtige Arbeiten verschiedener Forscher, von denen in erster Linie die von M. P. Schmidt und seinem Schüler Lebedeff<sup>1)</sup>, sodann die von Woroshtzow<sup>2)</sup> und von Friedländer<sup>3)</sup> genannt werden müssen, neuartige Einblicke gewonnen worden, welche dazu zwingen, die bisherige Deutung der Reaktion etwas abzuändern, um so mehr, als auch jüngere Publikationen von Fuchs und Elster<sup>4)</sup>, sowie von Franzen<sup>5)</sup> als Stützen für diese modifizierte Ansicht herangezogen werden können. War man auf Grund der zahlreichen wertvollen Untersuchungen Bucherers und seiner Schüler bisher der Meinung, daß die primären Umsetzungsprodukte von Bisulfit mit Phenolen und Aminen Schwefligsäureester von der allgemeinen Formel  $Ar-O-SO_2-Na$  wären, deren  $O-SO_2-Na$ -Gruppe eine besonders leichte Austauschbarkeit gegen Aminradikale usw. besäße — bzw. besonders leicht verseifbar wäre, so führen die zitierten Untersuchungen zu dem Schluß, daß Additionsprodukte von Bisulfit an die Keto- bzw. die Imidoketonform der Phenole und Amine die vermittelnde Rolle spielen, was übrigens schon deswegen sehr plausibel ist, weil diese Substanzen, wie die

<sup>1)</sup> Vgl. des letzteren Dissertation: „Über die Einwirkung von Bisulfit und Phenylhydrazin auf Azofarbstoffe“, Dresden 1914, deren Inhalt bisher leider noch nicht in die chemische Zeitschriftenliteratur übergegangen ist.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 84, 524; Chem. Centr. 1911, II, S. 1692; 1916, II, S. 256 (Journ. russ. Phys.-chem. Ges. 47, 1669).

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 1916, S. 919.

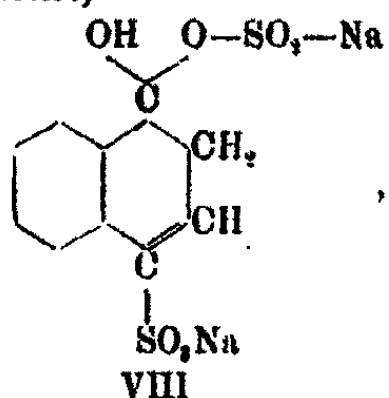
<sup>4)</sup> Ber. 52, 2281.

<sup>5)</sup> Ber. 50, 101.

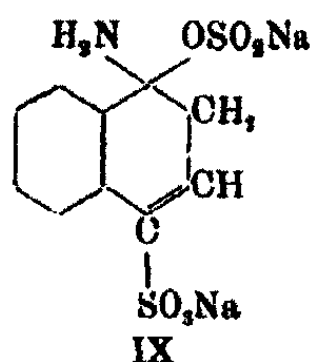


44 König u. Haller: Neue Abkömmlinge der J-Säure.

folgende, das Beispiel der 1-Naphtol-4-sulfonsäure betreffende Strukturformel (VIII) lehrt,



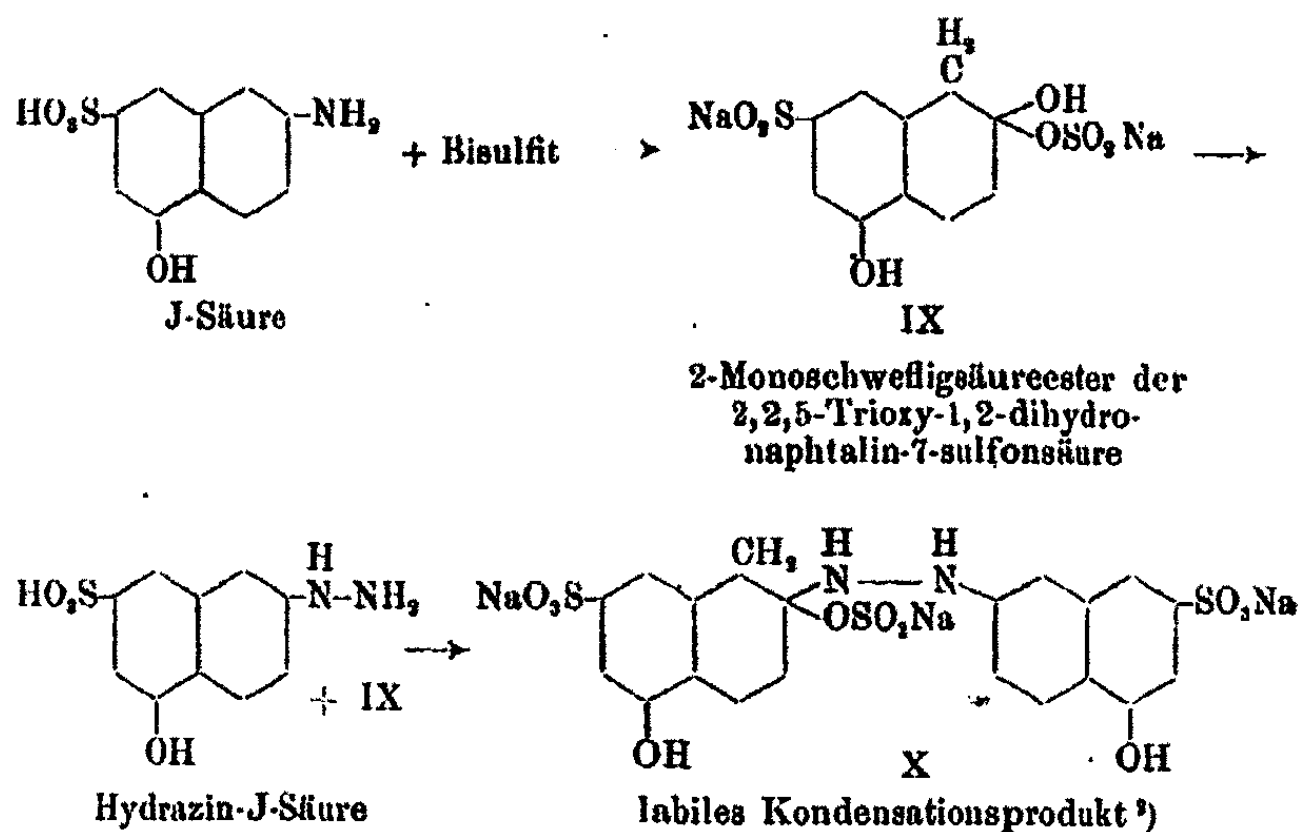
ein tertiär gebundenes Carbinolhydroxyl enthalten, welchem ja allgemein eine größere Austauschfähigkeit — man denke an Triphenylcarbinol! — innewohnt als einem Enolhydroxyl. Es ist ohne weiteres klar, daß ein solches Produkt leicht mit Säuren und Alkalien in das Phenol zurückverwandelt sein muß, und daß es unter gewissen Bedingungen infolge Wasserabspaltung auch einen wirklichen Schwefigsäureester geben kann, was in vereinzelten Fällen durch Bucherer und durch Woroshtzow einwandfrei nachgewiesen worden ist. Ebenso liegt auf der Hand, daß das tertiäre Hydroxyl bei Gegenwart von überschüssigen Aminen (Hydrazinen usw.) gegen die Reste der betreffenden Base leicht ausgetauscht werden kann, während durch diese zugleich Bisulfit abgespalten wird, so daß die den Phenolen entsprechenden Amine (Hydrazine usw.) in freiem Zustande entstehen. Werden umgekehrt die letzteren mit Bisulfit im Überschuß behandelt, so wird man als primäre Additionsprodukte — es sei das Beispiel der 1-Naphtylamin-4-sulfonsäure gewählt — Substanzen von der Art IX anzunehmen haben,



welche sich bisher nur deswegen nicht haben fassen lassen, weil sie naturgemäß durch den katalytischen Einfluß von H-Ionen, welche ja in Gestalt überschüssigen Bisulfits stets

vorhanden sind, sehr leicht zu dem Produkt VIII hydrolysiert werden. Die eben skizzierte Additionstheorie<sup>1)</sup> liefert übrigens, wie man leicht einsieht, auf sterischer Grundlage auch eine gute Erklärung für die eigenartigen Hemmungen, welche die Bisulfitreaktion durch Substituenten (Sulfoxygruppen) erleidet, die sich in Ortho- bzw. Metastellung zur auszutauschenden Hydroxyl- oder Aminogruppe befinden.

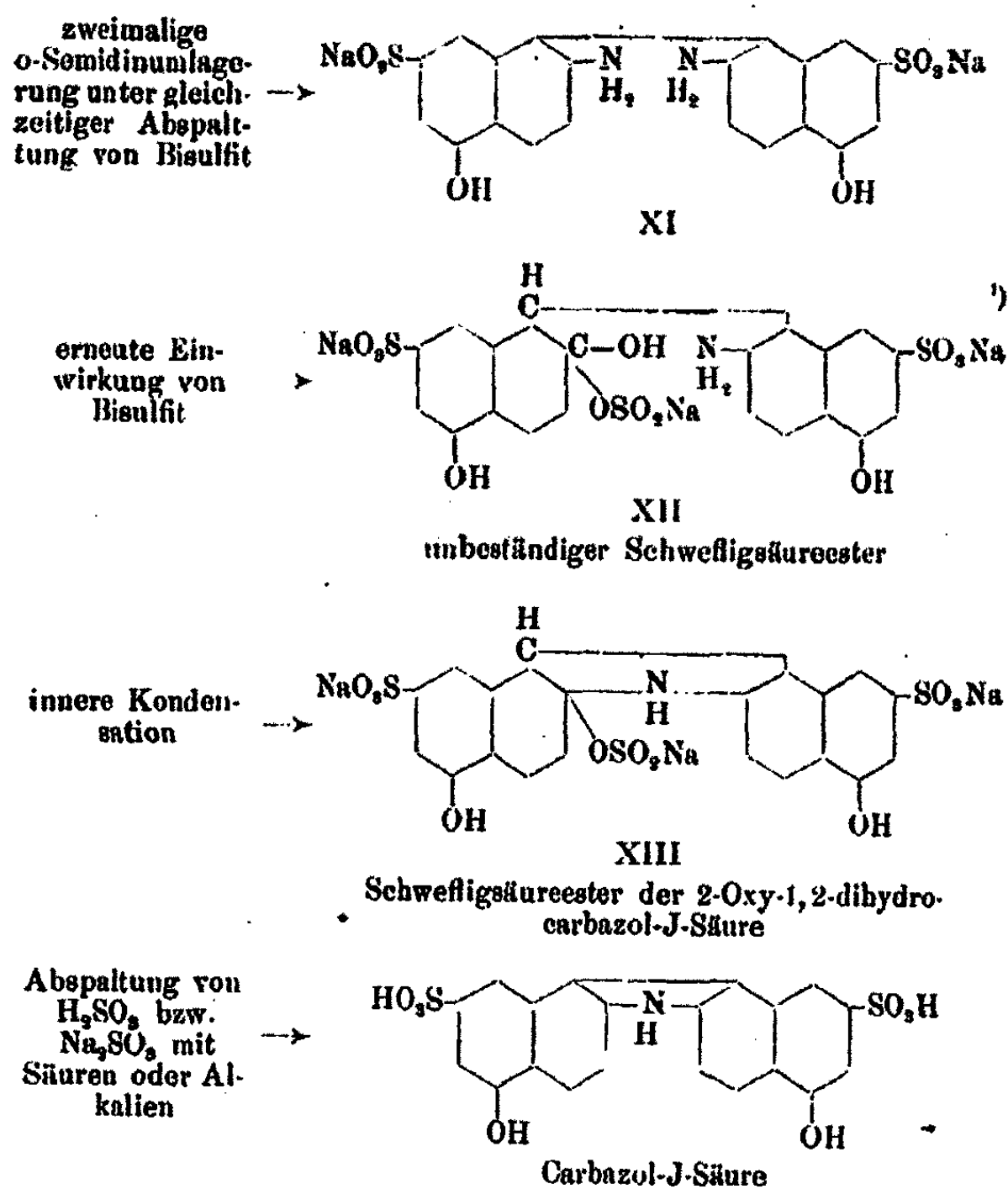
Im Lichte der vorstehenden Anschauung läßt sich nunmehr auch die eigenartige, technisch ebenfalls wichtige Beobachtung Bucherers, daß sich bei Einwirkung von Bisulfit und aromatischen Hydrazinen auf Naphtole und Naphtylamine Naphtocarbazole bilden, wobei wohlcharakterisierte Zwischenprodukte gefaßt werden können, welche anscheinend die Zusammensetzung von Carbazol-n-sulfonsäuren haben, am konkreten Beispiel der Carbazol-J-Säure folgendermaßen erklären:



<sup>1)</sup> Der Platzmangel verbietet, die Gründe hier einzeln aufzuführen, welche mit Notwendigkeit die Annahme dieser Additionstheorie fordern. Sie müssen in den zitierten Arbeiten nachgelesen werden.

<sup>2)</sup> Dieses Kondensationsprodukt wurde im vorliegenden Falle nicht isoliert; analoge Substanzen sind aber als Vorprodukte von Carbazol-azofarbstoffen von M. P. Schmidt und Lebedeff (a. a. O.) beobachtet worden, die damit den ersten wichtigen Fingerzeig für die neue Deutung der Carbazolreaktion gegeben haben.

46 König u. Haller: Neue Abkömmlinge der J-Säure.



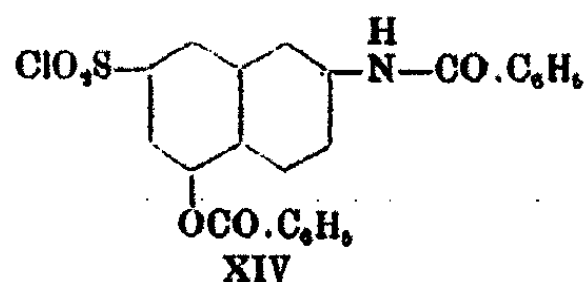
Analog dem Schwefligsäureester der 2-Oxy-1,2-dihydrocarbazol-J-Säure (XIII) sind jedenfalls alle früher von Bucherer und seinen Schülern gewonnenen unmittelbaren Vorprodukte der Carbazole konstituiert zu denken. Die Struktur als n-Sulfonsäuren des Carbazols dürfte für sie, was Schmidt und Lebedeff<sup>2)</sup> ebenfalls bereits angedeutet haben, schon aus dem Grunde abzulehnen sein, weil diese Substanzen bei der Hydrolyse nicht Schwefelsäure, sondern schweflige Säure abspalten.

<sup>1)</sup> Ein solcher Schwefligsäureester könnte sich auch unmittelbar aus X durch halbseitige Umlagerung und Hydrolyse bilden.

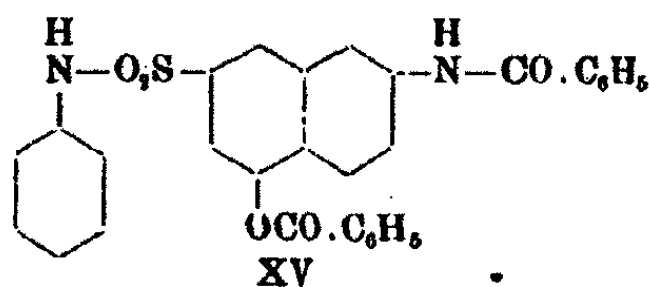
<sup>2)</sup> A. a. O.



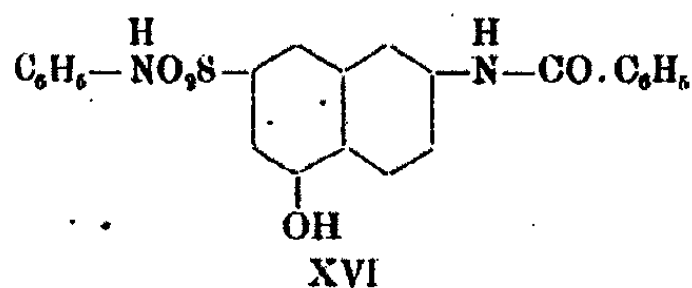
Die weiteren, gemäß Punkt 2 des oben aufgestellten Programms vorgenommenen Umwandlungen der J-Säure betrafen deren Sulfoxylgruppe, welche in die  $\text{SO}_2\text{Cl}$ -Gruppe mittels Phosphorpentachlorids übergeführt wurde, was selbstverständlich erst nach Verschuß der Hydroxyl- und der Aminogruppe der J-Säure durch Acetyl-(Benzoyl-)Radikale möglich war. Das so dargestellte Dibenzoyl-2-amino-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäurechlorid (XIV)



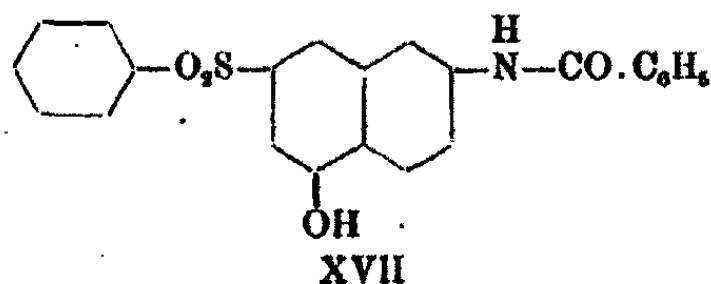
diente weiterhin zur Gewinnung des Anilids (XV),



welches beim Verseifen mit Sodalösung das kupplungsfähige Anilid (XVI)

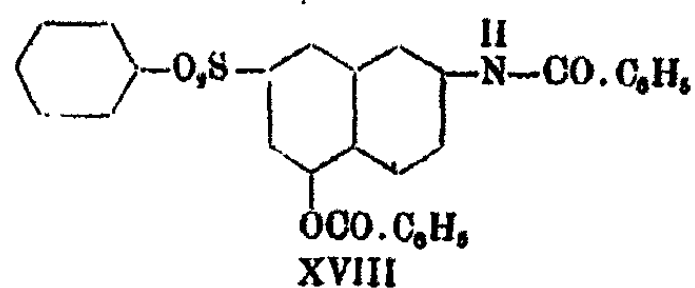


lieferte. Dieses ist an sich für Entwicklungsfarbstoffe vom Typus des Paranitranilinrots verwendbar, liefert aber zu braunstichige und stumpfe Töne (Disazofarbstoffe?). Das gleiche gilt von dem 2-Benzoylamino-5-oxy-7-naphtylphenylsulfon (XVII)



48 König u. Haller: Neue Abkömmlinge der J-Säure.

welches durch halbseitige Verseifung des aus dem dibenzoylierten Sulfochlorid (XIV) mit Benzol und Aluminiumchlorid ziemlich bequem darstellbaren Sulfons (XVIII)



zu gewinnen war.

Experimentelles.

2-Jod-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure.

$\frac{1}{10}$  G.-Mol J-Säure wurde in der erforderlichen Menge Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 8 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser vermischt. Diese Flüssigkeit ließ man unter starkem Turbinieren und guter Kühlung mit Kältemischung in 60 g konzentrierte Schwefelsäure und 200 g Wasser eintropfen und rührte einige Stunden weiter. Die hierbei abgeschiedene, schwer lösliche Diazoverbindung, welche bei richtiger Darstellung gelbgrün gefärbt war, wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und in 100 g siedende Jodwasserstoffsäure eingetragen. Das Kochen wurde bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung und der Kupplungsfähigkeit gegenüber R-Salz fortgesetzt. Die stark dunkelgefärbte Lösung wurde mit Wasserdampf destilliert, filtriert und hernach zur Ausfällung der 2-Jod-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure mit der berechneten Menge von in Wasser gelöstem salzsauren p-Toluidin versetzt. Das rotbraune Rohprodukt wurde abgesaugt, ausgewaschen und zur Reinigung mehrere Male aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man erhielt auf diese Weise das p-Toluidinsalz der jodierten Säure rein in schwach rosagefärbten Blättchen, die leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, sehr schwer löslich in Eisessig und kaltem Wasser waren.

0,0813 g gaben 0,0415 g AgJ.

Berechnet für  $C_{17}H_{16}O_4NSJ$ :  
J 27,79

Gefunden:  
27,55 %.

Das sehr leicht lösliche Natriumsalz der Säure, durch Alkalischemachen der Lösung des Toluidinsalzes und Abtreiben der Base mit Dampf gewonnen, gab beim Kuppeln mit Diazoverbindungen der Benzolreihe rote, schwach substantive Baumwollfarbstoffe.

#### 2-Chlor-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure.

Die aus  $\frac{1}{10}$  G.-Mol J-Säure indirekt mit Hilfe von Salzsäure gewonnene Diazoverbindung wurde in eine fast kochende Lösung von 9 g frisch hergestelltem Kupferchlorür in konzentrierter Salzsäure eingetragen. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der jodierten Säure. Das durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser analysenrein erhaltene p-Toluidinsalz bildet schwach graugefärbte Blättchen von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie die vorbeschriebene Verbindung, der sie auch bezüglich der aus ihr herstellbaren Monoazofarbstoffe gleicht.

0,1576 g gaben 0,0579 g AgCl.

Berechnet für  $C_{17}H_{10}O_4NSCl$ :  
Cl 9,71

Gefunden:  
9,07 %.

#### 2-Azido-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure (I bzw. II).

$\frac{1}{10}$  G.-Mol J-Säure wurde auf die gewöhnliche Weise diazotiert und hernach in eine mit Kältemischung abgekühlte Lösung von 10 g Natriumazid und 41 g Natriumacetat — der Zusatz des letzteren erwies sich als sehr vorteilhaft — allmählich unter Rühren einfließen gelassen. Dann wurde bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung und der Kupplungsfähigkeit gegen R-Salz weiter gerührt, worauf die gebildete Azidosäure sich in üblicher Weise als p-Toluidinsalz isolieren ließ. Die Ausbeute betrug ca. 79%. Dieses p-Toluidinsalz der 2-Azido-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure bildet glänzende, durchsichtige, farblose Blättchen, die sich in kaltem Wasser und in Eisessig schwer, in heißem Wasser und in Alkohol leicht lösen.

0,0853 g gaben 11,3 ccm N bei 22° und 754 mm.

Berechnet für  $C_{17}H_{10}N_4O_4S$ :  
N 15,05

Gefunden:  
14,81 %.



## 50 Königs. Haller: Neue Abkömmlinge der J-Säure.

Das Dinatriumsalz der Säure erhält man am besten, wenn man das Toluidinsalz in absolutem Alkohol löst und mehrere Stunden mit überschüssigem Natriumäthylat am Rückflußkühler kocht. Beim Erkalten scheidet es sich aus und ist nach gutem Waschen mit absolutem Alkohol und Äther rein.

0,1096 g gaben 0,0518 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2\text{SNa}_2$ :  
Na 14,88

Gefunden:  
15,15 %.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, schwer dagegen im Alkohol. Am Licht färbt es sich schnell dunkelbraun.

Die mit ihm hergestellten Azofarbstoffe ähneln weitgehend denen der entsprechenden Halogenverbindungen.

### 2-( $\beta$ )-Oxynaphtochinonimido-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure (III).

16 g 1,2-naphtochinon-4-sulfonsaures Kalium wurden in der nötigen Menge Wasser gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 12 g J-Säure und der berechneten Menge Natronlauge versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich violettrot und schied einen Niederschlag aus. Nun wurde Salzsäure bis zur Bläuung von Kongopapier hinzugefügt. An dem Auftreten von schwefliger Säure erkannte man, daß die Reaktion im gewünschten Sinne verlaufen war. Das amorphe Produkt wurde abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Es bildete nach dem Trocknen ein violettes Pulver, das, wie die Analyse zeigte, rein war. Ausbeute: quantitativ.

0,2389 g gaben 0,1461 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{NS}$ :  
S 8,10

Gefunden:  
8,37 %.

Die 2-( $\beta$ )-Oxynaphtochinonimido-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure ist in Wasser, verdünntem und absolutem Alkohol, ferner in Eisessig unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkalien. Die aus ihr zu erhaltenden substantiven Monoazofarbstoffe geben violette Töne, die aber alkaliunecht sind.

### 2-Hydrazino-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure.

$\frac{3}{10}$  G.-Mol diazotierte J-Säure wurden in eine in Kältemischung befindliche Lösung von 220 g Zinnchlorür in 400 ccm

König u. Haller: Neue Abkömmlinge der J-Säure. 51

konzentrierte HCl + 200 ccm H<sub>2</sub>O unter kräftigem Turbinieren langsam eingetragen, worauf so lange weiter geführt wurde, bis keine Kupplung mit R-Salz mehr auftrat. Das Reaktionsprodukt wurde zur Reinigung in ungefähr 5 Litern heißen Wassers gelöst, mit Tierkohle gekocht und durch einen Heißwassertrichter filtriert. Beim Erkalten schied sich die 2-Hydrazino-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure in zu Büscheln vereinigten, kleinen, weißen Nadelchen ab. Die Ausbeute betrug ca. 70%.

0,1266 g gaben 12,4 ccm N bei 18° und 752 mm.

Berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S:  
N 11,02

Gefunden:  
11,14 %.

Das Hydrazin der J-Säure ist in kaltem Wasser, Alkohol und Eisessig sehr schwer löslich, etwas leichter löst es sich in heißem Wasser. Am Licht färbt es sich dunkel, vor allem in alkoholischer Lösung. Fehlingsche Lösung wird von ihm reduziert.

7-Sulfonsäure des  $\beta$ -Isatin-5-oxy-2-naphtyl-  
hydrazons (IV).

5 g 2-Hydrazino-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure und 3 g Isatin wurden in der nötigen Menge heißen Wassers gelöst und etwa 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das erkalten gelassene Reaktionsgemisch blieb längere Zeit stehen, dann wurde es filtriert und nach dem Ansäuern mit der berechneten Menge p-Toluidinchlorhydrat zur Ausfällung des Kondensationsproduktes versetzt. Das so erhaltene p-Toluidinsalz wurde mit heißem Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen, und bildete nach dem Trocknen ein citronengelbes Pulver. Die Ausbeute war gut, nämlich 82%.

0,1188 g gaben 11,7 ccm N bei 18° und 760 mm.

Berechnet für C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S:  
N 11,43

Gefunden:  
11,82 %.

Dieses gelbe Toluidinsalz ist sehr schwer löslich in Alkohol, Wasser und Eisessig. Es äußert geringfügige substantive Eigenschaften gegenüber der Baumwollfaser, wenn man es durch Lösen in Soda und Abtreiben des p-Toluidins mit Dampf in das leichter lösliche Natriumsalz verwandelt. Wolle wird, im Gegensatz zu der matten Baumwollfärbung, in schwachsaurem



## 52 König u. Haller: Neue Abkömmlinge der J-Säure.

Bade recht gut mit grünlichgelbem Tone angefärbt. Mit Diazokomponenten der Benzolreihe bilden sich in alkalischer Lösung blaurote, gut ziehende, aber alkaliunechte Baumwollfarbstoffe.

### 7-Sulfonsäure des 1-(5'-Oxy-2'-naphtyl)-4-carboxy-5-methyl-1,2,3-triazols (V).

6,2 g p-Toluidinsalz der 2-Azido-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure wurden mit 2,5 g Acetessigester in absolutem Alkohol gelöst. Dazu wurde eine erkaltete Lösung von Natriumäthylat, hergestellt aus 1,5 g metallischem Natrium und 40 ccm absolutem Alkohol, gefügt. Darauf wurde das Ganze auf dem Wasserbade am Rückflußkühler mehrere Stunden lang gekocht. Die vorher klare Flüssigkeit trübte sich nach einiger Zeit und schied allmählich einen dicken, bräunlich gefärbten Kristallbrei aus. Dieser wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen, getrocknet, unter Zusatz von etwas konzentrierter Natronlauge in der eben nötigen Menge heißen Wassers gelöst und zur vollständigen Verseifung eine Stunde am Luftkühler gekocht. Dann fügte man Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion zu, erhitzte zum Kochen und ließ erkalten. Der in Form weißer Nadelchen ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und auf dem Tonteller getrocknet.

0,0988 g gaben 10,0 ccm N bei 20° und 752 mm.

0,1591 g gaben 0,1000 g BaSO<sub>4</sub>.

| Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub> N <sub>3</sub> S + H <sub>2</sub> O: |       | Gefunden: |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-----------|
| N                                                                                                 | 11,44 | 11,39 %   |
| S                                                                                                 | 8,72  | 8,61 „    |

Das Kondensationsprodukt ist in absolutem Alkohol unlöslich, in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich. Es liefert blaustichigere rote Azofarbstoffe als die Azidosäure.

### Dinatriumsalz der Dibenzoylverbindung der 5,5'-Dioxy-2,2'-1,1'-dinaphtocarbazol-7,7'-disulfonsäure (VII).

10,7 g 2-Hydrazino-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure und 2 g J-Säure wurden in einem Rundkolben mit 120 g Bisulfitlösung (38° B<sub>é</sub>) 8 Stunden lang am Rückflußkühler kräftig gekocht. Danach wurde mit Ammoniak neutralisiert und das Sulfit mit

Chlorcalcium ausgefällt. Durch Soda wurde sodann der Überschuß an Kalksalz entfernt. Um etwa noch vorhandenen Schwefligsäureester der 2-Oxy-1,2'-dihydrocarbazol-J-säure (XIII) zu zerstören, wurde das Filtrat stark alkalisch und dann sauer gekocht. Nun wurde das gebildete Carbazol als Benzoylprodukt abgeschieden, zu welchem Zwecke man die Reaktionsflüssigkeit sodaalkalisch machte und unter gutem Rühren bei 20—30° mit Benzoylchlorid (24 g) versetzte. Der abgeschiedene ölige Niederschlag wurde abfiltriert und, um ihn krystallinischer zu gestalten, mit konzentrierter Kochsalzlösung verrührt. Das abgesaugte und gut mit Kochsalzlösung gewaschene Produkt konnte nur unter ziemlichen Verlusten aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert werden. Rein erhielt man es aus 95 prozent. Alkohol.

0,1193 g gaben 2,0 ccm N bei 18° und 758 mm.

0,1560 g gaben 0,1053 g BaSO<sub>4</sub>.

| Berechnet für C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> O <sub>10</sub> NS <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> : |      | Gefunden: |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------|-----------|
| N                                                                                               | 1,97 | 1,92 %    |
| S                                                                                               | 9,00 | 9,29 „    |

Das Natriumsalz des Dibenzoylproduktes ist in Wasser und heißem Eisessig leicht löslich, in absolutem Alkohol unlöslich. Nach dem Verseifen mit Sodalösung kuppelt es mit Diazoverbindungen zu Salzfarben, die meist blaustichig rot gefärbt und alkali- sowie säureecht sind.

#### Dibenzoyl-2-amino-5-oxynaphtalin-7-sulfonsaures Natrium.

In  $\frac{2}{10}$  G.-Mol. J-Säure, welche in 600 ccm 10 prozentiger Sodalösung gelöst worden waren, wurden etwa 70 g Benzoylchlorid langsam eingerührt. Unter fortdauernder Prüfung auf alkalische Reaktion und Kupplungsfähigkeit wurde je nach dem Stande der Dinge noch Soda oder Benzoylchlorid zugegeben. Als eine Probe nur noch geringe Kupplung zeigte, wurde der ausgeschiedene, etwas ölige Niederschlag filtriert. Um ihn krystallinischer zu gestalten, wurde er mit verdünnter Kochsalzlösung verrührt, dann abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Durch Umkrystallisieren aus der eben nötigen Menge heißen Wassers wurde ein schon fast ganz weißes Produkt erhalten. Aus sehr verdünntem Alkohol nochmals umkrystalli-

#### 54 König u. Haller: Neue Abkömmlinge der J-Säure.

siert, schied sich der Körper in kleinen, weißen, seidenglänzenden Nadelchen aus. Die Ausbeute war recht gut: 74%.

0,2074 g gaben 0,0981 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{NSNa}$ :  
S 6,82

Gefunden:  
6,51 %.

Das Natriumsalz der dibenzoylierten Säure ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, desgleichen leicht löslich in Alkohol. Der Benzoylrest an der Hydroxylgruppe wird rasch, schon durch Kochen mit verdünnter Sodalösung, abgespalten; desto fester sitzt der an der Aminogruppe befindliche. Längeres Kochen mit verdünnten Lösungen von Soda, Ätznatron oder Schwefelsäure ist nicht imstande, ihn abzuspalten; erst durch Kochen mit konzentrierten Säuren gelingt es, J-Säure zurückzuerhalten.

#### Dibenzoyl-2-amino-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäurechlorid (XIV).

18 g gut getrocknete Dibenzoylverbindung der J-Säure wurden fein pulverisiert und mit 25 g Phosphorpentachlorid in einer geräumigen Reibschale verrieben. Die Masse fing nach wenigen Minuten an zu schäumen und wurde dünnflüssig. Unter Rühren goß man das Reaktionsgemisch auf Eis. Den hierbei entstandenen schwach gelblich gefärbten Niederschlag reinigte man, da er sich schlecht absaugen ließ, durch mehrmaliges Dekantieren, und erhielt ihn so nach dem Trocknen als ein sandiges, schwach gefärbtes Pulver, das sich bis auf einen geringen Rückstand in Äther löste. Zur weiteren Reinigung wurde die ätherische Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgedunstet. Das Sulfonsäurechlorid blieb dabei als glänzende, schwach gelbliche, glasige Masse zurück, welche den Schmp. 151° zeigte. Die Ausbeute betrug ca. 70%.

0,1410 g gaben 0,0435 g  $\text{AgCl}$ .

Berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{NSCl}$ :  
Cl 7,68

Gefunden:  
7,66 %.

Das Sulfonsäurechlorid ist in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Äther, absolutem Alkohol und Benzol. Beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien erhält man das 2-Benzoylderivat der J-Säure.



Anilid der Dibenzoyl-2-amido-5-oxynaphtalin-  
7-sulfonsäure (XV).

8 g Dibenzoyl-2-amino-5-naphtol-7-sulfonsäurechlorid wurden in 150 ccm trockenem Äther gelöst und unter Umschütteln mit etwas mehr als 2 Mol Anilin (5 g) versetzt. Sofort fiel ein Niederschlag aus. Um die Reaktion zu Ende zu führen, erhitze man noch 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, filtrierte dann die ausgeschiedene Substanz ab und vertrieb sie mit verdünnter Salzsäure, wobei salzsaures Anilin in Lösung ging. Der getrocknete Rückstand bestand aus dem dibenzoylierten Sulfanilid in bereits nahezu reiner Form. Aus der Ätherlösung konnte außerdem noch etwas von diesem Körper gewonnen werden. Die Gesamtausbeute war fast quantitativ. Für die Analyse wurde das Reaktionsprodukt gereinigt durch Lösen in absolutem Alkohol und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure, wobei es sich in weißen krystallinischen Flocken abschied.

0,1505 g gaben 7,9 ccm N bei 22° und 746 mm.

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| Berechnet für $C_{20}H_{17}O_4N_2S$ : | Gefunden: |
| N 5,36                                | 5,45 %.   |

Das benzoylierte Sulfanilid ist unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin, löslich in absolutem Alkohol, Eisessig und Aceton. Es schmilzt bei 155°. Durch Kochen mit verdünnten Lösungen in Soda, Alkohol oder Säuren geht es in die Monobenzoylverbindung über.

Anilid der 2-Benzoylamino-5-naphtalin-  
7-sulfonsäure (XVI).

Diese Substanz erhielt man in sehr guter Ausbeute durch einstündiges Kochen der Dibenzoylverbindung mit verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure in Gestalt eines nach dem Trocknen schwach gelblich gefärbten Pulvers vom Schmp. 125°.

0,2394 g gaben 0,1313 g  $BaSO_4$ .

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| Berechnet für $C_{18}H_{15}O_4N_2S$ : | Gefunden: |
| S 7,65                                | 7,52 %.   |

## 56 König u. Haller: Neue Abkömmlinge der J-Säure.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin, löslich dagegen in verdünnter Sodalösung, Alkohol, Eisessig und Aceton. Mit diazotiertem p-Toluidin gekuppelt, gab sie einen hellroten, in Wasser unlöslichen, in Äther sehr leicht löslichen Monoazofarbstoff, der nach dem Auswaschen mit Wasser bereits rein war, wie die Analyse zeigte.

0,1825 g Farbstoff gaben 11,8 ccm N bei 21° und 758 mm.

|                                      |       |           |
|--------------------------------------|-------|-----------|
| Berechnet für $C_{10}H_9O_4N_2SNa$ : |       | Gefunden: |
| N                                    | 10,02 | 10,06 %.  |

Ein dem Pararot analoger Farbstoff läßt sich mit diazotiertem Paranitranilin auf der Faser entwickeln. Die Färbung ist braunrot und unecht gegen Alkali.

### 2-Benzoylamine-5-oxy-7-naphtylphenylsulfon (XVII)

4 g des oben erwähnten Sulfonsäurechlorids (XIV) wurden in 100 ccm gut getrocknetem Benzol zur Lösung gebracht und mit 6 g feingepulvertem Aluminiumchlorid am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht, wobei zur Fernhaltung jeder Spur Wassers der vorher vollkommen getrocknete Apparat am Ende des Kühlers mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen wurde. Es trat reichliche Salzsäureentwicklung ein, die nach ungefähr 5 Stunden zu Ende war. Die Benzollösung wurde nun abgegossen, das schwärzlich gefärbte Reaktionsprodukt aus dem Kolben herausgekratzt und mit Eiswasser verrieben. Das Aluminiumchlorid ging in Lösung, und das gebildete Sulfon fiel als gelbes Pulver aus. Zur vollständigen Abspaltung der am O sitzenden Benzoylgruppe und zur Entfernung der letzten Reste Benzol wurde das Produkt mit verdünnter Natronlauge versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Aus dem filtrierten Kolbenrückstand wurde schließlich das reine Sulfon mit Salzsäure ausgefällt. Es bildete nach dem Auswaschen und Trocknen ein hellgelb gefärbtes Pulver. Die Ausbeute betrug 81 % der Theorie.

0,2644 g gaben 0,1605 g  $BaSO_4$ .

|                                     |      |           |
|-------------------------------------|------|-----------|
| Berechnet für $C_{13}H_{11}O_4NS$ : |      | Gefunden: |
| S                                   | 7,94 | 8,32 %.   |

Der Körper verkohlt bei höherer Temperatur ohne zu schmelzen, ist unlöslich in Äther und Wasser, schwer löslich

König u. Haller: Neue Abkömmlinge der J-Säure. 57

in Benzol und in kaltem Eisessig, leicht löslich in verdünnten Alkalien, in Alkohol, Aceton und heißem Eisessig. Der Farbstoff aus diazotiertem p-Toluidin und dem Sulfon löst sich schwer in Wasser, leicht in Äther. Bringt man nach Analogie des  $\beta$ -Naphthols das Sulfon als Natronsalz auf die Faser und kuppelt mit diazotiertem p-Nitranilin, so erhält man eine braune, gegen Alkalien unechte Entwicklungsfärbung.

Dresden, den 20. Mai 1920.

Laboratorium für Farbenchemie  
und Färbereitechnik  
der Techn. Hochschule zu Dresden.



Mitteilung aus dem chemischen Institut der  
Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten.

4. Mitteilung<sup>1)</sup>:

Über die bevorzugten Substitutionspunkte am  
2-Aminonaphthalin;

von

Hartwig Franzen und Gustav Stäuble.

(Eingegangen am 17. Juni 1920.)

Es ist bekannt, daß Amino die Wasserstoffatome des Benzolkerns in der Weise beeinflußt, daß lediglich die an den Punkten 2, 4 und 6 haftenden mit Leichtigkeit durch Substituenten ersetzt werden können. Andererseits beeinflussen irgendwelche Substituenten, die an diesen Punkten des Benzolkerns haften, die in 1-Stellung sitzenden Atome oder Gruppen in besonderer Weise, sei es nun, daß sie reaktionsfähiger oder reaktionsträger gemacht werden. Während sich die Verhältnisse am Benzolkern, wenigstens in großen Zügen, schon übersehen lassen, sind unsere diesbezüglichen Kenntnisse vom Naphtalinkern noch recht mangelhaft. Wir wissen z. B. noch kaum, in welcher Weise eine an irgend einem Punkte des Kerns haftende Nitrogruppe ein in 1- oder 2-Stellung sitzendes Chloratom beeinflußt, und in welchem Zusammenhange diese Beeinflussung mit den Substitutionsregelmäßigkeiten z. B. an den Naphtylaminen und an den Naphtolen steht. Arbeiten über die erste Frage sind im Gange; um den Zusammenhang mit der zweiten herzustellen, war es notwendig, den Einfluß von Amino und Hydroxyl auf die Substitutionsfähigkeit der Wasserstoffatome des Naphtalinkerns zu kennen, und wir haben

<sup>1)</sup> 3. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 98, 67 (1918)

uns deshalb zunächst mit den Einwirkungsprodukten von Brom auf 2-Aminonaphtalin befaßt, deren Konstitution nur zum Teil sicher bekannt ist.

Von dem einen von uns ist gemeinschaftlich mit Erling Aaslund<sup>1)</sup> nachgewiesen worden, daß sich in das 2-Aminonaphtalin mit Leichtigkeit nur drei Bromatome einführen lassen. Als erstes Reaktionsprodukt entsteht das 1-Brom-2-aminonaphtalin, dessen Konstitution von Meldola sicher gestellt wurde. Das zweite Bromatom tritt wahrscheinlich in die 6-Stellung ein unter Bildung von 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin. Die Konstitution dieses Körpers wurde von Ad. Claus und O. Philipson<sup>2)</sup> wahrscheinlich gemacht, aber nicht ganz sicher gestellt. Das dritte Bromatom tritt in die 3- oder 4-Stellung ein, was von den beiden eben erwähnten Forschern ermittelt wurde. Später haben dann Claus und Jäck<sup>3)</sup> versucht, die Stellung des zu dritt eingetretenen Bromatoms genauer zu bestimmen. Auf Grund sehr angreifbarer Schlüsse kommen sie zu der Überzeugung, daß dem fraglichen Tribrom-2-aminonaphtalin die Konstitution eines 1,4,6-Tribrom-2-aminonaphtalins zukommt.

Es war zunächst notwendig, die Konstitution dieses Tribrom-2-aminonaphtalins sicher zu ermitteln, was auch auf folgendem Wege gelang.

Wird 1-Brom-2-aminonaphtalin in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure behandelt, so bildet sich unter Ersatz von Brom durch Wasserstoff 2-Aminonaphtalin. Auf die gleiche Weise läßt sich in dem 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin ein Bromatom durch Wasserstoff ersetzen, und zwar ist es in diesem Falle auch wieder das 1-Bromatom, welches entfernt wird, denn das entstehende Monobrom-2-aminonaphtalin ist von dem 1-Brom-2-aminonaphtalin verschieden; diesem Körper muß also die Formel eines 6-Brom-2-aminonaphtalins zukommen. Auch in dem Tribrom-2-aminonaphtalin läßt sich bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure ein Bromatom durch Wasserstoff unter Bildung eines Dibrom-2-aminonaphtalins ersetzen. Da dieses

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 95, 160 (1917).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 43, 47 (1891).

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 57, 13 (1898).

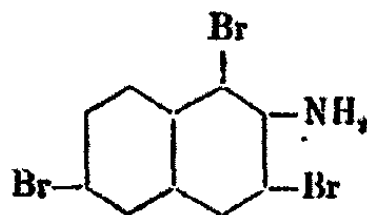


von dem 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin verschieden ist, kann es nicht das zu dritt eingetretene Bromatom sein, welches durch Wasserstoff ersetzt worden ist, sondern nur das zuerst oder zu zweit eingetretene. Nun wurde in den beiden ersten Fällen sicher das 1-Bromatom durch Wasserstoff ersetzt, und andererseits konnte durch besondere Versuche nachgewiesen werden, daß das 6-Bromatom mit Wasserstoff sehr wenig umsetzungsfähig ist, woraus folgt, daß in dem Tribrom-2-aminonaphtalin höchstwahrscheinlich auch wieder das 1-Bromatom durch Wasserstoff ersetzt worden ist, daß also der daraus entstandene Dibromkörper 6,?-Dibrom-2-aminonaphtalin ist.

Wird das 6,?-Dibrom-2-aminonaphtalin nun entamidiert, dann entsteht ein Dibromnaphtalin vom Schmp. 140—141°, also 2,7-Dibromnaphtalin; daraus folgt, daß dem Dibrom-2-aminonaphtalin nur die Konstitution eines 3,6-Dibrom-2-aminonaphtalins zukommen kann:



und weiter, daß das Tribrom-2-aminonaphtalin die Formel eines 1,3,6-Tribrom-2-aminonaphtalins



besitzt.

In der Bildung des 2,7-Dibromnaphtalins liegt auch noch ein sicherer Beweis dafür, daß das zu zweit in das 2-Aminonaphtalin eingetretene Bromatom die 6-Stellung und nicht die 7-Stellung einnimmt, was nicht ganz sicher war; würde es die letztere Stellung besetzen, dann müßte bei der Entamidierung des Dibrom-2-aminonaphtalins 2,6-Dibromnaphtalin vom Schmp. 158° entstehen. Ferner liefert die Bildung des 2,7-Dibromnaphtalins einen Beweis dafür, daß bei der Reduktion des 1,3,6-Tribrom-2-aminonaphtalins mit Zinn und Salzsäure das 1-Bromatom durch Wasserstoff ersetzt wird; denn wenn das 6-Bromatom eliminiert würde, so müßte bei der Entamidierung des Dibrom-2-aminonaphtalins 1,3-Dibromnaphtalin vom Schmp.

64° entstehen. Damit ist die Konstitution der sich bei der Bromierung des 2-Aminonaphtalins bildenden Bromkörper und der sich aus diesen bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entstehenden sichergestellt.

Von Claus und Jäck wurde das Tribrom-2-aminonaphtalin als 1,4,6-Tribrom-2-aminonaphtalin angesehen, während es tatsächlich 1,3,6-Tribrom-2-aminonaphtalin ist; es ist deshalb notwendig, einigen von den beiden Forschern aus diesem Stoffe gewonnenen Körpern eine andere Formel zu geben. So ist dem vermeintlichen 4,6-Dibrom-1;2-naphtochinon die Formel eines 3,6-Dibrom-1,2-naphtochinons zu geben und dem entsprechenden Hydrochinon die Formel eines 3,6-Dibrom-1,2-dioxynaphtalins. Ferner ist das aus dem Tribrom-2-aminonaphtalin durch Entamidieren erhaltene Tribromnaphtalin nicht 1,4,6-Tribromnaphtalin, sondern 1,3,6-Tribromnaphtalin.

Es wurde dann noch die Einwirkung einer Reihe weiterer Reduktionsmittel auf die Brom-2-aminonaphtaline untersucht, um zu sehen, ob sich außer dem 1-Bromatom auch noch andere durch Wasserstoff ersetzen lassen. 1-Brom-2-aminonaphtalin wird ebenso wie von Zinn und Salzsäure auch von Zinnchlorür und Salzsäure zu 2-Aminonaphtalin reduziert. Ferner wurde noch die Einwirkung von kochender alkoholischer Kalilauge studiert, da nach einer Arbeit von P. J. Montagne<sup>1)</sup> dieses Reagens unter Umständen sehr kräftig enthalogenisierend wirken kann; so liefert es z. B. bei der Einwirkung auf 2-Brombenzoylbenzol Benzhydrol. 12stündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge spaltet aus 1-Brom-2-aminobenzol keinen Bromwasserstoff ab. 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin wird von überschüssigem Zinnchlorür und Salzsäure lediglich zu 6-Brom-2-aminobenzol reduziert; auch Kochen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung und mit überschüssigem Kupferchlorür und Salzsäure wirken in gleicher Weise ein, ohne daß das 6-Bromatom herausgenommen wird. Letzteres Reduktionsmittel wurde deshalb gewählt, weil es besonders stark enthalogenisierend auf aromatische Bromaminoverbindungen einzuwirken scheint, denn Rud. Wegscheider<sup>2)</sup> fand, daß symm. Tribromanilin bei 6,5 stündigem Erhitzen mit salz-

<sup>1)</sup> Ber. 49, 2243 (1916).

<sup>2)</sup> Monatsh. 18, 329 (1897).

saurer Kupferchlortürlösung auf dem Wasserbade 2,4- und 2,6-Dibromanilin, Monobromanilin und Anilin liefert. Daß das 6-Bromatom gegen Wasserstoff sehr wenig empfindlich ist, wurde noch dadurch nachgewiesen, daß 6-Brom-2-aminonaphthalin bei längerer Einwirkung von Zinn und Salzsäure und beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung nur spurenweise angegriffen wird. Auch 1,3,6-Tribrom-2-aminonaphthalin wird von überschüssigem Zinn und Salzsäure (60 MM. auf 20 MM. Tribromkörper) lediglich bis zum 3,6-Dibrom-2-aminonaphthalin reduziert; durch einen besonderen Versuch wurde noch nachgewiesen, daß auch 3,6-Dibrom-2-aminonaphthalin von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen wird. Diese Versuche zeigen, daß sich in den Brom-2-aminonaphthalinen lediglich das 1-Bromatom leicht bei der Einwirkung von sauren Reduktionsmitteln durch Wasserstoff zersetzen läßt, während die 3- und 6-Bromatome ihnen gegenüber sehr wenig empfindlich sind. Das zuerst eingetretene Bromatom wird also auch zuerst wieder durch Wasserstoff ersetzt.

Dieses Verhalten läßt sich in Zusammenhang mit einigen bei der Bromierung von 2-Aminonaphthalin gemachten Erfahrungen bringen. Claus und Philipson konnten zeigen, daß bei der Monobromierung von 2-Aminonaphthalin lediglich das 1-Bromderivat entsteht. Ferner läßt sich nach einem bisher unveröffentlichten Versuch das 1,6-Dibrom-2-aminonaphthalin aus 2-Aminonaphthalin mit einer Ausbeute von 88% erhalten. Diese gute Ausbeute läßt, wenn man die unvermeidlichen Verluste berücksichtigt, darauf schließen, daß wesentliche Mengen von Isomeren jedenfalls nicht nebenher gebildet werden. Daraus folgt, daß im Naphthalinkern das 1-Wasserstoffatom von dem 2-Amino ganz bedeutend stärker beeinflußt wird, als das 6-Wasserstoffatom, und zwar so erheblich stärker, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des ersten gegen Brom verglichen mit der des zweiten so groß wird, daß sie die allein bemerkbare ist. Genau so liegen die Verhältnisse zwischen dem 6- und dem 3-Wasserstoffatom. In Übereinstimmung mit den Erfahrungen bei der Substitution der Wasserstoffatome im 2-Aminonaphthalin durch Brom stehen die bei der Substitution der Bromatome in den Brom-2-aminonaphthalinen durch Wasserstoff; auch hier wird das 1-Bromatom durch 2-Amino so



wesentlich stärker als das 6- und 8-Bromatom beeinflusst, daß bei der Reduktion des 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalins und des 1,3,6-Tribrom-2-aminonaphtalins mit Zinn und Salzsäure lediglich das 1-Bromatom durch Wasserstoff ersetzt wird. Ob das 6-Bromatom in diesem Falle auch wesentlich stärker als das 8-Bromatom beeinflusst wird, läßt sich nicht entscheiden, da es bisher noch nicht gelungen ist, in den Brom-2-aminonaphtalinen mehr als ein Bromatom bei der Einwirkung von sauren Reduktionsmitteln durch Wasserstoff zu ersetzen. Daß tatsächlich der leichte Ersatz des 1-Bromatoms durch Wasserstoff dem Einfluß des Aminos zuzuschreiben ist und nicht etwa dem des zweiten Kerns, wurde dadurch nachgewiesen, daß 1-Bromnaphtalin auch bei längerem Kochen mit Zinn und Salzsäure keinen Bromwasserstoff abspaltet.

Vergleicht man die Verhältnisse bei der Bromierung des 2-Aminonaphtalins und des Anilins und die bei der Reduktion der Brom-2-aminonaphtaline und der Bromaniline, so liegen sie zum Teil ähnlich, zum Teil sind aber auch wesentliche Unterschiede vorhanden. Bei der Monobromierung des 2-Aminonaphtalins wird nur ein Substitutionsprodukt gebildet, bei der des Anilins zwei. Bei der Dibromierung des 2-Aminonaphtalins bildet sich ebenfalls nur ein Isomeres, bei der des Anilins wiederum zwei. Bei der Reduktion des 1,3,6-Tribrom-2-aminonaphtalins wird lediglich das in 1-Stellung befindliche Bromatom durch Wasserstoff ersetzt, während bei der des 2,4,6-Tribromanilins nebeneinander 2,4- und 2,6-Dibromanilin entstehen, wie aus dem weiter oben erwähnten Versuch von Wegscheider hervorgeht. Die Unterschiede bestehen also darin, daß der Einfluß des Aminos auf die am Naphtalinkern haftenden Wasserstoff- und Bromatome, auf welche überhaupt ein wesentlicher ausgeübt wird, sehr stark differenziert ist, während das am Benzolkern lange nicht so weitgehend der Fall ist. Andererseits sind in beiden Fällen drei bevorzugte Substitutionspunkte vorhanden, die, wenn man das Ringsystem des Naphtalinkerns als Ganzes betrachtet, auch in gleicher Weise zu der Aminogruppe liegen, d. h. in den beiden Ortho- und Parastellungen zu ihr.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

64. Franzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinfluss. usw.

Bei der Einwirkung von Brom auf 2-Aminonaphthalin sind die Punkte 1, 6 und 8 bevorzugte Substitutionspunkte. Das 2-Amino beeinflusst das 1-Wasserstoff weit mehr als das 6-Wasserstoff und dieses wieder erheblich stärker, als das in 3-Stellung befindliche.

Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 1,6-Dibrom-2-aminonaphthalin und 1,3,6-Tribrom-2-aminonaphthalin wird lediglich das 1-Bromatom durch Wasserstoff ersetzt; in diesen beiden Körpern ist der Punkt 1 in bezug auf Wasserstoff ein bevorzugter Substitutionspunkt. Auch in diesem Falle wird wieder der an Punkt 1 sitzende Substituent durch Amino weit stärker beeinflusst, als der an Punkt 3 und 6 haftende.

Über die bevorzugten Substitutionspunkte am 1-Aminonaphthalin und an den Naphtolen hoffen wir, in Bälde berichten zu können.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 1-Bromnaphthalin.

10,4 g 1-Bromnaphthalin (50 MM.), 6,0 g Zinn (50 MM.), 20 ccm konzentrierte Salzsäure und 50 ccm Alkohol wurden 48 Stunden zum Sieden erhitzt, nach welcher Zeit das Zinn zum größten Teil verschwunden war. Die Reaktionsmasse wurde in 1 Liter Wasser gegossen, vom Bromnaphthalin abgetrennt, entzinnt, mit Natronlauge neutralisiert und auf ein kleines Volumen eingedampft; in dem Rückstand ließ sich kein Brom nachweisen.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 1-Brom-2-aminonaphthalin. 2-Aminonaphthalin.

8,9 g 1-Brom-2-aminonaphthalin (40 MM.), 4,7 g Zinn (40 MM.), 25 ccm konzentrierte Salzsäure und 50 ccm Alkohol wurden 5 Stunden zum Sieden erhitzt; nach dieser Zeit war das Zinn verschwunden; die gelbe Lösung wurde in 1 Liter Wasser gegossen, entzinnt und auf die Hälfte eingedampft; beim Erkalten schieden sich reichliche Mengen farbloser Kryställchen

Franzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinfluss. usw. 65

ab, die zu blumenkohlartigen Gebilden zusammengelagert waren. Abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und getrocknet. Etwas graue, feine Blättchen, die bei 200° beginnen, sich dunkel zu färben und bei 235—240° zu einer dunklen Flüssigkeit schmelzen. Ausbeute 3,9 g.

0,1482 g gaben 10,0 ccm N bei 21° und 748 mm.  
0,2204 g gaben 14,5 ccm N bei 19° und 745 mm.  
0,4600 g gaben 0,3594 g AgCl.

| Berechnet für $C_{10}H_{10}NCl$ : |       | Gefunden: |         |
|-----------------------------------|-------|-----------|---------|
| N                                 | 7,80  | 7,52      | 7,54 %  |
| Cl                                | 19,74 | 19,38     | 19,38 % |

Die salzsaure Mutterlauge wurde mit überschüssigem Ammoniak versetzt und der Niederschlag aus Wasser umkrystallisiert. Farblose, feine Blättchen, die den Schmp. 110° des 2-Aminonaphtalins zeigten.

0,1618 g gaben 13,7 ccm N bei 21° und 752 mm.  
0,2111 g gaben 18,2 ccm N bei 21° und 752 mm.

| Berechnet für $C_{10}H_9N$ : |      | Gefunden: |        |
|------------------------------|------|-----------|--------|
| N                            | 9,79 | 9,76      | 9,99 % |

Das Filtrat gab eine kräftige Bromreaktion.

Reduktion von 1-Brom-2-aminonaphtalin mit Zinnchlorür und Salzsäure. 2-Aminonaphtalin.

8,9 g 1-Brom-2-aminonaphtalin (40 MM.), 9,0 g Zinnchlorür 40 MM.), 25 ccm konzentrierte Salzsäure und 50 ccm Alkohol wurden 5 Stunden zum Sieden erhitzt, die Reaktionsmasse in 1 Liter Wasser gegossen, entzint und auf ein kleines Volumen eingedampft; beim Erkalten schieden sich reichliche Mengen feiner farbloser Nadeln ab, die bei 200° begannen, sich dunkel zu färben und bei 240° zu einer dunklen Flüssigkeit schmolzen. Ausbeute 4,5 g.

0,5674 g gaben 0,4500 g AgCl.  
0,5482 g gaben 0,4352 g AgCl.

| Berechnet für $C_{10}H_{10}NCl$ : |       | Gefunden: |         |
|-----------------------------------|-------|-----------|---------|
| Cl                                | 19,74 | 19,62     | 19,64 % |

Die Mutterlauge vom 2-Aminonaphtalinchlorhydrat wurde zur Trockne eingedampft. Bräunlich krystalline Masse. Ausbeute 1,5 g.



66 Franzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinfluss. usw.

0,5860 g gaben 0,4892 g AgCl.  
0,5516 g gaben 0,4586 g AgCl.

| Berechnet für $C_{10}H_9NCl$ : |       | Gefunden: |          |
|--------------------------------|-------|-----------|----------|
| Cl                             | 19,74 | 20,65     | 20,57 %. |

Gesamtausbeute an 2-Aminonaphtalinchlorhydrat 6,0 g,  
entsprechend 83% der berechneten.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf  
1-Brom-2-aminonaphtalin.

9,1 g 1-Brom-2-aminonaphtalin (40 MM.), 6,7 g Kali (120 MM.)  
und 75 ccm Alkohol wurden 12 Stunden zum Sieden erhitzt,  
die Reaktionsmasse in Wasser gegossen, der Niederschlag ab-  
filtriert und getrocknet. Er zeigte den Schmp. 63—64° des  
1-Brom-2-aminonaphtalins. Ausbeute 8,8 g. Das Filtrat gab  
nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silber-  
nitratlösung auch nicht die Spur eines Niederschlages von  
Bromsilber.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf  
1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin. 6-Brom-2-amino-  
naphtalinchlorhydrat.

27 g 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin (90 MM.), 21,3 g Zinn  
(180 MM.), 60 ccm konzentrierte Salzsäure und 150 ccm Alkohol  
wurden 21 Stunden zum Sieden erhitzt; nach dieser Zeit war  
das Zinn bis auf geringe Spuren in Lösung gegangen. — Bei  
Zusatz der konzentrierten Salzsäure zu der heißen Lösung des  
1,6-Dibrom-2-aminonaphtalins erstarrte das Ganze zu einem  
dicken Brei feiner, seideglänzender Nadelchen, die aber nach  
14stündigem Kochen wieder in Lösung gegangen waren. —  
Die schwach gelbe Lösung wurde in 3 Liter Wasser plus 60 ccm  
konzentrierte Salzsäure gegossen und entzinnt; aus dem heißen  
Filtrat vom Schwefelzinn schieden sich beim Erkalten reich-  
liche Mengen feiner, farbloser Nadeln ab. Abgesaugt, mit ver-  
dünnter Salzsäure gewaschen und getrocknet. Ausbeute 14 g.  
Beginnt bei 200° sich dunkel zu färben und schmilzt bei 267°  
unter sehr heftiger Gasentwicklung zu einer schwarzen Flüs-  
sigkeit.

0,1900 g gaben 8,6 ccm N bei 19° und 752 mm.  
 0,2222 g gaben 10,4 ccm N bei 19° und 750 mm.  
 0,4542 g gaben 0,2468 g AgCl.  
 0,5212 g gaben 0,2754 g AgCl.

| Berechnet für $C_{10}H_9NClBr$ : |       | Gefunden: |         |
|----------------------------------|-------|-----------|---------|
| N                                | 5,42  | 5,28      | 5,40 %  |
| Cl                               | 13,72 | 13,44     | 13,00 „ |

Die Mutterlauge von 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrat wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, die beim Erkalten abgeschiedenen bräunlichen Blättchen abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und getrocknet. Ausbeute 3,5 g. Beginnt bei 220° sich dunkel zu färben und schmilzt bei 261° unter sehr heftiger Gasentwicklung zu einer schwarzen Flüssigkeit.

0,2135 g gaben 9,9 ccm N bei 19° und 752 mm.  
 0,1895 g gaben 9,2 ccm N bei 20° und 752 mm.  
 0,4488 g gaben 0,2354 g AgCl.  
 0,4716 g gaben 0,2544 g AgCl.

| Berechnet für $C_{10}H_9NClBr$ : |       | Gefunden: |         |
|----------------------------------|-------|-----------|---------|
| N                                | 5,42  | 5,37      | 5,60 %  |
| Cl                               | 13,72 | 12,98     | 13,35 „ |

Gesamtausbeute an 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrat 17,5 g, entsprechend 75,8% der berechneten Menge.

Aus der Mutterlauge fiel auf Zusatz von Ammoniak eine rötlich flockige Masse aus, die bei 220° noch nicht geschmolzen, aber vollständig schwarz und zusammengesintert war; das Filtrat gab eine starke Bromreaktion.

Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin. 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrat.

9 g 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin (30 MM.), 14 g Zinnchlorür (60 MM.), 20 ccm konzentrierte Salzsäure und 50 ccm Alkohol wurden 21 Stunden zum Sieden erhitzt, die Reaktionsmasse in 1 Liter Wasser plus 20 ccm konzentrierte Salzsäure gegossen und entzinnt. Beim Erkalten fielen lange, farblose Nadeln aus, die bei 220° begannen, sich dunkel zu färben und bei 269° unter sehr heftiger Gasentwicklung zu einer schwarzen Flüssigkeit schmolzen. Es lag also 6-Brom-3-aminonaphtalinchlorhydrat vor. Ausbeute 4,5 g.



68 Franzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinfluss. usw.

Das Filtrat wurde sehr weit eingedampft; die beim Erkalten ausfallenden langen, farblosen Nadeln begannen bei  $220^{\circ}$  sich dunkel zu färben und schmolzen bei  $260^{\circ}$  unter sehr heftiger Gasentwicklung zu einer schwarzen Flüssigkeit. Es lag also ein etwas verunreinigtes 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrat vor. Ausbeute 0,5 g.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure  
auf 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin. 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrat.

9 g 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin (30 MM.) wurden mit 50 ccm Eisessig übergossen, 11,5 g Jodwasserstoff (90 MM.) als Säure D 1,50 hinzugefügt, wobei das Ganze zu einem dicken Brei erstarrte, und eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt; schon beim gelinden Erwärmen trat intensive Braunfärbung ein. Die dunkelbraune Reaktionsmasse wurde in  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser gegossen und durch Schwefligsäure entfärbt. Jetzt wurde zum Sieden erhitzt und noch so viel Wasser hinzugefügt, bis alles in Lösung gegangen war. Beim Erkalten fielen sehr feine, farblose Nadeln aus, die bei  $260^{\circ}$  unter sehr heftiger Gasentwicklung zu einer schwarzen Flüssigkeit schmolzen. Ausbeute 6,5 g.

Eine kleine Probe, in heißer, stark verdünnter Salpetersäure gelöst, gab auf Zusatz von Silbernitratlösung nur eine sehr schwache Trübung von Jodsilber, dagegen auf Zusatz von Bariumchloridlösung einen erheblichen Niederschlag von Bariumsulfat; das Salz bestand also aus einem Gemisch von wenig Jodid und viel Sulfat. Es wurde in 100 ccm heißem Alkohol unter Zusatz von etwas konzentriertem Ammoniak gelöst und die Lösung in  $\frac{1}{2}$  Liter heißes, mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen; die beim Erkalten ausfallenden langen, farblosen Nadeln begannen bei  $220^{\circ}$  sich dunkel zu färben und schmolzen bei  $269^{\circ}$  unter sehr heftiger Gasentwicklung zu einer schwarzen Flüssigkeit. Es lag also 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrat vor. Ausbeute 5 g.

Die Mutterlauge wurde weiter eingedampft; die beim Erkalten erhaltenen feinen Nadelchen zeigten die Schmelzerscheinungen des 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrats. Ausbeute 0,5 g. Die Mutterlauge hiervon wurde zur Trockne eingedampft;

es hinterblieben nur ganz geringe Mengen bräunlicher Nadelchen, die eine weitere Untersuchung nicht lohnten.

Einwirkung von Kupferchlorür und Salzsäure  
auf 1,6-Dibrom-2-aminonaphthalin. 6-Brom-2-aminonaphthalinchlorhydrat.

9 g 1,6-Dibrom-2-aminonaphthalin (80 MM.), 20,5 g Kupferchlorid (120 MM.), 7,6 g Naturkupfer C (120 MM.) und 150 ccm halbverdünnte Salzsäure wurden 21 Stunden zum Sieden erhitzt und die dunkle Lösung in 1 Liter heißes Wasser plus 50 ccm konzentrierte Salzsäure gegossen, wobei sich eine halb-feste schwarze Masse abschied. Von dieser wurde die dunkelgrüne Lösung abgegossen, sie selbst in siedendem Alkohol gelöst und die Lösung in 1 Liter Wasser plus 100 ccm konzentrierte Salzsäure eingetragen, wobei sich nur wenig eines braunroten Körpers abschied, von dem abfiltriert wurde. Beide Lösungen wurden vereinigt, entkupfert und auf die Hälfte ihres Volumens eingedampft. Beim Erkalten schieden sich lange, farblose Nadeln ab, die sich bei 220° dunkel färbten und bei 265° unter heftiger Gasentwicklung schmolzen; es lag also 6-Brom-2-aminonaphthalinchlorhydrat vor. Ausbeute 4,7 g.

Das Filtrat wurde ziemlich weit eingedampft; die beim Erkalten ausgefallenen undeutlich krystallinen Massen begannen bei 180° sich dunkel zu färben und schmolzen bei 260° zu einer schwarzen Flüssigkeit, die sich bei 270° unter heftiger Gasentwicklung zersetzte. Ausbeute 0,7 g.

0,2936 g gaben 0,1664 g AgCl.

Berechnet für  $C_{10}H_7NClBr$ :

Cl 13,72

Gefunden:

14,02 %.

6-Brom-2-aminonaphthalin.

6-Brom-2-aminonaphthalinchlorhydrat wird mit wenig Alkohol zum Sieden erhitzt, etwas konzentriertes Ammoniak hinzugefügt, die klare Lösung in Wasser gegossen und die abgeschiedene Base nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine bräunliche Blättchen, die bei 128° schmelzen. Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in siedendem Wasser. Krystallisiert aus letzterem in kleinen, farblosen Blättchen.

70 Franzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinfluss. usw.

0,2019 g gaben 0,4058 g  $\text{CO}_2$  und 0,0656 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,1978 g gaben 0,8951 g  $\text{CO}_2$  und 0,0639 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,2340 g gaben 13,1 ccm N bei 20° und 745 mm.  
 0,2050 g gaben 11,5 ccm N bei 20° und 748 mm.

| Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NBr}$ : |       | Gefunden: |         |
|-----------------------------------------------------|-------|-----------|---------|
| C                                                   | 54,06 | 54,83     | 54,79 % |
| H                                                   | 3,63  | 3,63      | 3,59 „  |
| N                                                   | 6,31  | 6,50      | 6,53 „  |

6-Brom-2-acetylaminonaphtalin.

6,7 g 6-Brom-2-aminonaphtalin (30 MM.) werden mit 50 ccm Eisessig und 5 ccm Essigsäureanhydrid 4 Stunden zum Sieden erhitzt und die beim Erkalten ausfallende krystalline Masse aus Alkohol umkrystallisiert. Feinkrystalline Masse, die bei 192° schmilzt.

6-Brom-2-benzoylaminonaphtalin.

5,2 g 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrat (20 MM.), 2,8 g Benzoylchlorid (20 MM.) und 75 ccm Benzol werden bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung, was nach ungefähr 20 Stunden der Fall ist, zum Sieden erhitzt, wobei, ohne daß vollständige Lösung erfolgt, allmählich Umwandlung in das Benzoylderivat eintritt. Abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und getrocknet. Schwach gelbe krystalline Masse, die nicht ganz scharf bei 215—216° schmilzt. Ausbeute 6,0 g. Aus Alkohol farblose, spitze Blättchen, die bei 218° schmelzen. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

5,379 mg gaben 0,214 ccm N bei 18,5° und 740 mm.

| Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{ONBr}$ : |      | Gefunden: |
|---------------------------------------------------------|------|-----------|
| N                                                       | 4,32 | 4,54 %    |

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 6-Brom-2-aminonaphtalin.

10,3 g 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrat (40 MM.), 9,5 g Zinn (80 MM.), 25 ccm konzentrierte Salzsäure und 75 ccm Alkohol wurden 40 Stunden zum Sieden erhitzt, nach welcher Zeit das Zinn bis auf geringe Reste verschwunden war. Die Lösung wurde in 1350 ccm Wasser plus 27 ccm konzentrierte Salzsäure gegossen und entzinnt. Die beim Erkalten aus-



fallenden langen, farblosen Nadeln begannen bei 210° sich dunkel zu färben und schmolzen bei 267—268° unter sehr heftiger Gasentwicklung zu einer schwarzen Flüssigkeit. Es lag also unverändertes 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrat vor. Ausbeute 5,9 g.

Das Filtrat wurde auf 500 ccm eingedampft. Die beim Erkalten ausfallenden bräunlichen Blättchen begannen bei 220° sich dunkel zu färben und schmolzen bei 266° unter sehr heftiger Gasentwicklung zu einer schwarzen Flüssigkeit. Nach den Schmelzerscheinungen lag also ebenfalls unverändertes 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrat vor. Ausbeute 1,9 g.

Das Filtrat wurde auf ungefähr 200 ccm eingedampft; die beim Erkalten ausfallende undeutlich krystalline Masse begann bei 180° zu sintern und schmelz bei 210° zu einer gelben Flüssigkeit. Ausbeute 0,5 g.

0,2676 g gaben 0,1398 g AgCl.  
0,2564 g gaben 0,1327 g AgCl.

Berechnet für  $C_{10}H_6NClBr$ :  
Cl 18,72

Gefunden:  
12,92 12,80 %.

In dem Körper liegt also jedenfalls weder 6-Chlor-2-aminonaphtalinchlorhydrat, noch 2-Aminonaphtalinchlorhydrat vor.

Das Filtrat wurde ammoniakalisch gemacht, wobei nur wenig einer flockigen, bräunlichen Masse ausfiel; beim Kochen ging nur wenig in Lösung, und nach dem Filtrieren schied sich aus dem Filtrat nur wenig einer flockigen Masse aus. Wäre der Niederschlag zum größten Teile 2-Aminonaphtalin gewesen, dann hätte Lösung eintreten und farblose Blättchen ausfallen müssen.

Das ammoniakalische Filtrat wurde zur Trockne eingedampft. Der Rückstand gab eine ganz schwache Reaktion auf Bromwasserstoff.

#### Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf 6-Brom-2-aminonaphtalin.

8,8 g 6-Brom-2-aminonaphtalin (40 MM.) wurden mit 50 ccm Eisessig und 15,4 g Jodwasserstoff (120 MM.) als Säure D 1,5 übergossen, wobei das Ganze zu einem dicken Brei erstarrte, und 28 Stunden zum Sieden erhitzt. Hierbei ging ein Teil

72 Franzen u. Stäuble: Umsetzungsbeeinfluss. usw.

des jodwasserstoffsäuren Salzes in Lösung, ein Teil verwandelte sich allmählich in große Krystalle. Die anfangs hellbraune Lösung färbte sich allmählich dunkler und war zuletzt tief braunschwarz. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. Gemisch von schwach gelben großen Krystallen und einer grob krystallinen gelben Masse. Das Gemisch wurde mit Alkohol übergossen, etwas konzentriertes Ammoniak hinzugefügt, durch Erwärmen gelöst und in 1 Liter heißes, mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen; die beim Erkalten ausfallenden langen, farblosen Nadeln zeigten die Schmelzerscheinungen des 6-Brom-2-aminonaphtalinchlorhydrats. Ausbeute 8,5 g.

Die schwarzbraune Mutterlange von dem Jodid wurde, um das Jod und den größten Teil der Essigsäure zu entfernen, in Wasser gegossen und mehrere Stunden der Wasserdampfdestillation unterworfen. Der farblose Destillationsrückstand wurde auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft, die beim Erkalten ausfallenden bräunlichen Blättchen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure gewaschen und getrocknet.

0,2408 g gaben 0,1646 g AgJ.

Berechnet für  $C_{10}H_7NBrJ$ :  
J 36,27

Gefunden:  
36,95 %.

Es lag also ein etwas verunreinigtes jodwasserstoffsäures 6-Brom-2-aminonaphtalin vor.

Das Filtrat wurde mit Ammoniak gefällt und der geringe Niederschlag aus Wasser umkrystallisiert. Feine Blättchen, die unscharf zwischen 90 und 110° schmolzen.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure  
auf 1,3,6-Tribrom-2-aminonaphtalin. 3,6-Dibrom-2-aminonaphtalin.

7,6 g 1,3,6-Tribrom-2-aminonaphtalin (20 MM.) und 7,1 g Zinn (60 MM.) wurden mit 75 ccm Alkohol 28 Stunden zum Sieden erhitzt; nach dieser Zeit war der anfangs dicke Brei des Chlorhydrats mit gelber Farbe in Lösung gegangen, und auch das Zinn bis auf geringe Reste verschwunden. Die heiße Lösung wurde in 1 Liter Wasser plus 20 ccm konzentrierte Salzsäure

gegossen, der dicke, farblose Niederschlag abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine farblose Blättchen, die bei 187° schmelzen. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol.

0,2840 g gaben 0,4196 g CO<sub>2</sub> und 0,0742 g H<sub>2</sub>O.  
 0,2310 g gaben 0,3421 g CO<sub>2</sub> und 0,0742 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1800 g gaben 7,5 ccm N bei 18° und 753 mm.  
 0,3281 g gaben 13,8 ccm N bei 18° und 753 mm.  
 0,2550 g gaben 0,8175 g AgBr.  
 0,2018 g gaben 0,2499 g AgBr.

Berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NBr<sub>2</sub>:

|    |       |
|----|-------|
| C  | 39,88 |
| H  | 2,85  |
| N  | 4,66  |
| Br | 53,12 |

Gefunden:

|       |         |
|-------|---------|
| 40,30 | 40,40 % |
| 2,92  | 2,85 „  |
| 4,84  | 4,71 „  |
| 52,98 | 52,70 „ |

Der Körper löst sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure; beim Erkalten krystallisieren feine Nadeln des Chlorhydrats aus.

Die Mutterlauge vom 3,6-Dibrom-2-aminonaphtalin wurde entzint und die Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft; beim Erkalten krystallisierte nichts aus. Auf Zusatz von Ammoniak schieden sich nur Spuren eines flockigen Niederschlages ab. Der beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung hinterbleibende Rückstand gab eine kräftige Bromreaktion.

#### 3,6-Dibrom-2-acetylaminonaphtalin.

6 g 3,6-Dibrom-2-aminonaphtalin (20 MM.) werden mit 50 ccm Essigsäure und 10 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden zum Sieden erhitzt und die beim Erkalten ausfallende krystalline Masse aus Alkohol umkrystallisiert. Lange feine, in siedendem Alkohol ziemlich schwer lösliche Nadeln, die bei 195° schmelzen.

#### 3,6-Dibrom-2-benzoylaminonaphtalin.

6 g 3,6-Dibrom-2-aminonaphtalin (20 MM.), 3,5 g Benzoylchlorid (2,8 g 50 MM.) werden mit 50 ccm Benzol bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Die beim Erkalten ausfallende krystalline Masse wird aus Alkohol umkrystallisiert. Lange feine, seideglänzende Nadeln, die bei 161—162° schmelzen.



## Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf 3,6-Dibrom-2-aminonaphthalin.

6,0 g 3,6-Dibrom-2-aminonaphthalin (20 MM.), 4,7 g Zinn (40 MM.), 75 ccm Alkohol und 20 ccm konzentrierte Salzsäure wurden 27 Stunden zum Sieden erhitzt, nach welcher Zeit das Zinn bis auf geringe Spuren in Lösung gegangen war. Dann wurden nochmals 4,7 g Zinn und 20 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugegeben und 24 Stunden bis zum Verschwinden des Zinns gekocht. Die Lösung wurde in 1 Liter heißes Wasser plus 20 ccm konzentrierte Salzsäure gegossen, der schwach gelbe, flockige Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 6,0 g. Aus Alkohol farblose Blättchen, die den Schmp.  $187^{\circ}$  des 3,6-Dibrom-2-aminonaphthalins zeigten.

Das Filtrat wurde entzinnt, auf ungefähr die Hälfte eingedampft und mit Kalilauge neutralisiert, wobei nur sehr wenig einer braunen, flockigen Masse ausfiel. Das Filtrat hiervon gab eine ganz schwache Bromreaktion.

Entamidierung des 3,6-Dibrom-2-aminonaphthalins.  
2,7-Dibromnaphthalin.

12 g 3,6-Dibrom-2-aminonaphthalin (40 MM.) werden mit 120 ccm absolutem Alkohol übergossen, 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt und nach dem Abkühlen zu dem dicken Brei des Sulfats bei Zimmertemperatur langsam eine Lösung von 3 g Natriumnitrit (2,76 g 40 MM.) in möglichst wenig Wasser langsam hinzutropfen gelassen, wobei Umwandlung in einen dicken Brei des Diazoniumsulfats erfolgt. Dieser wird bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt, die Reaktionsmasse der Wasserdampfdestillation unterworfen und das übergegangene Dibromnaphthalin aus Alkohol umkrystallisiert. Schöne farblose Blättchen, die bei  $140-141^{\circ}$  schmelzen. Der Schmelzpunkt des 2,7-Dibromnaphthalins liegt bei  $140,5^{\circ}$ .

## Über die katalytische Hydrierung linksdrehender Javaölfractionen;

von

**Wilhelm Steinkopf und Fritz Beiersdorf.**

[Aus dem organ.-chem. Institut der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 18. Juni 1920.)

Vor kurzem hat der eine von uns mitgeteilt<sup>1)</sup>, daß Cholesterin beim Erhitzen mit Kieselgur unter bestimmten Bedingungen in das bekannte, linksdrehende Cholesterylen vom Schmp. 79° übergeht, das bei der katalytischen Hydrierung rechtsdrehendes Cholestan vom Schmp. 71° liefert. Da, wie gezeigt wurde, Cholesterylen mit Petroleumdämpfen von etwa der Temperatur der Siedepunkte der linksdrehenden Fraktionen verschiedener Javaöle flüchtig ist, erschien es nicht ausgeschlossen, daß die Linksdrehung dieser Öle durch geringe Mengen von Cholesterylen hervorgerufen würde. Der eventuelle Beweis dieser Annahme wäre für die hauptsächlich von C. Engler verfochtene und durch eine Reihe von Indizienbeweisen gestützte Ansicht, daß die optisch aktiven Bestandteile der Erdöle in der Hauptsache Cholesterinderivate sind, von besonderer Bedeutung. Der Nachweis so geringer Cholesterylenmengen in Substanz erscheint allerdings bei dem Fehlen eines geeigneten Fällungsmittels recht schwierig, wenn nicht unmöglich. Doch schien sich die Frage durch die katalytische Hydrierung lösen zu lassen, da bei Richtigkeit der gemachten Annahme das ungesättigte, linksdrehende Cholesterylen in das gesättigte, rechtsdrehende Cholestan übergehen müßte, was sich durch den Wechsel in der optischen Drehungsrichtung der betreffenden Erdölfraction ausdrücken müßte. Wir haben daher linksdrehende Fraktionen von 3 Javaölen, nämlich Wonotjolo 21 Diepte 407 F, Berbeck 8 und Koeti 33 der katalytischen

<sup>1)</sup> Steinkopf, dies. Journ. 100, 65 (1920).



## 76 Steinkopf u. Beiersdorf: Katalyt. Hydrierung usw.

Hydrierung mit Platinschwarz unterworfen. Untersuchungen der ungesättigten Bestandteile vor und nach der Hydrierung ergaben, daß dabei stets völlige bzw. fast völlige Reduktion stattgefunden hatte. Indessen trat dabei nicht nur keine Drehungsumkehrung nach rechts ein, sondern die Werte der Linksdrehung änderten sich überhaupt nicht oder doch nur so weit, wie es innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler lag. Das zeigt einmal, daß die Annahme, diese Linksdrehung käme von geringen Mengen Cholesterylen, nicht zu Recht besteht; es zeigt aber weiter, daß höchstwahrscheinlich auch in den linksdrehenden Fraktionen der Träger der optischen Aktivität ein gesättigter Körper ist, wie das ja für die rechtsdrehenden Fraktionen durch die Arbeiten von Molinari und Fenaroli<sup>1)</sup>, sowie von Bobrzynski<sup>2)</sup> nachgewiesen worden ist. Denn wenn auch die ungesättigten Anteile an der optischen Aktivität teilnehmen würden, so müßte doch wohl bei der Hydrierung, wenn auch vielleicht keine Umkehrung der Drehungsrichtung, so doch eine Änderung des Wertes der Aktivität erfolgen. Die Stärke der Aktivität geht auch durchaus nicht etwa parallel mit der Menge der vorhandenen ungesättigten Anteile. Bei den drei untersuchten Erdölen ist sogar das Gegenteil der Fall: je größer die Menge der ungesättigten Bestandteile ist, um so geringer ist die optische Aktivität.

### Versuche.

Da die unter 200°<sub>760 mm</sub> siedenden Teile der verwandten Erdöle inaktiv waren, wurden die Öle Wonotjolo 21 Diepte 407 F und Berbeck 8 bis 200° unter Atmosphärendruck abgetrieben und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Koeti 33, dessen Siedebeginn bei 195° liegt, wurde direkt im Vakuum fraktioniert. Die Fraktionen wurden im Lippichschen Kreis-polarimeter mit dem Lichte einer Osramlampe polarisiert. Ein Lichtfilter zur Erzeugung homogenen Lichtes ist dabei unnötig, da das Pigment des Erdöls selbst wie ein Strahlenfilter wirkt.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Molinari u. Fenaroli, Ber. 41, 3704 (1908).

<sup>2)</sup> Bobrzynski, im Englerschen Institut ausgeführte Dissertation, Lemberg 1910.

<sup>3)</sup> Bobrzynski, ebenda S. 69 ff.

# Steinkopf u. Beiersdorf: Katalyt. Hydrierung usw. 77

Von den linksdrehenden Fraktionen wurden die ungesättigten Anteile in der für Erdöle üblichen Weise bestimmt, indem je 10 ccm des Öles in einer Bürette mit eingeschliffenem Stopfen mit 20 ccm Schwefelsäure (1,84) 5 Minuten geschüttelt wurde. Danach wurde die Volumenabnahme abgelesen, 10 ccm Säure abgelassen, die gleiche Menge frischer Säure dazugegeben und wieder 5 Minuten geschüttelt. Die gleiche Operation wurde dann nochmals mit 10 ccm rauchender Schwefelsäure, die aus 1 Teil 25 prozent. rauchender und 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure hergestellt war, wiederholt; schließlich wurde, ohne daß weitere Säure abgelassen war, nach Zugabe von noch 5 ccm rauchender Säure unter Schütteln auf 40° erwärmt und die Abnahme bestimmt. In den folgenden Tabellen ist nur die Gesamtabnahme in % angegeben.

## Wonotjolo 21 Diepte 407 F.

| Fraktion | Temperatur | Druck<br>in mm | Spez. Gew.<br>bei 17° | Drehung<br>im<br>200 mm-Rohr | Un-<br>gesättigte<br>Anteile |
|----------|------------|----------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1        | bis 135°   | 21             | 0,8321                | ± 0                          |                              |
| 2        | 135—145    | 20             | 0,8560                | ± 0                          |                              |
| 3        | 145—155    | 20             | 0,8654                | − 0,10                       | 17 %                         |
| 4        | 155—165    | 20             | 0,8710                | − 0,07                       | 19 "                         |
| 5        | 165—170    | 20             | 0,8754                | ± 0                          |                              |

## Berbeck 8.

|   |          |    |        |        |      |
|---|----------|----|--------|--------|------|
| 1 | bis 120° | 13 | 0,8159 | ± 0    |      |
| 2 | 120—135  | 13 | 0,8413 | − 0,15 | 12 % |
| 3 | 135—150  | 12 | 0,8520 | − 0,43 | 8 "  |
| 4 | 150—160  | 12 | 0,8555 | − 0,34 | 5 "  |
| 5 | 160—170  | 12 | 0,8602 | − 0,24 | 11 " |
| 6 | 170—185  | 12 | 0,8644 | ± 0    |      |

## Koeti 33.

|   |          |    |        |        |     |
|---|----------|----|--------|--------|-----|
| 1 | bis 135° | 18 | 0,8356 | ± 0    |     |
| 2 | 135—145  | 16 | 0,8520 | − 0,48 | 1 % |
| 3 | 145—155  | 15 | 0,8561 | − 0,34 | 5 " |
| 4 | 155—165  | 15 | 0,8570 | − 0,50 | 3 " |
| 5 | 165—175  | 15 | 0,8582 | ± 0    |     |
| 6 | 175—185  | 15 | 0,8598 | ± 0    |     |

## 78 Steinkopf u. Beiersdorf: Katalyt. Hydrierung usw.

Folgende Fraktionen wurden der katalytischen Hydrierung unterworfen: Von Wonotjolo Diepte Fraktion 4, von Berbeck 8 Fraktion 3 und 4, von Koeti 33 Fraktion 2 und 4. Das Platinmohr wurde nach Loew<sup>1)</sup> mit der von Willstätter<sup>2)</sup> angegebenen Modifikation dargestellt. Die Hydrierung geschah in einem mit Tropftrichter versehenen Fraktionierkölbchen, das auf der von Steinkopf und Winternitz<sup>3)</sup> beschriebenen Schüttelvorrichtung geschüttelt wurde und durch einen Dreiweghahn mit einer etwa 1000 ccm fassenden, mit Wasserstoff beschickten Bürette in Verbindung stand, deren unteres Ende durch einen Schlauch mit einem Niveaugefäß verbunden war. Als Sperrflüssigkeit diente stark alkalische Hydrosulfitlösung. Für jede Hydrierung wurden etwa 20 ccm Öl und etwa 0,5 g Platinmohr verwandt. Nach der Hydrierung wurde vom Platin durch Filtrieren getrennt, die Öle polarisiert und wie früher der Gehalt an ungesättigten Bestandteilen bestimmt. Während die Hydrierung bei Koeti 33 quantitativ und bei Berbeck 8 fast quantitativ verlief, kam sie bei der stark ungesättigten Fraktion 4 von Wonotjolo Diepte schon zum Stillstand, als noch 4% ungesättigte Anteile vorhanden waren. Die folgende Tabelle zeigt den Erfolg der Hydrierung:

| Angewandtes Öl                    | Menge des Öls | Verbraucher Wasserstoff 0°, 760 mm | Ungesättigte Bestandteile nach der Hydrierung | Drehung im 200 mm-Rohr |                     |
|-----------------------------------|---------------|------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------|---------------------|
|                                   |               |                                    |                                               | vor der Hydrierung     | nach der Hydrierung |
| Wonotjolo Diepte Fraktion 4 . . . | 17,40 g       | 203,2 ccm                          | 4 %                                           | —0,07                  | —0,10               |
| Berbeck 8 Fraktion 3 . . .        | 18,74 g       | 84,1 „                             | 1 „                                           | —0,43                  | —0,35               |
| Berbeck 8 Fraktion 4 . . .        | 18,82 g       | 64,1 „                             | —                                             | —0,34                  | —0,32               |
| Koeti 33 Fraktion 2 . . .         | 17,00 g       | 16,8 „                             | —                                             | —0,43                  | —0,42               |
| Koeti 33 Fraktion 4 . . .         | 17,10 g       | 47,9 „                             | —                                             | —0,50                  | —0,47               |

<sup>1)</sup> Loew, Ber. 23, 289 (1890).

<sup>2)</sup> Willstätter, Ber. 45, 1472 (1912).

<sup>3)</sup> Steinkopf u. Winternitz, Chem.-Ztg. 37, 40 (1913).



## Über die Darstellung von Thionylfluorid und über Versuche zur Darstellung von Carbonylfluorid;

von

**Wilhelm Steinkopf und Julius Herold.**

[Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physik. Chemie und Elektrochemie  
in Berlin-Dahlem und dem organ.-chem. Institut der Technischen Hoch-  
schule in Dresden.]

(Eingegangen am 18. Juni 1920.)

Über die Darstellung des Thionylfluorids liegen zwei Angaben vor, die eine von Moissan und Lebeau<sup>1)</sup>, die es aus Thionylchlorid und Arsenfluorid gewannen, und die andere von Ruff und Thiel<sup>2)</sup>, die es aus Schwefelstickstoff und Flußsäure bei Gegenwart von Kupferoxyd erhalten haben. Die letztere Darstellung ergibt zwar nahezu quantitative Ausbeuten, ist aber nicht ganz einfach in der Ausführung und schien zur Gewinnung größerer Mengen, wie wir sie benötigten, nicht sehr geeignet. Nach der Angabe von Moissan und Lebeau sollen die Komponenten unter starker Kühlung in Bombenröhren gefüllt und 30 Minuten auf 100° erwärmt werden. Es ist selbstverständlich, daß bei diesem Verfahren, bei dem nur 2 ccm des Reaktionsgemisches in jedes Rohr gefüllt werden dürfen, größere Mengen des Körpers nicht gewonnen werden können.

Gleichwohl schien es uns, als ob die französische Vorschrift, in entsprechender Weise ausgebaut, ein brauchbares Verfahren liefern könnte. Die Angabe, daß bei nicht genügender Kühlung von selbst Reaktion einträte, ließ uns annehmen, daß das angegebene Erhitzen unter Druck ganz unnötig und die Synthese auch in offenen Gefäßen bei mäßiger Temperaturerhöhung durchführbar sei. Diese Erwartung wurde bestätigt und so ein Weg gefunden, um in einfacher Weise beliebige

<sup>1)</sup> Moissan u. Lebeau, Compt. rend. 131, 1436 (1900).

<sup>2)</sup> Ruff u. Thiel, Ber. 38, 549 (1905).

## 80 Steinkopf u. Herold: Darst. v. Thionylfluorid usw.

Mengen Thionylfluorid darzustellen. Das erhaltene Fluorid erinnerte uns übrigens im Geruche nicht, wie Moissan und Lebeau angeben, an Phosgen, sondern, wie auch zu erwarten, an das Thionylchlorid.

### Versuche.

Ein Messingkolben trägt in einer Öffnung einen Tropftrichter aus Glas, in einem anderen Tubus einen Rückflußkühler aus Bleirohr. Dieser ist oben zu einem absteigenden, mit Eiskühlung versehenen Kühler umgebogen und luftdicht mit einer zum Auffangen des Destillats bestimmten Vorlage aus Blei versehen, die auf  $-50$  bis  $-60^{\circ}$  gekühlt wird. In den durch Eis gekühlten Messingkolben wird Arsenfluorid und dann durch den Tropftrichter die berechnete Menge Thionylfluorid nach und nach zugegeben. Der Tropftrichter wird dann entfernt, die Öffnung durch einen Korkstopfen verschlossen und der Kolben zuerst durch Wasser von Zimmertemperatur erwärmt, dessen Temperatur nach und nach bis auf etwa  $80^{\circ}$  erhöht wird. Dabei destilliert rohes Thionylfluorid über, während die höher siedenden Teile (Arsenfluorid und -chlorid, Thionylchlorid) durch den Rückflußkühler zurückgehalten werden. Durch Rektifizieren wurde das Thionylfluorid gereinigt und in einer auf  $-60^{\circ}$  gekühlten Messingbombe aufgefangen.

Analyse: In einem auf beiden Seiten capillar ausgezogenen, abgewogenen U-Rohr wurde etwas Thionylfluorid verflüssigt und das Rohr auf beiden Seiten zugeschmolzen.

In einem mit einem durchbohrten Gummistopfen und kurzen Hahnrohr versehenen kleinen Rundkolben befand sich eine genau abgemessene Menge  $1/10$ -n-Jodlösung, und zwar ein deutlicher Überschuß berechnet auf die theoretische Menge für das angewandte Thionylfluorid. Der Kolben wurde gut evakuiert, das Hahnrohr durch Capillarschlauch mit dem U-Rohr verbunden, die in dem Schlauch befindliche Capillare abgebrochen, nachdem das im U-Rohr befindliche Thionylfluorid stark gekühlt war, und dieses dann allmählich in den Kolben übergetrieben und schließlich durch Abbrechen auch der zweiten Capillare der letzte Rest in den Kolben hineingesaugt. Dann wurde der Hahn geschlossen und etwa 10 Minuten kräftig ge-

## Steinkopf u. Herold: Darst. v. Thionylfluorid usw. 81

schüttelt. Das überschüssige Jod wurde mit Natriumthiosulfat zurücktitriert. Aus der verbrauchten Menge Jodlösung läßt sich der Schwefelgehalt des Thionylfluorids berechnen.

0,1885 g verbrauchten 45 cem  $\frac{1}{10}$ -N-Jodlösung.

0,8759 g verbrauchten 88 cem Jodlösung.

Berechnet für  $\text{SOF}_2$ :

S 37,21

Gefunden:

38,20 36,82 %.

Hierbei sollen auch Versuche erwähnt werden, die in analoger Weise die Darstellung des noch unbekannten Carbonylfluorids,  $\text{COF}_2$ , aus Phosgen und Arsentrifluorid bezweckten, aber nicht völlig zum Ziele führten. Da Platingefäße nicht zur Verfügung standen, wurden die Versuche in verbleiten Eisen- oder Messinggefäßen vorgenommen. Das ist wohl der Hauptgrund, weshalb das gewünschte, anscheinend recht labile Produkt nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte. Das beste Resultat unter einer Reihe der verschiedensten Versuche wurde erhalten, als Phosgen mit Arsentrifluorid in einer mit einem senkrechten Kühler versehenen Bombe unter zeitweiligem Ablassen und Kondensieren des Reaktionsproduktes mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt wurde. Nach mehrfachem Fraktionieren konnte dabei ein in flüssiger Luft erstarrender und bei etwa  $-160$  bis  $-150^\circ$  siedender Körper in sehr geringer Ausbeute erhalten werden, der beim Einleiten in Anilin Diphenylharnstoff und mit Wasser Flußsäure und Kohlensäure lieferte, also offenbar das gesuchte Carbonylfluorid wenigstens enthielt. Ausgeführte Analysen bestätigten die Unreinheit des Produktes. Mit Luftfeuchtigkeit zersetzte sich der Körper derartig leicht, daß er beim Entweichen aus einem engen Rohre wohl direkt an der Austrittsstelle typisch phosgenartig, in wenigen Zentimetern Abstand davon aber nur noch nach Flußsäure roch. Die weitere Untersuchung des Carbonylfluorids ist von uns nicht beabsichtigt.



## Über Beziehungen zwischen dem Asphalt- und Koksgehalt der Erdöle;

von

**Wilhelm Steinkopf und Hans Winternitz.**

[Aus den chem. Instituten der Technischen Hochschulen Karlsruhe und Dresden.]

(Eingegangen am 19. Juli 1920.)

Die folgenden Untersuchungen sind schon vor etwa acht Jahren ausgeführt worden; aus äußeren Gründen kommen wir erst jetzt zu ihrer Veröffentlichung. Die Anregung dazu hat uns Exzellenz Engler-Karlsruhe gegeben. Dafür sowie für die Freundlichkeit, mit der er uns dies Arbeitsgebiet überlassen hat, danken wir ihm verbindlichst.

Die Ansicht, daß zwischen dem Asphalt- und Koksgehalt der Erdöle Beziehungen bestehen, daß also der letztere durch den ersteren beeinflusst wird, ist schon von verschiedenen Seiten ausgesprochen worden, so z. B. von Engler<sup>1)</sup>, sowie von Graefe<sup>2)</sup>, der dies an zwei sonst ähnlichen, jedoch im Asphaltgehalt wesentlich unterschiedenen Erdölen gezeigt hat, von denen das eine mit 5,6% Gehalt an in Äther-Alkohol unlöslichem Asphalt 4,8%, das andere mit 11,91% Asphaltgehalt dagegen 10% Koks gab. Diese Beziehungen wollten wir durch ausführliche, vergleichende Untersuchungen genauer festlegen, insbesondere auch prüfen, inwieweit die Koksbildung durch den Hartasphalt und durch den Weichasphalt beeinflusst wird, und gleichzeitig den Unterschied zwischen der Koksbildung unter Atmosphärendruck und im Vakuum durch eine größere Anzahl von Versuchen ermitteln. Daß bei der Destillation im Vakuum eine Abnahme der Koksbildung eintritt, hat ebenfalls schon

<sup>1)</sup> C. Engler, Gew. Fleiß 1887.

<sup>2)</sup> Graefe, Petrol. 1908, S. 1121.

Graefe<sup>1)</sup> gezeigt. Eine solche Abnahme läßt sich auch a priori erwarten, da nach Prutzmann<sup>2)</sup> der größte Teil des Asphalts erst bei der Destillation entsteht, wobei die kritische Temperatur der Asphaltbildung bei über 300° zu liegen scheint.

Die übliche Bestimmung des sog. Hartasphalts, also des in Normalbenzin unlöslichen Asphalts, bietet keine Schwierigkeiten und liefert gut übereinstimmende Werte. Anders ist das bei der Bestimmung der weicheren, in Alkohol-Äther unlöslichen Asphaltstoffe, wenigstens wenn es sich wie hier nicht um technische, sondern um möglichst exakte wissenschaftliche Untersuchungen handelt. Hier ist das ausfallende Asphaltpech meist stark paraffinhaltig. Zu dessen Entfernung soll nach der Vorschrift von Holde und Meyerheim<sup>3)</sup> der Asphalt in Äther gelöst, auf Tierkohle, die mit Sand gemischt ist, verteilt und im Graefeschen Extraktionsapparat mit Alkohol extrahiert werden. Es zeigte sich aber bei systematischen Untersuchungen, die angestellt wurden, weil wir eine einwandfreie, von Zufälligkeiten unabhängige Methode der Weichasphaltbestimmung haben wollten, daß es in manchen Fällen fast unmöglich ist, das Paraffin quantitativ zu extrahieren, da es trotz der Verteilung auf Tierkohle und Sand noch immer so vom Asphalt eingeschlossen wird, daß z. B. in einem Falle nach 34 stündiger Extraktion nicht alles Paraffin entfernt war. Auch die Vorschrift, eine mit Alkohol erschöpfend extrahierte Knochenkohle zu verwenden, ist, wie es sich gezeigt hat, praktisch kaum durchführbar, da z. B. eine von uns benutzte Kohle beim Extrahieren im Soxhletapparat noch nach 50 Stunden alkohollösliche Substanz abgab.

Ferner ergab es sich, daß für die Abscheidung des Weichasphalts in möglichst pulvriger, leicht extrahierbarer Form ein gleichmäßiges Schütteln bei der Alkoholzugabe von Vorteil ist. Wir haben dazu die von uns früher angegebene Schüttel-

<sup>1)</sup> Graefe, a. a. O.

<sup>2)</sup> Prutzmann, Petrol. Review 1905, II, S. 247; Engler-Höfer, Das Erdöl, Bd. I, S. 462. Auch Richardson [Jl. Frankl. Inst. 162, 57, 81 (1906); Engler-Höfer, Das Erdöl, Bd. I, S. 460] hat die Vakuumdestillationsrückstände verschiedener Erdöle bestimmt.

<sup>3)</sup> Holde u. Meyerheim, Chem.-Ztg. 35, 369 (1911).



#### 84 Steinkopf u. Winternitz: Übe Beziehungen usw.

vorrichtung<sup>1)</sup> benutzt, die die gleichzeitige Ausführung mehrerer Bestimmungen gestattete. Da auch wir die Methode der Weichasphaltbestimmung nicht von den angegebenen Fehlern zu befreien vermochten, haben wir uns möglichst genau an die oben zitierte Vorschrift von Holde und Meyerheim gehalten.

Zur Untersuchung wurden 17 Öle herangezogen, und zwar von folgenden Fundorten:

|                      |                            |               |
|----------------------|----------------------------|---------------|
| 1. Tegernsee.        | 10. Klenczany              | } (Galizien). |
| 2. Pechelbronn.      | 11. Bitkov                 |               |
| 3. Rumänien.         | 12. Kobylany               |               |
| 4. Grosny (Rußland). | 13. Kolomen                |               |
| 5. Schodnica 1.      | 14. Wojtowa                | } (Galizien). |
| 6. " 2.              | 15. Mendoza (Argentinien). |               |
| 7. Wankowa           | 16. Minattitlán (Mexiko).  |               |
| 8. Urycz             | 17. Myagawa (Japan).       |               |
| 9. Potok             |                            |               |

Von den Ölen wurde der Hart- und Weichasphalt bestimmt, sowie der Koksgehalt unter Atmosphärendruck und im Vakuum. Von einem Teile der Öle wurde ferner der Koksgehalt im Vakuum nach Entfernung des Weichasphalts festgestellt und schließlich wurde bei zwei Ölen, dem mexikanischen und dem von Pechelbronn, so verfahren, daß die Öle vom Hartasphalt befreit wurden und der Koksgehalt sowohl der enthartasphalтиerten Öle wie des Hartasphalts selbst im Vakuum ermittelt wurde. Da die Herstellung des hierfür nötigen Hartasphalts sehr große Mengen Benzin erforderte, konnten diese Versuche nicht auf alle Öle ausgedehnt werden. Sie ergaben in beiden Fällen, daß etwa 40% des vorhandenen Hartasphalts in Koks übergehen. Die Resultate der übrigen Versuche zeigt folgende Tabelle (S. 85).

Die Tabelle zeigt deutlich den Zusammenhang zwischen Koksahl und Asphaltgehalt der Öle. Erdöle mit großem Hartasphaltgehalt, wie z. B. das von Pechelbronn oder von Minattitlán, besitzen auch eine hohe Koksahl. Daß aber bei der Koksbildung auch der Weichasphaltgehalt eine erhebliche Rolle spielt, ergibt besonders das Beispiel des argentinischen

<sup>1)</sup> Steinkopf u. Winternitz, Chem.-Ztg. 37, 40 (1913).

| Fundort<br>des Erdöls | Hartasphalt<br>in % | Weichasphalt<br>in % | % Koks bei<br>Atmosphären-<br>druck | % Koks im<br>Vakuum | % Koks nach<br>Entfernung des<br>Weichasphalts<br>im Vakuum | % Koks auf<br>Rechnung des<br>Weichasphalts | Vom Weich-<br>asphalt sind in<br>Koks um-<br>gewandelt |
|-----------------------|---------------------|----------------------|-------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Tegernsee .           | 0,10                |                      | 0,11                                | 0,88                |                                                             |                                             |                                                        |
| Pechelbronn           | 2,20                | 8,74                 | 5,42                                | 4,28                | 2,02                                                        | 2,26                                        | 60,4 %                                                 |
| Rumänien .            | 0,22                | 1,67                 | 2,09                                | 2,11                | 1,28                                                        | 0,87                                        | 52,1 „                                                 |
| Grosny . .            | 0,32                | 1,44                 | 2,28                                | 1,78                | 1,05                                                        | 0,78                                        | 50,7 „                                                 |
| Schodnica 1           | 0,11                |                      | 1,87                                | 0,87                |                                                             |                                             |                                                        |
| Schodnica 2           | 0,20                |                      | 1,08                                | 0,88                |                                                             |                                             |                                                        |
| Wankowa .             | 0,85                |                      | 1,28                                | 1,24                |                                                             |                                             |                                                        |
| Urycz . . .           | 0,58                |                      | 1,94                                | 1,56                |                                                             |                                             |                                                        |
| Potok . . .           | 0,05                |                      | 1,15                                | 0,92                |                                                             |                                             |                                                        |
| Klenczany .           | 0,00                |                      | 0,02                                | 0,12                |                                                             |                                             |                                                        |
| Bitkov . . .          | 0,21                |                      | 0,82                                | 0,82                |                                                             |                                             |                                                        |
| Kobylany .            | 1,24                | 2,57                 | 4,43                                | 3,92                | 2,27                                                        | 1,04                                        | 40,4 „                                                 |
| Kolomea . .           | 0,14                |                      | 0,76                                | 0,75                |                                                             |                                             |                                                        |
| Wojtowa . .           | 0,05                |                      | 0,87                                | 0,42                |                                                             |                                             |                                                        |
| Mendoza . .           | 0,08                | 8,04                 | 5,22                                | 4,68                | 2,79                                                        | 1,84                                        | 60,5 „                                                 |
| Minattitlán .         | 6,16                | 7,47                 | 7,92                                | 5,79                | 2,71                                                        | 3,08                                        | 41,2 „                                                 |
| Myagawa . .           | 0,20                |                      | 0,53                                | 0,58                |                                                             |                                             |                                                        |

Öles von Mendoza, das trotz außerordentlich geringem Gehalt an Hartasphalt eine hohe Koksanzahl hat, eben infolge seines beträchtlichen Gehalts an Weichasphalt. Vom Weichasphalt werden, wie die letzte Spalte der Tabelle zeigt, zwischen 40 und 60 % in Koks umgewandelt.

Zwischen dem unter Atmosphärendruck und dem im Vakuum bestimmten Koksgehalt besteht nur bei stark asphalt-haltigen Ölen, wie dem von Pechelbronn, Minattitlán oder Kobylany, ein erheblicher Unterschied.

Versuche.

1. Hartasphaltbestimmungen.

Die Bestimmung geschah in der von Holde (Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette) angegebenen Weise.

Tegernsee: 3,7872 g Öl gaben 0,0080 g Hartasphalt = 0,08 % } im Mittel  
14,1982 g „ „ 0,0170 g „ = 0,12 „ } 0,10 %

## 86 Steinkopf u. Winternitz: Über Beziehungen usw.

|              |                   |                      |          |  | im Mittel |
|--------------|-------------------|----------------------|----------|--|-----------|
| Pechelbronn: | 1,5917 g Öl gaben | 0,0349 g Hartasphalt | = 2,19 ‰ |  | 2,20 ‰    |
|              | 2,6571 g „ „      | 0,0585 g „           | = 2,20 „ |  |           |
| Rumänien:    | 2,4980 g „ „      | 0,0029 g „           | = 0,12 „ |  | 0,22 „    |
|              | 2,5134 g „ „      | 0,0079 g „           | = 0,31 „ |  |           |
| Grosny:      | 2,5894 g „ „      | 0,0076 g „           | = 0,29 „ |  | 0,32 „    |
|              | 2,2143 g „ „      | 0,0077 g „           | = 0,35 „ |  |           |
| Schodnica 1: | 2,1788 g „ „      | 0,0027 g „           | = 0,12 „ |  | 0,11 „    |
|              | 3,7645 g „ „      | 0,0043 g „           | = 0,11 „ |  |           |
| Schodnica 2: | 4,3130 g „ „      | 0,0046 g „           | = 0,11 „ |  | 0,20 „    |
|              | 5,7380 g „ „      | 0,0172 g „           | = 0,29 „ |  |           |
| Wankowa:     | 2,5363 g „ „      | 0,0125 g „           | = 0,49 „ |  | 0,35 „    |
|              | 2,3155 g „ „      | 0,0049 g „           | = 0,21 „ |  |           |
| Urycz:       | 4,3932 g „ „      | 0,0260 g „           | = 0,59 „ |  | 0,58 „    |
|              | 4,5651 g „ „      | 0,0262 g „           | = 0,57 „ |  |           |
| Potok:       | 3,5191 g „ „      | 0,0015 g „           | = 0,04 „ |  | 0,05 „    |
|              | 15,3306 g „ „     | 0,0107 g „           | = 0,07 „ |  |           |
| Bitkov:      | 4,6954 g „ „      | 0,0141 g „           | = 0,30 „ |  | 0,21 „    |
|              | 4,1795 g „ „      | 0,0053 g „           | = 0,13 „ |  |           |
| Kobylany:    | 4,8140 g „ „      | 0,0607 g „           | = 1,26 „ |  | 1,24 „    |
|              | 4,2252 g „ „      | 0,0510 g „           | = 1,23 „ |  |           |
| Kolomea:     | 4,4571 g „ „      | 0,0076 g „           | = 0,17 „ |  | 0,14 „    |
|              | 4,1988 g „ „      | 0,0049 g „           | = 0,11 „ |  |           |
| Wojtowa:     | 4,8090 g „ „      | 0,0006 g „           | = 0,01 „ |  | 0,05 „    |
|              | 17,7338 g „ „     | 0,0160 g „           | = 0,09 „ |  |           |
| Mendoza:     | 3,2869 g „ „      | 0,0017 g „           | = 0,05 „ |  | 0,06 „    |
|              | 10,7234 g „ „     | 0,0086 g „           | = 0,08 „ |  |           |
| Minattitlán: | 2,5900 g „ „      | 0,1621 g „           | = 6,26 „ |  | 6,16 „    |
|              | 2,4574 g „ „      | 0,1489 g „           | = 6,06 „ |  |           |
| Myagawa:     | 2,3286 g „ „      | 0,0060 g „           | = 0,26 „ |  | 0,20 „    |
|              | 3,3077 g „ „      | 0,0645 g „           | = 0,14 „ |  |           |

### 2. Weichasphaltbestimmungen.

Die Bestimmungen wurden nach der Vorschrift von Holde und Meyerheim<sup>1)</sup> durchgeführt, obwohl, wie oben erwähnt, die Methode ein exakt wissenschaftliches Arbeiten nicht erlaubt. Immerhin erhält man, wenn man sich genau an die Vorschrift hält, gut übereinstimmende Resultate. Die Extraktion des Asphalt-Paraffingemisches mit Alkohol im Graefe-Apparat soll nach 3—4 Stunden beendet sein; daß sie es unter Umständen nach 34 Stunden noch nicht ist, zeigt die folgende Tabelle,

<sup>1)</sup> Holde u. Meyerheim, a. a. O.



# Steinkopf u. Winternitz: Über Beziehungen usw. 87

die den Verlauf der Extraktion eines aus einem Maschinenschmieröl erhaltenen Asphalt-Paraffingemisches wiedergibt.

| Extraktionsdauer |               | Menge des extrahierten Paraffins |
|------------------|---------------|----------------------------------|
| Nach             | 4 Stunden . . | 0,0870 g                         |
| „ weiteren       | 2 1/2 „ . .   | 0,0055 g                         |
| „ „              | 2 1/2 „ . .   | 0,0058 g                         |
| „ „              | 3 „ . .       | 0,0078 g                         |
| „ „              | 4 „ . .       | 0,0057 g                         |
| „ „              | 2 „ . .       | 0,0043 g                         |
| „ „              | 2 „ . .       | 0,0036 g                         |
| „ „              | 2 1/2 „ . .   | 0,0021 g                         |
| „ „              | 2 „ . .       | 0,0040 g                         |
| „ „              | 5 „ . .       | 0,0010 g                         |
| „ „              | 2 1/2 „ . .   | 0,0008 g                         |
| „ „              | 2 „ . .       | 0,0003 g                         |

Zusammen: 34 Stunden

Watte und Alkohol waren natürlich vorher möglichst erschöpfend mit Alkohol extrahiert worden; der Alkohol war frisch destilliert.

|              |                   |                       |          |  | im Mittel |
|--------------|-------------------|-----------------------|----------|--|-----------|
| Pechelbronn: | 4,8000 g Öl gaben | 0,1767 g Weichasphalt | = 3,68%  |  |           |
|              | 4,8731 g „ „      | 0,1669 g „            | = 3,41 „ |  | 3,74 %    |
| Rumänien:    | 5,5864 g „ „      | 0,0875 g „            | = 1,58 „ |  |           |
|              | 4,9703 g „ „      | 0,0874 g „            | = 1,76 „ |  | 1,67 „    |
| Grosny:      | 5,0243 g „ „      | 0,0764 g „            | = 1,52 „ |  |           |
|              | 4,8753 g „ „      | 0,0668 g „            | = 1,36 „ |  | 1,44 „    |
| Kobylany:    | 3,8765 g „ „      | 0,1046 g „            | = 2,70 „ |  |           |
|              | 5,7606 g „ „      | 0,1405 g „            | = 2,44 „ |  | 2,57 „    |
| Mendoza:     | 5,2124 g „ „      | 0,1628 g „            | = 3,12 „ |  |           |
|              | 4,8962 g „ „      | 0,1450 g „            | = 2,96 „ |  | 3,04 „    |
| Minattitlán: | 4,8199 g „ „      | 0,3173 g „            | = 7,84 „ |  |           |
|              | 4,0424 g „ „      | 0,3079 g „            | = 7,61 „ |  | 7,47 „    |

## 3. Bestimmung des Koksgehaltes unter Atmosphärendruck.

Die Bestimmungen wurden in einem in Fig. 1 wiedergegebenen Destillationskölbchen vorgenommen. Während des ganzen Versuches wurde, anfangs langsam, gegen Ende schneller, Stickstoff durchgeleitet, der über

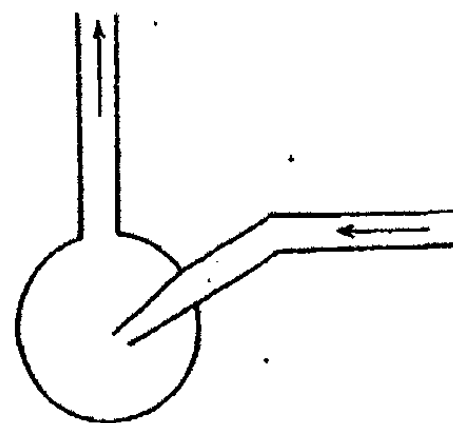


Fig. 1.

# 88 Steinkopf u. Winternitz: Über Beziehungen usw.

glühenden Kupferspiralen von Sauerstoff befreit war. Destilliert wurde, bis keine Gase mehr weggingen; dies dauerte stets etwa 1 $\frac{1}{2}$  Stunden. Dann wurde im Stickstoffstrom erkalten gelassen und gewogen. Bei größeren Koksmengen wurde zur Kontrolle der Gewichtskonstanz noch einmal gegläht und gewogen.

|              |                   |               |          |  | im Mittel |
|--------------|-------------------|---------------|----------|--|-----------|
| Tegernsee:   | 4,0010 g Öl gaben | 0,0044 g Koks | = 0,11 % |  |           |
|              | 8,9952 g „ „      | 0,0048 g „    | = 0,11 „ |  | 0,11 %    |
| Pechelbrunn: | 4,1485 g „ „      | 0,2188 g „    | = 5,27 „ |  |           |
|              | 4,2845 g „ „      | 0,2860 g „    | = 5,57 „ |  | 5,42 „    |
| Rumänien:    | 4,1690 g „ „      | 0,0907 g „    | = 2,17 „ |  |           |
|              | 4,2388 g „ „      | 0,0855 g „    | = 2,01 „ |  | 2,09 „    |
| Grosny:      | 3,9983 g „ „      | 0,0882 g „    | = 2,20 „ |  |           |
|              | 3,9017 g „ „      | 0,0886 g „    | = 2,27 „ |  | 2,23 „    |
| Schodnica 1: | 4,0872 g „ „      | 0,0564 g „    | = 1,88 „ |  |           |
|              | 3,8290 g „ „      | 0,0522 g „    | = 1,86 „ |  | 1,87 „    |
| Schodnica 2: | 3,8812 g „ „      | 0,0480 g „    | = 1,10 „ |  |           |
|              | 4,3030 g „ „      | 0,0420 g „    | = 0,97 „ |  | 1,03 „    |
| Wankowa:     | 4,1391 g „ „      | 0,0525 g „    | = 1,27 „ |  |           |
|              | 4,0117 g „ „      | 0,0505 g „    | = 1,26 „ |  | 1,26 „    |
| Urycz:       | 4,3348 g „ „      | 0,0787 g „    | = 1,81 „ |  |           |
|              | 4,1424 g „ „      | 0,0861 g „    | = 2,07 „ |  | 1,94 „    |
| Potok:       | 3,7470 g „ „      | 0,0415 g „    | = 1,10 „ |  |           |
|              | 3,8274 g „ „      | 0,0463 g „    | = 1,20 „ |  | 1,15 „    |
| Klenczany:   | 3,9269 g „ „      | 0,0004 g „    | = 0,01 „ |  |           |
|              | 7,6532 g „ „      | 0,0028 g „    | = 0,03 „ |  | 0,02 „    |
| Bitkov:      | 3,8842 g „ „      | 0,0115 g „    | = 0,29 „ |  |           |
|              | 3,9303 g „ „      | 0,0139 g „    | = 0,35 „ |  | 0,32 „    |
| Kobylany:    | 3,9707 g „ „      | 0,1793 g „    | = 4,51 „ |  |           |
|              | 3,9265 g „ „      | 0,1709 g „    | = 4,35 „ |  | 4,43 „    |
| Kolomea:     | 4,0576 g „ „      | 0,0303 g „    | = 0,76 „ |  |           |
|              | 4,1743 g „ „      | 0,0320 g „    | = 0,76 „ |  | 0,76 „    |
| Wojtowa:     | 4,3190 g „ „      | 0,0167 g „    | = 0,38 „ |  |           |
|              | 4,0069 g „ „      | 0,0148 g „    | = 0,36 „ |  | 0,37 „    |
| Mendoza:     | 4,2641 g „ „      | 0,2241 g „    | = 5,25 „ |  |           |
|              | 4,5204 g „ „      | 0,2348 g „    | = 5,19 „ |  | 5,22 „    |
| Minattitlán: | 4,1909 g „ „      | 0,3248 g „    | = 7,86 „ |  |           |
|              | 4,0070 g „ „      | 0,3197 g „    | = 7,98 „ |  | 7,92 „    |
| Myagawa:     | 3,7853 g „ „      | 0,0207 g „    | = 0,55 „ |  |           |
|              | 4,0271 g „ „      | 0,0209 g „    | = 0,51 „ |  | 0,53 „    |

## 4. Bestimmung des Koksgehaltes im Vakuum.

Die Destillation so kleiner Mengen Öl im Vakuum, die zudem möglichst in einer bestimmten, nicht zu langen Zeit

vorgenommen werden mußte, bot dadurch erhebliche Schwierigkeiten, daß ein plötzliches Stoßen und Überspritzen trotz Anwendung von Capillaren und Siedesteinen und trotz Verteilung des Öles auf Sand fast unvermeidlich war. Dieser Übelstand wurde sofort behoben, als das Destillationskölbchen während der ganzen Destillation auf der von uns angegebenen<sup>1)</sup> Schüttelvorrichtung geschüttelt wurde. Das zur Destillation verwendete Kölbchen aus schwer schmelzbarem Verbrennungsglase hatte die in Fig. 2 angegebene Form und Größe. Durch den mit einem Korkstopfen verschlossenen Hals des Kölbchens führte ein unten verjüngtes Rohr bis zum Kugelansatz.

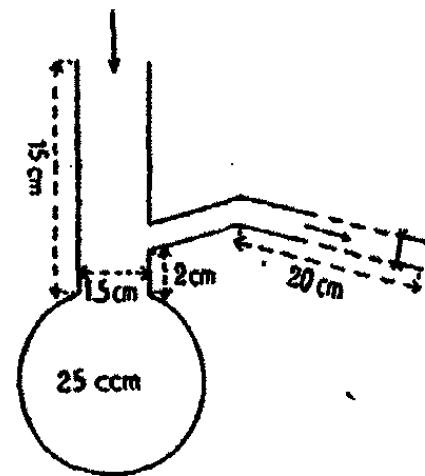


Fig. 2.

Das Kölbchen wurde mit trockenem und wie oben von Sauerstoff befreitem Stickstoff gefüllt und evakuiert; dies wurde zur völligen Entfernung der Luft 2—3 mal wiederholt. Die Destillation dauerte stets etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunden. Nach völligem Abdestillieren wurde in einem lebhaften Stickstoffstrom unter Atmosphärendruck ausgeglüht, da das Kölbchen bei der hohen Temperatur im Vakuum eingedrückt wurde.

|              |                   |                 |        |   | im Mittel |
|--------------|-------------------|-----------------|--------|---|-----------|
| Tegernsee:   | 3,8058 g Öl gaben | 0,0098 g Koks = | 0,25 ‰ | } | 0,88 ‰    |
|              | 7,6482 g „ „      | 0,0821 g „ =    | 0,42 „ |   |           |
| Pechelbronn: | 4,4996 g „ „      | 0,1912 g „ =    | 4,25 „ | } | 4,28 „    |
|              | 4,7269 g „ „      | 0,2087 g „ =    | 4,81 „ |   |           |
| Rumänien:    | 3,9410 g „ „      | 0,0828 g „ =    | 2,08 „ | } | 2,11 „    |
|              | 4,0306 g „ „      | 0,0865 g „ =    | 2,14 „ |   |           |
| Grosny:      | 4,1120 g „ „      | 0,0664 g „ =    | 1,66 „ | } | 1,78 „    |
|              | 4,0882 g „ „      | 0,0770 g „ =    | 1,90 „ |   |           |
| Schodnica 1: | 3,8556 g „ „      | 0,0800 g „ =    | 0,77 „ | } | 0,87 „    |
|              | 4,0519 g „ „      | 0,0887 g „ =    | 0,97 „ |   |           |
| Schodnica 2: | 4,0408 g „ „      | 0,0861 g „ =    | 0,89 „ | } | 0,88 „    |
|              | 4,0810 g „ „      | 0,0859 g „ =    | 0,88 „ |   |           |
| Wankowa:     | 4,4018 g „ „      | 0,0578 g „ =    | 1,81 „ | } | 1,24 „    |
|              | 4,0181 g „ „      | 0,0475 g „ =    | 1,18 „ |   |           |
| Urycz:       | 4,2940 g „ „      | 0,0680 g „ =    | 1,46 „ | } | 1,56 „    |
|              | 4,2214 g „ „      | 0,0704 g „ =    | 1,66 „ |   |           |

<sup>1)</sup> Steinkopf u. Winternitz, a. a. O.



# 90 Steinkopf u. Winternitz: Über Beziehungen usw.

|              |                   |          |            |   | im Mittel |
|--------------|-------------------|----------|------------|---|-----------|
| Potok:       | 3,9435 g Öl gaben | 0,0401 g | " = 1,01 % | } | 0,92 %    |
|              | 3,8876 g " "      | 0,0323 g | " = 0,83 " |   |           |
| Klenczany:   | 3,4900 g " "      | 0,0051 g | " = 0,15 " | } | 0,12 "    |
|              | 4,7632 g " "      | 0,0042 g | " = 0,09 " |   |           |
| Bitkov:      | 3,6586 g " "      | 0,0130 g | " = 0,36 " | } | 0,32 "    |
|              | 2,6388 g " "      | 0,0078 g | " = 0,29 " |   |           |
| Kobylany:    | 4,1702 g " "      | 0,1406 g | " = 3,34 " | } | 3,32 "    |
|              | 4,3687 " " "      | 0,1442 g | " = 3,30 " |   |           |
| Kolomea:     | 3,9844 g " "      | 0,0336 g | " = 0,84 " | } | 0,75 "    |
|              | 3,7389 g " "      | 0,0254 g | " = 0,67 " |   |           |
| Wojtowa:     | 4,1064 g " "      | 0,0174 g | " = 0,42 " | } | 0,42 "    |
|              | 3,9980 g " "      | 0,0170 g | " = 0,42 " |   |           |
| Mendoza:     | 3,7852 g " "      | 0,1718 g | " = 4,54 " | } | 4,63 "    |
|              | 3,4926 g " "      | 0,1649 g | " = 4,72 " |   |           |
| Minattitlán: | 4,0764 g " "      | 0,2438 g | " = 5,98 " | } | 5,79 "    |
|              | 3,9194 g " "      | 0,2197 g | " = 5,60 " |   |           |
| Myagawa:     | 3,9383 g " "      | 0,0216 g | " = 0,54 " | } | 0,58 "    |
|              | 3,8656 g " "      | 0,0245 g | " = 0,63 " |   |           |

## 5. Bestimmung des Koksgehaltes der vom Weichasphalt befreiten Öle im Vakuum.

Der Weichasphalt wurde wie oben ausgefällt und in dem Filtrat davon das Alkohol-Äthergemisch auf dem Wasserbade abgedampft. Zum Rückstand wurden zur Entfernung geringer Mengen Wasser 10 ccm Xylol gegeben und dieses unter Atmosphärendruck wieder abdestilliert. Im Rückstand davon wurde wie oben der Koksgehalt im Vakuum bestimmt.

|              |                   |               |          |   | im Mittel |
|--------------|-------------------|---------------|----------|---|-----------|
| Pechelbrunn: | 3,8765 g Öl gaben | 0,0779 g Koks | = 2,01 % | } | 2,02 %    |
|              | 4,5632 g " "      | 0,0926 g " "  | = 2,03 " |   |           |
| Rumänien:    | 3,8741 g " "      | 0,0515 g " "  | = 1,33 " | } | 1,23 "    |
|              | 4,4312 g " "      | 0,0508 g " "  | = 1,14 " |   |           |
| Grosny:      | 4,7632 g " "      | 0,0467 g " "  | = 0,98 " | } | 1,05 "    |
|              | 5,7410 g " "      | 0,0643 g " "  | = 1,12 " |   |           |
| Kobylany:    | 4,6693 g " "      | 0,1100 g " "  | = 2,35 " | } | 2,27 "    |
|              | 4,1758 g " "      | 0,0922 g " "  | = 2,20 " |   |           |
| Mendoza:     | 4,0520 g " "      | 0,1151 g " "  | = 2,84 " | } | 2,79 "    |
|              | 5,2804 g " "      | 0,1433 g " "  | = 2,74 " |   |           |
| Minattitlán: | 4,2156 g " "      | 0,1200 g " "  | = 2,84 " | } | 2,71 "    |
|              | 4,0902 g " "      | 0,1058 g " "  | = 2,58 " |   |           |

## 6. Koksbestimmung im Hartasphalt und in vom Hartasphalt befreiten Ölen.

Die Öle wurden mit Normalbenzin vom Hartasphalt befreit. Nach dem Abdampfen des Benzins wurde im zurückgebliebenen Öl der Koksgehalt im Vakuum bestimmt.

Ferner wurden größere Mengen Hartasphalt in der Weise dargestellt, daß je 60 ccm des Öles mit 2500 ccm eines Benzins von annähernd den Eigenschaften eines Normalbenzins versetzt und geschüttelt wurden. Nach 24 Stunden wurde filtriert und der Asphalt mit Benzin ausgewaschen, bis das Filtrat keinen öligen Verdampfungsrückstand mehr gab. Durch Lösen in Benzol wurde der Asphalt vom Filter genommen, das Benzol verdampft und der Asphalt bei 90—110° getrocknet. Vom Asphalt wurde wie oben im Vakuum die Koksanzahl festgestellt.

Die unter 4. ermittelte Koksanzahl des betreffenden Rohöles, vermindert um die Koksanzahl des vom Hartasphalt befreiten Öles ergibt den Anteil des Kokes, der auf Rechnung des Hartasphalts kommt. Der auf diesem indirekten Wege erhaltene Wert stimmt praeter propter mit dem direkt aus dem Hartasphalt ermittelten überein.

## Pechelbronn:

|                                             |                                            |   |        |
|---------------------------------------------|--------------------------------------------|---|--------|
| 5,4673 g vom Hartasphalt befreites Öl gaben |                                            |   |        |
| 0,1798 g Koks =                             | .                                          | . | 3,29 % |
| 4,1480 g vom Hartasphalt befreites Öl gaben |                                            |   |        |
| 0,1439 g Koks =                             | .                                          | . | 3,47 % |
| } 3,38 %.                                   |                                            |   |        |
| Also:                                       | Koksanzahl des Rohöles                     | . | 4,28 % |
|                                             | — Koksanzahl des enthartasphaltierten Öles | . | 3,38 „ |
|                                             | = Koks auf Rechnung des Hartasphalts       | . | 0,90 „ |

Da der Hartasphaltgehalt des Öles nach 1. = 2,20 % beträgt, sind 40,9 % vom Hartasphalt in Koks übergegangen.

0,1880 g Hartasphalt gaben bei der direkten Koksbestimmung 0,0900 g Koks, das sind = 47,9 %.

## Mendoza:

|                                             |   |   |        |
|---------------------------------------------|---|---|--------|
| 4,3716 g vom Hartasphalt befreites Öl gaben |   |   |        |
| 0,1480 g Koks =                             | . | . | 3,38 % |
| 4,2930 g vom Hartasphalt befreites Öl gaben |   |   |        |
| 0,1416 g Koks =                             | . | . | 3,34 % |
| } 3,36 %.                                   |   |   |        |



## 92 Steinkopf u. Winternitz: Über Beziehungen usw.

Also:      Koksahl des Rohöles . . . . . 5,79 %  
             – Koksahl des enthartasphaltierten Öles . . . 3,36 „  
             = Koks auf Rechnung des Hartasphalts . . . 2,43 „

Da der Hartasphaltgehalt des Öles nach 1. = 6,16 % beträgt, sind  
 39,4 % vom Hartasphalt in Koks übergegangen.

Direkte Koksbestimmung im Hartasphalt:

|                            |       |                   |   |         |           |
|----------------------------|-------|-------------------|---|---------|-----------|
|                            |       |                   |   |         | im Mittel |
| 0,8049 g Hartasphalt       | gaben | 0,1271 g Koks     | = | 41,88 % | } 41,28 % |
| 0,8271 g        „        „ |       | 0,1896 g        „ | = | 40,85 „ |           |

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der  
Universität Budapest.

Die Synthese des Metadioxybenzaldehyds;

von

F. Mauthner.

(Eingegangen am 17. Juni 1920.)

Vor kurzem teilte ich die Synthese des Metadimethoxybenzaldehyds mit<sup>1)</sup>, und als Fortsetzung dieser Arbeit beschäftigte ich mich jetzt mit der Darstellung des Metadioxybenzaldehyds. Als Ausgangsmaterial wählte ich die Metadioxybenzoesäure; sie wurde in alkalischer Lösung mittels chlorkohlensaurem Methyl nach dem Verfahren von E. Fischer<sup>2)</sup> und H. O. L. Fischer in die Dicarbomethoxymetadioxybenzoesäure übergeführt. Hieraus wurde mittels Phosphorpentachlorid das Säurechlorid gewonnen. Das Dicarbomethoxymetadioxybenzoylchlorid wurde nach dem Verfahren von Rosenmund<sup>3)</sup> in toluolischer Lösung bei Gegenwart von Palladiumbariumsulfat durch Wasserstoff zum Dicarbomethoxymetadioxybenzaldehyd reduziert. Der Aldehyd wurde in einer Wasserstoffatmosphäre mittels Natronlauge zum Metadioxybenzaldehyd verseift, der näher charakterisiert wurde.

Experimenteller Teil.

Dicarbomethoxymetadioxybenzaldehyd.

Das zur Darstellung dieser Verbindung nötige Dicarbomethoxymetadioxybenzoylchlorid wurde nach den Angaben von

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 100, 176 (1919).

<sup>2)</sup> Ber. 46, 1138 (1913).

<sup>3)</sup> Ber. 51, 585, 594 (1918).

#### 94 Mauthner: Synthese des Metadioxybenzaldehyds.

E. Fischer und H. Fischer<sup>1)</sup> gewonnen. Man löst 5 g Säurechlorid in 15 ccm über Natrium getrocknetem Toluol, fügt 2 g Palladiumbariumsulfat-Katalysator hinzu und leitet 7 Stunden lang einen kräftigen Wasserstoffstrom durch die Lösung, wobei die Temperatur ständig auf 110° gehalten wird. Nach Beendigung der Reaktion wird vom Katalysator abfiltriert, mit warmem Benzol nachgewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum aus dem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand wird durch Behandeln mit Alkohol von geringen Mengen eines schwer löslichen Körpers befreit und nachher aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 154—155°. Ausbeute 80%.

0,1557 g gaben 0,2961 g CO<sub>2</sub> und 0,0526 g H<sub>2</sub>O.

| Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> : |       | Gefunden: |
|----------------------------------------------------------------|-------|-----------|
| C                                                              | 51,96 | 51,88%    |
| H                                                              | 3,93  | 3,75 „    |

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Aceton, schwer in kaltem Benzol.

Das Produkt liefert, mit essigsaurem Paranitrophenylhydrazin versetzt, ein rot gefärbtes Hydrazon, das aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

0,1629 g gaben 14,85 ccm N bei 16° und 756 mm.

| Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub> N <sub>3</sub> : |       | Gefunden: |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------|-----------|
| N                                                                             | 10,85 | 10,51%    |

Die Verbindung krystallisiert in roten Nadeln, die bei 222—223° schmelzen; sie löst sich leicht in warmem Alkohol und in Aceton.

#### Metadioxybenzaldehyd.

Zur Verseifung der Dicarbomethoxyverbindung wurden 56 ccm 2-n-Natronlauge in eine dreifach tubulierte Woulffsche Flasche gegossen und die Luft durch Wasserstoff verdrängt. Nachher wurden 7 g Dicarbomethoxymetadioxybenzaldehyd, in 100 ccm Alkohol gelöst, durch einen Tropftrichter hinzutropfen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde unter Durchleiten von Wasserstoff <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Sodann wurde das Reaktionsgemisch durch Eiswasser gekühlt und mit 60 ccm 2-n-Schwefelsäure versetzt.

<sup>1)</sup> loc. cit.



## Manthner: Synthese des Metadioxybenzaldehyds. 95

Die Lösung wurde aus einem Fraktionierkolben im Vakuum zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 50° aus einem Wasserbade bis auf etwa ein Drittel eingedampft und mit Äther erschöpft. Das beim Verdunsten des Äthers zurückbleibende Produkt wird in Essigsäureäthylester gelöst, mit Tierkohle entfärbt und mit Ligroin versetzt, wobei der Aldehyd sich ausscheidet. Er krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 145—146° schmelzen.

0,1513 g gaben 0,8866 g CO<sub>2</sub> und 0,0610 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>:

|   |       |
|---|-------|
| C | 60,86 |
| H | 4,84  |

Gefunden:

|         |
|---------|
| 60,68 % |
| 4,47 „  |

Das Produkt löst sich leicht in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Ligroin. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit rotvioletter Farbe.

### Metadioxybenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon.

1 g Aldehyd wurde in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst und mit 1,2 g Paranitrophenylhydrazin, in verdünnter Essigsäure (20 ccm) gelöst, versetzt. Nach kurzem Erwärmen scheidet sich das Hydrazon aus, das abfiltriert und aus 50 prozent. Essigsäure umkrystallisiert wurde.

0,1814 g gaben 19,5 ccm N bei 17° und 754 mm.

Berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>:

|   |       |
|---|-------|
| N | 16,86 |
|---|-------|

Gefunden:

|         |
|---------|
| 17,00 % |
|---------|

Das Hydrazon schmilzt nicht beim Erwärmen bis 280°, sondern verkohlt hierbei vollständig; es löst sich leicht in Alkohol und Aceton; in Benzol ist es fast unlöslich.

### Metadioxybenzaldehydsemicarbazon.

1 g Aldehyd wurde, in 20 ccm Alkohol gelöst, mit einer wäßrigen Lösung von 1 g Semicarbazidchlorhydrat und 1,2 g Natriumacetat versetzt. Nach viertelstündigem Erhitzen wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und über Nacht stehen gelassen, wobei sich das Semicarbazon in langen Nadeln ausschied. Das Produkt wurde aus warmem Wasser umkrystallisiert.

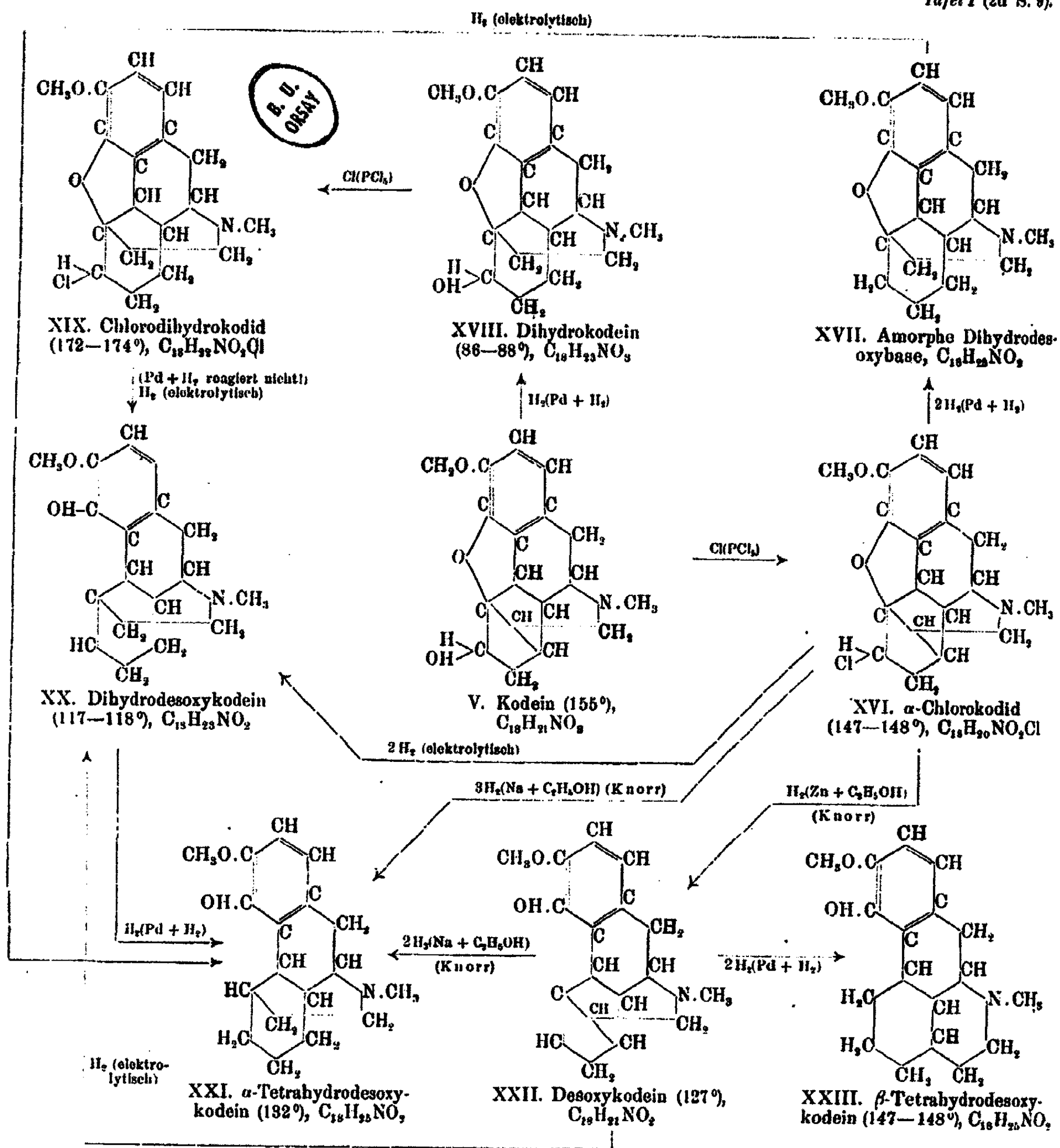
96 Mauthner: Synthese des Metadioxybenzaldehyds.

0,1514 g gaben 0,2721 g  $\text{CO}_2$  und 0,0866 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
0,1488 g gaben 27,2 ccm N bei  $17^\circ$  und 758 mm.

| Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2$ : |       | Gefunden: |
|------------------------------------------------------------|-------|-----------|
| C                                                          | 49,28 | 49,02 %   |
| H                                                          | 4,61  | 4,88 „    |
| N                                                          | 21,58 | 21,88 „   |

Die Verbindung schmilzt bei  $223\text{--}224^\circ$  unter vollständiger Zersetzung; sie ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Benzol.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.



Martin Freund.





## Zweikerntheorie der Atome und periodisches System;

von

**O. Hinsberg.**

(Eingegangen am 17. August 1920.)

Die Hypothese der mehrfachen (doppelten) Valenzzentren ist zunächst ganz unabhängig von jeder physikalischen Forschung aufgestellt worden. Die Valenzzentren sollten Ausgangspunkte für die vom Atom betätigten Valenzen sein.

Es hat sich aber als zweckmäßig erwiesen, die Valenzzentren als positiv geladene Kerne im Sinne des Rutherford-Bohrschen Atommodells aufzufassen<sup>1)</sup>, denn eine andere Deutung kann ihnen, wenn man sie näher charakterisieren will, kaum gegeben werden. So ist aus der Theorie der mehrfachen Valenzzentren eine Anschauung geworden, welche man als Zweikerntheorie der Atome bezeichnen muß. Sie kann zu einer Theorie der mehrfachen Kerne erweitert werden; anscheinend kommt man aber mit der Annahme von zwei positiv geladenen Kernen im Atom aus.

Die Atomphysik hat von diesen, wesentlich von chemischen Tatsachen ausgehenden Entwicklungen bisher keine Notiz genommen, und zwar aus naheliegenden Gründen. Ist sie doch vollständig beherrscht von der Vorstellung des einen Atomkerns und hat doch gerade diese bei der Deutung der Serien und Röntgenspektren der Elemente sich glänzend bewährt. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die wichtigsten physikalischen Erscheinungen am Atom für das Vorhandensein eines positiv geladenen Kerns im Atom sprechen.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 99, 232 (1919).

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 101.

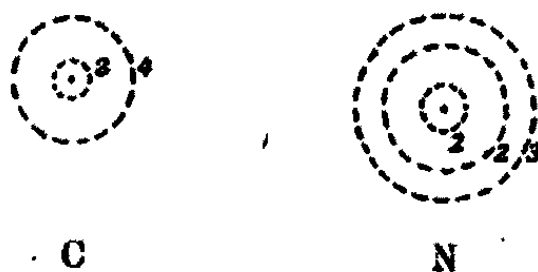


## 98 Hinsberg: Zweikerntheorie der Atome usw.

Ich habe mir unter diesen Umständen die Frage vorgelegt, ob die Zweikerntheorie ein verlorener Posten sei, den zu verteidigen sich nicht verlohne. Hierzu wäre folgendes zu bemerken. Die Rutherford-Bohrschen Atommodelle haben sich, wie schon erwähnt, bei der Deutung der vom Atom ausgehenden Strahlungserscheinungen ausgezeichnet bewährt; verläßt man aber dieses Gebiet, so ergeben sich bei ihrer Verwendung zuweilen Schwierigkeiten.

Ich führe als Beispiel die Atommodelle (nach Bohr) für N, O, F, Ne, also der vier letzten Elemente der ersten Reihe<sup>1)</sup> des periodischen Systems, wie sie in dem bekannten Buch von Sommerfeld angewandt werden, an.

Bekanntlich ist der Übergang von C zu N im periodischen System mit einer starken Änderung der physikalischen Konstanten verbunden: starkes Sinken der Schmelz- und Siedepunktskurve und Ansteigen der Atomvolumkurve. Sommerfeld<sup>2)</sup> nimmt deshalb an, daß das Modell des N-Atoms komplizierter ist, wie das des C-Atoms; es enthält außer dem innersten 2-Elektronenring noch zwei weitere Bohrsche Ringe mit 2 bzw. 3 Elektronen (welche einen Doppelring von derselben Quantenzahl bilden), während das C-Atom nur zwei Ringbahnen mit 2 bzw. 4 Elektronen aufweist.



Dieses Modell gibt eine ausreichende Erklärung für das relativ große Atomvolumen des N-Atoms; es versagt aber, wenn für die enorme Siedepunktsdifferenz von Kohlenstoff und Stickstoff eine Erklärung verlangt wird, denn das Hinzutreten eines neuen Elektronenrings ruft zu Beginn der Reihe (He—Li) eine Siedepunktserhöhung hervor, kann also in der Mitte der

<sup>1)</sup> Die hier gebrauchte Einteilung weicht von der im allgemeinen üblichen ab: die erste Reihe des periodischen Systems umfaßt die zehn Elemente H bis Ne.

<sup>2)</sup> Atombau und Spektrallinien S. 106.

### Hinsberg: Zweikerntheorie der Atome usw.



Reihe keine Erniedrigung des Siedepunkts bewirken. Hier zeigt sich also ein Widerspruch.

Auf eine andere Unstimmigkeit macht Sommerfeld<sup>1)</sup> aufmerksam.

Das Neonatom sollte nach dem bei Sommerfeld angewandten Prinzip (der äußere Doppelring im N-Atom mit  $2 + 8$ , im O-Atom mit  $4 + 2$ , im F-Atom mit  $6 + 1$  Elektronen besetzt) zu der Besetzung  $8 + 0$  kommen. Diese Anordnung stimmt schlecht zu dem (sehr wahrscheinlich) großen Atomvolumen des Neonatoms. Verteilt man die 8 Elektronen des Doppelrings nach dem Schema  $7 + 1$ , so erhält man ein Atom von großem Volumen. Das Atommodell des Neons gelangt damit bezüglich seines Baues in die Nähe des Atommodells der Alkalien; die chemischen Eigenschaften dieser Elemente verlangen aber einen völlig verschiedenen Aufbau vom Neonatom einerseits, Alkaliatom andererseits. Widersprüche dieser Art ergeben sich noch öfter, wenn man das Gebiet der Strahlungserscheinungen verläßt.

Daß die Zweikernformel des Stickstoffs (und der im periodischen System darauffolgenden Elemente) die hier berührten Probleme und ähnliche besser löst, glaube ich in meinen früheren Abhandlungen gezeigt zu haben. Ganz besonders gilt dies für die Probleme rein chemischer Natur, wie sie z. B. die Struktur der Oniumverbindungen (Ammonium-, Sulfonium-, Jodoniumverbindungen usw.) bieten.

Bekanntlich hat Kossel<sup>2)</sup> die Ammoniumtheorie vom Standpunkt der Einkernformel aus behandelt; meine Einwendungen gegen seine Auffassung sollen einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben. Neuerdings scheint nun eine neue Richtung der physikalischen Forschung gleichfalls zu Resultaten zu gelangen, welche auf einen zweiten Kern, zum mindesten bei einem Atom, dem Stickstoffatom, hindeuten. Ich meine die Untersuchungen von Rutherford<sup>3)</sup> über die Zerlegung des N-Atoms, deren Kenntnis ich hier voraussetze. Rutherford schließt aus seinen Beobachtungen, daß sich in einer

<sup>1)</sup> A. a. O. S. 109.

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. 49, 229 (1916).

<sup>3)</sup> Chem. Zentr. 1919, III/IV, S. 482.

relativ großen Entfernung vom Hauptkern des N-Atoms ( $7 \cdot 10^{-8}$  cm) Wasserstoffkerne befinden. Macht man die nahe-~~liegende Annahme~~, daß diese H-Kerne zu einem zweiten Kern innerhalb des Stickstoffatoms zusammengeschlossen sind, so gelangt man zwanglos zu der von mir befürworteten Zweikernformel des N-Atoms. Bezüglich der Entfernung der beiden Kerne des N-Atoms habe ich bisher keine Angabe gemacht; eine solche konnte nur beim S-Atom gebracht werden<sup>1)</sup>, dessen beide Kerne etwa so weit voneinander entfernt sind, wie die zwei Kerne eines einfach (oder doppelt) gebundenen Kohlenstoffatompaars. Die Zahl ist von derselben Größenordnung (1 bis  $2 \cdot 10^{-8}$  cm) wie die von Rutherford für das N-Atom gefundene.

Die vorhin aufgeworfene Frage kann nach dem Vor-gebrachten dahin beantwortet werden, daß es sich, angesichts der offenbaren Unvollkommenheit der Bohrschen Modelle, wohl verlohnt, die Zweikerntheorie der Atome weiter auszubauen. Dies soll im folgenden versucht werden.

#### $\alpha$ - und $\beta$ -Kern.

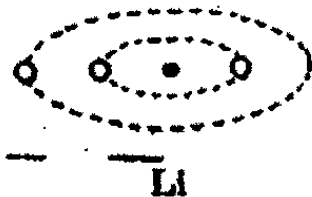
Bei den bisherigen Betrachtungen ist über ihre nähere Beschaffenheit der Atomkerne nichts ausgesagt worden. Es wurde stillschweigend angenommen, daß die beiden Valenzzentren oder Kerne, welche nach der Theorie in den Atomen der Gruppe 5—8 (Reihe 1, 2, 4, 6 und 8) vorhanden sind, sich qualitativ nicht unterscheiden. Das scheint aber doch der Fall zu sein. Die Entstehung der beiden Kerne weist auf eine verschiedene Zusammensetzung derselben hin und die Rutherfordsche Entdeckung deutet in demselben Sinne.

Gehen wir von der ersten Reihe aus. Das auf Helium im periodischen System folgende Lithium schließt sich in seinem Atombau ohne Zweifel an jenes Element an. Das Lithiumatom besteht nach Aussage der physikalischen Forschung aus dem Kern des Heliumatoms, welcher eine weitere positive Ladung aufgenommen hat, und um welchen zwei Elektronen

<sup>1)</sup> Über das Schwefelatom. Dies. Journ. [2] 93, 302 (1916).

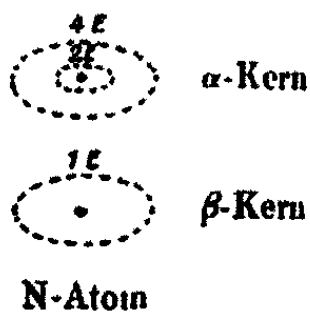


in nächster Nähe, ein weiteres Elektron (als Valenzelektron fungierend) in größerer Entfernung kreisen.<sup>1)</sup>



Dieser Kern, inkl. der beiden inneren Elektronen, welche sich in seiner Nähe befinden und als zu ihm gehörig betrachtet werden können, soll der  $\alpha$ -Kern genannt werden. Im Kohlenstoffatom hat dieser Kern drei weitere positive Ladungen (der Masse 2 entsprechend) aufgenommen, von da ab bleibt er, im Bereich der ersten Reihe, bei den Elementen N, O, F und Ne unverändert.

Aber diese Elemente enthalten in ihrem Atom einen zweiten Kern, welcher  $\beta$ -Kern genannt werden soll. Er enthält im Falle des Stickstoffatoms eine + Ladungseinheit, ansteigend bis zu vier positiven Ladungen beim Neonatom.



Anzeichen dafür, daß der Aufbau dieses Kernes sich auf der Basis eines Heliumatoms vollzieht, sind nicht vorhanden, damit wäre aber seine strukturelle Verschiedenheit vom  $\alpha$ -Kern gegeben. Aus dem Rutherfordschen Versuch scheint hervorzugehen, daß die  $\beta$ -Kerne aus Wasserstoffkernen zusammengesetzt sind.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Nach Sommerfeld ist das Modell des Heliumatoms und entsprechend auch das des Lithiumatoms vielleicht noch komplizierter aufgebaut (Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien S. 70).

<sup>2)</sup> Die  $\beta$ -Kerne müßten dann allgemein neben den kondensierten H-Kernen Elektronen enthalten, und zwar auf  $2n$  H-Kerne  $n$  Elektronen. Vielleicht dienen diese Kernelektronen mit zum Zusammenhalten von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kern. Vgl. Sommerfeld, a. a. O. S. 536.

Innerhalb der ersten Reihe findet also eine Aufladung des  $\alpha$ -Kerns bis zu 6 positiven Ladungseinheiten statt, von denen zwei zur Neutralisierung der zu seinem engeren Bestand gehörigen beiden Elektronen verwendet werden. Hierauf folgt die Angliederung des  $\beta$ -Kerns, der bis zu +4 aufgeladen wird (N bis Ne). Der Ausgleich, der Zusammenhalt der beiden Kerne erfolgt durch die zu jedem Kern gehörigen Kern- und Valenzelektronen.

Das von N bis Ne anwachsende Atomvolumen ist begründet in der zwischen beiden Kernen wirksamen abstoßenden Kraft, welche die beiden Kerne, mit der Ladung zunehmend, voneinander entfernt.

Die Atome der 2., 4., 6. und 8. Reihe des Systems sind ganz analog der ersten gebaut. Bei dem weiteren Ausbau der Hypothese wird sich vielleicht ergeben, daß der  $\alpha$ -Kern der vier letzten Elemente der ersten Reihe (N bis Ne) noch das intakte System des C-Atoms enthält, daß also diese Elemente — allerdings unzerlegbare — Kohlenstoffverbindungen sind. Ebenso hat der  $\alpha$ -Kern der Elemente P, S, Cl, A wahrscheinlich die Struktur des Siliciumatoms, d. h. diese Elemente sind als unzerlegbare Siliciumverbindungen anzusehen.

Analoges gilt für die übrigen Reihen mit gerader Ordnungszahl.

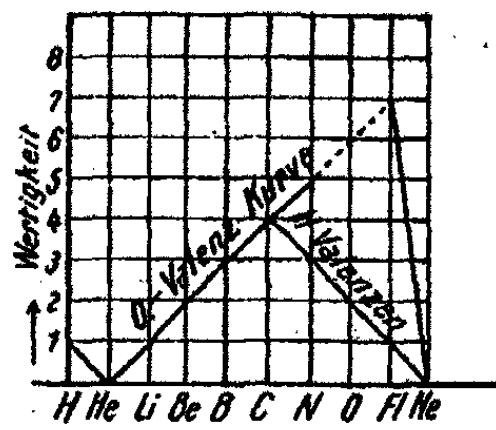
#### A- und B-Reihen.

Im periodischen System in seiner älteren Fassung unterscheiden sich die Reihen 1, 2, 4, 6 und 8, welche A-Reihen genannt werden sollen<sup>1)</sup>, scharf von den Reihen 3, 5 und 7 (B-Reihen), und zwar sowohl hinsichtlich der physikalischen, wie der chemischen Eigenschaften der zugehörigen Elemente, woraus folgt, daß der Atombau in den beiden Arten von Reihen prinzipiell verschieden sein muß.

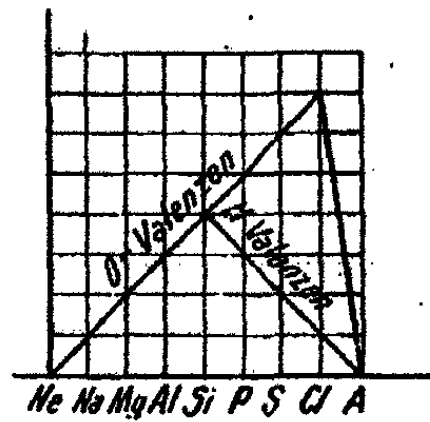
Gehen wir von den chemischen Eigenschaften aus und betrachten wir zunächst die beiden Reihen B 3 und 5. Sie umfassen je 10 Elemente. Das letzte Element in jeder der Reihen ist zweiwertig — nicht nullwertig wie in den vorhergehenden Reihen. Äußerst charakteristisch für die Elemente

<sup>1)</sup> Die erste Reihe umfaßt hier, abweichend von dem gewöhnlichen Gebrauch, auch die beiden ersten Elemente des Systems H und He.

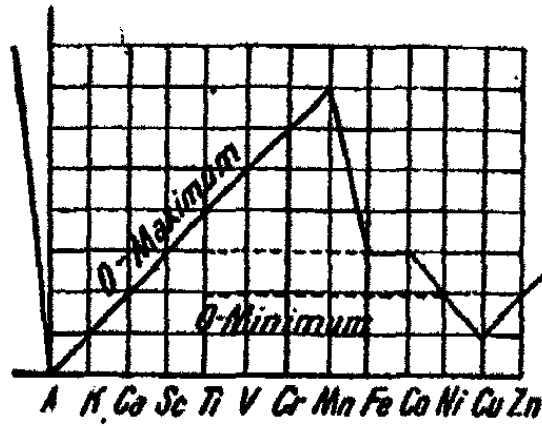
der Reihen 3 und 5 ist ihr durchweg metallischer Charakter, sowie das Vorherrschen der Oxydformen  $RO$  und  $R_2O_3$ . Da im folgenden vielfach von der Wertigkeit der Elemente die Rede sein wird, seien die Valenzkurven der Reihen 1—8 hier vorgeführt.



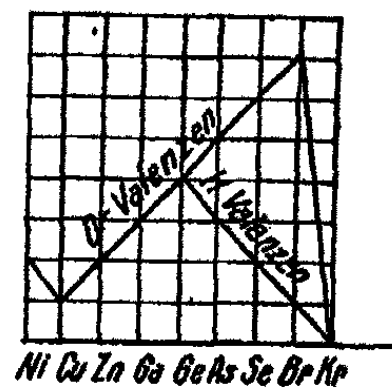
I. Reihe A.



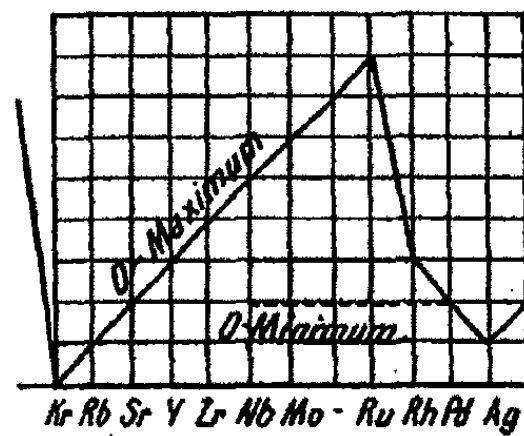
II. Reihe A.



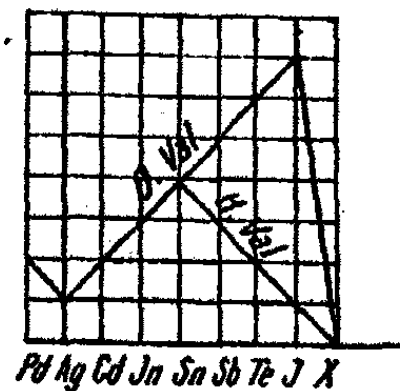
III. Reihe B.



IV. Reihe A.

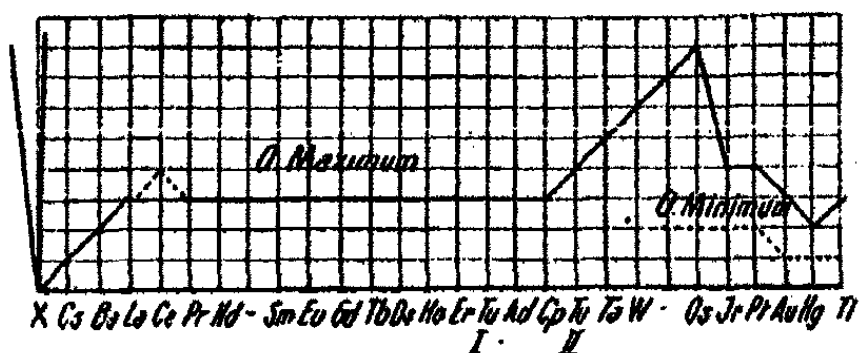


V. Reihe B.



VI. Reihe A.





VII. Reihe B.

Wie ersichtlich, fällt die O-Valenzkurve in den B-Reihen 3 und 5 nach einem Maximum steil ab, aber nicht so steil wie in den A-Reihen, wo der Absturz von 7 auf Null von einem Element zum benachbarten erfolgt. Bezeichnend ist ferner eine zweite O-Valenzkurve, welche, beim vierten (Ti) bzw. fünften Element (Nb) beginnend, bis zum Schluß horizontal verläuft; sie zeigt das Minimum (zwei) der Sauerstoffvalenzzahl an, ferner eine dritte den Oxyden  $R_2O_3$  angehörige Linie, welche parallel der eben genannten verläuft.

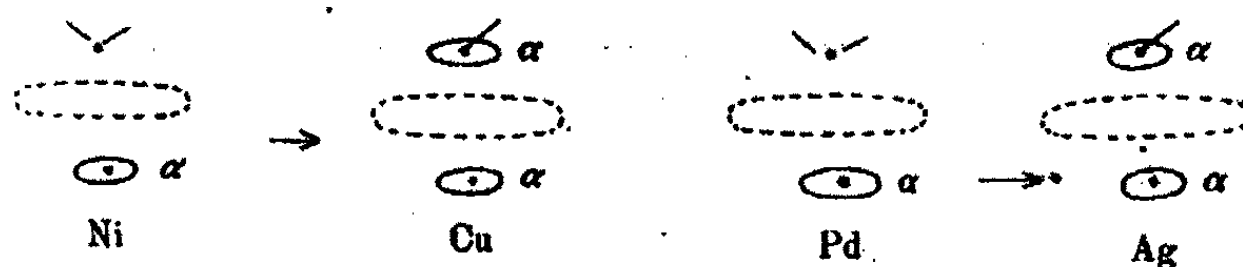
Die theoretische Deutung dieser Verhältnisse ergibt etwa folgendes.

Die Atome der B-Reihen enthalten zwei Valenzelektronen, welche sich vor den anderen auszeichnen. Sie können nicht inaktiv (durch intraatomaren Ausgleich) werden und nehmen daher wahrscheinlich eine besondere Stellung im Atom ein. Ich nenne sie die bevorzugten Valenzelektronen.

Die Elemente der 3. und 5. Reihe enthalten also in ihrem Atom zwei bevorzugte Valenzelektronen. Weiter ergibt sich aus dem steilen Abfall der Valenzkurve, welche das Maximum der Affinität gegen Sauerstoff bezeichnet, daß wahrscheinlich ein intraatomarer Valenzausgleich wie in den A-Reihen stattfindet. Die beiden Kerne, welche sich ausgleichen, gehören wahrscheinlich zu den  $\alpha$ -Kernen. Dies muß geschlossen werden aus der Abnahme des Atomvolumens bis zum Schluß der Reihen 3 und 5, wobei vorausgesetzt wird, daß zwei  $\alpha$ -Kerne sich weniger stark abstoßen, wie  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kerne. Bemerkenswert ist die durch einen Knick der Kurve zustande kommende, ziemlich flach verlaufende Einbuchtung am Schluß der O-Valenzkurve. Sie erinnert an die flache Senkung zu Beginn der ersten Reihe.

Dort bedeutet sie die Inaktivität von zwei Valenzelektronen im Heliumatom. Hier muß sie ähnlich gedeutet werden, nämlich als Inaktivwerden der beiden bevorzugten Valenzelektronen. Man wird sich das so vorzustellen haben, daß am Schluß jeder der beiden Reihen 3 und 5 ein neuer  $\alpha$ -Kern perfekt wird, der bis dahin in einem vorbereitenden Stadium vorhanden war, insofern sich die beiden zum engeren Bestand jedes  $\alpha$ -Kerns gehörigen Elektronen noch als (bevorzugte) Valenzelektronen betätigen konnten.

Die folgenden Formeln mögen dies verdeutlichen.



Der Übergang von Ni zu Cu, wie der von Pd zu Ag erfolgt durch Einbeziehung zweier Valenzelektronen (der bevorzugten Valenzelektronen) in den inaktiven Elektronenbestand des Atoms, sowie Angliederung eines neuen Valenzelektrons, gemäß der zwischen Ni und Cu bzw. Pd und Ag bestehenden Kernladungsdifferenz von einer  $+$  Ladungseinheit. Das Kupfer kann bekanntlich außer einwertig auch zweiwertig sein; es scheint daher, daß sich eines der beiden zum oberen  $\alpha$ -Kern gehörigen Elektronen noch reversibel verhält.<sup>1)</sup>

Zu Beginn der 1., 4., 6. und 8. Reihe vollzieht sich hier-nach stets derselbe Vorgang: Die definitive Herstellung eines  $\alpha$ -Kerns, welcher mit dem Verschwinden von zwei Valenzelektronen durch Inaktivwerden und daher mit einer flach verlaufenden Senkung der Valenzkurve um eine Valenzeinheit verbunden ist.

Die Reihen 4 und 6 sind A-Reihen; sie verlaufen völlig analog den Reihen 1 und 2. Bemerkenswert ist nur, daß das Atomvolumen vom ersten Element der Reihe (Cu bzw. Ag) an steigt, während in der 1. und 2. Reihe zunächst eine Senkung

<sup>1)</sup> Der neue  $\alpha$ -Kern wird dann eigentlich erst beim Zinkatom perfekt. Hier beginnt auch eine neue Serie von Röntgen-Spektrallinien, die L-Serie; sie scheint, wie die M-Serie, mit dem Auftreten eines neuen  $\alpha$ -Kerns verknüpft zu sein.



der Atomvolumkurve bis zum vierten Element und erst von da ab ein Ansteigen stattfindet. Es ist schwer, diese Erscheinung zu deuten, sie steht mit der Theorie nicht recht im Einklang.

#### Siebente Reihe.

Die 7. Reihe des periodischen Systems umfaßt, wie hier angenommen werden soll, die Elemente von Cs bis Pt — 24 an der Zahl. Sie würde normal, d. h. ähnlich wie die Reihen 3 und 5 verlaufen, wenn nicht an Stelle des einen dreiwertigen Elements, welches in den eben genannten Reihen an dritter Stelle vorhanden ist, 15 solcher Elemente aufträten, welche in ihren Eigenschaften sehr ähnlich sämtlich (mit Ausnahme von Ce, welches auch vierwertig sein kann) dreiwertig sind. Die Übereinstimmung in den Eigenschaften dieser seltenen Erden geht so weit, daß ihre Trennung nach analytischen Methoden Schwierigkeiten macht.

Man könnte versucht sein, diese 15 Elemente als Varietäten eines einzigen dreiwertigen Elements anzusehen. Das Ergebnis der Röntgenspektroskopie ist aber ganz unzweideutig: die seltenen Erden sind vollwertige Elemente, denn die Kernladung ihrer Atome wächst, wie bei den Atomen der übrigen Elemente entsprechend dem Atomgewicht bzw. der Ordnungszahl. Es bleibt also nur übrig, die 15 Elemente im periodischen System linear einzuordnen; man kommt dann zu einer B-Reihe, deren Anfangs- und Endelement vollständige Analogie mit den entsprechenden Elementen der 3. und 5. Reihe zeigen. Die Gesamtzahl der zu der Reihe gehörigen Elemente beträgt 24 (gegen 10 in den Reihen 3 und 5), entsprechend dem Überschuß von 14 dreiwertigen Elementen.

Die Wertigkeit gegen Sauerstoff steigt zu Beginn der Reihe bis drei und bleibt dann bis zum 17. Element der Reihe im wesentlichen konstant (drei bevorzugte Valenzelektronen). Die Elektronen, welche außerdem im Fortschreiten der Reihe aufgenommen werden, werden offenbar zur Herstellung von einem oder mehreren irreversiblen Ringen verwendet. Nach Abschluß dieser Entwicklung geht der weitere Aufbau in normaler Weise weiter, ganz ähnlich wie in den Reihen 3 und 5. Die Wertigkeit gegen Sauerstoff wächst bis zur Zahl 8 und fällt dann rasch ab (Ausgleich zwischen zwei  $\alpha$ -Kernen). Am

Schluß der Reihe ist ein zweiwertiges Element (Pt) vorhanden, und dementsprechend sind — wie bei den vorhergehenden Elementen — zwei bevorzugte Valenzelektronen anzunehmen, welche zu Beginn der 8. Reihe inaktiv unter definitiver Herstellung eines  $\alpha$ -Kerns werden.

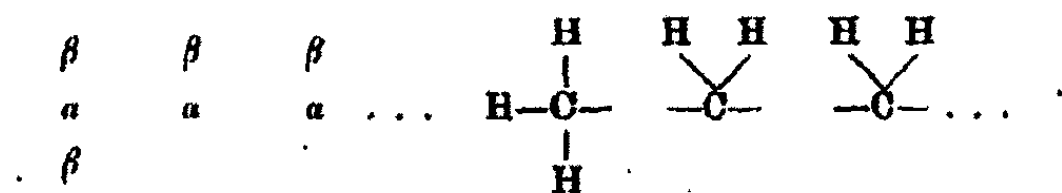
Es folgt die 8. Reihe, eine ausgesprochene A-Reihe. Die Valenzverhältnisse sind übrigens beim Übergang von der 7. zur 8. Reihe nicht mehr so klar, wie bei den vorhergehenden Reihen 3 und 5. Pt ist außer zweiwertig auch vierwertig, Gold außer einwertig auch dreiwertig und auch die beiden folgenden Elemente Hg und Tl zeigen im Sinne der hier vertretenen Auffassung anormale Wertigkeiten.

Schließlich hat die 9. Reihe wieder den ausgesprochenen Charakter einer B-Reihe. Sie umfaßt aber nur fünf bekannte Elemente, weil das erste, dem Cs entsprechende Element der Reihe, bisher nicht aufgefunden worden ist, und weil die vier Schlußelemente offenbar unter den äußeren Bedingungen, wie sie an der Erdoberfläche herrschen, nicht beständig sind.

Wenn man die Aufeinanderfolge der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kerne, wie sie im vorhergehenden geschildert ist, in einem Bilde vorführen will, so ergibt sich folgendes:

|             |             |             |                  |          |
|-------------|-------------|-------------|------------------|----------|
| (1) $\beta$ | (4) $\beta$ | (6) $\beta$ | (8) $\beta$      |          |
| $\alpha$    | $\alpha$    | $\alpha$    | $\alpha(\alpha)$ | $\alpha$ |
| (2) $\beta$ | (3)         | (5)         | (7)              | (9)      |

Mit den  $\beta$ -Kernen kommen die Reihen 1, 2, 4, 6 und 8, mit den  $\alpha$ -Kernen die Reihen 3, 5, 7 und 9 zum Abschluß. Man kommt so zu einer Verkettung, welche an diejenige der C- und H-Atome in einem Kohlenwasserstoffmolekül erinnert:



Ein anderes Schema erhält man, wenn man die Elektronenringe, welche sich sukzessiv bilden, nebeneinander stellt:

|             |           |               |           |   |
|-------------|-----------|---------------|-----------|---|
| (2) 8 8 / 8 | (2) 8 / 8 | (2) 8 / 8 / x | (2) 8 / 8 |   |
| Reihen 1, 2 | 3, 4      | 5, 6          | 7, 8      | 9 |

## 108 Hinsberg: Zweikerntheorie der Atome usw.

Die durch die Striche markierten je zwei Reihen umfassenden Perioden unterscheiden sich nur durch die Lage der Zahl (2), d. h. der Zweielektronenring und damit der  $\alpha$ -Kern bildet sich bei der ersten Periode zu deren Beginn, bei der folgenden in der Mitte der Periode. Zu bemerken ist noch, daß die Achtelektronenringe durch Vereinigung von zwei zu je einem Kern gehörigen Vierelektronensystemen entstehen.

Über die Anordnung der Elektronenringe in der 7. Reihe herrscht noch keine Klarheit; es ist dies durch Einfügung der Zahl  $\alpha$  angedeutet. Eine weitere Zahlenfolge entsteht durch Nebeneinanderstellen der Kernladungen der sich sukzessiv bildenden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kerne. Es ist dies die folgende:

|    |    |    |      |     |                |
|----|----|----|------|-----|----------------|
| 4  | 4  | 4  | 4    | ... | $\beta$ -Kerne |
| 14 | 14 | 14 | (14) | 14  | ...            |
| 4  | —  | —  | —    | ... | $\beta$ -Kern. |

Die Zahlen sind leicht verständlich. Zu Beginn des periodischen Systems gleicht sich ein  $\alpha$ -Kern hintereinander mit zwei  $\beta$ -Kernen und einem  $\alpha$ -Kern aus. Dazu sind  $3 \times 4 = 12$  positive Kernladungen erforderlich; zwei weitere werden zum Festhalten des zum  $\alpha$ -Kern gehörigen Zweielektronenrings verbraucht, in Summa also 14 positive Ladungen. Jeder  $\beta$ -Kern nimmt vier positive Ladungseinheiten auf usw. Sehr bemerkenswert ist, daß auch der Gesamtzahl der seltenen Erden eine Kernladungszahl 14 (in der Tabelle eingeklammert) entspricht, wenn man die Gleichung ansetzt: Elemente der siebenten Reihe = Elemente einer normalen B-Reihe + Elemente der seltenen Erden. Eine nähere Deutung dieses Umstandes muß noch vorbehalten bleiben.

Es soll nun hier durchaus nicht die Ansicht vertreten werden, daß diese  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kerne sämtlich im Raume nebeneinanderliegen. Das würde gegen Ende des periodischen Systems Atomvolumina von einer Größe ergeben, welche weit über die beobachteten hinausgeht. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß die Kernaufladungen sich an zwei Polen (Kernen) vollziehen, welche abwechselnd mit je sechs oder vier positiven Ladungseinheiten aufgeladen werden, bis sich ein irreversibles System (Endelemente der Reihen) gebildet hat, worauf die Ladung der Pole in diesem oder einem ähnlichen Rhythmus sich von neuem vollzieht.



Die Atome sämtlicher Reihen (wenigstens vom C an) würden dann zwei Kerne enthalten, von welchem der eine zeitweilig inaktiv (nicht als Valenzzentrum fungierend) wäre. Diese Auffassung wird ohne Zweifel den Anschluß an das Bohrsche Atommodell in seiner heutigen Fassung erleichtern.

Bei den hier vorgeführten bildlichen Darstellungen wird der Rhythmus, welcher die Beziehungen der Elemente zueinander ohne Zweifel beherrscht, stärker zum Ausdruck gebracht, wie im periodisches System selbst.

Die im Laufe der Abhandlung verwendeten neuen Begriffe sind zwar leicht verständlich; sie sollen aber der Deutlichkeit halber hier nochmals umschrieben werden.

Es wird angenommen, daß die Elektronen innerhalb eines Atoms in drei verschiedenen Anordnungen vorkommen.

1. Im Kern: Kernelektronen. Sie haben bekanntlich, wie Fajans und Soddy aus dem Auftreten isotoper Elemente geschlossen haben, keinen direkten Einfluß auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Atome (mit Ausnahme der radioaktiven Eigenschaften), sondern nur einen indirekten, insofern sie + Ladungen eines Kerns neutralisieren und dadurch den Gehalt des Atoms an freien positiven Ladungen mit bestimmen. Bekanntlich gehört zu jeder bestimmten Kernladungszahl nur ein einziges Atommodell.

2. Valenzelektronen. Sie vermitteln die Molekülbildung d.h. den Ausgleich mit den Kernen anderer Atome. An der Außenseite des Atoms befindlich sind sie bestimmend für die optischen und chemischen Eigenschaften des Atoms.

3. Ringelektronen. Sie befinden sich zwischen zwei Kernen, nach der einfachsten Annahme in einer zur Achse der beiden Kerne senkrechten Ebene kreisend. Man unterscheidet:

a) Reversible Ringelektronen, d.h. solche, welche unter völliger oder teilweiser Zerstörung des inneren Ringes in Valenzstellung (wobei sie in die Nähe der Kerne rücken) übergehen können, und umgekehrt.

b) Irreversible Ringelektronen, bei welchen dieser Vorgang nicht mehr stattfindet. Sie sind endgültig für die Valenzbildung ausgeschieden. Unter dem Inaktivwerden eines Valenzelektrons versteht man den Übergang in eine irreversible Ringstellung.

Für die physikalischen und besonders die chemischen Eigenschaften der Elemente sind sie nur von sekundärer Bedeutung.

Ein hübsches, schon öfters angeführtes Beispiel sind die seltenen Erden. Die Atome dieser Gruppe betätigen sich nach außen hin durch 3 Elektronen (bevorzugte Valenzelektronen). Die mit wachsender Ordnungszahl und Kernladung eintretenden Elektronen werden zur Herstellung eines oder mehrerer innerer Ringe verwendet. Sie machen sich, wie die Ähnlichkeit der seltenen Erden untereinander beweist, bezüglich deren Eigenschaften wenig bemerkbar; diese werden von den 3 Valenzelektronen beherrscht. Im Anschluß hieran noch einige Worte über das Verhältnis von Atom zu Molekül, wie es sich aus den vorgelegten Prinzipien ergibt.

Beim Übergang des H-Atoms in das H-Molekül (nach Debye), bei der Herstellung einfacher und mehrfacher Bindungen innerhalb der komplizierteren Moleküle (soweit sie nicht in Ionen zerfallen sind) nach J. Stark findet stets das gleiche statt: Der Ausgleich zweier Atomkerne unter Inanspruchnahme von Elektronen.

Etwas ganz Analoges spielt sich beim Ausgleich der Kerne innerhalb des Atoms ab.

Man kann daher von intraatomaren Bindungen sprechen.

Die Molekülbildung ist hiernach eine Fortsetzung der Atombildung, oder anders ausgedrückt: die Moleküle zeigen den Ausgleich von Kernen, welche sich intraatomar nicht völlig ausgeglichen haben. Da wo dieser intraatomare Ausgleich vollständig ist, wie bei den Edelgasen, hört diese Verbindungsfähigkeit auf.

Die Moleküle sind Atome einer höheren Ordnung.

#### Schlußbemerkung.

Die vorstehende Untersuchung verwertet außer dem Atomvolumen und Siedepunkt der Elemente wesentlich deren chemische Eigenschaften.

Es haftet dieser Betrachtungsweise ein Mangel an Exaktheit und Sicherheit an, welcher sie gegen die Atomphysik mit ihren scharf meßbaren Spektrallinien und sonstigen Konstanten zurückstehen läßt. Sie gibt insofern nur Anregung und Material für diese, welche allein berufen ist, das Atom-

problem endgültig zu lösen. Daß derartige Hinweise von Nutzen sein können, geht schon daraus hervor, daß die mathematische Behandlung der Elektronentheorie der Atome, von physikalischen Daten ausgehend, auf das Mehr-Körperproblem stößt.

Ich mache diese Bemerkung auch im Hinblick auf eine kürzlich erfolgte Veröffentlichung von A. Stock (Ultra-Strukturchemie S. 79), in welcher die Chemiker gewarnt werden, sich mit der Ergründung der Atomstruktur zu beschäftigen, welches allein Sache der Physiker sei. Diese Ausschließlichkeit scheint mir übertrieben zu sein.

Warum sollen nicht auf chemischem Wege gewonnene Ansichten (wie ein vorliegender Fall von dem Vorhandensein zweier Valenzzentren im Schwefelatom) berufen sein, bei der Theorie der Atome mitzusprechen, allerdings unter den eben gemachten Vorbehalten.

Ich bin davon überzeugt, daß sich namentlich bei der Bearbeitung von der organischen Chemie zugehörigen Verbindungen der Elemente noch manche chemische Tatsachen finden werden, welche geeignet sind, auf die Struktur der Atome neues Licht zu werfen.

Zu bemerken wäre noch, daß meine Theorie, soweit sie die sogenannten A-Reihen (1., 2., 4., 6., 8. Reihe) betrifft, einen größeren Grad von Wahrscheinlichkeit für sich hat, wie der auf die B-Reihen sich beziehende Rest, weil dort die Zahl der Faktoren, welche die Theorie stützen, eine relativ große ist.

Freiburg i/B.



## Normaldampfdrucke;

von

C. v. Rechenberg.

(Eingegangen am 28. August 1920.)

In der physikalischen Wissenschaft wird allgemein unter „Normaldampfdruck“ der Druck einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe verstanden, und man sucht jede Beobachtung auf diesen Druck zurückzuführen. Bei Unterdruckdestillationen gibt aber jeder den Druck an, bei dem er gerade die Dampftemperatur abgelesen hat. Jeder Vergleich ist dadurch erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht, da es auch an den Unterlagen für eine etwaige Umrechnung fehlt.

Den Mißstand des Vielerlei in den Angaben des Siedepunktes bei Unterdruck wird schon jeder empfunden haben, der seine Siedepunktsbestimmungen denen von anderen Beobachtern gegenüber stellen wollte. Der Verfasser hat deshalb schon früher einmal<sup>1)</sup> die damals vorhandenen Bestimmungen auf die Drucke von 5, 10, 20, 50 und 100 mm umgerechnet. Das ist für die Benutzung der damals vorliegenden Beobachtungen brauchbar, genügt aber nicht für Siedepunktsbestimmungen im allgemeinen. Deshalb hat E. Brauer<sup>2)</sup> die Forderung aufgestellt, daß man sich allgemein auf einen zweiten Normaldampfdruck einigen sollte, so daß für entsprechend flüchtige Substanz der bekannte Normalsiedepunkt bei 760 mm bestimmt wird, dagegen von schwerer flüchtigen ein zweiter Normalsiedepunkt bei einem bestimmten Unterdruck.

Für die Wahl des Unterdrucksiedepunktes gibt es drei Möglichkeiten:

<sup>1)</sup> C. v. Rechenberg, Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation 1910, S. 496.

<sup>2)</sup> Berichte von Schimmel & Co., April/Okt. 1919, S. 102.

1. Ein Bruchteil der physikalischen Atmosphäre von 760 mm,

also z. B. 10 Milliat oder 1 Centiat = 7,60 mm Hg  
oder 20 Milliat = 15,20 mm Hg.

2. Ein Bruchteil der technischen Atmosphäre von 1 kg/qcm = 735,7 mm Hg,

also z. B. 10 g/qcm = 7,36 mm  
oder 20 g/qcm = 14,71 mm.

3. Ein Bruchteil oder vielmehr ein Vielfaches der absoluten Druckeinheit der thermodynamischen Skala des CGS.-Systems,

1 norm. Atm. = 1013253 Dyn/qcm

15 mm Hg = 20018 Dyn/qcm = 20 kg-Dyn/qcm.<sup>1)</sup>

Die Wahl der absoluten Druckeinheit verdient wohl den Vorzug. Es handelt sich nun darum, zu überlegen, welche Druckhöhe zu benutzen ist. Ich möchte 15 mm Quecksilberhöhe vorschlagen, weil es eine abgerundete Größe im CGS.-System darstellt. Außerdem ist ein höherer Druck für manche hochsiedenden Substanzen schon ein Zersetzungsdruck, ein niedrigerer ist aber aus experimentellen Gründen nicht zu empfehlen.

Eine Siedepunktsbestimmung nach dem dynamischen Verfahren beginnt nämlich bei einem kleinen Druck sehr unsicher zu werden<sup>2)</sup>, um so mehr als dann, wie aus dem folgenden ersichtlich ist, der Temperaturwert für ein Millimeter Druckänderung sehr groß ist.

In der Tabelle ist in der ersten Kolonne der Druck, in der zweiten die zugehörige Siedetemperatur angeführt. Die dritte Kolonne enthält den Temperaturwert für die Änderung des Druckes um einen Millimeter, die vierte den Druckwert für die Änderung der Temperatur um einen Grad.

<sup>1)</sup> F. Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik, 12. Aufl., herausgegeben von Warburg, 1914, S. 675 u. 676.

<sup>2)</sup> Vgl. C. v. Rechenberg u. E. Brauer, Z. f. physik. Chem. 95, 184 (1920).



| Druck                             | Temperatur | Diff. für 1 mm | Diff. für 1° |
|-----------------------------------|------------|----------------|--------------|
| p-Toluidin, n-Siedep. 200,54°     |            |                |              |
| 4 mm                              | 66,5°      | 3,7°           | 0,27 mm      |
| 5                                 | 70,2       | 3,5            | 0,28         |
| 6                                 | 73,7       | 2,3            | 0,48         |
| 8                                 | 78,35      | 2,0            | 0,50         |
| 10                                | 82,85      | 1,5            | 0,67         |
| 15                                | 89,7       |                |              |
| Zimtaldehyd, n-Siedep. 251,00°    |            |                |              |
| 4                                 | 98,5       | 4,8            | 0,28         |
| 5                                 | 102,8      | 3,6            | 0,27         |
| 6                                 | 106,3      | 2,9            | 0,34         |
| 8                                 | 112,0      | 2,3            | 0,48         |
| 10                                | 116,6      | 1,7            | 0,59         |
| 15                                | 125,0      |                |              |
| α-Bromnaphtalin, n-Siedep. 281,1° |            |                |              |
| 4                                 | 116,0      | 4,6            | 0,22         |
| 5                                 | 120,6      | 3,8            | 0,26         |
| 6                                 | 124,4      | 3,1            | 0,32         |
| 8                                 | 130,6      | 2,5            | 0,40         |
| 10                                | 135,6      | 1,8            | 0,56         |
| 15                                | 144,7      |                |              |
| Cumarin, n-Siedep. 301,72°        |            |                |              |
| 1                                 | 106,27     | 9,2            | 0,11         |
| 4                                 | 133,93     | 4,7            | 0,21         |
| 5                                 | 138,67     | 3,9            | 0,26         |
| 6                                 | 142,57     | 3,2            | 0,31         |
| 8                                 | 148,86     | 2,5            | 0,40         |
| 10                                | 153,90     | 1,8            | 0,56         |
| 15                                | 163,18     |                |              |

Wie man sieht, braucht nicht die Temperaturbeobachtung so sehr genau zu sein, wohl aber die Bestimmung des Dampfdruckes. Ein Fehler von einem Grade in der Temperaturbeobachtung von hochsiedenden Substanzen bedeutet bei niedrigem Druck nur einen Bruchteil eines Millimeters, aber ein Fehler in der Druckbestimmung von einem Millimeter mehrere Grade der Temperatur. Dazu kommt noch, daß es leichter ist, den Druck um einen Millimeter falsch zu bestimmen, als die Temperatur um einen Grad. Siedepunktsbestimmungen

bei einem Drucke zwischen 1 und 4 mm erfordern einen solchen genauen Grad der Druckbestimmung, daß eine zutreffende Bestimmung im allgemeinen nicht erwartet werden kann. Daher erklärt es sich auch, daß Siedepunkte desselben Körpers bei niedrigem Druck, wenn sie von verschiedenen Forschern bestimmt sind, selten auch nur annähernd übereinstimmen, meistens um mehrere Grade voneinander abweichen. Eine kleine Unreinheit des Präparats kann derartige große Unterschiede nur in besonderen Fällen verursachen.

Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß, wenn ein chemischer Körper durch einen Siedepunkt charakterisiert werden soll, es nutzlos ist, die Bestimmung bei einem sehr niedrigen Druck auszuführen, denn sie würde doch falsch sein.

Auch ohne besonderen Druckregulator läßt sich der Dampfdruck genau auf einen bestimmten Stand einstellen, wenn man an der Saugleitung einen Stutzen mit einem Hahn anbringt, der in einer feinen Spritze ausläuft, so daß hierdurch zur Erhöhung des Druckes nach Bedarf Luft zugeführt werden kann. Der Hahn hat einen verlängerten Griff, dem die feinere Drehung durch Anschlagen mit einem Stück Holz gegeben wird.

Umrechnung auf 15 mm. Das bekannte Verfahren von Crafts-Young läßt sich, wie sich aus dem Folgenden ergibt, auch auf die Umrechnung eines Unterdrucks auf 15 mm, dem normalen Siedepunkt bei Unterdruck, anwenden. In der Formel

$$C = x(760 - p)(273 + t)$$

ist  $x$  keine konstante Größe, sondern für jeden Druckunterschied verschieden. Bei seiner Anwendung auf die Umrechnung eines Siedepunktes bei Atmosphärendruck auf 760 mm ist jedoch der Fehler nicht groß, so daß bis zu Unterschieden von 25 mm von 760 mm für  $x$  ein Mittelwert benutzt werden kann. Anders verhält es sich bei Destillationen unter Unterdruck, weil hier der Temperaturwert eines Millimeter Druckes sehr viel größer ist. Deshalb ist es nicht zweckmäßig, in der Zurückführung eines Siedepunktes auf 15 mm über 4 mm unter oder über 15 mm hinauszugehen.

Bei der Umrechnung einer Siedetemperatur auf 760 mm Druck genügt es, die Verbindungen nach ihrer Konstitution in zwei Klassen zu teilen. Bei Verbindungen der einen Klasse

hat  $x$  den Mittelwert 0,00010, bei denen der anderen 0,00012. Für die Umrechnung auf 15 mm müssen dagegen, wie die nachfolgende Tabelle ergibt, die chemischen Verbindungen in mehrere Klassen gesondert werden.

Die Tabelle habe ich durch Interpolierung und Extrapolierung der in der Literatur vorhandenen genaueren Bestimmungen nach dem Dühringschen Gesetze berechnet. Die Literatur ist jedesmal beigelegt. Eine Reihe von Siedepunkten sind von E. Brauer im physik.-chemischen Laboratorium von Schimmel & Co. in Miltitz ermittelt.

Bei der Zurückführung eines Unterdruckes auf 15 mm lautet die Crafts-Youngsche Formel:

$$C = x(15 - p)(273 + t),$$

worin  $t$  der annähernd abgeschätzte Siedepunkt bei 15 mm und  $x$  je nach Art der Verbindung verschieden ist. In der Tabelle ist  $x$  das Mittel aus der Berechnung der Siedepunktänderungen von 14—15 mm und von 15—16 mm.

Der Korrektionswert  $C$  bedeutet die Temperaturgrade, die der beobachteten Siedetemperatur je nachdem zugezählt oder von ihr abgezogen werden müssen, um die Sättigungstemperatur bei 15 mm zu geben.

#### Tabelle

der Sättigungstemperaturen organischer Verbindungen bei 14, 15 und 16 mm Druck mit der Berechnung des Koeffizienten  $x$  für die Crafts-Youngsche Formel.

|                                                                                         | Siedetemperatur bei |         |         |         | Koeffiz.<br>$x$ |                  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------|---------|---------|-----------------|------------------|
|                                                                                         | 760 mm              | 14 mm   | 15 mm   | 16 mm   |                 |                  |
| Kohlenwasserstoffe, Äther, Oxyde, Senföle, Thiophenole, Sulfide, Nitrile, Säurechloride |                     |         |         |         |                 |                  |
| Isopentan                                                                               | 27,95°              | -52,71° | -51,67° | -50,72° | 0,004495        | Young u. Thomas  |
| n-Pentan                                                                                | 36,08               | -45,91  | -44,85  | -43,88  | 0,00445         | Young            |
| Äthylbromid                                                                             | 38,46               | -43,60  | -42,54  | -41,57  | 0,004405        | Regnault         |
| Diisopropyl                                                                             | 58,08               | -29,82  | -28,68  | -27,64  | 0,004465        | Young u. Forthy  |
| Chloroform                                                                              | 61,26               | -25,76  | -24,64  | -23,61  | 0,00438         | Herz u. Rathmann |
| n-Hexan                                                                                 | 69,00               | -20,05  | -18,90  | -17,85  | 0,004329        | Young u. Thomas  |
| Tetrachlorkohlenstoff                                                                   | 76,82               | -15,22  | -14,08  | -12,94  | 0,00440         | Young            |
| Benzol                                                                                  | 80,49               | -10,63  | -9,45   | -8,37   | 0,004245        | Young            |



Fortsetzung

|                          | Siedetemperatur bei |         |         |        | Koeffiz.<br>$\alpha$ |                          |
|--------------------------|---------------------|---------|---------|--------|----------------------|--------------------------|
|                          | 760 mm              | 14 mm   | 15 mm   | 16 mm  |                      |                          |
| Cyclohexan               | 80,81°              | -11,79° | -10,59° | -9,50° | 0,00438              | Young u. Forthy          |
| n-Heptan                 | 98,61               | + 3,15  | + 4,88  | +5,51  | 0,00425              | Young                    |
| Diisobutyl               | 109,22              | 11,45   | 12,71   | 13,86  | 0,00430              | Young u. Forthy          |
| Toluol                   | 110,56              | 11,61   | 12,89   | 14,06  | 0,004285             | Mangold                  |
| n-Octan                  | 125,44              | 25,38   | 26,67   | 27,85  | 0,004145             | Young                    |
| Chlorbenzol              | 132,05              | 27,88   | 29,18   | 30,41  | 0,00427              | Young                    |
| Äthylbenzol              | 136,60              | 31,98   | 33,28   | 34,51  | 0,00416              | Mangold                  |
| p-Xylol                  | 138,40              | 34,41   | 35,75   | 36,98  | 0,00416              | Neubeck                  |
| n-Nonan                  | 149,48              | 44,01   | 45,37   | 46,61  | 0,00408              | F. Kraft                 |
| $\alpha$ -Pinen          | 154,75              | 45,04   | 46,46   | 47,75  | 0,00424              | Brauer                   |
| Brombenzol               | 156,04              | 46,10   | 47,52   | 48,82  | 0,00424              | Young                    |
| p-Chlortoluol            | 162,4               | 52,86   | 54,28   | 55,57  | 0,00414              | Feitler                  |
| Decylen                  | 172,0               | 60,05   | 61,50   | 62,82  | 0,00414              | Grosjean                 |
| n-Dekan                  | 173                 | 62,21   | 63,64   | 64,95  | 0,00407              | F. Kraft                 |
| p-Bromtoluol             | 184,35              | 69,30   | 70,79   | 72,15  | 0,00414              | Feitler                  |
| Jodbenzol                | 188,27              | 70,70   | 72,22   | 73,61  | 0,004215             | Young                    |
| Naphtalin                | 217,96              | 93,89   | 95,49   | 96,95  | 0,00415              | Allen; Crafts            |
| p-Dibrombenzol           | 220,37              | 95,67   | 97,28   | 98,75  | 0,00416              | Küster; Kruit            |
| o-Nitrotoluol            | 220,96              | 102,52  | 104,05  | 105,45 | 0,00388              | Kahlbaum                 |
| p-Nitrotoluol            | 239,0               | 112,25  | 113,89  | 115,38 | 0,004045             | Kahlbaum                 |
| Diphenyl                 | 254,48              | 128,67  | 130,29  | 131,77 | 0,003875             | Jacquero d u.<br>Wassmer |
| $\alpha$ -Chlornaphtalin | 259,3               | 126,25  | 127,97  | 129,54 | 0,00410              | Kahlbaum                 |
| o-Dinitrobenzol          | 318,14              | 176,25  | 178,08  | 179,75 | 0,003885             | Lobry de Bruyn           |
| Anthracen                | ca. 351             | 184,21  | 186,31  | 188,23 | 0,004375             | Stelzner                 |
| Äthyläther               | 34,60               | -44,11  | -43,09  | -42,16 | 0,004285             | Ramsay u. Young          |
| Cineol                   | 176,4               | 61,26   | 62,75   | 64,10  | 0,00423              | Brauer                   |
| Safrol                   | 234,5               | 112,81  | 114,88  | 115,81 | 0,00387              | Brauer                   |
| Cumarin                  | 301,72              | 161,25  | 163,13  | 164,84 | 0,004115             | Brauer                   |
| Benzonitril              | 191,00              | 74,81   | 76,81   | 77,68  | 0,00411              | Kahlbaum                 |
| Äthylsulfid              | 138,6               | 33,44   | 34,80   | 36,04  | 0,004225             | Anschütz                 |
| Allylsenföi              | 150,70              | 47,17   | 48,51   | 49,73  | 0,00398              | Kahlbaum                 |
| Phenylsenföi             | 220,41              | 98,28   | 99,86   | 101,30 | 0,004045             | Kahlbaum                 |
| Thiophenol               | 169,5               | 53,37   | 54,81   | 56,12  | 0,004135             | Bourgeois                |
| Benzoylchlorid           | 197,21              | 80,59   | 82,10   | 83,47  | 0,004055             | Anschütz                 |
| Im Mittel                |                     |         |         |        | 0,004197             |                          |

|                             | Siedetemperatur bei |         |         |         | Koeffiz. |                                           |
|-----------------------------|---------------------|---------|---------|---------|----------|-------------------------------------------|
|                             | 760 mm              | 14 mm   | 15 mm   | 16 mm   | z        |                                           |
| Ketone                      |                     |         |         |         |          |                                           |
| Methylheptonon              | 173,11°             | 64,46°  | 65,86°  | 67,14°  | 0,003955 | Brauer                                    |
| Fenchon                     | 193,53              | 74,57   | 76,11   | 77,51   | 0,004225 | Brauer                                    |
| $\beta$ -Thujon             | ca. 201             | 83,25   | 84,79   | 86,20   | 0,00413  | Brauer                                    |
| Acetophenon                 | 202,33              | 85,79   | 87,30   | 88,67   | 0,00400  | Kahlbaum                                  |
| Menthon                     | ca. 209             | 88,04   | 89,61   | 91,04   | 0,00415  | Brauer                                    |
| Carvon                      | 230,84              | 106,18  | 107,79  | 109,26  | 0,00402  | Brauer                                    |
| Benzophenon                 | 305,89              | 168,32  | 170,10  | 169,94  | 0,003835 | Jaquero d. u. Wassner                     |
| Dibenzylketon               | 330,5               | 190,08  | 191,91  | 193,58  | 0,003755 | Young                                     |
| Im Mittel                   |                     |         |         |         | 0,004009 |                                           |
| Ester und Amine             |                     |         |         |         |          |                                           |
| Äthylacetat                 | 77,12°              | - 8,72° | - 7,61° | - 6,60° | 0,003995 | Young u. Thomas                           |
| Methylpropionat             | 79,82               | - 6,98  | - 5,86  | - 4,84  | 0,004005 | Young                                     |
| Äthylisobutyrat             | 109,88              | +17,15  | +18,35  | +19,44  | 0,00393  | Schumann                                  |
| Methyl-n-butyrat            | 102,86              | 10,31   | 11,51   | 12,60   | 0,004025 | Young u. Thomas                           |
| Methyl-n-valerat            | 118,46              | 19,37   | 20,66   | 21,33   | 0,004185 | Schumann                                  |
| Äthyl-n-butyrat             | 119,01              | 23,33   | 24,58   | 25,72   | 0,004015 | Schumann                                  |
| Isopropyliso-<br>butyrat    | 120,78              | 22,68   | 23,95   | 25,11   | 0,004095 | Young u. Forthy                           |
| Propyl-n-butyrat            | 142,47              | 42,64   | 43,93   | 45,11   | 0,003895 | Schumann                                  |
| Isobutylisobutyrat          | 146,51              | 42,66   | 44,00   | 45,22   | 0,004055 | Schumann                                  |
| Amylnitrat                  | 147,50              | 45,92   | 47,23   | 48,43   | 0,003965 | Anschütz                                  |
| Isobutylvalerat             | 169,39              | 60,73   | 62,13   | 63,41   | 0,00400  | Schumann                                  |
| n-Amyl-n-butyrat            | 178,6               | 69,42   | 70,83   | 72,12   | 0,003925 | Schumann                                  |
| Acetessigs.-Äthyl-<br>ester | 180,42              | 73,06   | 74,45   | 75,72   | 0,00383  | Kahlbaum                                  |
| Methylbenzoat               | 198,13              | 84,03   | 85,50   | 86,84   | 0,00393  | Kahlbaum                                  |
| Äthylbenzoat                | 212,08              | 94,05   | 95,57   | 96,96   | 0,003955 | Brauer                                    |
| Benzylacetat                | 215,54              | 99,91   | 101,40  | 102,76  | 0,003815 | Brauer                                    |
| Methylsalicylat             | 223,08              | 102,01  | 103,57  | 105,00  | 0,003935 | Ramsay u. Young                           |
| Äthylsalicylat              | 233,75              | 110,76  | 112,35  | 113,80  | 0,00394  | Kahlbaum                                  |
| Isoamylbenzoat              | 260,93              | 133,12  | 134,76  | 136,26  | 0,00385  | Brauer                                    |
| Zimts.-Äthylester           | 261,58              | 132,77  | 134,43  | 135,95  | 0,003905 | Brauer                                    |
| Triäthylamin                | 89,50               | - 3,61  | - 2,40  | - 1,30  | 0,004265 | Lattey; Kohn-<br>stamm u. Tim-<br>mermans |
| Pyridin                     | 115,50              | +18,84  | +20,09  | +21,23  | 0,004095 | Timmermans;<br>v. Zawidski                |
| Anilin                      | 184,10              | 74,99   | 76,40   | 77,69   | 0,00386  | Neubeck                                   |

## Fortsetzung

|                     | Siedetemperatur bei |        |        |        | Koeffiz.<br>$\alpha$ |                        |
|---------------------|---------------------|--------|--------|--------|----------------------|------------------------|
|                     | 760 mm              | 14 mm  | 15 mm  | 16 mm  |                      |                        |
| Dimethylanilin      | 193,19°             | 80,40° | 81,86° | 83,19° | 0,00398              | Kahlbaum               |
| Methylanilin        | 194,86              | 85,54  | 86,94  | 88,22  | 0,00422              | Kahlbaum               |
| m-Toluidin          | 203,3               | 91,21  | 92,66  | 93,98  | 0,003785             | Kahlbaum               |
| Äthylanilin         | 204,0               | 90,77  | 92,28  | 93,57  | 0,00388              | Kahlbaum               |
| o-Chloranilin       | 208,8               | 91,25  | 92,77  | 94,16  | 0,00397              | Kahlbaum               |
| Dimethyl-p-toluidin | 210,2               | 92,75  | 94,27  | 95,65  | 0,00395              | Kahlbaum               |
| Diäthylanilin       | 215,90              | 99,40  | 100,90 | 102,27 | 0,003845             | Kahlbaum               |
| m-Chloranilin       | 228,64              | 109,39 | 110,93 | 112,34 | 0,003835             | Kahlbaum               |
| Chinolin            | 237,73              | 111,32 | 112,95 | 114,44 | 0,004045             | Young                  |
| Im Mittel           |                     |        |        |        | 0,003967             |                        |
| Aldehyde            |                     |        |        |        |                      |                        |
| Chloral             | 97,83°              | 5,88°  | 7,07°  | 8,15°  | 0,004065             | Ramsay u. Young        |
| Bromal              | 174,0               | 65,40  | 66,80  | 68,08  | 0,003945             | Kahlbaum               |
| Benzaldehyd         | 178,07              | 66,45  | 67,89  | 69,21  | 0,004045             | Brauer                 |
| Salicylaldehyd      | 196,70              | 80,10  | 81,61  | 82,98  | 0,00378              | Anschütz;<br>Lougouine |
| Citronellal         | 206,93              | 89,91  | 91,42  | 92,80  | 0,00397              | Brauer                 |
| Citral              | ca. 228             | 110,62 | 112,15 | 113,56 | 0,00379              | Brauer                 |
| Im Mittel           |                     |        |        |        | 0,003924             |                        |
| Phenole             |                     |        |        |        |                      |                        |
| Phenol              | 182,24°             | 79,03° | 80,36° | 81,58° | 0,003605             | Kahlbaum               |
| Eugenol             | 252,66              | 130,45 | 132,08 | 133,47 | 0,00379              | Schimmel & Co.         |
| Isoeugenol          | 266,52              | 138,58 | 140,23 | 141,74 | 0,003825             | Brauer                 |
| Im Mittel           |                     |        |        |        | 0,003720             |                        |
| Säuren              |                     |        |        |        |                      |                        |
| Propionsäure        | 140,35°             | 45,67° | 46,90° | 48,06° | 0,00374              | G. C. Schmidt          |
| Isobuttersäure      | 154,85              | 60,08  | 61,38  | 62,56  | 0,00371              | Kahlbaum               |
| n-Buttersäure       | 162,20              | 65,59  | 66,85  | 68,04  | 0,003635             | G. C. Schmidt          |
| n-Valeriansäure     | 184,8               | 86,88  | 88,10  | 89,30  | 0,00342              | Kahlbaum               |
| Isocapronsäure      | 199,7               | 100,01 | 101,38 | 102,63 | 0,00350              | Kahlbaum               |
| n-Capronsäure       | 205,7               | 104,31 | 105,80 | 106,97 | 0,00352              | Kahlbaum               |
| Benzoesäure         | 249                 | 138,89 | 140,40 | 141,78 | 0,003495             | Kahlbaum               |
| Im Mittel           |                     |        |        |        | 0,003574             |                        |



|                             | Siedetemperatur bei |          |          |         | Koeffiz.<br>$\alpha$ |                         |
|-----------------------------|---------------------|----------|----------|---------|----------------------|-------------------------|
|                             | 760 mm              | 14 mm    | 15 mm    | 16 mm   |                      |                         |
| Alkohole                    |                     |          |          |         |                      |                         |
| Methylalkohol               | 64,88°              | - 11,03° | - 10,04° | - 9,11° | 0,00365              | Ramsay u. Young         |
| Äthylalkohol                | 78,30               | + 2,75   | + 3,76   | + 4,69  | 0,00351              | Merriman                |
| Isopropylalkohol            | 82,42               | 7,28     | 8,26     | 9,18    | 0,003375             | Doroszewski u. Polanski |
| Trimethylcarbinol           | 82,57               | 4,34     | 5,36     | 6,32    | 0,003555             | Doroszewski u. Polanski |
| n-Propylalkohol             | 97,52               | 19,04    | 20,05    | 21,01   | 0,00332              | Young                   |
| Isobutylalkohol             | 107,34              | 26,78    | 27,83    | 28,82   | 0,00339              | G. C. Schmidt           |
| n-Butylalkohol              | 117,04              | 36,19    | 37,24    | 38,28   | 0,003255             | Kahlbaum                |
| $\beta$ , $\gamma$ -Hexenol | 156,12              | 63,29    | 64,49    | 65,58   | 0,003395             | Brauer                  |
| Linalool                    | 198,8               | 90,09    | 91,49    | 92,77   | 0,00367              | Brauer                  |
| Benzylalkohol               | 204,5               | 98,22    | 99,59    | 100,84  | 0,00352              | Brauer                  |
| Citronellol                 | 224,42              | 114,74   | 116,16   | 117,45  | 0,003485             | Brauer                  |
| Zimtalkohol                 | ca. 256,6           | 139,4    | 140,93   | 142,33  | 0,00354              | Brauer                  |
| Glycerin                    | 290                 | 173,34   | 174,86   | 176,29  | 0,00329              | Richardson              |
| Im Mittel                   |                     |          |          |         | 0,003458             |                         |

## Chinone

|              |         |         |         |         |          |          |
|--------------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|
| Anthrachinon | ca. 377 | 238,92° | 240,42° | 241,81° | 0,002885 | Stolzner |
|--------------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|

## Hydrazone

|                                                                                             |         |         |         |         |         |          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|
| Acetonphenylhydrazon<br>(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=N-NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | Dissoz. | 137,52° | 138,80° | 140,00° | 0,00301 | Blanksma |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|

Eintritt von Cl, Br, J oder NO<sub>2</sub> in eine Verbindung ändert den Koeffizienten weniger als Isomerie.

Hiernach ist in der Umrechnungsformel für 15 mm Druck

$$C = x(15 - p)(273 + t)$$

für  $x$  zu setzen:

0,004187 bei Kohlenwasserstoffen, Äthern, Oxyden, Senfölen, Thiophenolen (Mercaptanen), Sulfiden, Nitrilen, Säurechloriden,

0,004009 bei Ketonen,

0,003946 bei Estern, Aminen und Aldehyden,

0,003720 bei Phenolen,

0,003574 bei Säuren,  
 0,003458 bei Alkoholen,  
 0,00301 bei Hydrazonen,  
 0,002835 bei Chinonen.

Für beide Umrechnungen, sowohl für die auf 760 mm Druck als auch die auf 15 mm, kann einige Genauigkeit nur dann erwartet werden, wenn keine Dissoziation oder andere Umsetzung stattfindet.

Die Umrechnung auf 15 mm nach der oben gegebenen Formel hat nicht den Zweck, irgendwelchen beliebigen Unterdruck auf diesen Druck zurückzuführen, sondern sie ist so gedacht, daß bei der Bestimmung die Luftpumpe durch Luftzuführung auf nahezu 15 mm eingestellt wird, so daß der Druck an dem Manometer, das an dem Siederohr angebracht sein muß, nur wenig von 15 mm abweicht. Nach einiger Übung ist das leicht zu erreichen.

#### Rechnungsbeispiele:

1. Die Sättigungstemperatur von n-Hexan bei 16 mm Druck ist  $-17,85^\circ$  und bei 15 mm  $-18,90^\circ$ . Danach ist

$$C = 0,004187(15 - 16)(273 - 18,90)$$

oder gleich  $-1,08^\circ$ . Diese Temperaturgrade zu  $-17,85^\circ$  gefügt, gibt  $-18,93^\circ$  statt  $-18,90^\circ$ .

2. Die Sättigungstemperatur von n-Hexan bei 14 mm Druck ist  $-20,05^\circ$ , wonach  $C = +1,08^\circ$  ist, und der Siedepunkt bei 15 mm berechnet sich zu  $-20,05 + 1,08 = -18,97^\circ$  statt  $-18,90^\circ$ .

Beide Beispiele sind absichtlich nicht günstig gewählt, denn der wahre Koeffizient  $\alpha$  für n-Hexan ist 0,004329, während der hier benutzte mittlere Koeffizient 0,004187 ist. Die folgenden zwei Beispiele sollen zeigen, wie groß die Ungenauigkeit wird, wenn der Versuchsdruck von 15 mm weiter abliegt.

3. Gegeben ist die Sättigungstemperatur von n-Hexan bei 19 mm zu  $-15,05^\circ$ . Danach ist  $C = -4,26^\circ$ , und der Siedepunkt bei 15 mm berechnet sich zu  $-15,05 - 4,26 = -19,31^\circ$  statt  $-18,90^\circ$ .

4. Gegeben ist die Sättigungstemperatur von n-Hexan bei 11 mm zu  $-23,55^\circ$ , wonach  $C = +4,26^\circ$ , und der Siedepunkt



bei 15 mm gleich  $-28,55^{\circ} + 4,26^{\circ}$  oder gleich  $-19,29^{\circ}$  ist statt  $-18,90^{\circ}$ .

Im dritten Beispiel wirken die Abweichung des benutzten mittleren Koeffizienten vom wahren Koeffizienten und die durch die Umrechnung auf 4 mm veranlaßte Ungenauigkeit auf das Resultat entgegengesetzt, während im vierten Beispiel sich beide Ungenauigkeiten addieren, daher hier der größere Fehler. Das vierte Beispiel zeigt zugleich, wie groß höchsten Falles der Umrechnungsfehler werden kann, wenn der Unterschied zwischen dem Druck von 15 mm und dem Versuchsdruck bis zu 4 mm beträgt und außerdem der Unterschied zwischen dem mittleren Koeffizienten  $\alpha$  und dem wahren groß ist.

Die vorstehende Anweisung gilt, wenn nur die eine Siedepunktsbestimmung bei annähernd 15 mm Druck vorliegt. Ein genaueres Resultat erhält man jedoch, wenn man von dem vorliegenden Körper wenigstens zwei Bestimmungen ausführt, die eine zwischen 10 und 20 mm Druck, die andere weiter entfernt, etwa zwischen 100 und 200 mm. Es kann dann mit Hilfe des Dühringschen<sup>1)</sup> Gesetzes nicht nur der Siedepunkt bei genau 15 mm Druck, sondern auch die ganze Siedepunktskurve genau berechnet werden.

Bei der Siedepunktsbestimmung ist darauf zu achten, daß der Fehler in der Druckbestimmung möglichst verringert wird, der durch die Dampfstaung bei der Unterdruckdestillation entsteht.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> C. v. Rechenberg, Ulrich Dührings Gesetz der druckgleichen Siedetemperaturen. Z. f. physik. Chem. 95, 154 (1920).

<sup>2)</sup> C. v. Rechenberg u. E. Brauer, Über eine wenig beachtete Fehlerquelle bei Siedepunktsbestimmungen unter vermindertem Druck. Z. f. physik. Chem. 95, 184 (1920).

Über o-, m- und p-Toluolazo- $\alpha$ -naphtylhydrazin-  
sulfosäure;

von

J. Tröger und G. Lange.

(Eingegangen am 28. August 1920.)

Durch einen Zufall waren J. Tröger und W. Hille<sup>1)</sup> beim Einleiten von  $\text{SO}_2$ -Gas in eine Lösung von m-Toluoldiazoniumsalz zu einem in Wasser unlöslichen blutroten Reaktionsprodukte gelangt, das später als m-Toluolazo-m-toluol-p-hydrazinsulfosäure,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}:\text{NC}_7\text{H}_6\text{NH}\cdot\text{NHSO}_3\text{H}$ , erkannt wurde. Analoge Versuche, bei denen  $\text{SO}_2$  in Diazoniumsalzlösungen, die aus anderen primären Aminen bereitet waren, eingeleitet wurde, ließen erkennen, daß jene Methode einer allgemeinen Anwendung nicht fähig ist, sondern daß man nur noch bei dem Benzoldiazoniumsalz zu einer Azobenzol-p-hydrazinsulfosäure gelangt, wenn man bei deren Darstellung ganz bestimmte Versuchsbedingungen einhält. Wie nun J. Tröger und G. Puttkammer<sup>2)</sup> und J. Tröger und Westerkamp<sup>3)</sup> gezeigt, lassen sich solche Hydrazinsulfosäuren auch auf rein synthetischem Wege aufbauen. Man gelangt hierbei zu intensiv farbigen Verbindungen, deren Farbe zwischen Tiefrot, Rotbraun, Indigoblau und Violett schwankt und von dem gewählten Arylreste abhängig ist. Auf dem zweiten Wege gelingt es auch, Hydrazinsulfosäuren darzustellen, bei denen die Arylreste an der Azo- und der Hydrazin-Gruppe verschiedene sind. Die Ausbeuten an solchen Hydrazinsulfosäuren sind nach dem zweiten, zuerst von J. Tröger und G. Puttkammer angewandten Verfahren sehr schwankend und hängen in erster Linie von der leichteren oder schwierigeren Diazotierungsfähigkeit der als Ausgangsmaterial dienenden Aminoazokörper ab. So gelang z.B. die Diazotierung des p-Chlor-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 68, 297.

<sup>2)</sup> Ber. 40, 209.

<sup>3)</sup> Arch. Pharm. 247, 657.

benzolazo- $\alpha$ -naphtylamins,  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2$ , wie J. Tröger und J. Piotrowski<sup>1)</sup> gezeigt haben, nur unter Anwendung von Druck bei 45°. Für die Darstellung der in dieser Arbeit beschriebenen Hydrazinsulfosäuren ließ sich beim o- und m-Toluolazo- $\alpha$ -naphtylamin die Diazotierung in der Kälte in normaler Weise durchführen, während die Diazotierung der entsprechenden p-Verbindung am besten bei 20° und auch nur in unvollkommener Weise erfolgte. Zwecks Darstellung der Hydrazinsulfosäuren wurden die aus den Aminoverbindungen resultierenden Diazoniumsalzlösungen in eine alkalisch gehaltene Kaliumsulfatlösung filtriert, die abgeschiedenen sulfosauren Salze von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{SO}_3\text{K}$  mittels Schwefelammon reduziert und durch Zufügen von Mineralsäuren die Hydrazinsulfosäuren von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH.NHSO}_3\text{H}$  abgeschieden. Die Farbe der drei isomeren Sulfosäuren schwankte zwischen schön Violett und Schwarzviolet und ist von der mehr oder minder kompakten Beschaffenheit des Reaktionsproduktes abhängig. Die Alkalisalze dieser neuen Hydrazinsulfosäuren unterliegen relativ leicht einer Spaltung, so daß man bei der Reinigung der Sulfosäuren sehr vorsichtig zu Werke gehen muß. Mit aromatischen Aldehyden kondensieren sich diese Hydrazinsulfosäuren zu Hydrazonen von der allgemeinen Formel  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH.N:CHR}$ , hierbei muß aber die Erhitzungsdauer nur kurz gewählt werden, auch sind die p- und m-Verbindung empfindlicher als die o-Verbindung. Die Hydrazonsalzlösungen sind alle tiefblau, die freien Hydrazone braun bzw. braunrot und schwierig zu krystallisieren.

#### Experimenteller Teil.

p-Toluolazo- $\alpha$ -naphtylhydrazinsulfosäure,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH.NH.SO}_3\text{H}$ . Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Verbindung diente das von Welseley und Benedict<sup>2)</sup> zuerst beschriebene p-Toluolazo- $\alpha$ -naphtylamin, das sowohl nach der Methode der genannten Verfasser als auch nach der von Normann<sup>3)</sup> für die Darstellung der o,  $\beta$ - und der m,  $\beta$ -Isomeren,

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 255, 157.

<sup>2)</sup> Ber. 12, 229.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 101, 1913—1923.



sowie schließlich nach dem von Charrier<sup>1)</sup> für Darstellung des p,  $\alpha$ -Isomeren angegebenen Verfahren bereitet wurde und in bester Ausbeute nach Charrier erhalten wurde. Zwecks Diazotierung des p-Toluolazo- $\alpha$ -naphthylamins, das den von oben genannten Autoren angegebenen Schmp. 145° zeigte, sind zahlreiche Wege versucht worden, bei niedriger (0°), bei hoher Temperatur (40°), mit und ohne Anwendung von Druck, mit Nitritlösung, mit festem Nitrit, mit N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gas wurde die Diazotierung versucht; aber nie gelang es, zu einer völlig klaren Diazoniumsalzlösung zu kommen. Am besten noch verlief die Diazotierung, wenn man bei 20° zu einem durch starkes Rühren möglichst in Lösung gebrachten Gemische von 15 g Base mit 45 g HCl (25%) und 500 g Wasser in 2–3 Portionen gepulvertes Nitrit (im ganzen 2 g) einträgt und das kräftige Rühren etwa noch eine Stunde lang fortsetzt. Filtriert man nach dieser Zeit die dunkelbraune Diazolösung in eine durch Kaliumcarbonat alkalisch gehaltene Kaliumsulfatlösung, so erfolgt sofort die Abscheidung des labilen Kaliumsalzes der p-Toluolazo- $\alpha$ -naphtyldiazosulfosäure, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>K, in Form amorpher rotbrauner Flocken. Nach etwa eintägigem Stehen ist die Umlagerung des labilen in das dunkelbraune stabile Salz erfolgt. Zwecks Reduktion wurde das abgesaugte, aber noch feuchte Salz mit der etwa gleichen Gewichtsmenge Schwefelammonlösung gut verrieben und mit der 35fachen Menge Wasser auf dem Wasserbade unter öfterem Schütteln 1/2 Stunde erhitzt, dann kocht man das Ganze kurz auf und filtriert heiß. Beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz der p-Toluolazo- $\alpha$ -naphtylhydrazinsulfosäure, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>NH·NH·SO<sub>3</sub>K, in schönen langen (2–5 mm) hellbraunen Nadeln ab, das nochmals aus Wasser krystallisiert und zur Analyse im Vakuum getrocknet wurde. Die Analysen bestätigen die vermutete Zusammensetzung.

- I. 0,1216 g gaben beim Verbrennen mit PbCrO<sub>4</sub> 0,2814 g CO<sub>2</sub> und 0,0396 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 51,90% C und 3,84% H.
- II. 0,1701 g gaben 21,6 ccm N bei 20° und 760 mm, entspr. 14,38% N.
- III. 0,1618 g gaben 0,0359 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entsprechend 9,99% K.

Es berechnen sich auf die obige Salzaformel folgende Werte:  
C = 51,73%; H = 3,84%; N = 14,20%; K = 9,98%.

<sup>1)</sup> Gaz. chim. ital. 40, II, 132.

126 Träger u. Lange: o-, m- und p-Toluolazo- usw.

Läßt man die bei der Reduktion mit Schwefelammon erhaltene Kaliumsalzlösung direkt heiß in konzentrierte Salzsäure filtrieren, so erhält man die freie Hydrazinsulfosäure in amorphen, prächtig blau gefärbten Flocken. Zur Reinigung von etwa beigemengtem Schwefel trägt man die freie Säure in eine konzentrierte wäßrige Kaliumacetatlösung ein, digeriert in der Wärme und fällt die Hydrazinsulfosäure aus dem Filtrate mittels Salzsäure von neuem aus. Man erhält so die p-Toluolazo- $\alpha$ -naphthylhydrazinsulfosäure,  $C_7H_7N_2 \cdot C_{10}H_6NH.NH.SO_3H$ , in schön blavioletten Flocken, die man zur Analyse zweckmäßig im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure trocknet. Die Säure zeigt dann eine schwarzviolette Farbe und nimmt beim Reiben im Mörser einen bronzefarbenen, metallischen Glanz an; sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in alkoholischer Salzsäure.

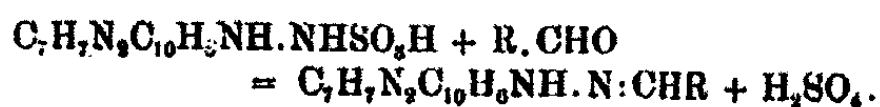
I. 0,1744 g gaben 0,3655 g  $CO_2$  und 0,0787 g  $H_2O$ , entsprechend 57,16% C und 4,72% H.

II. 0,1237 g gaben 17,2 ccm N bei 22° und 766 mm, entsprechend 15,8% N.

III. 0,1923 g gaben 0,1274 g  $BaSO_4$ , entsprechend 9,10% S.

Die Formel  $C_{17}H_{16}N_4O_3S$  verlangt C = 57,80%; H = 4,49%; N = 15,72%; S = 8,99%.

Nachstehend seien einige Umsetzungen erwähnt, bei denen die genannte Hydrazinsulfosäure mit aromatischen Aldehyden unter gleichzeitiger Abspaltung des Sulfosäurerestes zu Hydrazonen kondensiert wird.



o-Oxybenzyliden-p-toluolazo- $\alpha$ -naphthylhydrazon,  $C_7H_7N_2C_{10}H_6NH.N:CHC_6H_4OH$ , man gibt zu äquimolekularen Mengen der Hydrazinsulfosäure und Salicylaldehyd nur so viel alkoholische Salzsäure, daß das Gemisch durchfeuchtet ist. In der Kälte tritt bereits eine königsblaue Farbe auf, die beim Erhitzen bei Wasserbadtemperatur nach Violett umschlägt. Nach 15 Minuten langem Erwärmen läßt man noch einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen und saugt dann das Reaktionsprodukt scharf ab, mit wenig alkoholischem HCl es nachwaschend. Das so erhaltene Hydrazonsalz setzt man mit wäßrigem Ammoniak in das dunkelrot bis kaffeebraun gefärbte

freie Hydrazon um, was am besten durch Digerieren auf dem Wasserbade geschieht. Aus Aceton unter Zusatz von wenig Wasser erhält man beim Krystallisieren das Hydrazon in dunkelrothbraunen prismatischen Nadeln vom Schmp. 166,5°.

- I. 0,1222 g gaben 0,3388 g CO<sub>2</sub> und 0,0585 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 75,61% C und 5,35% H.
- II. 0,1572 g gaben 20,4 ccm N bei 20° und 756 mm, entsprechend 14,69% N.

Die Formel C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O verlangt C = 75,76%; H = 5,3%; N = 14,78%.

Zu dem reinen Chlorhydrat dieses Hydrazons, C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O.HCl, gelangt man, wenn man das Hydrazon einige Minuten mit alkoholischer HCl auf dem Wasserbade digeriert. Das nach längerem Stehen gesammelte Salz bildet ein dunkelmoosgrünes Krystallpulver, die Lösung in alkoholischer HCl erscheint tiefblau. Zur Analyse diente das im Vakuumexsiccator getrocknete Salz.

0,1596 g gaben 0,0546 g AgCl = 8,45% Cl (berechnet 8,51%).

Cinnamyliden-p-toluolazo-α-naphtylhydrazon, C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub> = C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>NH.N:CH.CH:CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; man erhitzt die Hydrazinsulfosäure und Zimmtaldehyd nach dem Durchfeuchten mit wenig alkoholischer HCl 10 Minuten auf dem Wasserbade. Bereits in der Kälte erfolgte das Auftreten einer tiefblauen Färbung, die beim Erwärmen in Tiefviolett bzw. Tiefblaugrün umschlug. Aus dem scharf abgesaugten festen Hydrazonsalz erhält man durch Digestion mit wäßrigem Ammoniak bei Wasserbadwärme das tiefrote freie Hydrazon. Krystallisieren aus wasserhaltigem Aceton liefert das Produkt in dunkelrothbraunen prismatischen Krystallen, die unter dem Mikroskope terrasiensfarben erscheinen und bei 168,5° unter vorherigem Sintern schmelzen.

- I. 0,1010 g gaben 0,2956 g CO<sub>2</sub> und 0,0518 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 79,82% C und 5,73% H.
- II. 0,1210 g gaben 15,8 ccm N bei 20° und 752 mm, entsprechend 14,70% N.

Die Formel C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub> verlangt 79,96% C; 5,68% H; 14,86% N.

Das entsprechende Chlorhydrat, C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>.HCl, wird analog dem oben beschriebenen Chlorhydrat gewonnen. Es bildet ein schwärzliches Pulver mit grünlichem Oberflächen-



128 Träger u. Lange: o-, m- und p-Toluolazo- usw.

schimmer. Durch die Analyse findet die vorstehende Formel ihre Bestätigung.

0,0886 g gaben 0,0301 g AgCl, entsprechend 8,4% Cl (ber. 8,82%).

Anisyliden-p-toluolazo- $\alpha$ -naphthylhydrazon,  $C_{25}H_{22}N_4O = C_7H_7N_2C_{10}H_6NH.N:CH.C_6H_4(OCH_3)$ , entsteht aus der Hydrazinsulfosäure, Anisaldehyd und alkoholischer HCl beim halbstündigen Erhitzen. Das dunkelblaue Hydrazonsalz liefert ein dunkelbraunes Hydrazon, das man aus verdünntem Alkohol in kleinen braunen, glänzenden Kryställchen vom Schmp. 156° erhält.

0,1032 g gaben 0,2876 g  $CO_2$  und 0,0524 g  $H_2O$ , entspr. 76,01% C und 5,68% H (ber. C = 76,11%; H = 5,58%).

Das Chlorhydrat,  $C_{25}H_{22}N_4O.HCl$  bildet derbe, schwarzgrüne Krystalle. Eine N-Bestimmung bestätigte diese Formel.

0,1120 g Chlorhydrat gaben 13,0 ccm bei 20° und 760 mm, entsprechend 13,20% N (ber. 13,00%).

p-Tolyliden-toluolazo- $\alpha$ -naphthylhydrazon,  $C_{25}H_{22}N_4 = C_7H_7N_2C_{10}H_6NH.N:CH.C_6H_4CH_3$ , aus p-Tolylaldehyd gewonnen; Erhitzungsdauer 20 Minuten. Kurze, scharfkantige prismatische, schwarzbraune, bei 159° schmelzende Krystalle, aus wäßrigem Aceton.

I. 0,1250 g gaben 0,3684 g  $CO_2$  und 0,0668 g  $H_2O$ , entsprechend 79,29% C und 5,93% H.

II. 0,1010 g gaben 13,0 ccm N bei 18° und 755 mm, entsprechend 14,67% N (ber. C = 79,38%; H = 5,86%; N = 14,81%).

Das Chlorhydrat,  $C_{25}H_{22}N_4.HCl$ , bildet blauschwarze Kryställchen.

0,1102 g gaben 0,0375 g AgCl, entspr. 8,42% Cl (ber. 8,55%).

Zur Gewinnung der o-Toluolazo- $\alpha$ -naphthylhydrazinsulfosäure war das bisher noch unbekannte o-Toluolazo- $\alpha$ -naphthylamin,  $C_7H_7N_2C_{10}H_6NH_2$ , nötig, dessen Darstellung in der Hauptsache nach der oben für das p-Isomere angegebenen Charrierschen<sup>1)</sup> Methode erfolgte. Da, wenn genannte Methode genau eingehalten wird, als Verunreinigung leicht kresolartige Stoffe auftreten, so empfiehlt sich zur Darstellung dieser Base folgende Abänderung. Man bereitet sich zunächst aus 10 g

<sup>1)</sup> A. a. O.

o-Toluidin, 45 g HCl (25%) und der genau berechneten Menge  $\text{NaNO}_2$  bei  $+1^\circ$  eine Diazolösung, die man aus einer kleinen, mit Eis gekühlten Pipette von Zeit zu Zeit in kleinen Anteilen (bis 5 ccm) in eine auf  $45^\circ$  gehaltene alkoholische  $\alpha$ -Naphthylaminlösung einfließen läßt. Wenn die Hälfte der Diazolösung eingetragen, erfolgt meistens schon die Abscheidung des o-Toluolazo- $\alpha$ -naphthylaminchlorhydrates in der Wärme und die Kupplung läßt sich auch meist ungestört zu Ende führen. Macht sich hingegen gegen Ende des Versuches eine  $\text{N}_2$ -Entwicklung bemerkbar, so gibt man das Reaktionsgemisch auf einmal zu der kalten noch nicht zur Umsetzung gelangten Toluoldiazoniumlösung und kühlt sofort das Gemisch gut ab. Das nach kurzer Zeit abgeschiedene Chlorid der Base läßt man dann noch einige Stunden unter guter Kühlung stehen, darauf saugt man es ab und krystallisiert es aus verdünntem Alkohol (1:8) um. Das in blauvioletten, büschelförmig angeordneten Nadeln resultierende Chlorid liefert beim Übergießen mit wäßrigem Ammoniak die zinnoberrote Base, häufig in etwas klebrigem Zustande, der sich beim längeren Stehen oder beim öfteren Durcharbeiten der Base mit Wasser und Ammoniak verliert. Nach dem Krystallisieren aus Ligroin bildet die Base lange hellrote, seideglänzende, bei  $99^\circ$  schmelzende Nadeln. In Alkohol, Äther, Benzol und Aceton ist die Base leicht, in Ligroin schwer, in Wasser unlöslich.

- I. 0,0998 g gaben 0,2834 g  $\text{CO}_2$  und 0,0540 g  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 77,88% C und 6,09% H.
- II. 0,1258 g gaben 0,3592 g  $\text{CO}_2$  und 0,0654 g  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 78,18% C und 5,84% H.
- III. 0,1244 g gaben 18,05 ccm N bei  $21^\circ$  und 741 mm, entsprechend 16,01% N.

Ber. auf die Formel  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$  C = 78,12%; H = 5,79%; N = 16,09%.

Chlorhydrat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\cdot\text{HCl}$ , violette Nadeln, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure einen grünen Schimmer annehmen.

- I. 0,1210 g Salz gaben 0,3039 g  $\text{CO}_2$  und 0,0599 g  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 68,5% C und 5,54% H.
- II. 0,1198 g gaben 0,0568 g AgCl, entsprechend 11,72% Cl.

Die Formel  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\cdot\text{HCl}$  verlangt C = 68,57%; H = 5,43%; N = 11,92%.



130 Träger u. Lange: o-, m- und p-Toluolazo- usw.

Sulfat,  $(C_{17}H_{15}N_3)_2H_2SO_4 + 3H_2O$ , durch Digerieren der reinen Base mit sehr verdünnter  $H_2SO_4$  als blaßviolette, krystallinische Produkt erhalten.

Analysen des  $H_2O$ -haltigen Salzes:

- I. 0,1180 g Salz verloren 0,0093 g bei  $100^\circ$ , entsprechend 8,28%  $H_2O$  (ber. 8,01%).
- II. 0,1247 g exsiccatorrockenes Salz gaben 18,7 ccm N bei  $16^\circ$  und 744 mm, entsprechend 12,47% N (ber. 12,46%).
- III. 0,1104 g entwässertes Salz gaben 12,9 ccm N bei  $20^\circ$  und 764 mm, entsprechend 13,86% N, [berechnet auf die Formel  $(C_{17}H_{15}N_3)_2H_2SO_4$  ist N = 13,54%].

Das Nitrat, analog dargestellt und aus verdünntem Alkohol krystallisiert, bildet schwarzgrüne, in durchfallendem Lichte smaragdgrün erscheinende Krystalle.

Zwecks Bereitung der o-Toluolazo- $\alpha$ -naphtylhydrazinsulfosäure,  $C_7H_7N_2C_{10}H_6NH.NHSO_3H$ , wurde zunächst die oben beschriebene neue Base, das o-Toluolazo- $\alpha$ -naphtylamin mit einem Säureüberschuß und festem, pulverisiertem  $NaNO_2$  bei  $1^\circ$  diazotiert und die Diazolösung in eine alkalisch gehaltene Kaliumsulfidlösung unter Rühren eingetragen. Wenn man in Gegenwart von viel Wasser und unter kräftigem Rühren diazotiert, ist die Diazotierung in 20 bis 30 Minuten beendet und neben der tiefbraunen Diazolösung entsteht nur eine relativ geringe Menge eines braunen, in Wasser unlöslichen Nebenproduktes. Das beim Einfließen der Diazolösung in die Sulfidlösung zunächst entstehende labile Kaliumsalz der o-Toluolazo- $\alpha$ -naphtyldiazosulfosäure ist rot und wandelt sich nach längerem Stehen in das stabile rostbraune Salz um. Zwecks Überführung des letzteren in das Kaliumsalz der entsprechenden Hydrazinsulfosäure verreibt man 10 Teile des feuchten Salzes mit 10 Teilen Schwefelammonlösung, erwärmt nach Zusatz der 25fachen Menge Wasser  $\frac{1}{2}$  Stunde, kocht dann kurz auf und filtriert die noch heiße Flüssigkeit. Aus dem erkaltenden Filtrat scheiden sich dann hellbraune, seideglänzende Blättchen aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren das reine Kaliumsalz der o-Toluolazo- $\alpha$ -naphtylhydrazinsulfosäure,  $C_7H_7N_2C_{10}H_6NH.NH.SO_3K$  sind.

- I. 0,1340 g Salz gaben 0,2545 g  $CO_2$  und 0,0455 g  $H_2O$ , entspr. 51,80% C und 3,80% H.

Tröger u. Lange: o-, m- und p-Toluolazo- usw. 131

II. 0,1206 g gaben 15,05 ccm N bei 20° und 760 mm, entsprechend 14,24% N.

III. 0,1128 g gaben 0,0244 g  $K_2SO_4$  entsprechend 9,77% K.

Die Formel  $C_{11}H_9N_3SO_3K$  verlangt C = 51,78%; H = 3,84%; N = 14,20%; K = 9,98%.

Die freie o-Toluolazo- $\alpha$ -naphthylhydrazinsulfosäure,  $C_{11}H_9N_3C_{10}H_7NH.NH.SO_3H$ , erhält man aus dem Kaliumsalz durch Umsetzen mit Salzsäure, sie bildet schwarzviolette, amorphe Flocken und wurde zur Analyse im Vakuum getrocknet.

I. 0,1178 g gaben 0,2469 g  $CO_2$  und 0,0483 g  $H_2O$ , entsprechend 57,15% C und 4,59% H.

II. 0,1041 g gaben 14,5 ccm N bei 18° und 760 mm, entspr. 15,8% N.

III. 0,1214 g gaben 0,0791 g  $BaSO_4$ , entsprechend 8,95% S.

Die Formel  $C_{17}H_{15}N_3O_3S$  verlangt C = 57,8%; H = 4,49%; N = 15,72%; S = 8,99%.

Aus dieser Hydrazinsulfosäure erhält man in analoger Weise wie bei dem entsprechenden p-Isomeren mit aromatischen Aldehyden Kondensationsprodukte, bei deren Darstellung die Erhitzungszeit nicht so sorgfältig eingehalten zu werden braucht, deren Krystallisation allerdings einige Schwierigkeiten bereitet. Am besten eignet sich hierzu ein Gemisch von Wasser und Aceton.

o-Oxybenzyliden-o-toluolazo- $\alpha$ -naphthylhydrazon,  $C_{11}H_9N_3C_{10}H_7NH.N:CHC_6H_4OH$ . Beim Erwärmen eines Gemisches der Hydrazinsulfosäure mit Salicylaldehyd und wenig alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade entstehend. Nach  $\frac{1}{4}$  stündigem Erwärmen und mehrstündigem Stehen setzt man das tiefblaue Hydrazonsalz, nachdem man es durch scharfes Absaugen von der Mutterlauge getrennt, mit wässrigem Ammoniak um und reinigt das freie Hydrazon durch Krystallisieren aus wässrigem Aceton. Es bildet dunkelbraune, derbe, bei 162° schmelzende Krystalle.

I. 0,1444 g gaben 0,4019 g  $CO_2$  und 0,0677 g  $H_2O$ , entsprechend 75,91% C und 5,24% H.

II. 0,1216 g gaben 15,4 ccm N bei 16° und 762 mm, entspr. 14,77% N.

Ber. auf die Formel  $C_{24}H_{20}N_4O$  ist C = 75,76%; H = 5,30%; N = 14,78%.

Das entsprechende Chlorhydrat,  $C_{24}H_{20}N_4O.HCl$  bildet ein blaugrünes Krystallpulver.

0,0997 g gaben 0,0388 g  $AgCl$ , entspr. 8,38% Cl (ber. 8,51%).

132 Tröger u. Lange: o-, m- und p-Toluolazo- usw.

Cinnamyliden-o-toluolazo- $\alpha$ -naphthylhydrazon,  
 $C_7H_7N_2C_{10}H_6NH.N:CH.CH:CHC_6H_5$ , aus der Hydrazinsulfosäure, Zimtaldehyd analog den anderen Hydrazonen bereitet; Erhitzungsdauer 10 Minuten. Braune prismatische, bei  $170^\circ$  schmelzende Krystalle, aus Aceton.

I. 0,1075 g gaben 0,8149 g  $CO_2$  und 0,0541 g  $H_2O$ , entsprechend 79,89% C und 5,68% H.

II. 0,1882 g gaben 16,8 ccm N bei  $20^\circ$  und 764 mm, entsprechend 14,44% N.

Die Formel  $C_{20}H_{22}N_4$  verlangt C = 79,96%; H = 5,68%; N = 14,36%.

Das Chlorhydrat,  $C_{20}H_{22}N_4.HCl$ , bildet ein derbes, schwärzliches Krystallpulver.

0,125 g gaben 14,5 ccm N bei  $22^\circ$  und 766 mm, entspr. 13,18% N (ber. 13,12%).

Anisyliden-o-toluolazo- $\alpha$ -naphthylhydrazon,  
 $C_7H_7N_2C_{10}H_6NH.N:CH.C_6H_4(OCH_3)$ , das bei der Kondensation mittels Anisaldehyd entstehende Hydrazonsalz zeigt in Lösung eine rein blaue Farbe, das freie Hydrazon bildet aus wäßrigem Aceton braune glänzende, bei  $153^\circ$  schmelzende Blättchen.

0,1207 g gaben 0,3859 g  $CO_2$  und 0,0620 g  $H_2O$ , entspr. 75,90% C und 5,75% H.

Die Formel  $C_{20}H_{22}N_4O$  verlangt 76,11% C und 5,63% H.

Chlorhydrat,  $C_{20}H_{22}N_4O.HCl$ , kleine, tiefblaue Kryställchen.

I. 0,1015 g gaben 11,6 ccm N bei 760 mm und  $22^\circ$ , entsprechend 12,88% N (ber. 13,0%).

II. 0,1211 g gaben 0,0897 g  $AgCl$ , entspr. 8,11% Cl (ber. 8,28%).

p-Tolyliden-o-toluolazo- $\alpha$ -naphthylhydrazon,  
 $C_7H_7N_2C_{10}H_6NH.N:CHC_6H_7$ , mit p-Tolylaldehyd erhalten, kaffeebraun glänzende Kryställchen, aus wäßrigem Aceton, Schmp.  $152^\circ$ .

I. 0,1304 g gaben 0,8798 g  $CO_2$  und 0,0669 g  $H_2O$ , entsprechend 79,44% C und 5,74% H (ber. 79,38% C, 5,86% H).

II. 0,1192 g gaben 15,6 ccm N bei  $18^\circ$  und 750 mm, entsprechend 14,84% N (ber. 14,81% N).

Chlorhydrat,  $C_{20}H_{22}N_4.HCl$ , schwarzes, glänzendes Krystallpulver.

I. 0,1206 g gaben 14,6 ccm N bei  $22^\circ$  und 758 mm, entsprechend 13,61% N (ber. 13,51%).

II. 0,1304 g gaben 0,0453 g  $AgCl$ , entspr. 8,59% Cl (ber. 8,55% Cl).



Zur Darstellung der m-Toluolazo- $\alpha$ -naphthylhydrazinsulfosäure schließlich diente das bisher noch unbekannte m-Toluolazo- $\alpha$ -naphthylamin,  $C_7H_7N_2C_{10}H_6NH_2$ . Dasselbe wurde nach der oben zitierten Charrierschen Methode bereitet durch Einfließenlassen einer m-Toluoldiazoniumchloridlösung in eine auf 45° gehaltene alkoholische  $\alpha$ -Naphthylaminlösung. Man läßt die Diazolösung zweckmäßig langsam aus einer Burette zufließen. Sollte gegen Ende der Kuppelung eine schwache N-Entwicklung sich bemerkbar machen, so fügt man den Rest der Diazolösung auf einmal zu und kühlt das Gemisch ab. Bereits nach kurzem Stehen erfolgt dann die Abscheidung des salzsauren Salzes des m-Toluolazo- $\alpha$ -naphthylamins in Form einer blavioletten Masse, die das ganze Gefäß erfüllt. Die aus dem abgesaugten Salz durch Umsetzung mit wäßrigem Ammoniak entstehende freie Base ist zinnoberrot gefärbt und wird durch mehrmaliges Durcharbeiten mit Wasser und Ammoniak und schließlich durch Reinigen aus Ligroin in Form blutroter scharfkantiger Krystalle gewonnen, die einen bläulichen Schimmer zeigen und bei 107° schmelzen. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist die Base löslich.

- I. 0,1330 g gaben 0,8802 g  $CO_2$  und 0,0701 g  $H_2O$ , entsprechend 77,96% C und 5,90% H (ber. 78,12% C; 5,79% H).
- II. 0,1569 g gaben 22,8 ccm N bei 22° und 768 mm, entsprechend 16,19% N (ber. 16,19% N).
- III. 0,1324 g gaben 18,6 ccm N bei 21° und 764 mm, entsprechend 16,00% N.

Nitrat,  $C_{17}H_{15}N_4.HNO_3$ , entsteht, wenn man obige Base mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte digeriert. Aus verdünntem Alkohol gewinnt man das Salz in blavioletten kleinen Nadelchen.

- I. 0,1355 g gaben 20,6 ccm N bei 20° und 750 mm, entsprechend 17,07% N.
- II. 0,1170 g gaben 17,6 ccm N bei 20° und 760 mm, entsprechend 17,12% N (ber. 17,29% N).

Chlorid,  $C_{17}H_{15}N_4.HCl + 2H_2O$ , man behandelt die freie Base mit verdünnter HCl bei Wasserbadwärme und krystallisiert das nach dem Erkalten abgeschiedene blaßviolette Salz aus verdünntem Alkohol. Man gewinnt es so in schwarzen, seidenglänzenden Nadeln, die grünlichen Oberflächenschimmer zeigen.

### 134 Tröger u. Lange: o-, m- und p-Toluolazo- usw.

Beim Trocknen bei 105° erfolgte die Abspaltung des Krystallwassers.

- I. 0,1418 g Salz verloren 0,0153 g H<sub>2</sub>O, entspr. 10,79% H<sub>2</sub>O.
- II. 0,1261 g Salz verloren 0,0136 g H<sub>2</sub>O, entspr. 10,78% H<sub>2</sub>O.
- III. 0,1754 g Salz verloren 0,0194 g H<sub>2</sub>O, entspr. 11,06% H<sub>2</sub>O.
- Die Formel C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>.HCl + 2H<sub>2</sub>O verlangt 10,80% H<sub>2</sub>O.
- IV. 0,1548 g des lufttrockenen Salzes gaben 0,0671 g AgCl entspr. 10,73% Cl.
- V. 0,2268 g gaben 0,1017 g AgCl, entsprechend 11,09% Cl (ber. 10,63% Cl).

Auch im H<sub>2</sub>O-freien Salze sind Chlorbestimmungen ausgeführt worden.

- VI. 0,1126 g gaben 0,0542 g AgCl, entsprechend 11,91% Cl.
- VII. 0,0992 g gaben 0,0483 g AgCl, entsprechend 12,05% Cl (ber. 11,92%).

**Sulfat.** Dieses nicht analysierte Salz bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, stahlblaue, stäbchenförmige Krystalle, die Krystallwasser zu enthalten scheinen, da beim Trocknen des Salzes bei 105° die Farbe desselben in Moosgrün umschlägt.

Kaliumsalz der m-Toluolazo- $\alpha$ -naphthylhydrazinsulfosäure, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>NH.NH.SO<sub>3</sub>K. Die Darstellung geschah in analoger Weise wie bei den isomeren Verbindungen. Die Diazotierung des m-Toluolazo- $\alpha$ -naphthylamins erfolgte unter Anwendung von überschüssiger HCl (etwa 5 Mol.) und festem Natriumnitrit bei etwa 10° und kräftigem Rühren (etwa 1/2 Stunde). Umsetzung der Diazoniumsalzlösung mit alkalischer Kaliumsulfidlösung und Reduktion des gebildeten m-toluolazo- $\alpha$ -naphthylidiazosulfosauren Kaliums mit Schwefelammon führte zu dem Kaliumsalz der Hydrazinsulfosäure. Die Menge der zur Reduktion angewendeten Schwefelammonlösung entsprach der gleichen Gewichtsmenge des feuchten Salzes, die zum Lösen nötige Wassermenge entsprach der 100fachen Gewichtsmenge des Salzes. Man erhitzt das Ganze in einer Schale bis zum Verjagen des überschüssigen H<sub>2</sub>S und läßt dann die filtrierte Flüssigkeit erkalten. Man erhält so das Kaliumsalz der Hydrazinsulfosäure in Form kleiner rotbrauner Nadeln. Aus Wasser krystallisiert man es um.

- I. 0,1041 g im Vakuum über Chlorcalcium getrocknetes Salz gaben 18,2 ccm N bei 20° und 752 mm, entsprechend 14,28% N (ber. 14,30% N).
- II. 0,1158 g gaben 0,0258 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entspr. 9,8% K (soll 9,93%).

Tröger u. Lange: o-, m- und p-Toluolazo- usw. 135

Zur Gewinnung der m-Toluolazo- $\alpha$ -naphthylhydrazinsulfosäure,  $C_7H_7N_2C_{10}H_6NH.NH.SO_3H$ , zersetzt man das Kaliumsalz mit Mineralsäure und trocknet die rein violette Säure nach dem Auswaschen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure.

- I. 0,1323 gaben 0,2784 g  $CO_2$  und 0,0581 g  $H_2O$ , entspr. 57,39% C und 4,49% H (ber. 57,8% C; 4,49% H).
- II. 0,1221 g gaben 17,4 ccm N bei 22° und 754 mm, entsprechend 15,85% N (ber. 15,72% N).

Anisyliden-m-toluolazo- $\alpha$ -naphthylhydrazon,  $C_7H_7N_2C_{10}H_6NH.N:CHC_6H_4(OCH_3)$ , wird aus der Hydrazinsulfosäure, Anisaldehyd und wenig alkoholischer HCl beim kurzen Erwärmen (15 Minuten) auf dem Wasserbade in Form eines indigblauen Hydrazonsalzes erhalten. Das mit wäßrigem Ammoniak bereits in der Kälte reagierende Hydrazonsalz gab das freie Hydrazon, das aus wäßrigem Aceton in kaffeebraunen, feinkristallinen Gebilden vom Schmp. 159 bis 160° erhalten wurde.

- I. 0,1120 g gaben 0,3128 g  $CO_2$  und 0,0557 g  $H_2O$ , entsprechend 76,17% C und 5,56% H (ber. 76,11% C; 5,63% H).
- II. 0,1340 g gaben 16,9 ccm N bei 18° und 754 mm, entsprechend 14,38% N (ber. 14,21% N).

Chlorhydrat,  $C_{26}H_{22}N_4O.HCl$ , es bildet ein schwarzblaues Krystallpulver.

- I. 0,1101 g gaben 0,0858 g AgCl, entspr. 8,04% Cl (ber. 8,28%).
- II. 0,1008 g gaben 11,8 ccm N bei 22° und 752 mm, entsprechend 13,12% N (ber. 13,0%).

Weitere Versuchsreihen, die den drei o-(m, p)-Toluolazo- $\beta$ -naphthylaminen entsprechenden Hydrazinsulfosäuren darzustellen sind bisher daran gescheitert, daß die genannten Aminoazokörper infolge ihrer geringen basischen Eigenschaften bei der Diazotierung außerordentliche Schwierigkeiten boten, deshalb wurde von einer weiteren Verfolgung dieser Versuche abgesehen.



**Experimentaluntersuchung über einen etwaigen  
Einfluß elektronegativer Gruppen auf die  
Beweglichkeit der Methylen-Wasserstoffatome in  
arylsulfonierten Methylenderivaten;**

von

**J. Tröger und E. Nolte.**

(Eingegangen am 28. August 1920).

Im Benzylcyanid,  $C_6H_5CH_2CN$ , üben die beiden elektronegativen Gruppen  $C_6H_5$  und  $CN$  einen großen Einfluß auf die Beweglichkeit der Methylen-Wasserstoffatome aus. Noch stärker tritt diese Beweglichkeit in den von J. Tröger und seinen Mitarbeitern zuerst beschriebenen Arylsulfonacetonitrilen,  $RSO_2CH_2CN$ , zutage. Letztere Nitrile lösen sich in kalter Natronlauge unter Salzbildung und können aus solchen Lösungen durch Säuren wieder unverändert abgeschieden werden. Ferner ist der Wasserstoff der  $CH_2$ -Gruppe, analog wie beim Acetessigester durch Alkoholradikale ersetzbar, mit  $NOOH$  geben diese Arylsulfonacetonitrile Oxime, mit Aldehyden Kondensationsprodukte, mit Diazoniumsalzen schließlich Hydrazone. All diese Reaktionen zeigen, wie schon V. Meyer<sup>1)</sup> in seiner Mitteilung über die negative Natur organischer Radikale erkannt hat, daß die  $RSO_2$ -Gruppe, analog der  $RCO_2$ -Gruppe einen relativ starken elektronegativen Charakter besitzt. Daß aber eine solche bei den Arylsulfonacetonitrilen durch  $RSO_2$ , einerseits und  $CN$  andererseits verursachte Beweglichkeit der Methylen-Wasserstoffatome durch andere in den Verbindungskomplex eingeführte Gruppen auch im entgegengesetzten Sinne beeinflußt werden kann, lehren Versuche von J. Tröger und R. Wunderlich.<sup>2)</sup> Hiernach sind nämlich Arylsulfonpropionitrile  $CH_3CH(SO_2)CN$  nicht mehr alkalilöslich, dafür aber leichter verseifbar. Die in die  $CH_2$ -Gruppe eingeführte  $CH_3$ -Gruppe scheint, nach allem bisher Beobachteten

<sup>1)</sup> Ber. 20, 2947.

<sup>2)</sup> Arch. Pharm. 253, 214.

zu schließen, das Hemmnis zu sein. Daß aber auch in den Benzolrest einer Phenylsulfongruppe eingeführte elektronegative Elemente einen gewissen Einfluß auf die Ersetzbarkeit der Methylen-Wasserstoffatome ausüben können, lehren Versuche von J. Tröger und P. Västerling<sup>1)</sup>, nach denen die Darstellung von festen Natriumverbindungen beim p Chlor- bzw. p-Brombenzolsulfonacetonitril gelang, während dies beim Benzolsulfonacetonitril nicht möglich ist. Es ist nun ferner aus den Versuchen von J. Tröger und O. Beck<sup>2)</sup> ersichtlich, daß  $\text{RSO}_2$  und  $\text{RCO}_2$  nicht den gleichen elektronegativen Charakter zeigen, denn  $\text{RCO}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$  zeigt eine außergewöhnliche Beweglichkeit seiner Methylen-Wasserstoffatome, ein Arylsulfonaceton  $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$  hingegen nicht oder nur in beschränktem Maße. Die Arylsulfonacetone sind zwar in kalter Natronlauge löslich, vermögen jedoch keine der Kondensationsreaktionen zu geben, die Acetessigester in so hervorragendem Maße zeigt. Weitere Versuchsreihen von E. Fromm<sup>3)</sup> einerseits und E. Lawes<sup>4)</sup> andererseits liefern ausgezeichnete Beweise für den elektronegativen Charakter des Phenylsulfonrestes, lehren aber auch gleichzeitig, daß  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2$  einen schwächeren elektronegativen Charakter als  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$  besitzen. In der vorliegenden Experimentaluntersuchung sollte nun die Frage entschieden werden, ob Sulfone der allgemeinen Formeln  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  oder  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$  (in denen  $\text{X} = \text{NO}_2$  oder Halogen oder  $\text{OH}$ ) leicht bewegliche Wasserstoffatome in der  $\text{CH}_2$ -Gruppe enthalten, d. h. alkalilöslich und zu Kondensationsreaktionen befähigt sind. Diese Frage wurde in negativem Sinne entschieden. Die in die Phenylgruppen eingetretenen elektronegativen Atome (Chlor, Brom) oder Gruppen ( $\text{NO}_2$ ) erhöhen den sauren Charakter nicht, sie sind hierzu scheinbar von der Methylengruppe räumlich zu weit entfernt. Nähert man z. B.  $\text{NO}_2$  oder  $\text{CN}$  dem  $\text{CH}_2$ , wie dies in Verbindungen der allgemeinen Formeln  $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$  oder  $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{CN}$  der Fall ist, so beobachtet man sowohl Alkalilöslichkeit wie Kondensationsfähigkeit. Wenn in den Versuchsreihen von E. Fromm und J. Wittmann<sup>5)</sup> kein Fehler ist, so hätte man

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 72, 336.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 87, 289.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 253, 161.

<sup>4)</sup> Ber. 25, 347.

<sup>5)</sup> Ber. 41, 2270.



138 Tröger u. Nolte: Arylsulfonierte Methylanderiv.

erwarten können, daß Sulfone der Formel  $X.C_6H_4SO_2CH_2C_6H_5$  bewegliche  $CH_2$ -Wasserstoffatome enthalten müßten, denn nach den genannten Autoren soll bei Einwirkung von Jodmethyl und Natronlauge auf das p-Nitrobenzylbenzylsulfon,  $NO_2.C_6H_4SO_2CH_2C_6H_5$ , eine Dimethylverbindung  $NO_2.C_6H_4SO_2.C(CH_3)_2C_6H_5$  gebildet werden. Auffallend an dieser Literaturangabe war der gleiche Schmelzpunkt des methylierten und des nicht methylierten Sulfons. Beide sollen sich nur durch ihre verschiedene Löslichkeit unterscheiden. Bei einer Nachprüfung dieser Literaturangabe bestätigte sich jene Angabe nicht, und genannte Autoren scheinen in ihrem sog. Dimethylderivat das nicht angegriffene Sulfon in Händen gehabt zu haben; es wird das auch durch analoge Methylierungsversuche am m-Isomeren, die gleichfalls negativ ausfielen, sehr wahrscheinlich gemacht. Wenn tatsächlich ein in den Benzolrest der Benzolsulfongruppe eingeführtes  $NO_2$  einen acidifizierenden Einfluß verursacht hätte, so hätte man eine gleiche Wirkung erwarten dürfen bei Sulfonen der allgemeinen Formel  $C_6H_5SO_2CH_2C_6H_4NO_2$ . Aber auch diese Körper waren weder alkalilöslich, noch zu Kondensationsreaktionen befähigt.

Experimenteller Teil.

Benzolsulfon-m-nitrophenylmethan,  $C_6H_5SO_2CH_2.C_6H_4NO_2(m)$ , erhält man, wenn äquivalente Mengen von m-Nitrobenzylchlorid und benzolsulfinsaures Natrium in alkoholischer Lösung so lange auf dem Wasserbade erhitzt werden, bis in der alkoholischen Flüssigkeit das Chlorid durch den Geruch nicht mehr nachzuweisen ist. Nach Abdampfen des Alkohols behandelt man schließlich den Rückstand mit kaltem Wasser und reinigt den in Wasser unlöslichen Teil durch Krystallisieren aus Chloroform oder Eisessig. Das Sulfon bildet weiße, glänzende Nadeln vom Schmp.  $163^\circ$ .

- I. 0,1678 g gaben 0,8462 g  $CO_2$  und 0,0608 g  $H_2O$ , entsprechend 56,27% C und 4,02% H.
- II. 0,2790 g gaben 11,5 ccm N bei  $12^\circ$  u. 758 mm, entspr. 4,98% N.
- III. 0,1921 g gaben 0,1604 g  $BaSO_4$ , entsprechend 11,51% S.

Die Formel  $C_{12}H_{11}O_4NS$  verlangt C = 56,32%, H = 3,97%, N = 5,05%, S = 11,52%.

In 15 prozent. wäßriger Natronlauge erwies sich das Sulfon als unlöslich. Daß hierbei die Stellung des  $\text{NO}_2$  ohne Einfluß ist, lehrten analoge Versuche mit der o- und p-Verbindung.

Benzolsulfon-o-nitrophenylmethan,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NS}$ , wird analog der m-Verbindung in weißen, glänzenden Nadeln (aus wenig Eisessig) vom Schmp.  $113^\circ$  erhalten.

- I. 0,2059 g gaben 0,1715 g  $\text{BaSO}_4$ , entspr. 11,45% S (ber. 11,52%).
- II. 0,4801 g gaben 21,5 ccm N bei  $10^\circ$  und 750 mm, entsprechend 5,28% N (ber. 5,05%).

Auch dieses Sulfon erwies sich in 15 prozent. wäßriger Natronlauge unlöslich. Methylierungsversuche, bei denen das Sulfon mit Jodmethyl und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  12 Stunden im Rohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt wurde, gaben das Ausgangsmaterial zurück. Gleichfalls negativ verlief ein Versuch, durch Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf die alkoholische, mit wäßriger Natriumacetatlösung versetzte Sulfonlösung eine Hydrazonverbindung von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}(\text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  zu erhalten. All diese negativen Versuche sprechen für die Nichtbeweglichkeit der Methylen-Wasserstoffatome.

Benzolsulfon-p-nitrophenylmethan,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NS}$ , weiße Krystallkrusten, aus viel Chloroform oder Eisessig, Schmp.  $207^\circ$ , unlöslich in Natronlauge.

- I. 0,1527 g gaben 0,1274 g  $\text{BaSO}_4$ , entspr. 11,46% S (ber. 11,52%).
- II. 0,3968 g gaben 17 ccm N bei  $15^\circ$  und 755 mm, entsprechend 4,98% N (ber. 5,05%).

Vorstehende Nitroverbindungen sind nun weiterhin in die entsprechenden Aminoverbindungen übergeführt, um von diesen zu den Oxyderivaten zu gelangen, von denen aber nur die m-Verbindung dargestellt wurde.

Benzolsulfon-o-aminophenylmethan,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS} = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  (o), wird erhalten, wenn man die Eisessiglösung des entsprechenden Nitroderivates nach Zusatz von etwas rauchender  $\text{HCl}$  und der berechneten Zinnmenge bis zum Verschwinden des letzteren auf dem Wasserbade erhitzt, die mit Wasser verdünnte Lösung entzinnt, das Amin mittels Ammoniak abscheidet und aus Alkohol reinigt. Man erhält so schwach bräunlich bzw. schmutzig weiße Krystallnadeln vom Schmp.  $174^\circ$ , die unlöslich in Wasser sind.

## 140 Tröger u. Nolte: Arylsulfonierte Methylenderiv.

- I. 0,1470 g gaben 0,8392 g  $\text{CO}_2$  und 0,0742 g  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 62,92% C und 5,61% H.
- II. 0,1591 g gaben 0,1505 g  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 12,95% S.
- III. 0,2064 g gaben 10,5 ccm N bei 18° u. 756 mm, entspr. 5,98% N.

(Ber. auf die Formel  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$ : C = 63,16; H = 5,26; N = 5,66; S = 12,96%.)

Das Chlorhydrat der Base bildet unregelmäßige, in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Benzolsulfon-m-aminophenylmethan,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$ , analog der o-Verbindung bereitet, derbe hellbraune, bei 189° schmelzende Nadeln (aus Alkohol), schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

- I. 0,2110 g gaben 0,1999 g  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 13,01% S.
- II. 0,2808 g gaben 13,75 ccm N bei 17° und 745 mm, entsprechend 5,69% N.

Die Formel  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$  verlangt 12,96% S und 5,66% N.

Das Chlorhydrat der m-Base bildet weiße, büschelförmige, glänzende Nadeln.

Benzolsulfon-p-aminophenylmethan,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$ . Diese analog den Isomeren dargestellte Verbindung ist bereits schon von O. Hinsberg und A. Himmelschein<sup>1)</sup> auf anderem Wege, d. h. aus p-Aminobenzylalkohol und Benzolsulfinsäure, erhalten und als Aminotolylphenylsulfon,  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NH}_2)\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , beschrieben worden. Daß es sich nicht um ein Aminotolyl-derivat, sondern um ein Aminophenylmethanderivat handelt, wird durch die Identität der von genannten Autoren erhaltenen Verbindung mit dem Reduktionsprodukt des Benzolsulfon-p-nitrophenylmethans bewiesen. Als Schmelzpunkt wurde 176°, entsprechend der Literaturangabe gefunden.

Von den drei beschriebenen Aminoverbindungen war, nachdem die entsprechenden Nitroverbindungen sich bereits als in NaOH unlöslich erwiesen hatten, eine Alkalilöslichkeit nicht zu erwarten, ebensowenig ein Ersatz der Methylen-Wasserstoffatome durch Alkyle. Wohl aber war eine Alkylierung der Wasserstoffatome der  $\text{NH}_2$ -Gruppe zu vermuten. Diese Annahme konnte aber durch den Versuch nicht bestätigt werden. 12 und mehrstündiges Erhitzen der bei 176°

<sup>1)</sup> Ber. 20, 2022.



schmelzenden Verbindung mit Jodmethyl und Natriumäthylat im Röhr bei Wasserbadtemperatur gab das Ausgangsmaterial zurück. Der Schmelzpunkt war der gleiche bei dem vermeintlichen Methylierungsprodukte wie bei dem Ausgangsmaterial. Ein Gemisch beider zeigte keine Schmelzpunkterniedrigung und die Elementaranalyse bestätigte, daß eine Methylierung nicht erfolgt ist.

Um in einem Benzolsulfonaminophenylmethan  $\text{NH}_2$  durch  $\text{OH}$  zu ersetzen, wurde die m-Verbindung gewählt, da deren Chlorhydrat durch  $\text{H}_2\text{O}$  nicht hydrolytisch gespalten wird.

Benzolsulfon-m-oxyphenylmethan,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{SO}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}(m)$ . Zur Darstellung dieser Verbindung bereitet man sich durch Lösen von Benzolsulfon-m-amino-phenylmethan in mäßig konzentrierter Salzsäure durch Erwärmen das Chlorhydrat. Dieses beim Erkalten sich ausscheidende Salz diazotiert man wie üblich und erwärmt schließlich die erhaltene Diazoniumsalzlösung<sup>1)</sup> auf dem Wasserbade, bis die Gasentwicklung beendet ist. Hierbei tritt die Abscheidung eines braunen, öligen Produktes auf, das nach längerem Stehen erhärtet. Gereinigt wird dieses Phenol durch Lösen in Natronlauge, Wiederausfällen mit  $\text{HCl}$  und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Anwendung von Tierkohle. Man erhält so schmutzig weiße, sternförmig verästelte Nadelchen vom Schmp.  $125^\circ$ . Mit diesem Phenol wurden direkt Methylierungsversuche ausgeführt, um die Frage zu entscheiden, ob außer dem Wasserstoff des Hydroxyls auch die Wasserstoffatome der Methylengruppe durch  $\text{CH}_3$ -Gruppen zu ersetzen sind. Zu diesem Zwecke wurde das Phenol mit überschüssigem Jodmethyl und der für drei Natriumatome berechneten Äthylatmenge 24 Stunden im Röhr bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Nach Aufarbeitung der Reaktionsflüssigkeit resultierte schließlich eine Monomethylverbindung in Form gelblichweißer, bei  $109^\circ$  schmelzender Blättchen, in denen es sich ohne Zweifel um eine Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$  handeln dürfte.

0,0679 g gaben 0,1601 g  $\text{CO}_2$  und 0,0348 g  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 64,30% C und 5,65% H.

<sup>1)</sup> Mit alkalischer  $\beta$ -Naphthollösung gab das Diazoniumsalz einen Farbstoff (zinnberrote, bei  $217^\circ$  schmelzende Nadelchen, aus Alkohol).

Eine trimethylierte Verbindung  $C_6H_5SO_2C(CH_3)_3C_6H_5OCH_3$  verlangt  $C = 66,21\%$ ,  $H = 6,21\%$ , eine monomethylierte Verbindung  $C_6H_5SO_2 \cdot CH_3C_6H_5OCH_3$  würde  $C = 64,13\%$  und  $5,84\%$   $H$  verlangen. Hieraus ergibt sich, daß auch eine in die Phenylgruppe eingeführte Hydroxylgruppe die Beweglichkeit der Methylen-Wasserstoffatome nicht zu beeinflussen scheint, da sonst eine Trimethylverbindung hätte resultieren müssen.

Nachdem durch die oben beschriebenen Versuchsreihen erkannt war, daß die räumlich von  $CH_3$  entfernte  $NO_2$ -Gruppe, ähnlich wie die räumlich entfernte  $CN$ -Gruppe in den von J. Tröger und O. Beck<sup>1)</sup> untersuchten Cyanbenzylarylsulfonen,  $RSO_2CH_2C_6H_4CN$ , einen acidifizierenden Einfluß auf die Methylen-Wasserstoffatome nicht ausübt, wurde die Darstellung des Benzolsulfonnitromethans versucht, von dem nach Analogie mit dem Phenylnitromethan und dem Benzolsulfonacetonitril die Ersetzbarkeit der Methylen-Wasserstoffatome anzunehmen war.

|                   |                         |                         |
|-------------------|-------------------------|-------------------------|
| $C_6H_5CH_2NO_2$  | $C_6H_5SO_2CH_2CN$      | $C_6H_5SO_2CH_2NO_2$    |
| Phenylnitromethan | Benzolsulfonacetonitril | Benzolsulfonnitromethan |

Benzolsulfonnitromethan,  $C_6H_5SO_2CH_2NO_2$ . Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Chlornitromethan mit benzolsulfinsaurem Natrium umgesetzt. Das Chlornitromethan gewinnt man nach Preibisch<sup>2)</sup> und Tscherniaks<sup>3)</sup> Angaben. Nach ersterem stellt man aus monochloressigsaurem Kalium und Kaliumnitrit Nitromethan dar, das über seine Natriumverbindung nach Tscherniak mittels Chlorwasser in Chlornitromethan verwandelt wird. Um eine gute Ausbeute an Nitromethan zu erhalten, muß man von absolut neutralem, monochloressigsaurem Kalium ausgehen, das man aus Monochloressigsäure und der genau berechneten Menge Pottasche (Gehalt titrimetrisch ermittelt) sich bereitet. Um das Chlornitromethan aus seiner wäßrigen Lösung zu isolieren, erwies es sich am zweckmäßigsten, die Reaktionsflüssigkeit in kleinen Anteilen abzudestillieren, und

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 87, 289.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 8, 316.

<sup>3)</sup> Ber. 8, 608.

zwar in der Weise, daß man das erste Viertel des Destillats sammelt, diese Destillatanteile ohne Rücksicht auf überdestillierten öligen Anteil vereinigt und wiederum das erste Viertel davon beim Destillieren auffängt. So reichert man nach und nach die Menge des Chlornitromethans an und wiederholt diese Prozedur, bis das erste Viertel des Destillats nur etwa noch 20 bis 30 ccm beträgt. Beim abermaligen Destillieren eines solchen Anteils geht schließlich nahezu reines Chlornitromethan als fast farbloses, spezifisch schweres, zu Tränen reizendes Öl über, das, mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet, bei  $122\text{--}123^\circ$  siedete. Als nun das Chlornitromethan mit benzolsulfinsaurem Natrium zwecks Darstellung des gewünschten Sulfons zur Umsetzung gebracht wurde, boten sich erhebliche Schwierigkeiten dar, die vielleicht für unüberwindlich angesehen worden wären, wenn nicht ein analoger, mit p-brombenzolsulfinsaurem Natrium ausgeführter Versuch ein etwas besseres Resultat ergeben hätte. Für die außergewöhnlich schlechte Ausbeute scheint in erster Linie der saure Charakter des Chlornitromethans in Betracht zu kommen. Die saure Reaktion verursacht ein Freiwerden der Sulfinsäure aus ihrem Salze, und nun kann in der Hitze die Sulfinsäure in Sulfonsäure und Disulfoxyd gespalten werden. Daß Chlornitromethan durch bei der Reaktion auftretendes oder anwesendes Wasser eine Zersetzung erleiden könne, ist nach der Reinigungsmethode dieses Präparats ausgeschlossen. Von einer Neutralisation des Chlornitromethans mittels Alkali ist abgesehen worden, da nach Tscherniak eine alkalische Lösung dieser Verbindung sich rasch zersetzt. Am besten verfährt man zur Darstellung des Benzolsulfonnitromethans so, daß man pulverisiertes, mit wenig Alkohol befeuchtetes benzolsulfinsaures Natrium mit der äquivalenten Menge Chlornitromethan im Rohr etwa einen Tag lang erhitzt, dann aus dem Rohrinhalt durch Abdampfen den Alkohol entfernt, den Rückstand zur Beseitigung von  $\text{NaCl}$  und nicht in Reaktion getretenem Sulfinat mit wenig kaltem Wasser behandelt und das mehr oder weniger klebrige Reaktionsprodukt durch Ausschütteln mit Äther entzieht. Entzieht man nunmehr dem Äther mit wäbrigem Ätzalkali das in Lauge lösliche Produkt und säuert den alkalischen Auszug an, so erhält man zuerst eine milchige Fällung, die beim Stehen das krystallinische Reaktionsprodukt



#### 144 Tröger u. Nolte: Arylsulfonierte Methylenderiv.

absetzt. Sowohl in Laugen als auch in Alkalicarbonatlösung ist die neue Verbindung löslich und wird aus solchen Lösungen beim Ansäuern wieder ausgeschieden. Bei einem der vielen zur Darstellung dieser Verbindung ausgeführten Versuche konnte ein aus wenig Chloroform in weißen Krystallen sich abscheidendes Produkt vom Schmp.  $151^{\circ}$  isoliert werden, dessen N-Bestimmung einen für die Formel  $C_6H_5SO_3CH_2NO_2$  stimmenden Wert liefert.

0,1212 g gaben 7 ccm N bei  $18^{\circ}$  und 756 mm, entspr. 6,98% N (ber. 6,97%).

Abgesehen von diesem einen Versuche konnte das Reaktionsprodukt immer nur als ein beim längeren Stehen krystallinisch erstarrendes Öl erhalten werden. Diese Produkte wurden durch Lösen in Alkali und Ausfällen mit Säure als weiße krystallinische, meist etwas klebrig sich anfühlende Körper durchweg in schlechter Ausbeute erhalten, so daß bei der Leichtlöslichkeit des Produktes in den üblichen Lösungsmitteln eine weitere Reinigung nicht möglich war. In derartigen, bei  $69$  bis  $72^{\circ}$  schmelzenden Reaktionsprodukten glaubten wir, es anfangs mit einer unreinen Benzolsulfinsäure (Schmp.  $83^{\circ}$ ) zu tun zu haben, zumal die qualitative N-Probe fast gänzlich versagte und beim Erhitzen mit einem Tropfen konzentrierter  $H_2SO_4$  die für Benzolsulfinsäure charakteristische Färbung eintrat. Hiergegen spricht aber ein in solchen Produkten gefundener N-Gehalt von 6,18% ( $C_6H_5SO_3CH_2NO_2$  verlangt N = 6,97%) und die Bildung eines mit Diazoniumsalz entstehenden, wohl charakterisierten Azokörpers.

Außer dem in NaOH löslichen Anteil des Reaktionsproduktes ist auch noch ein in NaOH unlöslicher öliger Anteil beobachtet worden, dessen Natur wegen unzureichender Materialmenge bisher nicht festgestellt werden konnte. Ferner konnte bei der Umsetzung zwischen Chlornitromethan und benzolsulfinsaurem Salz die Beobachtung gemacht werden, daß ein großer Teil des Sulfinats nicht in Reaktion trat, was weder durch längeres noch höheres Erhitzen ( $180^{\circ}$ ) sich vermeiden ließ. Ob es sich in dem bei  $151^{\circ}$  und dem niedriger schmelzenden Produkte um Isomere handelt, hat vorderhand nicht entschieden werden können.

Läßt man auf das bei  $69$ — $72^{\circ}$  schmelzende Produkt, dessen

alkoholische Lösung man mit einer konzentrierten wäßrigen Natriumacetatlösung versetzt hat, unter guter Kühlung langsam Benzoldiazoniumsalzlösung einwirken, so erhält man ein gelbes, beim Sammeln etwas klebrig werdendes Produkt, das aus verdünntem Alkohol rotgelbe, sternförmig angeordnete, bei 189° schmelzende Krystalle liefert. Es muß sich in dieser Verbindung um ein Hydrazon,  $C_6H_5SO_2C(N.NHC_6H_5)NO_2$ , oder um eine Azoverbindung,  $C_6H_5SO_2CH(N.NC_6H_5)NO_2$ , handeln. Mit diesen Formeln steht denn auch eine N-Bestimmung im Einklang.

0,1088 g gaben 12,5 ccm N bei 18° und 763 mm, entsprechend 14,18% N (ber. 13,77%).

So lückenhaft die vorhergehende Versuchsreihe ist, so läßt sie doch deutlich erkennen, daß ein Arylsulfonnitromethan von der allgemeinen Formel  $RSO_2CH_2NO_2$  leicht bewegliche Methylene-Wasserstoffatome enthält. Versuche, Chlornitromethan mit anderen sulfinsauren Salzen zu besser faßbaren Reaktionsprodukten umzusetzen, haben bei  $\alpha$ -naphthalinsulfinsaurem Natrium auch nur zu einem alkalilöslichen, N-haltigen Körper geführt. Etwas günstiger verlief ein Versuch mit p-brombenzolsulfinsaurem Salz, über den weiter unten berichtet wird, bei dem aber gleichfalls nur eine höchst mangelhafte Ausbeute erzielt werden konnte.

Um die Wirkung von elektronegativen Substituenten, Halogen im Phenyl der Arylsulfongruppe und  $NO_2$  in der direkt am  $CH_2$  gebundenen  $C_6H_5$  zu studieren, sind durch Umsetzung von p-chlor- (bzw. brom- oder jod-)benzolsulfinsaurem Natrium mit den drei Nitrobenzylchloriden(o, m, p) die p-Halogenbenzolsulfonnitrophenylmethane von der allgemeinen Formel  $(X)C_6H_4SO_2CH_2C_6H_4NO_2$  dargestellt worden. Zu diesem Zwecke erhitzt man die Sulfinate mit der äquivalenten Menge Nitrobenzylchlorid und wenig Alkohol im Kolben mit Steigrohr auf dem Wasserbade, bis der Geruch des Chlorids nicht mehr wahrnehmbar, dampft dann den Alkohol ab und reinigt den in Wasser unlöslichen Teil des Abdampfrückstandes durch Krystallisation.

p-Chlorbenzolsulfon-p-nitrophenylmethan,  
 $C_{13}H_{10}O_4NSCl = ClC_6H_4SO_2CH_2C_6H_4NO_2$ , büschelförmige, weiße Nadeln, aus Alkohol, unlöslich in 15 prozent. Lauge, in Wasser und in Äther. Schmp. 162°.



146 Tröger u. Nolte: Arylsulfonierte Methylenderiv.

- I. 0,1068 g gaben 0,0496 g AgCl, entspr. 11,49% Cl (ber. 11,80%).  
II. 0,2069 g gaben 8,4 ccm N bei 21° und 758 mm, entsprechend 4,59% N (ber. 4,49%).

p-Chlorbenzolsulfon-m-nitrophenylmethan,  
 $C_{13}H_{10}O_4NSCl$ , weiße, glänzende, in Alkali unlösliche Krystallblättchen (aus Alkohol), Schmp. 179°.

- I. 0,1407 g gaben 0,064 g AgCl, entspr. 11,25% Cl (ber. 11,8%).  
II. 0,2202 g gaben 9,4 ccm N bei 21° und 746 mm, entsprechend 4,74% N (ber. 4,49%).

p-Chlorbenzolsulfon-o-nitrophenylmethan, gelblichweiße, unregelmäßige, bei 137° schmelzende Krystallgebilde, aus Alkohol, unlöslich in Lauge.

- I. 0,1187 g gaben 0,0539 g AgCl, entspr. 11,24% Cl (ber. 11,8%).  
II. 0,3298 g gaben 14,2 ccm N bei 18° und 748 mm, entsprechend 4,83% N (ber. 4,49%).

Auch die nachstehend beschriebenen Bromderivate erwiesen sich als unlöslich in Lauge, nicht alkylierbar und kuppelten nicht mit Diazoniumsalzen.

p-Bromphenylsulfon-o-nitrophenylmethan,  
 $C_{13}H_{10}O_4SNBr = BrC_6H_4SO_2CH_2C_6H_4NO_2$ , tafelförmige Blättchen, aus Alkohol oder Chloroform, Schmp. 137°.

- I. 0,2641 g gaben 0,4212 g  $CO_2$  und 0,0642 g  $H_2O$ , entsprechend 48,70% C und 2,71% H (ber. 48,82% C, 2,88% H).  
II. 0,2531 g gaben 9,4 ccm N bei 22° und 762 mm, entsprechend 4,22% N (ber. 3,93%).  
III. 0,1929 g gaben 0,1211 g  $BaSO_4$ , entspr. 8,68% S (ber. 8,99%).

p-Brombenzolsulfon-m-nitrophenylmethan, weißes Krystallpulver, aus mikroskopischen, tafelförmigen Kryställchen bestehend, aus viel Alkohol oder Chloroform, Schmp. 182°.

- I. 0,104 g gaben 0,0677 g  $BaSO_4$ , entspr. 8,94% S (ber. 8,99%).  
II. 0,8048 g gaben 12 ccm N bei 24° und 754 mm, entsprechend 4,80% N (ber. 3,93%).

p-Brombenzolsulfon-p-nitrophenylmethan, mikrokristallinisches Pulver, aus viel Alkohol, Schmp. 195°.

- I. 0,115 g gaben 0,0756 g  $BaSO_4$ , entspr. 9,08% S (ber. 8,99%).  
II. 0,8856 g gaben 14,8 ccm N bei 25° und 750 mm, entsprechend 4,20% N (ber. 3,98%).

Die vorstehend angeführten Nitroverbindungen wurden durch Einwirkung von Zinn (für  $NO_2$  3 Sn) und rauchender

Salzsäure in Eisessiglösung zu den entsprechenden Amino-  
verbindungen reduziert. Nach vollendeter Reduktion fiel dann  
beim Verdünnen mit Wasser ein Teil des Chlorhydrats der  
entsprechenden Aminobase aus, ein weiterer Teil ergab sich  
aus dem mittels  $H_2S$  entzintten Filtrate. Aus den Chlor-  
hydraten wurden dann durch Umsetzung mit Soda oder Am-  
moniak die freien Amine gewonnen und diese schließlich durch  
Krystallisieren aus Alkohol oder Chloroform gereinigt.

p-Brombenzolsulfon-p-aminophenylmethan,  
 $C_{13}H_{13}O_2NSBr = BrC_6H_4SO_2CH_2C_6H_4NH_2$ , hellgelbe, bei  $187^\circ$   
schmelzende Nadeln, aus Alkohol, unlöslich in Wasser, leicht  
löslich in Alkohol.

- I. 0,1106 g gaben 0,1981 g  $CO_2$  und 0,0361 g  $H_2O$ , entsprechend  
47,62% C und 8,64% H (ber. 47,85% C, 8,68% H).
- II. 0,1811 g gaben 6,5 ccm N bei  $10^\circ$  und 762 mm, entsprechend  
4,32% N (ber. 4,29%).
- III. 0,1596 g gaben 0,0932 g AgBr, entspr. 24,85% Br (ber. 24,54%).

Chlorhydrat, reinweiße, silberglänzende Krystalle.

p-Brombenzolsulfon-m-aminophenylmethan,  
 $C_{13}H_{13}O_2NSBr$ , silberglänzende, etwas bräunlich schimmernde,  
bei  $146^\circ$  schmelzende Blättchen, aus Chloroform.

- I. 0,2633 g gaben 9,5 ccm N bei  $14^\circ$  und 749 mm, entsprechend  
4,23% N (ber. 4,29%).
- II. 0,155 g gaben 0,0907 g AgBr, entspr. 24,85% (ber. 24,54%).

Das Chlorhydrat bildet silberglänzende Krystalle.

Daß diese Aminoverbindungen in Lauge unlöslich sein  
würden, war anzunehmen. Auffallend aber ist an diesen Basen  
der Widerstand gegen eine Alkylierung. 18stündige Einwirkung  
von  $CH_3J$  und  $C_2H_5ONa$  im Rohr bei Wasserbadtemperatur  
führte bei einem Methylierungsversuche nicht zum Ziele, das  
unveränderte Ausgangsmaterial wurde hierbei zurückgewonnen.

p-Brombenzolsulfon-o-aminophenylmethan,  
 $C_{13}H_{13}O_2NSBr$ , tafelförmige Blättchen, aus Alkohol, in Wasser  
unlöslich, leicht löslich in Eisessig und Chloroform.

- I. 0,2612 g gaben 9,75 ccm N bei  $14^\circ$  und 747 mm, entsprechend  
4,86% N (ber. 4,29%).
- II. 0,1533 g gaben 0,0904 g AgBr, entspr. 25,0% Br (ber. 24,54%).

Das Chlorhydrat bildet derbe, prismatische, gelblich  
gefärbte Nadeln.

Um festzustellen, welchen Einfluß ein in die am  $\text{CH}_3$  gebundene Phenylgruppe eingetretenes Hydroxyl hat, ist das nachstehend beschriebene p-Brombenzolsulfon-p-oxyphenylmethan,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{SO}_3\text{Br} = \text{BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  (p), dargestellt worden. Zu dieser Verbindung gelangt man wie folgt. p-Brombenzolsulfon-p-aminophenylmethan bringt man mit  $\text{HCl}$  und Wasser in der Wärme in Lösung und fügt, um die Diazotierung zu ermöglichen, die berechnete Menge Natriumnitrit zu dem Chlorhydrat, das nach dem Erkalten aus der salzsauren Aminlösung sich ausscheidet, und das man in Form dieser Suspension in ein dickwandiges, gut verschließbares Glasgefäß eingefüllt hat. Um eine vollständige Diazotierung zu erzielen, taucht man dies Gefäß öfter in Wasser von 60 bis 70° ein und schüttelt, bis das suspendierte Chlorhydrat verschwunden und eine klare Lösung entstanden ist. So gelingt durch Anwendung von Druck und höherer Temperatur die Diazotierung des Aminokörpers in wenigen Minuten (Diazolösung gibt mit  $\beta$ -Naphthol einen roten Oxyazokörper). Erwärmt man nun die erwähnte klare Diazolösung auf dem Wasserbade, so trübt sich die Flüssigkeit unter N-Entwicklung und scheidet nach einiger Zeit einen gelblichweißen, flockigen Niederschlag ab. Dieser ist bis auf eine kleine Menge eines Nebenproduktes in  $\text{NaOH}$  mit bräunlicher Farbe löslich und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder gefällt. Verdünnt man jetzt mit Wasser und erhitzt bis zur Lösung, so scheidet sich das Phenol aus der wäßrig salzsauren Lösung beim Erkalten allmählich in wenig scharf charakterisierten Krystallgebilden ab, von gelblichweißer Farbe und dem Schmp. 194,5°.

0,1878 g gaben 0,0788 g  $\text{AgBr}$ , entspr. 24,83%  $\text{Br}$  (ber. 24,46%).

Gibt man zu diesem Phenol verdünnte Natronlauge, so scheint zunächst das Natriumsalz sich zu bilden, das bei hinreichender Verdünnung in der Wärme in Lösung geht und aus einer solchen Lösung in wenig charakteristischen Krystallgebilden erhalten wird. Durch den Eintritt des Hydroxyds in die Phenylgruppe wird die Wasserlöslichkeit der Oxyverbindung verständlich. In den vorstehend beschriebenen und den an späterer Stelle noch erwähnten Halogensubstituten des Benzolsulfonnitromethans ist die Alkaliunlöslichkeit, die Nichtalkylierbarkeit und die Unfähigkeit, mit Diazoniumsalzen zu reagieren,



charakteristisch, in dem folgenden p-Brombenzolsulfonnitromethan, bei dem  $\text{NO}_2$  ohne Vermittlung eines Benzolkerns am Methylen hängt, treffen wir hingegen eine Verbindung mit leicht beweglichen Wasserstoffatomen an, d. h. diese Verbindung ist alkalilöslich und reagiert mit Diazosalz. Ob sie alkylierbar ist und zu weiteren Kondensationsreaktionen, wie man solche bei Methylenverbindungen mit beweglichen Wasserstoffatomen antrifft, fähig ist, hat bisher wegen Materialmangel noch nicht entschieden werden können.

p-Brombenzolsulfonnitromethan,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{NSBr} = \text{BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ . Zu dessen Darstellung wird p-brombenzolsulfinsaures Natrium, mit wenig Alkohol durchfeuchtet, und der berechneten Menge Chlornitromethan im Rohr etwa einen Tag im Wasserbade erhitzt. Der viel, nicht in Reaktion getretenes sulfinsaures Salz enthaltende Rohrinhalt wird in einer Schale auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, der Abdampfrückstand mit wenig kaltem Wasser behandelt, und der in Wasser unlösliche, meist erst nach einiger Zeit fest werdende Rückstand in  $\text{NaOH}$  gelöst und aus der filtrierten Lösung mit Säure wieder ausgefällt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol gewinnt man schließlich die Nitroverbindung in Form weißer glänzender, bei  $161^\circ$  schmelzender Nadeln, die in Alkohol, Chloroform und verdünnter, wäßriger  $\text{NaOH}$  leicht löslich, in Äther hingegen schwer löslich sind. Die Ausbeute ist leider höchst mangelhaft, hat bisher aber nicht verbessert werden können.

- I. 0,1578 g gaben 0,1725 g  $\text{CO}_2$  und 0,0306 g  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 29,82% C und 2,17% H (ber. 30,00% C und 2,14% H).
- II. 0,1692 g gaben 7,25 ccm N bei  $18^\circ$  und 756 mm, entsprechend 5,01% N (ber. 5,00%).
- III. 0,1426 g gaben 0,0957 g  $\text{AgBr}$ , entspr. 28,63% Br (ber. 28,57%).

Gibt man zu einer alkoholischen Lösung des vorgenannten Körpers nach Zusatz einer konzentrierten wäßrigen Natriumacetatlösung unter guter Kühlung eine Benzoldiazoniumsalzlösung, so erhält man orangefarbene Flocken, die nach dem Krystallisieren aus Alkohol goldgelbe, bei  $164^\circ$  schmelzende Nadeln liefern.

- I. 0,1806 g gaben 12,00 ccm N bei  $18^\circ$  und 756 mm, entsprechend 10,82% N.
  - II. 0,0586 g gaben 0,0280 g  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 20,83% S.
- Eine Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{SBr}$  verlangt 10,98% N und 20,83% S.

150 Tröger u. Nolte: Arylsulfonierte Methylenderiv.

Es handelt sich in dieser Verbindung höchstwahrscheinlich nicht um einen gemischten Azokörper  $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{NO}_2$ , sondern um ein Hydrazon  $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}(\text{N}.\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{NO}_2$ .

Solche Hydrazone sind zur Salzbildung befähigt, und diese Eigenschaft zeigt auch der neue Körper. Er gibt beim Schütteln mit kalter Natronlauge ein Natriumsalz, das beim Verdünnen mit Wasser in der Wärme sich auflöst und beim Erkalten der Lösung in gelben dünnen Nadeln erhalten wird. Ansäuern der Salzlösung liefert das Ausgangsmaterial zurück.

Bei den nachstehend angeführten Jodverbindungen konnte wieder die Nichtbeweglichkeit der Methylen-Wasserstoffatome experimentell ermittelt werden.

p-Jodbenzolsulfon-o-nitrophenylmethan,  
 $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NSJ} = \text{JC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , erhält man aus o-Nitrobenzylchlorid und p-jodbenzolsulfinsäurem Natrium beim Erhitzen in alkoholischer Lösung. Kleine weiße, glänzende Blättchen, aus wenig Alkohol, Schmp.  $129^\circ$ .

- I. 0,1814 g gaben 0,2622 g  $\text{CO}_2$  und 0,041 g  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 39,42% C und 2,53% H (ber. 38,71% C und 2,48% H).
- II. 0,2398 g gaben 8,4 ccm N bei  $25^\circ$  und 758 mm, entsprechend 3,86% N (ber. 3,47%).

p-Jodbenzolsulfon-m-nitrophenylmethan,  
 $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NSJ}$ , weiße, glänzende Nadeln, aus viel Alkohol, Schmp.  $218^\circ$ , unlöslich in Wasser und in 15prozentiger Natronlauge und in Äther.

- I. 0,1418 g gaben 0,0815 g  $\text{BaSO}_4$ , entspr. 7,89% S (ber. 7,95%).
- II. 0,1856 g gaben 0,0791 g  $\text{AgJ}$ , entspr. 31,53% J (ber. 31,25%).

p-Jodbenzolsulfon-p-nitrophenylmethan, büschelförmige, braungelbe, bei  $223,5^\circ$  schmelzende, in NaOH unlösliche Nadeln, aus viel Alkohol.

- I. 0,1070 g gaben 0,0819 g  $\text{BaSO}_4$ , entspr. 7,95% S (ber. 7,95%).
- II. 0,1704 g gaben 0,0982 g  $\text{AgJ}$ , entspr. 31,17% J (ber. 31,25%).

Im Anschluß an die Jodbenzolderivate sind p-Tolyl-derivate dargestellt und untersucht worden, um einen etwaigen Einfluß eines in die Phenylgruppe des Benzolsulfonrestes eingetretenen Methyls zu ermitteln. Nach V. Pöpcke<sup>1)</sup> sind die drei Tolylcyanide  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN}$  benzylierbar, während ein in dem  $\text{CH}_2$

<sup>1)</sup> Ber. 21, 1931.

des Desoxybenzoin enthaltenes Methyl die Beweglichkeit des Methylenwasserstoffs auffallender Weise aufhebt. Die durch Umsetzung von p-toluolsulfinsaurem Salz und den drei Nitrobenzylchloriden entstehenden Tolylsulfonnitrophenylmethane erwiesen sich als alkaliunlöslich, nicht alkylierbar und zu Kondensationsreaktionen nicht befähigt.

p-Tolylsulfon-m-nitrophenylmethan,  $C_{14}H_{13}O_4NS = CH_3C_6H_4SO_2CH_2C_6H_4NO_2$ , weiße, oktaedrische, bei  $162^\circ$  schmelzende Krystalle, aus Alkohol.

- I. 0,1030 g gaben 0,2197 g  $CO_2$  und 0,0482 g  $H_2O$ , entsprechend 58,17% C und 4,69% H (ber. 57,73% C, 4,47% H).
- II. 0,2728 g gaben 12,1 ccm N bei  $25^\circ$  und 762 mm, entsprechend 4,95% N (ber. 4,87%).
- III. 0,1550 g gaben 0,1221 g  $BaSO_4$ , entspr. 10,83% S (ber. 11,02%).

p-Tolylsulfon-o-nitrophenylmethan,  $C_{14}H_{13}O_4NS$ , gelblichweiße, bei  $132^\circ$  schmelzende Nadeln, aus Alkohol.

- I. 0,2002 g gaben 0,1574 g  $BaSO_4$ , entspr. 10,76% S (ber. 11,02%).
- II. 0,2475 g gaben 11,2 ccm N bei  $23^\circ$  und 748 mm, entsprechend 4,99% N (ber. 4,81%).

p-Tolylsulfon-p-nitrophenylmethan,  $C_{14}H_{13}O_4NS$ , kleine weiße, glänzende Nadelchen mit schwach gelblichem Schimmer, Schmp.  $182^\circ$ .

- I. 0,1186 g gaben 0,0949 g  $BaSO_4$ , entspr. 11,00% S (ber. 11,02%).
- II. 0,2243 g gaben 10,2 ccm N bei  $21^\circ$  und 738 mm, entsprechend 5,00% N (ber. 4,81%).

Über die verschiedenen negativ ausgefallenen Methylierungsversuche, die, sofern nicht oben schon davon gesprochen, mit p-Chlorbenzolsulfonnitromethanen, p-Jodbenzol- und p-Toluolsulfonnitrophenylmethanen ausgeführt wurden, mag eine nähere detaillierte Beschreibung hier unterbleiben. Sie zeigen, daß weder Halogen, noch  $CH_3$  im Phenylrest der Benzolsulfongruppe als Substituenten den elektronegativen Charakter des Arylsulfonrestes zu erhöhen vermögen, ebensowenig wie ein in den Phenylrest eingetretenes  $NO_2$ .

Es wurde weiterhin der Einfluß einer in  $C_6H_4SO_2$  eingetretenen  $NO_2$ -Gruppe studiert, und deshalb sind Verbindungen von der Formel  $NO_2C_6H_4SO_2CH_2C_6H_5$  und  $NO_2C_6H_4SO_2CH_2C_6H_4NO_2$  dargestellt und auf ihre Eigenschaften untersucht worden. Wie in der Einleitung schon erwähnt, beschreiben E. Fromm und



J. Wittmann<sup>1)</sup> in dem p-Nitrophenylbenzylsulfon einen Körper vom Schmp. 169°, dessen Methylen-Wasserstoffatome bei Einwirkung von Jodmethyl und Natronlauge durch CH<sub>3</sub>-Gruppen ersetzbar sein sollen. Da die hierbei entstehende Dimethylverbindung NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> den gleichen Schmelzpunkt (169°) wie das Ausgangssulfon haben soll, nach den bisherigen Erfahrungen diese Angaben aber nicht sehr wahrscheinlich erschienen, so wurden die Versuche der genannten Autoren einer Kontrolle unterzogen. Zu diesem Zwecke wurde der von Kulenkampf (Dissert. Freiburg 1906) bereits beschriebene p-Nitrophenylbenzylthioäther, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)S·CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, durch Oxydation mittels KMnO<sub>4</sub> in das zugehörige Sulfon, NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, übergeführt. Der genannte Thioäther ist nach einer in den Ber. 18, 331 beschriebenen Methode aus p-Nitrochlorbenzol und K<sub>2</sub>S dargestellt, das hierbei entstandene p-Nitrothiophenol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)SH, wurde mittels C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ONa ins Natriumsalz und letzteres mit Benzylchlorid in alkoholischer Lösung in den bei 123° schmelzenden p-Nitrobenzolbenzylthioäther umgesetzt. Zur Prüfung des resultierenden Thioäthers ist eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0,2904 g gaben 14,5 ccm N bei 15° und 747 mm, entsprechend 5,81% N (ber. auf die Formel NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, N = 5,72%).

Die Oxydation des Thioäthers zum Sulfon geschah mittels KMnO<sub>4</sub>-Lösung bei Wasserbadtemperatur. Entfernt man, nachdem ein Überschuß von KMnO<sub>4</sub> vorhanden ist, diesen und das bei der Reaktion gebildete MnO<sub>2</sub> durch Zusatz von wäßriger SO<sub>2</sub>, so erhält man das Sulfon, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den von E. Fromm und J. Wittmann<sup>2)</sup> angegebenen Schmp. 169° zeigte (nach Kulenkampf soll der Schmp. 149° sein, doch scheint hier ein Irrtum vorzuliegen, auf den bereits E. Fromm hingewiesen hat): Als nun dieses bei 169° schmelzende Sulfon zwecks Methylierung mit CH<sub>3</sub>J und Natriumäthylat 12 Stunden im Rohr bei Wasserbadwärme erhitzt wurde, resultierte nach Aufarbeitung des Reaktionsproduktes das unveränderte Ausgangsmaterial, was sowohl der Schmelzpunkt eines Gemisches des vermeintlichen Methylierungsproduktes mit dem Ausgangsmaterial als auch eine Elementaranalyse bestätigte.

<sup>1)</sup> A. a. O.

<sup>2)</sup> A. a. O.

0,1146 g gaben 0,2891 g  $\text{CO}_2$  und 0,04149 g  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 56,89% C und 4,04% H.

Die Verbindungen  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  u.  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$  verlangen C = 56,82, H = 3,97% C = 59,01, H = 4,92%.

Auch das bisherige noch unbekannte m-Nitrobenzolsulfonphenylmethan,  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  verhält sich Alkylierungsmitteln gegenüber analog wie die von E. Fromm und J. Wittmann beschriebene p-Verbindung, d. h. der Ersatz der  $\text{CH}_3$ -Wasserstoffatome durch Alkoholradikale gelingt nicht. Die zur Darstellung dieses Sulfons nötige m-Nitrobenzolsulfinsäure, bzw. deren Alkalisalz wurde nach H. Limpricht<sup>1)</sup> aus m-Nitrobenzolsulfochlorid mittels Natriumsulfid<sup>2)</sup> bereitet. Das Sulfochlorid vom Schmp. 63–64° wurde nach Obermiller<sup>3)</sup> gewonnen und in kleinen Anteilen in eine warme wäßrige Lösung von neutralem  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (in 18 g  $\text{H}_2\text{O}$ ) eingetragen und die Lösung des Chlorides (im ganzen 9 g) durch kräftiges Schütteln und Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Hierbei ist darauf zu achten, daß die Flüssigkeit niemals sauer wird, es ist deshalb durch zeitweisen Zusatz einiger Tropfen 33prozentiger NaOH stets für alkalische Reaktion zu sorgen, da die bei dem Prozesse auftretende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch Alkali (etwa 4 g) gebunden werden muß: Die Umsetzung geschieht am besten im offenen Kolben, indem man von Zeit zu Zeit das verdampfende Wasser wieder ergänzt, um eine Salzabscheidung zu verhindern. Nachdem schließlich alles Chlorid umgesetzt, verdampft man die klare Lösung soweit als möglich auf dem Wasserbade, zieht den Abdampfückstand mit 95prozentigem Alkohol aus, verdampft den Alkohol dieses Auszuges und behandelt nunmehr den Rückstand mit absolutem Alkohol, wodurch abermals  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  als Rückstand sich ergibt. Man wiederholt diese Manipulation noch einige Male, um die letzten Reste von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zu entfernen, und erhält schließlich beim Einengen der alkoholischen Lösung das m-nitrobenzolsulfinsäure Natrium,  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$  in Form schwach gelb gefärbter Krystallkrusten. Daß es sich tatsächlich in diesem Salze um das Natriumsalz der gewünschten Sulfinsäure handelt, wurde durch Isolierung und Schmelzpunkt derselben nachgewiesen, sowie durch nachstehende Analyse.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 278, 289.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 89, 70.



154 Tröger u. Nolte: Arylsulfonierte Methylenderiv.

- I. 0,2048 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,0696 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , entsprechend 11,06% Na (ber. 11,0%).
- II. 0,2234 g gaben 0,2504 g  $\text{BaSO}_4$ , entspr. 15,40% S (ber. 15,82%).

Nach den kurzen Notizen, die von Limpricht über die Eigenschaften des genannten Salzes vorliegen, war mit einer allzu großen Reaktionsfähigkeit desselben von vornherein nicht zu rechnen. Wunderbarer Weise vollzog sich aber die Umsetzung desselben mit Benzylchlorid ziemlich glatt und führte zum:

m-Nitrobenzolsulfonphenylmethan,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS} = \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , man erhält es am besten, wenn man die oben genannten Komponenten in alkoholischer Lösung bei Wasserbadwärme so lange erhitzt, bis keine  $\text{NaCl}$ -Abscheidung mehr eintritt, und der scharfe Benzylchloridgeruch sich nicht mehr nachweisen läßt. Abdampfen des Alkohols, Behandeln des Rückstandes mit kaltem Wasser und Krystallisieren des in Wasser unlöslichen Anteiles aus Alkohol lieferte das Sulfon in gelblichweißen, seidenglänzenden, bei 160° schmelzenden Nadeln. Besser und rascher erfolgt die Gewinnung dieser Verbindung unter Anwendung von Druck.

- I. 0,1984 g gaben 0,1095 g  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 11,22% S.
- II. 0,0990 g gaben 0,0855 g  $\text{BaSO}_4$ , entspr. 11,85% S (ber. 11,57%).
- III. 0,1816 g gaben 8 ccm N bei 21° und 760, entsprechend 4,99% N (ber. 5,06%).

Auch dieses Sulfon ist in  $\text{NaOH}$  unlöslich und selbst beim 12stündigen Erhitzen mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und Alkoholat im Rohr nicht methylierbar. Durch Reduktion mit Sn und rauchender  $\text{HCl}$  in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur erhält man das m-Aminobenzolsulfonphenylmethan,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS} = \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , weiße, zugespitzte, zu Büscheln angeordnete Nadelchen vom Schmp. 119,5°. Diese Verbindung ist löslich in Wasser und Alkohol. Auffallend an diesem Sulfon ist entschieden seine Wasserlöslichkeit.

- I. 0,1636 g gaben 0,3781 g  $\text{CO}_2$  und 0,0786 g  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 63,03% C und 5,37% H (ber. 63,16% C und 5,26% H).
- II. 0,1664 g gaben 8 ccm N bei 20° und 764 mm, entsprechend 5,68% N (ber. 5,66%).

Um schließlich festzustellen, ob 2  $\text{NO}_2$ -Gruppen, von denen die eine in  $\text{C}_6\text{H}_5$ , die andere in  $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$  eingetreten ist, die Methylwasserstoffe beweglich zu machen imstande ist, wurden

Verbindungen von der Formel  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  durch Umsetzung von m-nitrobenzolsulfonsäurem Natrium mit den drei Nitrobenzylchloriden dargestellt. Nach A. Meyer<sup>1)</sup> gelingt es nämlich, die Wasserstoffatome der Methylengruppe im Phenyl-essigester beweglich zu machen, wenn in die Phenylgruppe zwei  $\text{NO}_2$ -Gruppen eingeführt werden. Leider hat sich bei den Sulfonen eine Beweglichkeit der Methylen-Wasserstoffatome auf diese Weise nicht erzielen lassen. Sie sind alle drei in NaOH unlöslich und nicht methylierbar.

m-Nitrobenzolsulfon-p-nitrophenylmethan,  
 $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{S} = \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ; man läßt die Komponenten im Rohr bei Wasserbadtemperatur einwirken. Bräunlich gefärbte, tafelförmige Krystalle, aus viel Alkohol, Schmp.  $192^\circ$ . Diese Verbindung gibt von den drei Isomeren die schlechteste Ausbeute.

- I. 0,1948 g gaben 0,8461 g  $\text{CO}_2$  und 0,0578 g  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 48,46% C und 3,29% H (ber. 48,44% C, 3,10% H).
- II. 0,1306 g gaben 10,2 ccm N bei  $21^\circ$  und 760 mm, entsprechend 8,84% N (ber. 8,69%).

m-Nitrobenzolsulfon-o-nitrophenylmethan,  
 $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$ , bräunliche, keulenförmige, bei  $184^\circ$  schmelzende Krystalle, aus Alkohol.

- I. 0,1018 g gaben 8 ccm N bei  $21^\circ$  und 760 mm, entsprechend 8,93% N (ber. 8,69%).
- II. 0,1992 g gaben 0,1468 g  $\text{BaSO}_4$ , entspr. 10,12% S (ber. 9,96%).

m-Nitrobenzolsulfon-m-nitrophenylmethan,  
 $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$ . Das Reaktionsgemisch bildet zunächst eine schmierige, in Wasser unlösliche Masse, die nach dem Aufstreichen auf einen Tonteller aus Alkohol in gelblichweißen, bei  $171^\circ$  schmelzenden Nadeln gewonnen wurde.

- I. 0,1171 g gaben 0,0829 g  $\text{BaSO}_4$ , entspr. 9,73% S (ber. 9,96%).
- II. 0,1029 g gaben 8,1 ccm N bei  $21^\circ$  und 762 mm, entsprechend 8,91% N (ber. 8,69%).

Wie E. Knövenagel<sup>2)</sup> nachgewiesen hat, ist Acetonitril nicht auf direktem Wege alkylierbar, da eine CN-Gruppe zur Beweglichkeit der an ein benachbartes Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatome nicht genügt. In  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$  sind die Methylen-Wasserstoffatome beweglich, ebenso im Benzol-

<sup>1)</sup> Ber. 21, 1306.

<sup>2)</sup> Ber. 21, 1344.

sulfonacetonitril,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CN}$ , während nach Knövenagel Phenylbenzylsulfon,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , wunderbarer Weise keine beweglichen Methylen-Wasserstoffatome enthält. Es hat sich nun auch nach Einführung zweier  $\text{NO}_2$ -Gruppen in dieses Sulfon, wie die oben beschriebenen Versuche lehren, eine Beweglichkeit nicht erzielen lassen. Daß ein Nitrobenzolsulfonacetonitril,  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CN}$ , aber bewegliche Wasserstoffatome enthalten müsse, konnte man von vornherein als feststehend annehmen. Als zwecks Darstellung eines solchen Nitrils m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium mit Monochloracetonitril zur Umsetzung gebracht werden sollte, zeigte sich, daß das m-nitrobenzolsulfonsaure Salz im Vergleich zu den bisher in dieser Hinsicht geprüften sulfonsauren Salzen sich nur schwierig mit dem Nitril in Reaktion bringen ließ. Die Einführung einer  $\text{NO}_2$ -Gruppe in benzolsulfonsaures Salz scheint, wie auch schon aus den Limprichtschen Umsetzungsversuchen mit diesem Salze hervorgeht, die Reaktionsfähigkeit des in dem Salze enthaltenen Na-Atoms zu schwächen. Nur wenn man das mit wenig Alkohol durchfeuchtete, fein zerriebene Salz mit Monochloracetonitril im Rohr einen Tag lang auf etwa  $130^\circ$  erhitzt, ist eine Umsetzung zu erreichen. Der vom Alkohol befreite schwarze Rohrinhalt gibt, mit kaltem Wasser behandelt, an dieses das gebildete NaCl und das nicht in Reaktion getretene sulfonsaure Salz ab. Nimmt man dann den in  $\text{H}_2\text{O}$  unlöslichen klebrigen Rückstand mit kalter wäßriger Natronlauge auf und versetzt das alkalische Filtrat mit Säure, so erhält man schließlich nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle, allerdings in mangelhafter Ausbeute das m-Nitrobenzolsulfonacetonitril,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2\text{S} = \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CN}$ , in Form gelblichweißer, bei  $119,5\text{--}120^\circ$  schmelzender Blättchen.

- I. 0,1132 g gaben 0,1761 g  $\text{CO}_2$  und 0,0298 g entsprechend 42,44% C und 2,92% H (ber. 42,48% C, 2,65% H).
- II. 0,1120 g gaben 12 ccm N bei  $18^\circ$  und 756 mm, entsprechend 12,5% N (ber. 12,39%).
- III. 0,1148 g gaben 0,1203 g  $\text{BaSO}_4$ , entspr. 14,4% S (ber. 14,16%).

Daß in diesem Nitril die Methylen-Wasserstoffatome leicht beweglich sind, beweisen seine Alkalilöslichkeit, ferner die Kondensationsfähigkeit mit Aldehyden und mit Diazoniumsalzen.



Anisal-m-nitrobenzolsulfonacetonitril oder m-Nitrobenzolsulfon- $\beta$ (p)-methoxymethylsäurenitril,  $C_{10}H_{11}O_5N_2S = NO_2C_6H_4SO_2C(CH_3O)CN$ , entsteht, wenn man jenes Nitril mit Anisaldehyd in wäßrig alkoholischer Suspension nach Zusatz eines Tropfens NaOH kurze Zeit erhitzt und das hierbei entstehende Reaktionsprodukt nochmals aus Alkohol krystallisiert. Seideglänzende, hellgelbe, bei  $160^\circ$  schmelzende Nadeln.

I. 0,1026 g gaben 0,2094 g  $CO_2$  und 0,0821 g  $H_2O$ , entsprechend 55,64% C und 3,56% H (ber. 55,81% C und 3,49% H).

II 0,1020 g gaben 7,0 ccm N bei  $18^\circ$  und 752 mm, entsprechend 7,96% N (ber. 8,14%).

m-Nitrobenzolsulfonbenzolazonacetonitril bzw. Phenylhydrazon des m-Nitrobenzolsulfonformylcyanids,  $C_{14}H_{10}O_4N_4S = NO_2C_6H_4SO_2CH(N_2C_6H_5)CN$  bzw.  $NO_2C_6H_4SO_2C(NH_2C_6H_5)CN$  entsteht, wenn man Benzoldiazoniumchloridlösung zu einer mit essigsaurem Natrium versetzten alkoholischen Lösung des m-Nitrobenzolsulfonacetonitrils gibt. Das Reaktionsprodukt ist mehr oder weniger harzig; es wird durch Lösen in KOH, Ausfällen mit HCl und Krystallisieren aus Alkohol in rotgelben, bei  $175^\circ$  schmelzenden Nadeln erhalten; die zur Salzbildung mit Basen befähigt sind.

0,0792 g gaben 11,25 ccm N bei  $16^\circ$  und 767 mm, entsprechend 16,93% N (ber. 16,97%).

### Über die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf arylsulfonierte Acetonitrile und Propionitrile;

von

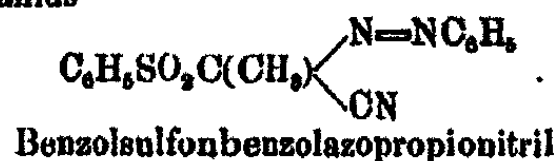
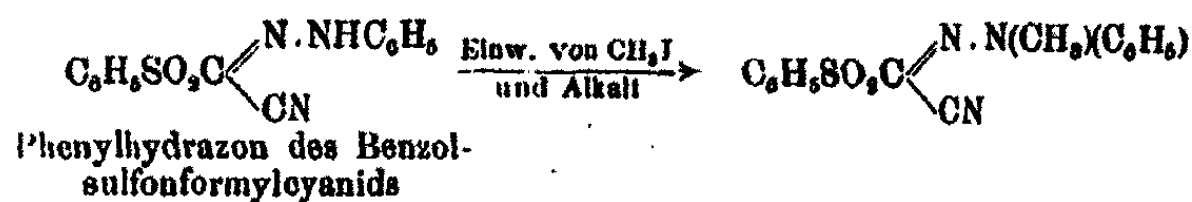
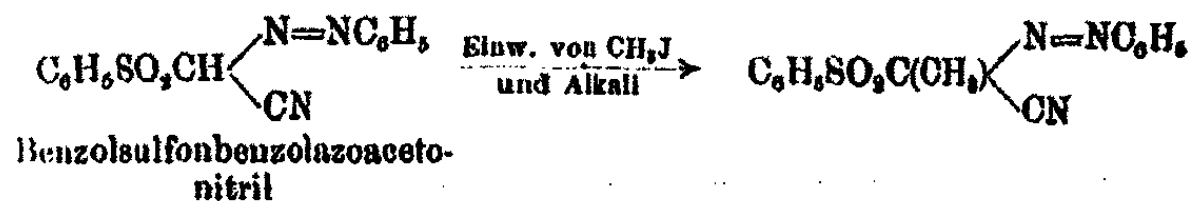
J. Tröger und R. Wunderlich.

(Eingegangen am 28. August 1920.)

Die beiden Ausgangsmaterialien, die arylsulfonierten Acetonitrile,  $RSO_2CH_2CN$ , und die arylsulfonierten Propionitrile,  $CH_3CH_2CH_2SO_2R$ , welche in ihrem Verhalten aromatischen Diazoniumsalzen gegenüber studiert wurden, zeigen einen auffallenden Unterschied in ihrem Verhalten gegen starke anorganische Basen. Die Acetonitrilderivate lösen sich leicht in

Alkalilaugen unter Salzbildung, die Propionitrilderivate tun dies nicht. Durch den Eintritt eines Methyls in die Methylen-  
gruppe der Arylsulfonacetonitrile ist nicht bloß der saure  
Charakter des Methinwasserstoffatoms erloschen, sondern auch  
die Reaktionsfähigkeit der Propionitrilderivate im Gegensatz  
zu den außergewöhnlich reaktionsfähigen Acetonitrilderivaten  
wesentlich vermindert. Diazoniumsalzen gegenüber haben sich  
nun aber beide Klassen von Verbindungen als reaktionsfähig  
erwiesen. In alkoholischer Lösung in Gegenwart einer kon-  
zentrierten wäßrigen Natriumacetatlösung gelingt es, beide  
Nitrilverbindungen mit Diazoniumsalz zu kuppeln. Bei den  
Acetonitrilderivaten ist diese Kupplung auch noch auf anderem  
Wege möglich, nämlich durch Einfließenlassen einer Diazonium-  
salzlösung in eine Lösung des Nitrils in Ätzalkali, ein Weg,  
der bei den Propionitrilderivaten an der Alkalilöslichkeit  
dieser Produkte scheitert. Hinsichtlich der Konstitution der  
bei diesen Umsetzungen entstehenden Verbindungen sind nach  
der umfangreichen Literatur, welche die Einwirkung von Di-  
azoniumsalzen auf Methylenverbindungen mit beweglichen  
Wasserstoffatomen behandelt, zwei Möglichkeiten denkbar. Man  
kann annehmen, daß bei den Acetonitrilderivaten wahre Azo-  
verbindungen,  $\text{RSO}_2\text{CH}(\text{N}:\text{NR})\text{CN}$ , oder, was wahrscheinlicher ist,  
Hydrazone,  $\text{RSO}_2\text{C}(\text{N}.\text{NHR})\text{CN}$ , entstehen, bei den Propionitril-  
derivaten kann es sich nur um die Entstehung von Azoverbin-  
dungen handeln. Die aus den beiden Nitrilderivaten mit Di-  
azoniumsalz entstehenden Verbindungen zeigen nun ebenso wie  
die als Ausgangsmaterialien benutzten Nitrile einen auffallenden  
Unterschied in ihrem Verhalten gegen Basen. Die Acetonitril-  
abkömmlinge zeigen eine ausgesprochene Fähigkeit zur Salz-  
bildung, die Propionitrilderivate hingegen nicht. Die bei den  
Acetonitrilabkömmlingen darstellbaren Salze konnten nicht in  
isomeren Formen, wie dies bei den vom Benzolazocyanessigester  
sich ableitenden Salzen ( $\alpha, \beta$ -Salze) beobachtet ist, erhalten  
werden. Auch ein Ersatz des in den Alkalisalzen enthaltenen  
Metallatoms gegen alkoholische Radikale, der bei den Cyan-  
essigesterderivaten leicht gelingt, bietet bei den Acetonitril-  
derivaten Schwierigkeiten, so daß nach dem bisher vorliegenden  
Versuchsmaterial die Frage noch nicht endgültig entschieden  
werden konnte, ob ein solcher Ersatz möglich ist oder nicht.

Hätten sich hierbei praktische Schwierigkeiten nicht ergeben, so wäre dies der einfachste Weg gewesen, um die Frage zu entscheiden, ob bei Einwirkung von Diazoniumsalz auf Arylsulfoacetonitril ein Azokörper oder ein Hydrazon entsteht. Geht man nämlich von Aceto- und Propionitrilderivaten aus, die denselben Arylsulfonrest enthalten, und kuppelt mit demselben Diazoniumsalz, so würden, wenn wir als Arylradikal  $C_6H_5$  wählen, folgende Verbindungen entstehen können:



Läge in dem Acetonitrilderivat ein wahrer Azokörper vor, so müßte man über dessen Alkalisalz bei der Methylierung zu dem entsprechenden Propionitrilderivat kommen. Sollte hierbei eine Identität ausgeschlossen sein, so spräche dies für die Hydrazonnatur des bei den Acetonitrilderivaten erhaltenen Reaktionsproduktes. Dieser Nachweis bot jedoch mancherlei Schwierigkeiten. So leicht und glatt bei den Acetonitrilderivaten die Salzbildung erfolgt, so schwierig gestaltet sich ein Austausch des Alkalis in solchen Salzen gegen Methyl, was um so mehr zu verwundern ist, da bei den Alkalisalzen des Benzolazocyanessigesters ein solcher Austausch keine Schwierigkeiten bietet. Aber nicht bloß bei einer Methylierung, sondern auch bei der Reinigung eines der Methylierung unterworfenen Produktes haben sich allerlei Schwierigkeiten herausgestellt, so daß das bisher zu dieser Beweisführung vorliegende experimentelle Material nicht ausreichend erscheint. Um bei den Acetonitrilderivaten die Frage, ob in diesen wahre Azokörper oder Hydrazone vorliegen, noch auf anderem Wege zu prüfen, wurde die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dihalogensubstitute  $RSO_2C(X)_2CN$  studiert, da es bisher nicht gelungen ist,



Ketonderivate der allgemeinen Formel  $\text{RSO}_2\text{COCN}$  darzustellen. Nach den Beobachtungen von M. Busch und E. Meussdörfer<sup>1)</sup> entstehen aus Dichloressigsäure und primären Hydrazinen die Hydrazone der Glyoxylsäure  $\text{RNH.N:CH.COOH}$ . Bei den oben angeführten halogenierten Nitrilen gestaltete sich jedoch die Reaktion in ganz anderem Sinne; das Phenylhydrazin wirkt reduzierend, es entstand das halogenfreie Nitril  $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{CN}$ , während neben Halogenwasserstoffbildung vermutlich der Hydrazinrest zerfällt.

#### Experimenteller Teil.

Zwei Wege dienten zur Darstellung der aus den Arylsulfonierten Nitrilen und den Diazoniumsalzen resultierenden Verbindungen. Der erste Weg bestand darin, daß man die Diazoniumsalzlösung unter guter Kühlung langsam zu dem in überschüssiger Natronlauge gelösten Arylsulfonacetonitril fließen läßt und die Abscheidung des Reaktionsproduktes durch Zusatz von Essigsäure vervollständigt. Bei den Arylsulfonpropionitrilen läßt sich diese Methode nicht anwenden, weil diese Produkte in Alkalien unlöslich sind. Der zweite Weg, der sich sowohl zur Gewinnung von Aceto- bzw. Propionitrildervaten eignet, besteht darin, daß man die Diazoniumsalzlösung zu der gut gekühlten alkoholischen Nitrillösung, die mit einer gesättigten, wäßrigen Natriumacetatlösung versetzt ist, fließen läßt. Für die Propionitrilderivate ist diese Methode der einzige Weg, für die Acetonitrilderivate der bessere Weg, da man hierbei die Reaktionsprodukte in reinerer Form und besserer Ausbeute gewinnt.

$\alpha$ -Naphthalinsulfonbenzoldazoacetonitril bzw. Phenylhydrazon des  $\alpha$ -Naphthalinsulfonformylcyanids,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3\text{S} = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{CH}(\text{N:NC}_6\text{H}_5)\text{CN}$  bzw.  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{C}(\text{N.NHC}_6\text{H}_5)\text{CN}$ . Zu einer Lösung von 1,5 g  $\alpha$ -Naphthalinsulfonacetonitril<sup>2)</sup> in kalter verdünnter NaOH gibt man unter Eiskühlung die aus 0,6 g Anilin bereitete Diazoniumsalzlösung,

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 75, 121.

<sup>2)</sup> Bei erneuter Darstellung dieser zuerst von J. Tröger und W. Hille (dies. Journ. [2] 71, 227) beschriebenen Verbindung wurde der Schmp. 111–112° (früher 109°) gefunden.

säuert mit verdünnter Essigsäure an und reinigt die goldgelbe gesammelte, gewaschene und getrocknete Fällung durch Krystallisieren aus 90 proz. Alkohol. Man erhält so das Reaktionsprodukt in rotgelben, sechseckigen Schüppchen vom Schmp.  $208^{\circ}$ . 0,7 g dieser Verbindung in gereinigtem Zustande resultierten, wenn man von 1 g Nitril ausgeht. 1 g Azoverbindung erhält man aus 1 g Nitril, wenn man den zweiten oben angedeuteten Weg einschlägt.

I. 0,1548 g gaben 0,8661 g  $\text{CO}_2$  und 0,0539 g  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 64,50% C und 3,89% H.

II. 0,112 g gaben 12 ccm N bei  $16^{\circ}$  u. 762 mm, entspr. 12,69% N.

III. 0,0896 g gaben 0,0624 g  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 9,57% S.

Ber. auf die Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$ : C = 64,48; H = 3,88; N = 12,54; S = 9,55%.

Kaliumsalz,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_3\text{SK} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Löst man 0,5 g der vorgenannten Verbindung in 5 ccm KOH (15 proz.) und 10 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  bei Wasserbadwärme, so scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung das Salz in goldgelben Krystalschüppchen mit  $3\text{H}_2\text{O}$  ab, die es bei  $105^{\circ}$  abgab.

0,2016 g Salz verloren bei  $105^{\circ}$  an  $\text{H}_2\text{O}$  0,0254 g, entsprechend 12,60%  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 12,65%).

0,1762 g  $\text{H}_2\text{O}$ -freies Salz gaben 0,0413 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , entspr. 10,5% K (ber. 10,45%).

Natriumsalz. Dasselbe ist in Wasser sehr leicht löslich und ist aus wäßriger Lösung nicht krystallisiert zu erhalten.

Bleisalz,  $(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_3\text{S})_2\text{Pb}$ , entsteht bei Zusatz von einer Bleiacetatlösung zu der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes als kanariengelber, amorpher Niederschlag.

0,0476 g gaben 0,0162 g  $\text{PbSO}_4$ , entspr. 23,3% Pb (ber. 23,66%).

Silbersalz,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_3\text{SAg}$ , analog dem Pb-Salze als kanariengelbe Fällung erhalten.

0,1172 g gaben 0,0284 g Ag, entspr. 24,24% Ag (ber. 24,41%).

Versuche, ausgehend vom Kaliumsalz durch Zersetzen desselben mit  $\text{CO}_2$  bzw. Mineralsäure, zwei isomere Formen der Pseudosäure zu gewinnen, was Haller und anderen Autoren bei analogen gemischten Azokörpern geglückt ist, hatten keinen Erfolg. Auf beiden Wegen resultierte dasselbe bei  $208^{\circ}$  schmelzende Ausgangsmaterial.



162 Tröger u. Wunderlich: Über Nitrilderivate.

$\alpha$ -Naphtalinsulfon-p-toluolazoacetonitril bzw. p-Tolyldiazon des  $\alpha$ -Naphtalinsulfonformylcyanids,  $C_{19}H_{15}O_2N_3S$ , aus p-Diazotoluolchloridlösung und einer Lösung von  $\alpha$ -Naphtalinsulfonacetonitril erhalten, orangerote Blättchen, aus 90 Prozent. Alkohol. Schmp.  $193^\circ$ .

I. 0,0970 g gaben 0,2814 g  $CO_2$  und 0,0374 g  $H_2O$ , entsprechend 65,07% C und 4,31% H

II. 0,0664 g gaben 7 ccm N bei  $21^\circ$  u. 752 mm, entspr. 12,11% N.

III. 0,0802 g gaben 0,0548 g  $BaSO_4$ , entsprechend 9,38% S.

Ber. auf die Formel  $C_{19}H_{15}O_2N_3S$ : C = 65,33; H = 4,3; N = 12,03; S = 9,17%.

Kaliumsalz,  $C_{19}H_{14}O_2N_3SK + 3H_2O$ , analog dem Kaliumsalz der Benzolazoverbindung erhalten. Goldgelbe, glänzende Krystallschüppchen.

0,1536 g gaben bei  $103^\circ$  an  $H_2O$  ab 0,0189 g, entspr. 12,90%  $H_2O$  (ber. 12,24%), die Menge  $K_2SO_4$  nach dem Abrauchen mit  $H_2SO_4$  betrug 0,0297 g, entspr. 8,67% K (ber. 8,86%).

Silbersalz,  $C_{19}H_{14}O_2N_3SAg$ , dunkelgelber, amorpher, lichtempfindlicher Niederschlag.

0,1472 g gaben 0,0347 g Ag, entspr. 23,57% Ag (ber. 23,66%).

Das Natriumsalz erwies sich als sehr leicht wasserlöslich. Aus dem Kaliumsalze isomere Formen der Pseudosäure zu gewinnen, gelang nicht.

$\alpha$ -Naphtalinsulfon-o-toluolazoacetonitril bzw. o-Tolyldiazon des  $\alpha$ -Naphtalinsulfonformylcyanids,  $C_{19}H_{15}O_2N_3S$ , gewinnt man am besten, wenn man das Diazoniumsalz auf die alkoholische Nitrillösung in Gegenwart von Natriumacetat einwirken läßt. Dunkelgelbe prismatische Nadeln, Schmp.  $149-150^\circ$ .

I. 0,1072 g gaben 11 ccm N bei  $17^\circ$  und 765 mm, entsprechend 12,15% N (ber. 12,03%).

II. 0,1253 g gaben 0,0837 g  $BaSO_4$ , entspr. 9,18% S (ber. 9,17%).

Kaliumsalz. Dieses Salz schied sich aus seiner wäßrigen Lösung erst nach längerem Stehen in hellgelben Nadelchen ab. Das Natriumsalz erwies sich als in Wasser leicht löslich.

$\alpha$ -Naphtalinsulfon-p-anisolazoacetonitril bzw. p-Methoxyphenylhydrazon des  $\alpha$ -Naphtalinsulfonformylcyanids,  $C_{19}H_{16}O_3N_3S = C_{10}H_7SO_2CH(N:NC_6H_4OCH_3)CN$  bzw.

$C_{10}H_7SO_2C(N.NHC_6H_4OCH_3)CN$ , wurde aus einer alkoholischen, mit Natriumacetat versetzten Nitrillösung und diazotiertem p-Anisidin erhalten. Carminrote, prismatische Nadeln (aus 90 prozent. Alkohol), Schmp.  $173^\circ$ .

I. 0,1080 g gaben 10 ccm N bei  $15^\circ$  und 765 mm, entsprechend 11,58% N (ber. 11,50%).

II. 0,1121 g gaben 0,0709 g  $BaSO_4$ , entspr. 8,69% S (ber. 8,78%).

Kaliumsalz,  $C_{10}H_7O_3N_3SK + H_2O$ , schied sich aus wäßriger Lösung nach mehrstündigem Stehen in Form hellgelber, sechseckiger Schüppchen ab.

0,1514 g verloren bei  $105^\circ$  an  $H_2O$  0,0070 g, entspr. 4,62%  $H_2O$  (ber. 4,27%) und gaben 0,0310 g  $K_2SO_4$ , entspr. 9,19% K (ber. 9,26%).

Das Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich; es konnte nicht krystallisiert erhalten werden.

$\beta$ -Naphthalinsulfonbenzoldazoacetonitril bzw. Phenylhydrazon des  $\beta$ -Naphthalinsulfonformylcyanids,  $C_{18}H_{13}O_2N_3S$ . Für das von J. Tröger und W. Hille<sup>1)</sup> zuerst beschriebene  $\beta$ -Naphthalinsulfonacetonitril wurde gleichfalls ein höherer Schmp.  $109^\circ$  (anstatt  $95^\circ$ ) gefunden. Aus diesem Nitril und Diazobenzolchlorid wurde nach den beiden oben erwähnten Methoden das Reaktionsprodukt nach dem Reinigen aus wäßrigem Aceton in ziegelroten, sternförmig gruppierten Nadeln vom Schmp.  $194-195^\circ$  erhalten.

I. 0,1976 g gaben 0,4684 g  $CO_2$  und 0,0740 g  $H_2O$ , entsprechend 64,65% C und 4,19% H (ber. 64,48% C; 3,88% H).

II. 0,0978 g gaben 10,5 ccm N bei  $18^\circ$  und 752 mm, entsprechend 12,46% N (ber. 12,54%).

Kaliumsalz,  $C_{18}H_{12}O_2N_3SK + 3H_2O$ , gelbbraune, glänzende Krystallschüppchen.

0,0916 g verloren bei  $105^\circ$  0,0112 g  $H_2O$ , entspr. 12,22%  $H_2O$  und gaben 0,0184 g  $K_2SO_4$ , entspr. 9,03% K (ber. 12,65%  $H_2O$  u. 9,15% K).

Natriumsalz ist aus wäßriger Lösung nicht krystallinisch zu erhalten, da in Wasser zu leicht löslich.

Bleisalz,  $(C_{18}H_{12}O_2N_3S)_2Pb$ ; citronengelber, amorpher Niederschlag.

0,0908 g gaben 0,0818 g  $PbSO_4$ , entspr. 28,54% Pb (ber. 28,66%).

<sup>1)</sup> A. a. O.

## 164 Träger u. Wunderlich: Über Nitrilderivate.

Isomere Formen des Azoproduktes über das Kaliumsalz zu bereiten, gelang nicht.

Methylierungsversuche des  $\beta$ -Naphthalinsulfonbenzoloazoacetonitrils. Wie schon in der Einleitung gesagt, hätte sich die Frage, ob gemischte Azoverbindungen oder Hydrazone vorliegen, experimentell auf dem Wege der Methylierung entscheiden lassen. Zwei mit dem oben genannten Nitril angestellte Versuche, bei denen das Nitril mit der für 1 Atom Natrium berechneten Menge  $C_2H_5ONa$  und der äquivalenten Menge Jodmethyl im Druckrohr 15 Stdn. bei Wasserbadtemperatur erhitzt wurden, ergaben ein Reaktionsprodukt, das aus Alkohol gelbrote Schüttchen lieferte, die im einen Falle bei  $167-169^\circ$ , im anderen Falle bei  $168^\circ$  schmelzen.

0,0816 g gaben 0,1956 g  $CO_2$  und 0,0354 g  $H_2O$ , entspr. 65,87% C und 4,85% H.

Das Ausgangsmaterial  $C_{18}H_{15}O_2N_3S$  verlangt C = 64,48%, H = 3,88%  
ein Methylderivat  $C_{19}H_{16}O_2N_3S$  „ C = 65,83% „ H = 4,30% „

Vom Ausgangsmaterial (Schmp.  $194-195^\circ$ ) unterscheidet es sich durch den niederen Schmelzpunkt, von dem entsprechenden später behandelten Propionitrilderivat (Schmp.  $120^\circ$ ) durch einen höheren Schmelzpunkt. Dieses Verhalten spräche also für die Hydrazonnatur des Ausgangsmaterials. Leider haben analoge Versuche zu keinem günstigen Ergebnis, nämlich häufig zum Ausgangsmaterial zurückgeführt, so daß die Methylierung doch nicht so glatt, wie es anfangs schien, vor sich geht.

$\beta$ -Naphthalinsulfon-p-toluolazoacetonitril bzw. p-Tolylhydrazon des  $\beta$ -Naphthalinsulfonformyleyanids,  $C_{19}H_{15}O_2N_3S$ . Das in üblicher Weise gewonnene Produkt zeigt geringes Krystallisationsvermögen. Aus wäßrigem Aceton erhält man es in orangefarbenen, sternförmig gruppierten Nadelchen vom Schmp.  $189-190^\circ$ . Isomerieerscheinungen wurden nicht konstatiert.

I. 0,0828 g gaben 0,1989 g  $CO_2$  und 0,0325 g  $H_2O$ , entsprechend 65,51% C und 4,39% H (ber. 65,83% C, 4,30% H).

II. 0,0994 g gaben 10,8 ccm N bei  $20^\circ$  und 746 mm, entsprechend 11,85% N (ber. 12,08%).

Kaliumsalz,  $C_{19}H_{14}O_2N_3SK + \frac{1}{2}H_2O$ , amorph, eigelb gefärbt.



0,1022 g verloren 0,0026 g  $H_2O$  bei  $103^\circ$ , entsprechend 2,54%  $H_2O$  (ber. 2,27%) und gaben 0,0220 g  $K_2SO_4$ , entspr. 9,65% K (ber. 9,87%).

Natriumsalz, in Wasser sehr leicht löslich.

Silbersalz,  $C_{19}H_{14}O_3N_3SAg$ , amorphe, dunkelgelbe, lichtempfindliche Fällung.

0,1864 g gaben 0,0438 g Ag entspr. 23,49% Ag (ber. 23,66%).

Ein Methylierungsversuch, bei dem analog wie oben verfahren wurde, lieferte ein aus Alkohol in hellgelben Nadelchen krystallisierendes Produkt vom Schmp.  $210-214^\circ$ ; das Ausgangsmaterial schmilzt bei  $189-190^\circ$ , das entsprechende Propionitrilderivat bei  $119-120^\circ$ .

0,0976 g gaben 0,2857 g  $CO_2$  und 0,0436 g  $H_2O$ , entspr. 65,85% C und 4,99% H.

Eine Verbindung  $C_{19}H_{14}O_3N_3S$  verlangt 65,83% C, 4,8% H.

„ „  $C_{20}H_{17}O_3N_3S$  „ 66,11 „ C, 4,68 „ H.

Der veränderte Schmelzpunkt und schließlich auch die Analyse scheinen für eine Methylierung zu sprechen, doch sind diese Versuche dadurch etwas fraglich geworden, daß bei anderen analogen Produkten eine solche nicht gelingen wollte.

$\beta$ -Naphthalinsulfon-m-toluolazoacetonitril bzw. m-Tolylhydrazon des  $\beta$ -Naphthalinsulfonformylcyanides,  $C_{19}H_{14}O_3N_3S$ , ziegelrote, prismatische Nadeln, aus 90prozentigem Alkohol, Schmp.  $160-161^\circ$ .

I. 0,1184 g gaben 11,5 ccm N bei  $14^\circ$  und 767 mm, entsprechend 12,17% N (ber. 12,03%).

II. 0,0981 g gaben 0,0648  $BaSO_4$ , entspr. 9,07% S (ber. 9,17%).

Das Kaliumsalz erhält man aus nicht zu verdünnter Lösung in Form rötlichgelber Schüppchen, das Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und aus wäßriger Lösung nicht krystallinisch zu erhalten.

$\beta$ -Naphthalinsulfon-p-phenetolazoacetonitril bzw. p-Äthoxyphenylhydrazon des  $\beta$ -Naphthalinsulfonformylcyanides,  $C_{20}H_{17}O_3N_3S = C_{10}H_7SO_2CH(N:NC_6H_4OC_2H_5)CN$  bzw.  $C_{10}H_7SO_2C(N.NHC_6H_4OC_2H_5)CN$ , aus  $\beta$ -Naphthalinsulfonacetonitril und diazotiertem p-Phenetidin. Hellbraune, wetzsteinähnliche Krystalle, aus 90prozent. Alkohol, Schmp.  $165-166^\circ$ .

I. 0,1211 g gaben 11 ccm N bei  $14^\circ$  und 768 mm, entsprechend 10,91% N (ber. 11,08%).

II. 0,0901 g gaben 0,0551 g  $BaSO_4$ , entspr. 8,40% S (ber. 8,46%).

166 Träger u. Wunderlich: Über Nitrilderivate.

Kaliumsalz,  $C_{20}H_{16}O_3N_3SK + 2H_2O$ , dunkelgelbe, hexagonale Schüppchen.

0,2838 g gaben bei  $105^\circ$  einen  $H_2O$ -Verlust von 0,0230 g entsprechend 8,10%  $H_2O$  (ber. 7,94%) und 0,0549 g  $K_2SO_4$ , entsprechend 8,68% K (ber. 8,61%).

Im nachstehenden folgt die Beschreibung zweier durch Umsetzung von Diazoniumsalzen mit p-Brombenzolsulfonacetonitril<sup>1)</sup> (Schmp.  $192-193^\circ$ ) erhaltenen Azoprodukte, bei denen die Darstellung fester Alkalisalze nur bei Ausschluß von Wasser gelang.

p-Brombenzolsulfonbenzolatoacetonitril bzw. Phenylhydrazon des p-Brombenzolsulfonformylcyanids,  $C_{14}H_{10}O_3N_3BrS$ . Diese Verbindung erhält man, wenn man Benzoldiazoniumsalzlösung auf eine Lösung des p-Brombenzolsulfonacetonitrils in wäßriger Natronlauge oder in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat einwirken läßt. Reiner und in besserer Ausbeute entsteht das Produkt nach der zweiten Methode. Gelblichbraune, prismatische, bei  $185^\circ$  schmelzende Nadeln, aus 90prozentigem Alkohol.

- I. 0,0926 g gaben 0,0474 g AgBr, entspr. 21,78% Br (ber. 21,95%).
- II. 0,1504 g gaben 14,5 ccm N bei  $18^\circ$  und 760 mm, entsprechend 11,81% N (ber. 11,54%).

Natriumsalz,  $C_{14}H_9BrO_3N_3SNa$ . Da in wäßriger Lösung weder die Darstellung eines kristallisierten K- bzw. Na-Salzes gelang, wurde die Darstellung eines Na-Salzes bei Ausschluß von Wasser versucht. Dieselbe gelingt, wenn man das Ausgangsmaterial in der für ein Natriumatom berechneten Menge  $C_2H_5ONa$  unter Anwendung von möglichst wenig Alkohol löst und das Salz durch Ätherzusatz abscheidet. Man gewinnt es so als hellgelben, amorphen Niederschlag, der in Wasser unter hydrolytischer Spaltung in Lösung geht. Hierbei nimmt die Flüssigkeit alkalische Reaktion an und trübt sich unter Rückbildung des Ausgangsmaterials.

0,2216 g gaben 0,0407 g  $Na_2SO_4$ , entspr. 5,95% Na (ber. 5,96%).

p-Brombenzolsulfon-p-phenetolazoacetonitril-bzw. p-Äthoxyphenylhydrazon des p-Brombenzolsulfonformylcyanids,  $C_{16}H_{14}BrO_3N_3S$ , analog der obigen Verbindung

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 71, 228.

unter Anwendung von diazotiertem p-Phenetidin erhalten. Hellbraune, prismatische Nadeln, aus Alkohol, Schmp. 154—155°.

- I. 0,1564 g gaben 0,0722 g AgBr, entspr. 19,64% Br (ber. 19,59%).
- II. 0,1108 g gaben 10,0 ccm N bei 17° und 745 mm, entsprechend 10,41% N (ber. 10,30%).

Natriumsalz,  $C_{10}H_{13}BrO_2N_2SNa$ , analog dem obigen Natriumsalz in dunkelgelben Schüppchen gewonnen, wird durch Wasser hydrolytisch gespalten.

0,312 g gaben 0,0502 g  $Na_2SO_4$ , entspr. 5,21% Na (ber. 5,35%).

Während bei den bisher besprochenen Verbindungen zwei Möglichkeiten hinsichtlich der Konstitution denkbar sind, ist bei den nachfolgenden Propionitrilderivaten nur ein Fall denkbar. Hierbei kann es sich nicht wie bei den Acetonitrilderivaten eventuell um Hydrazone, sondern nur um gemischte Azoverbindungen handeln, bei denen ebensowenig wie bei deren Ausgangsmaterialien eine mit Salzbildung verbundene Alkalilöslichkeit möglich ist. Als Ausgangsmaterialien dienten die von J. Tröger und R. Wunderlich<sup>1)</sup> zuerst beschriebenen Arylsulfonpropionitrile.

Benzolsulfonbenzylazopropionitril,  $C_{15}H_{15}O_2N_2S = C_6H_5SO_2C(CH_3)(N_2C_6H_5)CN$ , erhält man, wenn man die gut gekühlte Benzoldiazoniumsalzlösung zu der mit einer konzentrierten wäßrigen Natriumacetatlösung versetzten alkoholischen Lösung des Benzolsulfonpropionitrils (Schmp. 72°) langsam zuließen läßt und das zunächst ölig sich abscheidende, nach längerem Stehen aber fest werdende Reaktionsprodukt aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Man erhält so kanariengelbe, bei 78° schmelzende prismatische Nadeln, die in Alkohol und Äther leicht löslich sind, unlöslich in verdünntem Alkali und verseifbar durch heiße Lauge sind.

- I. 0,1128 g gaben 0,2477 g  $CO_2$  und 0,0484 g  $H_2O$ , entsprechend 59,9% C und 4,30% H (ber. 60,2% C; 4,35% H).
- II. 0,1032 g gaben 12,5 ccm N bei 15° und 757 mm, entsprechend 14,3% N (ber. 14,05%).
- III. 0,1264 g gaben 0,0985 g  $BaSO_4$ , entspr. 10,7% S (ber. 10,7%).

Benzolsulfon-p-toluylazopropionitril,  $C_{16}H_{17}O_2N_2S = C_6H_5SO_2C(CH_3)(N_2C_7H_7)CN$ . Diese mit p-Toluoldiazoniumsalz zunächst ölig sich abscheidende Verbindung erstarrt nach

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 253, 214.



## 168 Tröger u. Wunderlich: Über Nitrilderivate.

längerem Stehen und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in ziegelroten, prismatischen, bei 103—104° schmelzenden Nadeln.

I. 0,1240 g gaben 14,5 ccm N bei 17° und 746 mm, entsprechend 18,51% N (ber. 18,42%).

II. 0,181 g gaben 0,182 g BaSO<sub>4</sub>, entspr. 10,02% S (ber. 10,22%).

Benzolsulfon-p-anisolazopropionitril, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(N<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)CN; das mittels diazotiertem p-Anisidin entstehende Reaktionsprodukt scheidet sich erst ölig ab, bleibt auch nach längerem Stehen noch harzig und klebrig. Zur Reinigung entzieht man die Verbindung durch Ausschütteln mit Äther und krystallisiert den Abdampfückstand aus 90prozentigem Alkohol. Citronengelbe, zu Büscheln angeordnete Krystallnadeln, Schmp. 81—82°.

I. 0,1048 g gaben 11,5 ccm N bei 22° und 750 mm, entsprechend 12,53% N (ber. 12,76%).

II. 0,1020 g gaben 0,072 g BaSO<sub>4</sub>, entspr. 9,70% S (ber. 9,72%).

Benzolsulfon-p-phenetolazopropionitril,

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(N<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CN, mit diazotiertem p-Phenetidin bereitet, zunächst als rötlichbraunes, harziges Produkt erhalten, das nach wiederholtem Krystallisieren aus Alkohol unter Benutzung von Tierkohle hellgelbe, wetzsteinförmige, bei 96—97° schmelzende Krystalle bildet. Die Ausbeute ist schlecht, aus 1 g angewandtem Nitril etwa 1/3 g Azoverbindung.

I. 0,1028 g gaben 10,8 ccm N bei 22° und 747 mm, entsprechend 12,22% N (ber. 12,24%).

II. 0,1130 g gaben 0,0763 g BaSO<sub>4</sub>, entspr. 9,27% S (ber. 9,33%).

β-Naphtalinsulfonpropionitril, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS =

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CN. Dieses von J. Tröger und R. Wunderlich<sup>1)</sup> noch nicht beschriebene Nitril, das zur Darstellung des folgenden Azokörpers diente, wurde aus α-Chlorpropionitril und β-naphtalinsulfonsaurem Natrium durch mehrstündiges Erhitzen der alkoholischen Lösung im Rohr bei 120—130° erhalten. Weiße, wachsartige Schüppchen, aus 80 proz. Alkohol, Schmp. 90—91°. Die Ausbeute ist schlecht, aus 2 g α-Chlorpropionitril resultierte nur 1 g der neuen Verbindung.

I. 0,1486 g gaben 0,3454 g CO<sub>2</sub> und 0,0626 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 68,40% C und 4,71% H (ber. 68,67% C, 4,48% H).

II. 0,1440 g gaben 7 ccm N bei 12° und 742 mm, entsprechend 5,68% N (ber. 5,71%).

<sup>1)</sup> A. a. O.

**$\beta$ -Naphthalinsulfonbenzolazopropionitril,**  
 $C_{19}H_{16}O_2N_3S = C_{10}H_7SO_2C(CH_3)(N_2C_6H_5)(CN)$ , entsteht in schlechter Ausbeute aus dem vorgenannten Nitril und Benzoldiazoniumsalz. Das Reaktionsprodukt ist zunächst ölig und harzig; nach dem Krystallisieren aus 90prozentigem Alkohol bildet es dunkelgelbe Tetraeder vom Schmp.  $120^\circ$ .

I. 0,0866 g gaben 7 ccm N bei  $20^\circ$  und 752 mm, entsprechend 12,11% N (ber. 12,03%).

II. 0,1246 g gaben 0,0822 g  $BaSO_4$ , entspr. 9,06% S (ber. 9,17%).

**$\beta$ -Naphthalinsulfon-p-toluolazopropionitril,**  
 $C_{20}H_{17}O_2N_3S$ , dunkelgelbe, bei  $119-120^\circ$  schmelzende Prismen, aus 90prozentigem Alkohol.

I. 0,1152 g gaben 11,5 ccm N bei  $20^\circ$  und 746 mm, entsprechend 11,42% N (ber. 11,57%).

II. 0,2042 g gaben 0,1281 g  $BaSO_4$ , entspr. 8,62% S (ber. 8,81%).

**p-Chlorbenzolsulfonbenzolazopropionitril,**  
 $C_{15}H_{12}ClO_2N_3S = C_6H_4(Cl)SO_2C(CH_3)(N_2C_6H_5)(CN)$ , aus dem bei  $101-102^\circ$  schmelzenden p-Chlorbenzolsulfonpropionitril und Benzoldiazoniumchlorid. Klebriges Harz, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus 90prozentigem Alkohol in dunkelgelben flachen, rhombischen, bei  $90-91^\circ$  schmelzenden Schüppchen erhalten wird. Ausbeute schlecht.

I. 0,1141 g gaben 12,5 ccm N bei  $18^\circ$  und 752 mm, entsprechend 12,71% N (ber. 12,59%).

II. 0,1014 g gaben 0,0430 g  $AgCl$ , entspr. 10,49% Cl (ber. 10,64%).

**p-Chlorbenzolsulfon- $\beta$ -naphthalinazopropionitril,**  
 $C_{19}H_{14}ClO_2N_3S = C_6H_4(Cl)SO_2C(CH_3)(N_2C_{10}H_7)(CN)$ , mittels diazotiertem  $\beta$ -Naphtylamin erhalten, erst als blutrotes, klebriges Produkt entstehend, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus 90prozentigem Alkohol unter Anwendung von Tierkohle bis zu blaßgelben seidenglänzenden, spießigen Nadeln entfärbt wird. Schmp.  $154-155^\circ$ .

I. 0,1024 g gaben 9,75 ccm N bei  $21^\circ$  und 741 mm, entsprechend 10,78% N (ber. 10,95%).

II. 0,0819 g gaben 0,0802 g  $AgCl$ , entspr. 9,12% Cl (ber. 9,26%).

**p-Brombenzolsulfon-p-toluolazopropionitril,**  
 $C_{16}H_{14}BrO_2N_3S = C_6H_4(Br)SO_2C(CH_3)(N_2C_7H_7)(CN)$ . Das Reaktionsprodukt ist erst ölig, dann fest werdend, dunkelgelbe, prismatische Nadeln, aus 90prozent. Alkohol, Schmp.  $151^\circ$ .



## 170 Tröger u. Wunderlich: Über Nitrilderivate.

I. 0,1024 g gaben 9,5 ccm N bei 18° und 755 mm, entsprechend 10,81 % N (ber. 10,72 %).

II. 0,1204 g gaben 0,0574 g AgBr, entspr. 20,29 % Br (ber. 20,39 %).

p-Brombenzolsulfon-p-anisolpropionitril,  
 $C_{16}H_{14}BrO_3N_3S = C_6H_4(Br)SO_2C(CH_3)(N_2C_6H_4OCH_3)CN$ . Das Reaktionsprodukt ist anfangs ölig, erstarrt allmählich, schwefelgelbe Prismen, aus 90prozentigem Alkohol, Schmp. 153°.

I. 0,1027 g gaben 9 ccm N bei 15° und 753 mm, entsprechend 10,29 % N (ber. 10,80 %).

II. 0,1848 g gaben 0,0850 g AgBr, entspr. 19,57 % Br (ber. 19,59 %).

Zum Schlusse sei noch ein bereits in der Einleitung besprochener Versuch erwähnt, der einen eventuellen Aufbau eines Hydrazons bezweckte, um auf diese Weise die noch fragliche Konstitution der oben erwähnten Acetonitrilderivate klarzustellen, der aber nicht in dem gewünschten Sinne verlief. Man hätte nämlich durch Umsetzung von  $C_{10}H_7SO_2CBr_2CN$  mit Phenylhydrazin neben 2HBr die Entstehung einer Verbindung  $C_{10}H_7SO_2C(N.NHC_6H_5)CN$  erwarten können, denn nach M. Busch und E. Meussdörfer<sup>1)</sup> geben Dichloressigsäure und primäre Hydrazine die Hydrazone der Glyoxylsäure. Als nun das von J. Tröger und W. Kroseberg<sup>2)</sup> beschriebene  $\alpha$ -Naphthalinsulfondibromacetonitril (Schmp. 146°), in alkoholischer Lösung mit der für 2 Mol. Phenylhydrazin berechneten Menge acht Stunden am Rückflußkühler bei Wasserbadtemperatur erhitzt wurde, resultierte nach dem Abdampfen des Alkohols, Beseitigung von etwa nicht in Reaktion getretenem Phenylhydrazin mit HCl ein gelbrotes, halogenfreies Produkt, das in NaOH löslich war und aus dieser Lösung durch Mineralsäure wieder abgeschieden werden konnte. Nach wiederholtem Umkrystallisieren zeigte das Produkt den Schmp. 108—109° und erwies sich mit dem  $\alpha$ -Naphthalinsulfonacetonitril,  $C_{10}H_7SO_2CH_2CN$  identisch. Das Phenylhydrazin hatte demnach analog auf das bromhaltige Ausgangsmaterial gewirkt, wie benzolsulfonsaures Salz, das nach den Versuchen von J. Tröger und W. Kroseberg das Halogen durch Wasserstoff ersetzt. Analog verlief ein Versuch mit dem bei 121° schmelzenden p-Toluolsulfondibromacetonitril, das bei Einwirkung von Phenylhydrazin das p-Toluolsulfonacetonitril lieferte.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 75, 121.

<sup>2)</sup> Ebenda 87, 79.

## Eine neue Bestimmungsmethode von Cineol (Eucalyptol) in ätherischen Ölen;

von

Clemens Kleber und Wolff Frhr. von Rechenberg.

(Eingegangen am 10. September 1920.)

Die quantitative Bestimmung des Cineols (Eucalyptols) ist von großer Wichtigkeit beim Eucalyptusöl (Eucalyptus Globulus), da dies nach der Menge des darin enthaltenen Cineols bewertet wird. Öle, die weniger als 70% enthalten, sind als minderwertig zu bezeichnen.

Das Cineol, als Terpenoxyd, bildet mit einer ganzen Reihe verschiedenartiger Körper labile Anlagerungsverbindungen, die meist gut krystallisieren. Darauf beruhen die meisten der bisher bekannten analytischen Verfahren; so die Bestimmung mit Resorcin, mit Arsensäure, mit Phosphorsäure, mit Chlorwasserstoff. Auf die letzte brauchen wir nicht näher einzugehen, da sie keine praktische Bedeutung erlangt hat. Ebenso wenig Erwähnung verdient die Phosphorsäuremethode, obgleich sie von der britischen Pharmakopöe vorgeschrieben ist. Sie ist bekanntermaßen völlig ungenau.

Vor ein paar Jahren hat Dodge<sup>1)</sup> ein analytisches Verfahren ausgearbeitet, das darauf beruht, daß das zu untersuchende Öl mit Permanganat behandelt wird, wobei Cineol unangegriffen bleibt, während die übrigen Bestandteile zu wasserlöslichen Verbindungen oxydiert werden. Nach den Untersuchungen aber von C. T. Bennet<sup>2)</sup> und Schimmel & Co.<sup>3)</sup> ist das Verfahren durchaus nicht empfehlenswert.

Die Arsensäuremethode, die von Turner und Holmes<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 31, 840 (1912).

<sup>2)</sup> Perf. and Ess. Oil Rec. 3, 295 (1912).

<sup>3)</sup> Ber. von Schimmel & Co., April 1913, 56; April 1915, 74.

<sup>4)</sup> Vortrag, gehalten in der Novembersitzung des New Yorker Zweigvereins der American Pharmaceutical Association 8. Nov. 1914. Vgl. Amer. Journ. Pharm. 87, 101 (1915); U. S. Pharmacopoeia 9. Ausgabe; Ber. von Schimmel & Co., Oktober 1915, 11.

weiter ausgearbeitet worden ist, ist in die 9. Ausgabe der Pharmakopöe der Ver. Staaten von Amerika aufgenommen worden. Es wird dabei das Öl mit einer Arsensäurelösung von bestimmter Konzentration angerührt, wobei sich die Arsensäure-Cineolverbindung krystallin abscheidet. Die Krystalle werden auf gehärtetes Filtrierpapier gebracht und in einer Presse von anhaftendem Öl befreit. Dann wird die Verbindung in ein Cassiakölchen gespült, mit heißem Wasser zerlegt und die Ölmenge abgelesen.

Daß man bei dieser Methode mit Fehlern von 2% zu rechnen hat, geben die Verfasser selbst zu. Wir müssen leider aus eigener Erfahrung sagen, daß die Abweichungen oft viel größer sind, daß bei feuchtheißem Wetter mit einem einigermaßen genauen Resultat überhaupt nicht zu rechnen ist. Vor allem aber werden verschiedene Beobachter verschiedene Ergebnisse erhalten, je nach der individuellen Arbeitsweise, obwohl sie sich genau an die in der Pharmakopöe gegebene Vorschrift halten. So verändert der für manche Öle empfohlene Zusatz von Petroläther das Resultat ganz gewaltig. Ein weiterer Nachteil ist ferner die Umständlichkeit des Verfahrens, die schon bei der Bereitung der Arsensäure beginnt, auf deren Reinheit und Konzentration man übrigens viel mehr Wert zu legen hat, als nach der Vorschrift anzunehmen ist.

Tatsache ist, daß die erhaltenen Resultate ungenau sind. Das von den Verfassern behandelte Material an Mischungen mit bekannter Konzentration ist unzureichend. Mischungen mit sauerstoffhaltigen Bestandteilen, wie Aldehyde, Alkohole, haben sie, wie es scheint, gar nicht untersucht. Turner und Holmes bringen als Beweis für die Genauigkeit ihrer Analyse, daß sie bei der Zersetzung reines Cineol vom Schmp.  $-1^{\circ}$  erhalten haben. Reines Cineol, das bei  $-1^{\circ}$  schmilzt, enthält nahezu 5% Verunreinigung. Ihre Resultate sind also um 5% falsch, wenn man nicht annimmt, daß sich dieser Fehler durch Fehler in der entgegengesetzten Richtung ausgleicht.

Die von Schimmel & Co. ausgearbeitete Resorcinmethode<sup>1)</sup> hat vor dem Arsensäureverfahren den großen Vorteil der Einfachheit, und zugleich ist Sicherheit vorhanden, daß bei einiger-

<sup>1)</sup> Ber. von Schimmel & Co., Oktober 1907, 29 ff.



maßen genauem Arbeiten die Ergebnisse verschiedener Beobachter übereinstimmen werden, was für die Handelsuntersuchungen von großer Wichtigkeit ist. Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß Cineol mit Resorcin eine in wäßriger Resorcinlösung lösliche Verbindung bildet. Das zu untersuchende Öl wird im Cassiakölchen mit 50 Prozent Resorcinlösung geschüttelt, wobei das Cineol in Lösung geht. Die Menge des übriggebliebenen Öles kann dann nach dem Auffüllen abgelesen werden. Das ist die ursprüngliche Methode. Sie hat den Vorzug der Einfachheit und der Gleichmäßigkeit der Resultate, den Nachteil aber, daß bei manchen Ölen die Ergebnisse zu sehr von der Wahrheit abweichen, da die Cineol-Resorcinlösung sauerstoffhaltige Verbindungen, Aldehyde, Terpeneol usw. zu lösen vermag. Es wird dann natürlich ein viel zu hoher Cineolgehalt gefunden. Das suchten Schimmel & Co. zu umgehen, indem sie die Öle erst fraktionierten und nur die zwischen 170—190° übergehende Fraktion zur Bestimmung verwendeten. Dies bringt eine Menge Nachteile mit sich. Man braucht zur Untersuchung erheblich mehr Öl und die Resultate sind individuell verschieden, denn trotz genauer Vorschrift werden verschiedene Beobachter beim Fraktionieren verschiedene Ergebnisse finden. Dabei haben die Untersuchungen an Gemischen von bekannter Zusammensetzung ergeben, daß die Genauigkeit des Verfahrens trotzdem noch recht zu wünschen übrig läßt.

Die von uns ausgearbeitete Methode beruht auf der Beobachtung des Erstarrungspunktes des betreffenden Öles. Reines Cineol schmilzt bei +1,2°. Je weniger Cineol das Öl enthält, um so niedriger liegt dieser Punkt. Für eine Reihe der vorkommenden Konzentrationen haben wir an Cineolgemischen von bekannter Zusammensetzung diese Konstante gemessen. Das Cineol ist in Gewichtsprozenten angegeben. Die Tabelle gibt die gefundenen Werte:

| Cineol | Erstp. | Cineol | Erstp. | Cineol | Erstp. | Cineol | Erstp. |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 100 %  | +1,2°  | 94 %   | -1,7°  | 88 %   | -4,8°  | 83 %   | -7,4°  |
| 99 „   | +0,8   | 93 „   | -2,2   | 87 „   | -5,3   | 82 „   | -8,0   |
| 98 „   | +0,3   | 92 „   | -2,7   | 86 „   | -5,8   | 81 „   | -8,6   |
| 97 „   | -0,2   | 91 „   | -3,3   | 85 „   | -6,4   | 80 „   | -9,2   |
| 96 „   | -0,7   | 90 „   | -3,8   | 84 „   | -6,9   | 79 „   | -9,7   |
| 95 „   | -1,2   | 89 „   | -4,3   |        |        |        |        |

174 Kleber u. W. v. Rechenberg: Cineolbestimmung.

| Cineol | Erstp. | Cineol | Erstp. | Cineol | Erstp. |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 78 %   | -10,8° | 73 %   | -13,5° | 68 %   | -10,7° |
| 77 „   | -10,6  | 72 „   | -14,1  | 67 „   | -17,4  |
| 76 „   | -11,5  | 71 „   | -14,8  | 66 „   | -18,2  |
| 75 „   | -12,2  | 70 „   | -15,4  | 65 „   | -18,9  |
| 74 „   | -12,8  | 69 „   | -16,1  | 64 „   | -19,6  |

Um Öle auf ihren Cineolgehalt zu prüfen, hat man nur den Erstarrungspunkt zu bestimmen, um dann aus der Tabelle den Prozentgehalt ablesen zu können.

Zur Beobachtung des Erstarrungspunktes verfährt man zweckmäßig folgendermaßen: Zur Kühlung wird eine Kochsalz-Kältemischung verwendet. Als Gefriergefäß dient ein doppelwandiges Gefäß, um allzusehnelle Abkühlung und Erwärmung zu vermeiden. Ein enges Reagensglas, mittels eines Korkes in ein weiteres geschoben, erfüllt diesen Zweck. Da das weite Rohr meistens an der Innenseite beschlägt, bringt man ein paar Brocken Chlorcalcium oder einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinein. Hat man viele Messungen dieser Art zu machen, so ist es bequemer, man verwendet ein Gefäß, das man sich selbst herstellen kann, indem man erst an das weitere Glas unten ein kurzes Rohr ansetzt und dann die Ränder der beiden ineinander gesteckten Gläser zusammenschmilzt. Darauf wird der Hohlraum zwischen den Glaswandungen mit der Wasserstrahlpumpe luftleer gepumpt und der Rohransatz abgeschmolzen. Die Temperatur wird mit einem in halbe Grade geteilten Thermometer gemessen, das durch einen lose aufsitzen den Kork in das Öl eintaucht.

Man bringt 5—10 ccm des zu untersuchenden Öles in das doppelwandige Gefriergefäß. Zuerst wird der ungefähre Erstarrungspunkt auf die übliche Weise festgestellt, indem man stark unterkühlt und darauf durch Reiben mit dem Thermometer an der Gefäßwand oder durch Hineinbringen eines winzigen Cineolkrystalls die Krystallisation einleitet. Das Glas wird zeitweise aus der Kältemischung genommen und mit dem Thermometer geführt, bis die Temperatur an einen Haltepunkt kommt. Diesen darf man natürlich nicht mit dem Erstarrungspunkt verwechseln, denn er hängt davon ab, wie stark man unterkühlt hat. Es hat sich eine Menge Cineol abgeschieden; die Lösung ist also um so viel ärmer an Cineol geworden und

## Kleber u. W. v. Rechenberg: Cineolbestimmung. 175

hat nicht mehr die ursprüngliche Zusammensetzung. Als Erstarrungspunkt hat die Temperatur zu gelten, bei der die Krystallisation gerade einsetzt bzw. verschwindet. Indem man das Öl wieder zum Schmelzen bringt und darauf nur schwach abkühlt, kann man diesen Punkt durch ein paar derartige Versuche auf Zehntelgrade festlegen.

Die in der Tabelle gegebenen Konstanten sind auf diese Weise bestimmt worden. Das Cineol war für diesen Zweck mit besonderer Sorgfalt durch mehrfaches Ausfrieren und Fraktionieren im Vakuum gereinigt worden. Als Kohlenwasserstoff wurde ein reines, frisch rektifiziertes Terpentinöl verwendet. Die Kohlenwasserstoffe des Öles von *Eucalyptus Globulus* bestehen ja auch fast nur aus  $\alpha$ -Pinen.

Öle mit weniger als 65% Cineol sind natürlich auf diese Weise schwer zu bestimmen. Eucalyptusöle mit niedrigerem Cineolgehalt kommen auch kaum in Betracht, da normale Öle nie weniger als 70% enthalten. Weiter unten geben wir noch eine Methode zur Bewertung von Ölen, die ärmer an Cineol sind. Vor allem für Cajeputöle wird sich das Verfahren als brauchbar erweisen.

Eucalyptusöl enthält außer Cineol fast nur Kohlenwasserstoffe. Immerhin sind noch ein paar Prozent sauerstoffhaltige Bestandteile — Aldehyde und Alkohole — darin enthalten, die bei den früheren Methoden die Quelle von gewaltigen Ungenauigkeiten bilden. Die Resorcin-Cineollösung löst diese fast völlig: sie werden dann als Cineol abgelesen. Bei der Arsen-säuremethode bewirken sie die ölige, klebrige Beschaffenheit der Krystalle und machen ein quantitatives Auspressen unmöglich.

Um bei der Gefriermethode den Einfluß der alkoholischen Bestandteile festzustellen, haben wir Cineol mit einer Terpeneol-Terpentinölmischung versetzt und die Erstarrungspunkte für einige Konzentrationen bestimmt. Das hierbei verwendete Terpeneol war das übliche, aus Terpinhydrat hergestellte flüssige Handelsprodukt, das vor Gebrauch noch einmal im Vakuum fraktioniert wurde. Der Erstarrungspunkt wird durch Terpeneol merkwürdigerweise in die Höhe gedrückt, so daß die so berechneten Werte um ein geringes zu hoch erscheinen. So beobachteten wir für eine derartige Mischung von 89,8% Cineol 89,9%, für 79,2% 79,9%, für 68,3% 69,3%.



## 176 Kleber u. W. v. Rechenberg: Cineolbestimmung.

Auch die in unrektifizierten Ölen stets enthaltenen Aldehyde — Valeraldehyd usw. — wurden berücksichtigt. Hier ist die Wirkung entgegengesetzt. Bei einem Gemisch von 80% Cineol, 13,6% Terpentinöl, 6,4% Valeraldehyd wurden z. B. 79,1% Cineol beobachtet. Der verhältnismäßig große Zusatz an Aldehyd drückt also den Erstarrungspunkt etwas herab.

Man kann aus diesen Versuchen wohl schließen, daß die Bestimmung des Cineolgehalts im Öl von *Eucalyptus Globulus* nach Erstarrungspunktmethode Werte angibt, die vom wahren Gehalt auf keinen Fall mehr als 1% abweichen werden, was praktisch vollkommen genügt. Nebenbei hat das Verfahren den Vorzug der größten Einfachheit vor allen anderen Bestimmungsweisen. Wir haben diese Methode im Laufe mehrerer Jahre an Hunderten von *Eucalyptus*-Ölen praktisch ausprobiert und stets zufriedenstellende Resultate erhalten.

Wie oben erwähnt, ist die Erstarrungspunktmethode für andere Öle, die weniger als 65% Cineol enthalten, nicht ohne weiteres brauchbar. Man muß da einen kleinen Umweg einschlagen. Wenn man mit anderen Mitteln kühlen will, als mit der Kochsalz-Kältemischung, um tiefere Temperaturen zu erhalten, so nützt das nicht viel, da bei abnehmendem Cineolgehalt der Erstarrungspunkt an Schärfe einbüßt. Das ist vor allem für die Untersuchung der Cajeputöle zu bedauern, die gegen 60% Cineol enthalten, und für die eine Bestimmungsweise überhaupt noch nicht gefunden ist. Da Cajeputöl große Mengen Terpeneol enthält, versagen die Resorcin- und die Arsensäuremethode gänzlich. Auch hier läßt sich die Erstarrungspunktmethode verwenden; man muß nur vorher das zu untersuchende Öl mit der gleichen Menge Cineol versetzen. Für eine Reihe von Handelsölen wurde der Erstarrungspunkt derart bestimmt. Die unterste Grenze, die gefunden wurde, war  $-10,5^{\circ}$ ; die meisten erstarrten zwischen  $-8^{\circ}$  und  $-9^{\circ}$ . Das ergibt einen Cineolgehalt von 77,5–82% für das Gemisch, also 55–64% für das ursprüngliche Öl. Wenn wohl auch die Cajeputöle nicht nach der Menge Cineol, die sie enthalten, bewertet werden sollten, so ist doch das Verfahren bei seiner Einfachheit sehr geeignet, Verfälschungen nachzuweisen.

# Über Pyryliumverbindungen. VIII;

von

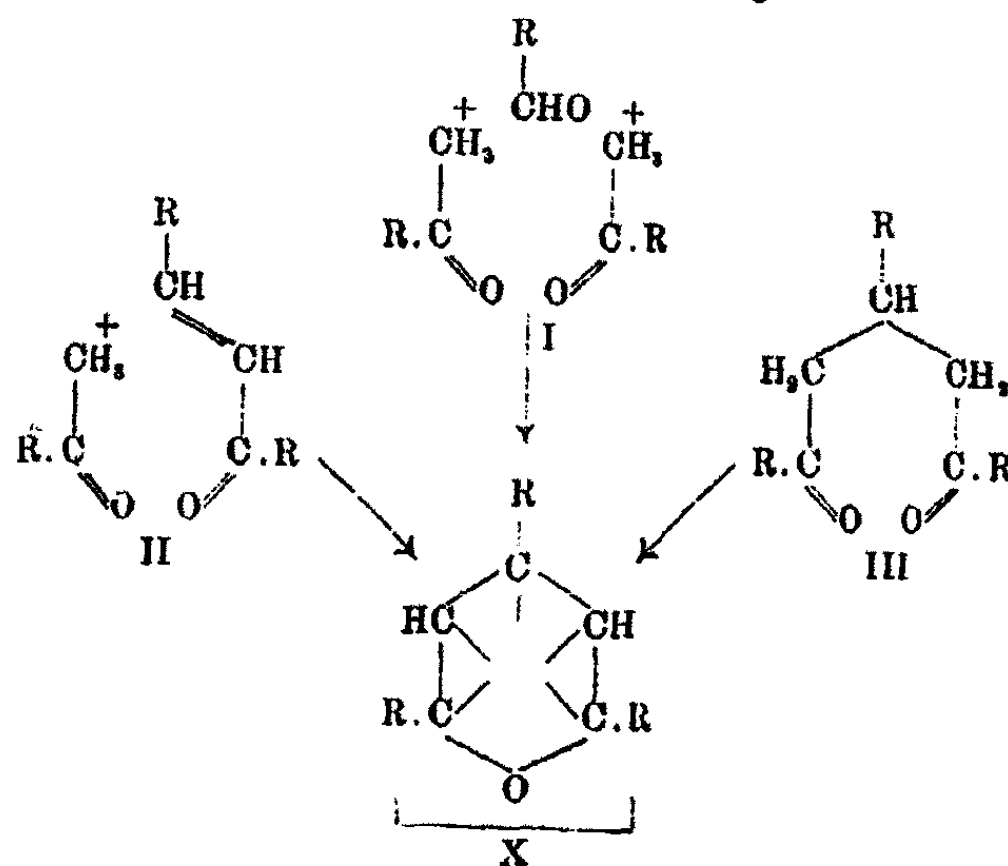
Walther Dilthey.

(Mitbearbeitet von G. Bauriedel, G. Geisselbrecht, A. Seeger  
und J. Winkler.)

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium Erlangen.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1920.)

In verschiedenen Mitteilungen<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß aryl-  
artige Pyryliumsalze aus aromatischen 1,5-Diketonen durch  
Oxydation und Kondensation erhalten werden und zwar, daß  
nicht immer nötig ist, die 1,5-Diketone zuvor zu bereiten,  
sondern daß die zu diesen führenden Ausgangssubstanzen direkt  
zur Pyrylsalzkondensation in Anwendung kommen können.  
Nach folgenden drei Schemen kann also gearbeitet werden.<sup>2)</sup>



<sup>1)</sup> 7. Mitteilung: Ber. 53, 261 (1920).

<sup>2)</sup> R bedeutet einen arom. Rest. Über die Formulierungsart vgl. l. c.  
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 101.



## 178 Dilthey: Über Piryliumverbindungen. VIII.

Da von diesen drei Methoden I hier und da versagt, III sich häufig deswegen verbietet, weil die alkalische Kondensation zum 1,5-Diketon schlecht verläuft, ist II als die beste zu bezeichnen. Als Kondensationsmittel kommt vornehmlich Acetanhydrid, als Oxydationsmittel Eisenchlorid in Betracht, wobei die Hydratform des Eisenchlorids gegenüber der wasserfreien manchmal den Vorzug verdient. Die Ausbeuten an Eisensalz betragen durchschnittlich 30% der Theorie.

In Fällen, in denen die Acetanhydridmethode versagt, können z. B. die Chloride des Phosphors benutzt werden, mit denen auch das fünffach phenylierte Benzamaron in ein Pirylium-salz übergeführt werden kann.

Eine andere Methode, die zu in 4-Stellung unsubstituierten Piryliumsalzen führt, geht von Zimtaldehydkondensationsprodukten aus.<sup>1)</sup> Als Oxydationsmittel kommt in diesem Falle neben Eisenchlorid Antimonpentachlorid in Betracht.

### Die Konstitution der arylierten Piryliumsalze.

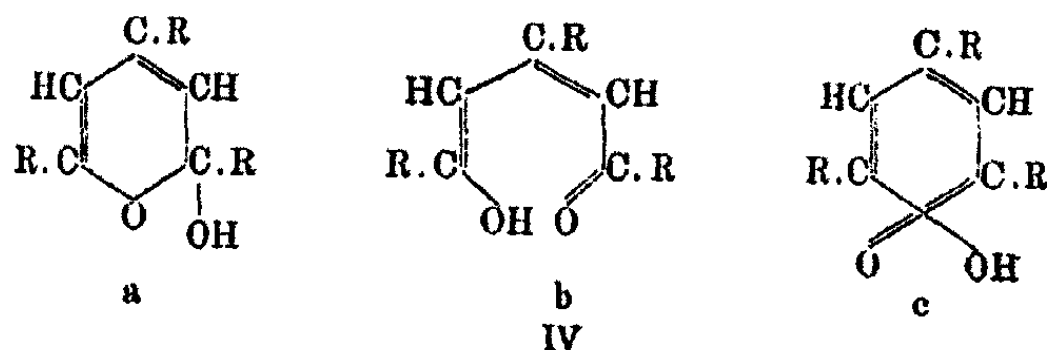
Die beiden Darstellungsmethoden für Piryliumsalze sind solche, welche bei Gegenwart von Stickstoff in Form von Ammoniak oder Hydroxylamin zu Pyridinderivaten führen. Tatsächlich gehen alle einfachen Piryliumsalze mit Ammoniak schon in der Kälte quantitativ in die entsprechenden Pyridine über. Damit ist ihre Konstitution, was die Reihenfolge der Phenylreste betrifft, eindeutig festgelegt. Durch diese Reaktion unterscheiden sich die Piryliumsalze von den Benzopyrylium- und Xanthyliumsalzen, die mit Ammoniak nicht in die entsprechenden Chinolin- bzw. Acridinderivate übergehen.

### Die Pseudobasen der arylierten Piryliumsalze.

Obwohl nun schon eine große Zahl arylierter Piryliumsalze dargestellt wurde, war es doch bisher nicht möglich, die den Salzen zugrunde liegenden Basen zu isolieren. Diese müssen 1. wasserlöslich, 2. farbig sein, da die Salze dies auch sind. An Stelle dieser echten Basen erhält man stets wasserunlösliche, fast farblose Substanzen, die ihrerseits mit Säuren die Salze wieder zurückgeben und daher als Pseudobasen be-

<sup>1)</sup> Ber. 50, 1008 (1917).

zeichnet werden. Das basische Hydroxyl muß also aus der ionogenen Bindung an ein C-Atom des positiven Komplexes gewandert sein, ganz analog dem Vorgang, der sich beim Übergang der Triphenylmethylnsalze in Triphenylcarbinol oder der Xanthyliumsalze in Xanthidrol vollzieht. Während es jedoch bei diesen Verbindungen kaum zweifelhaft war, daß das Methan-C-Atom als hydroxylbindend anzusehen sei, wurde dies bei den Pseudobasen der Benzopyryliumsalze strittig, denn Decker und Fellenberg<sup>1)</sup> formulierten die letztgenannten im Gegensatz zu Gomberg, Bülow und anderen nicht als 4-, sondern als 2-Benzopyranole. Nachdem nun durch die Bildung von Disemicarbazonen einwandfrei nachgewiesen werden konnte, daß nur ein in Nachbarstellung zum Sauerstoff befindliches C-Atom als Haftstelle des Hydroxyls in Frage kam, ergab sich für die Pseudobasen der arylierten Poryliumsalze die Formel eines 2-Pyranols, wobei die Möglichkeit einer Formulierung mit offener Kette nicht außer acht gelassen wurde (IV a und b).

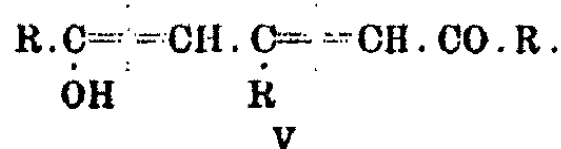


Für ihre Benzopyranolformel haben Decker und Fellenberg allerdings keine Beweise beigebracht, sie erwähnen zwar, daß 2,3-Diphenylbenzopyranol-2 mit Alkoholen die entsprechenden Äther gibt, ohne dieselben jedoch näher zu beschreiben. Ebenso wenig gelang es uns, strikte Beweise für die Pyranolformel zu finden. Als einziger solcher wurde ein Methyläther des 2,4,6-Triphenylpyranols angeführt. Diese Verbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure sehr rasch mit tief gelbroter Farbe und zeigt damit, daß sie kein freies Hydroxyl mehr enthält, nach 24 Stunden hat jedoch die Farbe sich nach Gelbgrün aufgehellt mit schwach bläulicher Fluoreszenz, ein Zeichen, daß ein freies Hydroxyl zurückgebildet wurde. Dies

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 356, 281 (1907); 364, 37 (1908).

## 180 Dilthey: Über Pyryliumverbindungen. VIII.

könnte dem Verhalten eines Sauerstoffäthers vielleicht entsprechen, es wäre jedoch auch beim Übergang einer Keto- in eine Enolform zu erwarten, und somit bedarf dieser Äther noch einer eingehenden Untersuchung, zumal da die beobachtete Bildung von Benzoesäureester auch die Folge einer vorherigen Abspaltung von Benzoesäure sein kann. Um so mehr treten nun die Reaktionen in den Vordergrund, die für die offene Enolformel (IV b) sprechen, nämlich 1. die leichte Bildung von Disemicarbazonen (ganz analog den gesättigten 1,5-Diketonen), 2. die tieffarbige Löslichkeit in alkoholischem Alkali, die mit der Pyranolformel äußerst schwierig erklärbar ist, 3. die leichte Spaltbarkeit mit Alkali bzw. Permanganat in folgendem Sinne:



Und nachdem es nun noch gelungen ist<sup>1)</sup>, einen Isomeriefall aufzufinden, der sich nur durch die Annahme einer Ketoenol-desmotropie befriedigend erklären läßt, dringt die Auffassung immer mehr durch, daß die Pseudobasen arylierter Pyryliumsalze nichts anderes seien, als die Enolformen ungesättigter 1,5-Diketone.

Damit wäre nun die Brücke zum Xanthhydrol abgebrochen, wenn es nicht gelungen wäre, zu zeigen<sup>2)</sup>, daß in besonderen Fällen auch das 4-C-Atom hydroxylbindend sein könne, woraus sich ergibt, daß zu ein und demselben Pyryliumsalze die Möglichkeit von zwei strukturisomeren Pseudobasen vorliegt, von denen eine, wenn nämlich das 2-C-Atom in Frage kommt, die Reaktionen der Enolform ungesättigter 1,5-Diketone zeigt. Betrachtet man diese Frage übrigens vom Standpunkt der Atomgruppierung und nicht von dem der Bindung — ob offene Form oder Ring —, so wird man finden, daß sich in einem Enol infolge der Lückenbindungen die Enden so weit nähern können (Formel IVc), daß es nur einer Änderung des Strichsystems bedarf, um zur Pyranolformel zu gelangen.

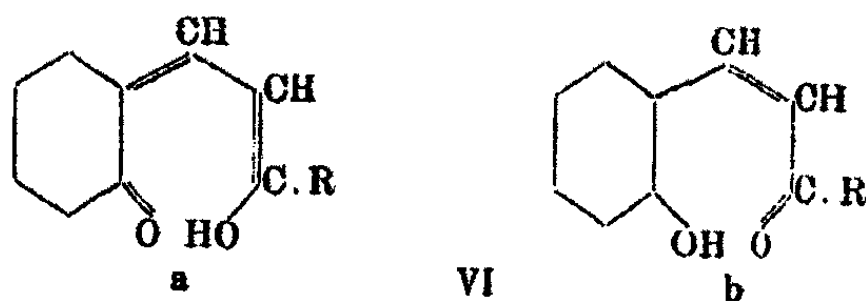
Größere Schwierigkeit bietet die Übertragung dieser Vor-

<sup>1)</sup> W. Dilthey u. Th. Böttler, Ber. 52, 2040 (1919).

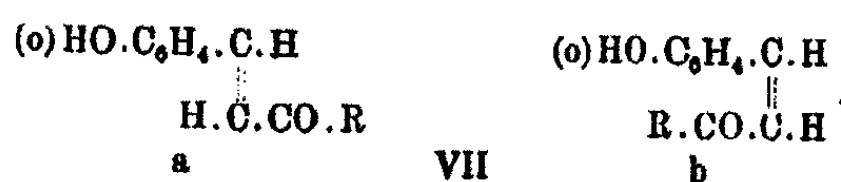
<sup>2)</sup> W. Dilthey u. Taucher, Ber. 53, 252 (1920).



stellung auf die Benzopyranole. Von den beiden in Betracht kommenden Formeln VI a und b



scheidet nämlich a gänzlich aus, da sie ein tieffarbiges Produkt darstellt, b ist aber nichts anderes, als ein Oxychalcon und diese sind bekanntlich nicht die Pseudobasen der Benzopyryliumsalze. Aus den o-Oxychalconen erhält man die Salze nicht direkt, sondern erst nach Behandeln mit konzentrierter Salzsäure, und Decker und Fellenberg haben die Ausgangs-o-oxychalcone aus den Salzen in keinem Falle wiedergewinnen können. Aus einem p-Methoxybenzopyryliumsalz haben wir jedoch mit Ammoniak das o-Oxychalcon regeneriert<sup>1)</sup> und damit die enge Beziehung desselben zum Salz dargetan. Die Vermutung erscheint daher berechtigt, daß Benzopyranole und o-Oxychalcone nicht strukturell, sondern sterisch — Äthylenisomerie — verschieden seien im Sinne folgender Formeln (VII a und b):



VII a wäre alsdann das nicht salzgebende o-Oxychalcon, b die Pseudobase, die aus a durch Umlagerung mit konzentrierter Salzsäure entsteht.

Über die farbigen Alkalisalze ungesättigter 1,5-Ketoenole und ihre Beziehung zu den tieffarbigem Alkalisalzen der Xanthanfarbstoffe.

Wie mehrfach erwähnt, können die tieffarbigem Alkalisalze der Pseudobasen nicht gut anders als im Sinne von Alkalienolaten aufgefaßt werden. Sie treten damit in eine Reihe

<sup>1)</sup> Wird später veröffentlicht.

## 182 Dilthey: Über Pyryliumverbindungen. VIII.

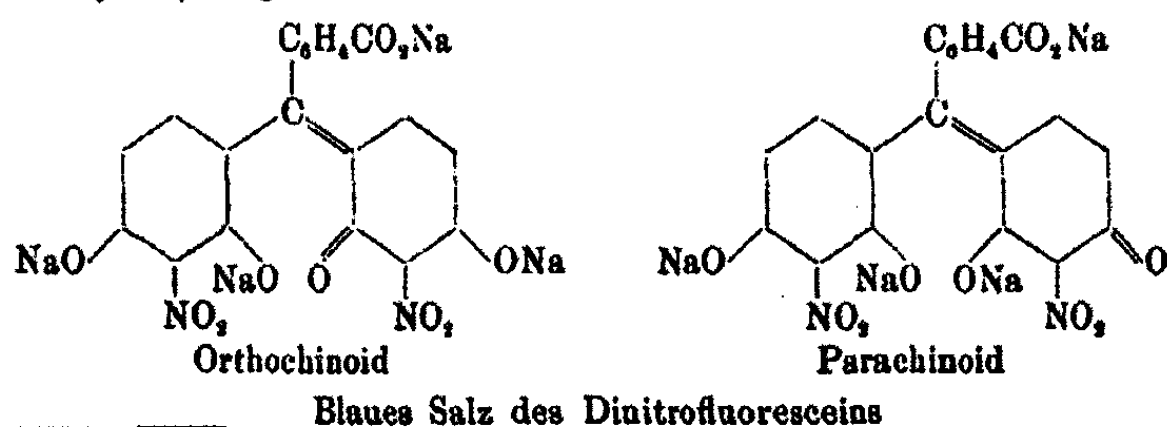
mit den Alkalisalzen des rein aliphatischen  $\delta$ -Methyl- $\beta,\zeta$ -diketoheptylens<sup>1)</sup>, wie folgende kleine Tabelle zeigt.

|                                                                                                                                                                                                                |                          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| $\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{OH}}{\text{C}} = \text{CH} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$                                                            | Farbe mit Alkali<br>gelb |
| $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \underset{\text{OH}}{\text{C}} = \text{CH} \cdot \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$                                 | gelbrot                  |
| $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \underset{\text{OH}}{\text{C}} = \text{CH} \cdot \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}} = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ | violett                  |

Der einzige Unterschied besteht darin, daß das aliphatische Ketoenol wasserlöslich ist und daher schon mit wäßrigen Alkalien sich färbt, während die aromatischen als in Wasser unlöslich hierzu Alkohol benötigen. Die bathochrome Wirkung der Phenylreste geht aus dieser Zusammenstellung klar hervor, für welche auch die Eigenfarbe der Ketone kein Hindernis bildet. Denn, obwohl die Ketone farblos oder fast farblos erscheinen, dürften sie ihr Absorptionsband im Ultraviolett haben, welches durch Alkali nach dem sichtbaren Teil des Spektrums verschoben wird.

Wenn man nun mit der Tatsache rechnen muß, daß die Enolformen ungesättigter, aromatischer 1,5-Diketone tieffarbige Alkalisalze bilden, so erscheint dies für die Beurteilung der Konstitution und Farbursache zahlreicher Xanthanfarbstoffe von Bedeutung.

Fluorescein liefert bekanntlich beim Kochen mit starker Natronlauge eine violette Lösung. Dinitrofluorescein erlaubt sogar die Isolierung eines analysierten Salzes, für welches Baeyer<sup>2)</sup> folgende beiden Formeln in Betracht zieht:

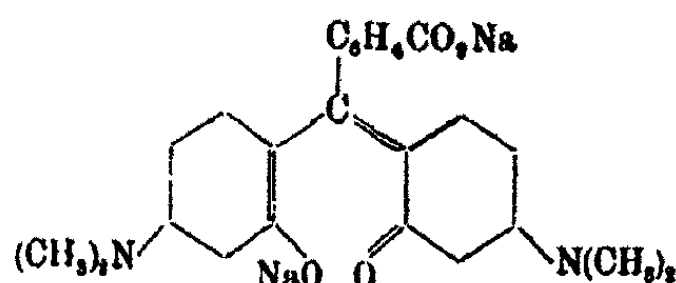


<sup>1)</sup> Ann. Chem. 407, 339 (1914).

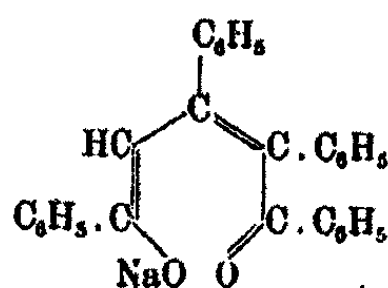
<sup>2)</sup> Ann. Chem. 372, 111 (1910).

## Dilthey: Über Pyryliumverbindungen. VIII. 183

Zugunsten der orthochinoiden Formulierung wird die Beobachtung L. Wackers angeführt, daß Rhodamin ebenfalls ein blaues Natriumsalz liefert, ohne daß hier eine parachinoide Formel möglich ist.



Blaues Salz des Rhodamins



Blaues Salz des Tetraphenyldiketopentadiens

Stellt man nun die beiden Formeln der blauen Natriumsalze des Rhodamins und des Tetraphenyldiketopentadiens nebeneinander, so erkennt man in dem einen die Konfiguration des ungesättigten 1,5-Diketons des anderen wieder. Hieraus kann man schließen: Die Farbursache der blauvioletten Alkalisalze von Xanthanfarbstoffen liegt begründet in ihrer Natur als Alkalienolate ungesättigter 1,5-Diketone, wobei das phenolische Hydroxyl die Funktionen der Enolgruppe ausübt.

Wie man sieht, würde dieser Schluß zugunsten der orthochinoiden Formulierung obiger Salze sprechen, der orthochinoide Benzolring nichts jedoch mit der Farbursache zu tun haben. Es wäre aber unpraktisch und vermutlich auch unrichtig, diesen Satz so eng zu fassen, d. h. an die Konfiguration der 1,5-Diketone zu binden, denn hat man einmal erkannt, daß die Farbursache dieser Salze in ihrer Natur als ungesättigte, aromatische Ketophenolate begründet liegt, so unterwerfen sich ihm die zahlreichen, den obigen sehr ähnlichen Alkalisalze der Oxychinonfarbstoffe, sowie der Oxyanthrachinone, die keine 1,5-Diketonstruktur mehr erkennen lassen.

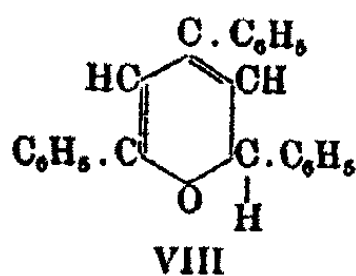
### Die Leukoverbindungen.

Von besonderer Wichtigkeit mußte das Studium der Reduktionsprodukte der Pseudobasen werden. Diese verhielten sich jedoch gegenüber den gebräuchlichen Reduktionsmitteln anscheinend wie Ketone, sie ergaben amorphe Substanzen, die ihre Entstehung vermutlich einer Pinakonkondensation verdanken. Erst die Anwendung von Wasserstoff mit Palladium



## 184 Dilthey: Über Poryliumverbindungen. VIII.

als Katalysator lieferte im Falle der Triphenylpyryliumreihe mit allerdings nur geringer Ausbeute eine Verbindung, welcher nach ihren Eigenschaften die Formel eines 2,4,6-Triphenylpyrans zukommt, wobei die Möglichkeit eines 4-Pyrans natür-



lich ebenfalls vorhanden ist. Jedenfalls liefert diese Verbindung durch Oxydation in saurer Lösung die Pyryliumsalze zurück, was schon beim Stehen mit konzentrierter Schwefelsäure geschieht. Für die Ringformulierung spricht ebenfalls der hohe Schmelzpunkt  $225^{\circ}$ , der erheblich über dem des Enols  $119^{\circ}$  liegt, während dies beim Triphenylmethan  $93^{\circ}$ , Triphenylcarbinol  $159^{\circ}$ , sowie Xanthan  $99^{\circ}$ , Xanthidrol umgekehrt der Fall ist.

Als Reduktionsprodukt eines Ketoenols wäre zunächst eine zwei Sauerstoffatome enthaltende Verbindung, z. B. das gesättigte 1,5-Diketon, zu erwarten gewesen, da ein solches nicht isoliert wurde, könnte man vermuten, daß die Pyranolformel größere Wahrscheinlichkeit habe. Dem ist entgegen zu halten, daß die Reduktion in essigsaurer Lösung vorgenommen werden mußte, die einen Teil der Pseudobase jedenfalls als Pyrylium-salz enthält. Damit wäre die Leukoverbindung als Reduktionsprodukt des Salzes anzusehen und nicht der Pseudobase, wofür auch die relativ geringe Ausbeute spricht.

Nachdem es kürzlich W. Nernst gelungen ist, durch Elektrolyse des Natriumhydrids den Wasserstoff an die Anode zu zwingen, dürfte es reizvoll erscheinen, derartige Leukoverbindungen, die durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch negative Reste zu Salzen werden, dem Versuch der elektrolitischen Spaltung zu unterwerfen.

Obiges Triphenylpyran ist nun als die Muttersubstanz der „Triphenylpyranfarbstoffe“ zu betrachten<sup>1)</sup>, welche durch Einführung auxochromer Gruppen in das Molekül und Oxydation entstehen.

<sup>1)</sup> Auch Diphenyl- und Tetraphenylpyranfarbstoffe sind zu erwarten.

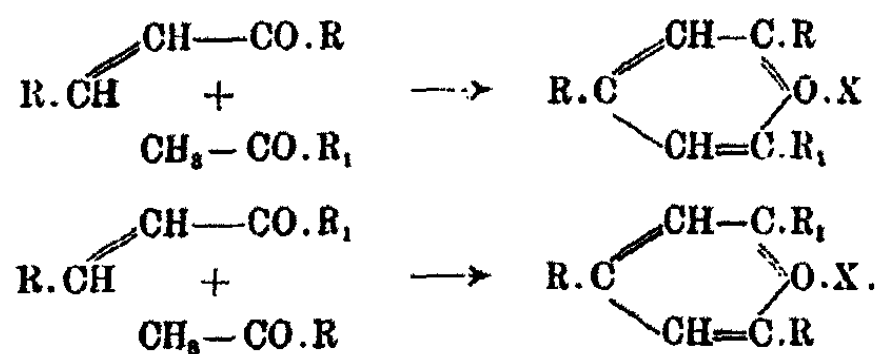
## Eigenschaften und Formulierung der Poryliumsalze.

Für die formelle Beurteilung der arylierten Poryliumsalze muß in erster Linie ihre vollkommene Analogie mit dem Benzopyrylium- und Xanthyliumsalzen maßgebend sein, denn mit diesen teilen sie nicht allein die große Beständigkeit in saurer Lösung, sondern auch Farbe und Fluoreszenz.

Da nun nie Zweifel an dem Vorhandensein eines sauerstoffhaltigen Ringes in den Xanthyliumsalzen laut geworden sind, muß eine solche Ringformulierung bei den einfachen Poryliumsalzen ebenfalls als feststehend gelten, ganz unabhängig davon, ob Oxoniumsalze anzunehmen sind oder nicht. Ferner mußte die Frage: Carbonium- oder Oxoniumformel, an dem vorliegenden experimentellen Material geprüft werden und dies hat dahin entschieden, daß man über eine bestimmte Haftstelle des negativen Restes im positiven Komplex nichts Sicheres aussagen kann, und daß demgemäß die Wernersche Salzformel I—III den Tatsachen am besten gerecht wird.<sup>1)</sup>

Die eigentliche Farbursache wurde hierbei auf den ungesättigten Zustand eines C-Atoms des Poryliumringes zurückgeführt und eine derartige Vorstellung auch auf die Triphenylmethyalsalze, sowie die Salze der Azine, Oxazine und Thiazine übertragen.<sup>2)</sup>

Mit dieser Formulierung steht insbesondere eine wichtige Tatsache in bestem Einklang, daß es bisher niemals gelungen ist, die bei Annahme einer Oxoniumformulierung verlangte Isomerie in folgendem Sinne aufzufinden:


<sup>1)</sup> Ber. 53, 261 (1920).

<sup>2)</sup> Dabei war leider übersehen worden, daß bereits Fierz und Köchlin (Helv. Chim. Akt. 1, 210) für die Triphenylmethanfarbstoffe analoge Vorstellungen entwickelt hatten, auf welche nachträglich verwiesen sei.



## 186 Dilthey: Über Pyryliumverbindungen. VIII.

Die nach beiden Schemen entstehenden Salze sind vielmehr stets identisch. Nur in einem Falle, beim 2,4,6-Trip-anisylpyryliumeisensalz, wurden zwei Krystallformen beobachtet, die aber denselben Schmelzpunkt aufwiesen.

In einem Punkte scheinen die einfachen, arylisierten Pyryliumsalze von den Xanthyliumsalzen zu differieren. Bei letzteren hat bekanntlich Gomberg feststellen können, daß es die sauren Salze sind, die farbig sind, während die neutralen farblos auftreten. Wir haben eine analoge Beobachtung bei keinem der arylisierten Pyryliumsalze machen können, vielmehr gefunden, daß die sauren Salze durchweg hellfarbig, die neutralen hingegen tieffarbig erscheinen.

Über das Verhältnis der aromatischen Pyryliumsalze zu ihren aliphatischen Homologen seien einige Bemerkungen gestattet, weil nämlich durch die scheinbare Farblosigkeit der letzteren ein gewisser Gegensatz zwischen ihnen obwalten könnte. Daß dieser aber nur scheinbar ist, hat kürzlich A. Hantzsch<sup>1)</sup> durch Auffindung ziemlich starker Absorption bei den Trimethylpyryliumsalzen dargetan.

Auffällig blieb dabei nur, daß der bathochrome Effekt der Salzbildung mit Alkalien — gelbe Salze — größer ist als der mit Säuren, was sich ja auch bei den aromatischen Vertretern zeigt. Diese Eigentümlichkeit beruht wahrscheinlich auf der hypsochromen Wirkung, welche dem Ringschluß gegenüber der offen bleibenden Kette zukommt. Hierauf hat besonders Stobbe<sup>2)</sup> aufmerksam gemacht. Die von ihm angeführten Beispiele hierfür lassen sich noch beliebig vermehren und zeigen sich auch gegenüber negativen Resten. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich z. B. Dibenzalaceton gelbbrot, Diphenylpyron jedoch fast farblos mit blauer Fluoreszenz. Die Zinntetrachloridverbindung des Dibenzalacetons<sup>3)</sup> ist orangerot, die des Xanthon jedoch gelb. Ferner löst sich Cinnamalacetophenon in konzentrierter Schwefelsäure gelbbrot, während das aus ihm sich bildende Pyrylsalz<sup>4)</sup> sich schwach gelb löst mit blauer Fluoreszenz. Derselbe Farbunterschied zeigt sich

<sup>1)</sup> A. Hantzsch, Ber. 52, 1585 (1919).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 349, 333 (1906).

<sup>3)</sup> P. Pfeiffer, Ann. Chem. 349, 333 (1906).

<sup>4)</sup> A. a. O.

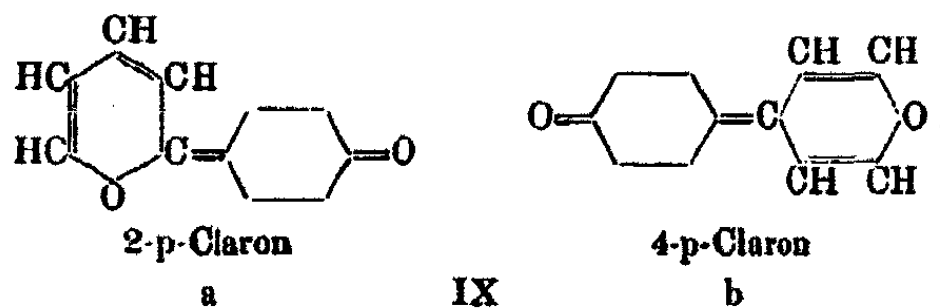
## Dilthey: Über Pyryliumverbindungen. VIII. 187

auch bei den entsprechenden Antimonpentachloridverbindungen. Nehmen wir hierzu die Tatsache von der bathochromen Wirkung der Phenylreste, so erscheint es uns klar, daß die in den Alkalisalzen der aliphatischen, ungesättigten Ketoenole auftretenden Farberscheinungen einerseits durch aromatische Reste erheblich verstärkt, andererseits mit Säuren durch Sauerstoffringschluß scheinbar verschwinden, dabei aber durch Ersatz von Methyl durch Phenyl wieder auftreten. Damit findet auch die Frage, ob in den Benzopyrylium- und Xanthyliumsalzen die Farbe auf der Beteiligung der Phenylreste an dem O-haltigen Ringe beruhe, eine Beantwortung in negativem Sinne und allen o- oder p-chinoiden Formeln, welche durch Beteiligung der Phenylreste entstehen können, wird dadurch der Boden entzogen.

Was die Beständigkeit der Pyryliumsalze betrifft, so wird dieselbe durch Methoxy- oder Oxygruppen in den Phenylresten erheblich verstärkt. Substitution in m-Stellung führt zu besonders beständigen Salzen.

### Nomenklaturvorschlag für die farbigen Anhydrobasen.

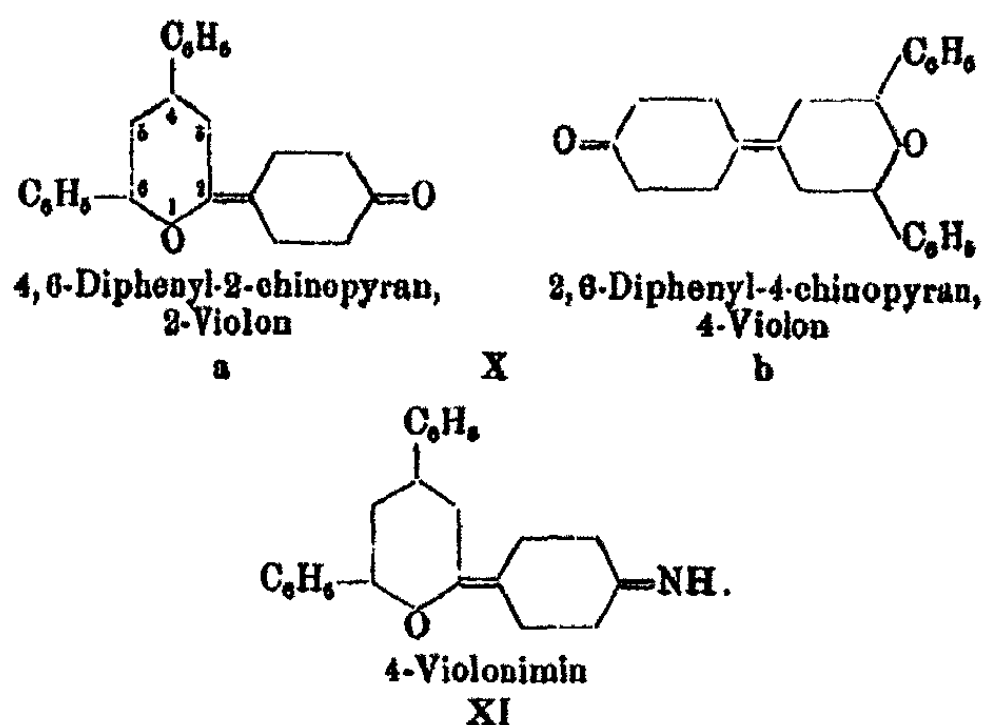
Da es gelingen dürfte, durch Einführung von Auxochromen in das arylierte Pyryliumsystem zu mannigfaltigen Triarylpyranfarbstoffen zu gelangen, wie an einigen Beispielen schon gezeigt wurde, möchte es praktisch erscheinen, das einfachste p-Chinopyranderivat, welches in zwei Isomeren möglich ist<sup>1)</sup>, analog dem Fuchson als Claron zu bezeichnen:



Da die Triphenylpyryliumreihe vorläufig die wichtigste ist, empfiehlt es sich, für das Diphenylchinopyran den Namen Violon einzuführen:

<sup>1)</sup> Zwei isomere o-Clarone sind ebenfalls zu erwarten.

188 Dilthey: Über Piryliumverbindungen. VIII.



Sollte eine Bezifferung der Phenylreste nötig werden, so schreibt man diese in die Klammer, z. B. wird das in der 4. Mitteilung beschriebene 4-Phenyl-6-(4-oxyphenyl)-2-chinopyran als 6-(4-Oxy)-2-violon eindeutig bezeichnet.

### Versuche.

#### Tolyipyryliumsalze.

Durch Kondensation von Methyl-p-tolyketon, welches wir nach Perrier<sup>1)</sup> mit 70% Ausbeute gewannen, mit Benzaldehyd in alkalischer Lösung, erhält man<sup>2)</sup> das Benzalacetotoluon  $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (p) vom Schmp. 77°, welches mit konzentrierter Schwefelsäure eine orange Färbung ergibt. Das von Sorge<sup>3)</sup> erhaltene, bei 59—60° schmelzende, mit konzentrierter Schwefelsäure farblos bleibende, als 1-Phenyl-3-(p-tolyl)-propenon angesprochene Produkt stellt offenbar etwas ganz anderes vor, was auch aus der von Sorge angegebenen Analyse hervorgeht. Die Sorgesche Verbindung haben wir nicht erhalten können.

Läßt man Benzaldehyd auf 2 Mol. Acetotoluon einwirken, so erhält man nach Kostanecki<sup>3)</sup> das 1,5-Diketon  $\alpha, \epsilon$ -Di-(p-tolyl)- $\gamma$ -phenyl- $\alpha, \epsilon$ -diketopentan vom Schmp. 115°. Die Rei-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 815 (1900).

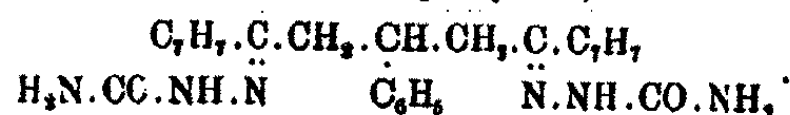
<sup>2)</sup> Ber. 29, 2245 (1896).

<sup>3)</sup> Ber. 35, 1065 (1902).



nigung desselben war jedoch nicht leicht. Besseres Resultat hat man, wenn man von der Benzalverbindung ausgeht und dieselbe mit 1 Mol. Acetotoluon in wenig stark alkalischem Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Es scheidet sich alsdann das Diketon krystallinisch ab. Dieses Diketon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos, die Lösung nimmt jedoch, wie schon Kostanecki beobachtet hat, nach einigem Stehen eine gelbliche Farbe an und fluoresciert grün. Dieser Umstand beruht augenscheinlich auf Piryliumsalzbildung.

Disemicarbazon des  $\alpha,\epsilon$ -Di-p-tolyl- $\gamma$ -phenyl- $\alpha,\epsilon$ -diketopropans,



0,5 g 1,5-Diketon wurde in Pyridinlösung mit einer eben solchen Lösung von 0,5 g salzsaurem Semicarbazid 3 Tage stehen gelassen. Durch Wasserzusatz wurden die ausgeschiedenen Krystalle vermehrt und durch Auskochen mit Benzol gereinigt. Schmp. 237—238°.

0,104 g gaben 16,7 ccm N bei 17° und 752 mm.

Berechnet für  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_6$ :

N

17,9

Gefunden:

18,2 %.

#### Acetophenon.

Infolge des Krieges waren wir zeitweise gezwungen, das zu den Versuchen notwendige Acetophenon selbst herzustellen. Befriedigende Ausbeuten, 60—70%, erhielten wir nur nach der Methode von Friedel und Crafts, wobei streng darauf zu sehen ist, daß das Säurechlorid nicht im Überschuß vorhanden ist, da dieses weiter auf Acetophenon einwirkt. Spurenweise tritt hierbei Benzoylaceton auf, welches sich auch in minimaler Weise bildet, wenn man Acetophenon mit Essigsäureanhydrid kocht. Die trockene Destillation eines Gemisches von benzoesaurem und essigsaurem Kalk mag sich im Großen eignen, für Laboratoriumszwecke empfiehlt sie sich nicht, da die Nebenprodukte zu sehr hervortreten. Ganz unbefriedigende Ausbeuten liefert das Verfahren von Nencki und Stöber<sup>1)</sup>, dasselbe kommt als Darstellungsmethode nicht in Betracht.

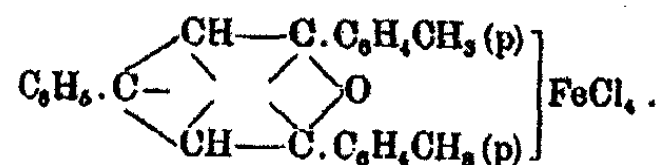
<sup>1)</sup> Ber. 30, 1769 (1897).

## 190 Dilthey: Über Pyryliumverbindungen. VIII.

### Benzalacetophenon.

Über die Kondensation von Benzaldehyd und Acetophenon mittels Alkali ist augenscheinlich deshalb soviel geschrieben worden, weil dieselbe infolge der Bildung von Benzaldiacetophenon, Dibenzaltriacetophenon usw. so häufig mißlingt. Man braucht aber nur genau nach der Vorschrift des ersten Darstellers — Claisen<sup>1)</sup> — bei Winterkälte, etwas unter 0°, zu arbeiten, um quantitative Ausbeute zu erzielen. Als Lösungsmittel hat sich Methylalkohol bestens bewährt.

### 2,6-Di-p-tolyl-4-phenylpyryliumchlorid-Eisensalz,



Dieses Salz erhält man sowohl aus dem oben beschriebenen 1,5-Diketon, als auch — einfacher und bequemer — durch Kombination von Benzalacetotoluon mit Acetotoluon nach bekannter Weise. Die braungelben Krystalle wurden aus Aceton-Äther umgefällt und schmolzen dann bei 258°.

0,149 g gaben 0,0222 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

0,1259 g verbrauchten 9,3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n- $\text{AgNO}_3$ .

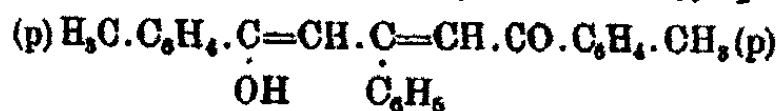
Berechnet für  $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{OCl}_4\text{Fe}$ :

Fe 10,41  
Cl 26,5

Gefunden:

10,42 %  
26,2 „

### $\alpha,\epsilon$ -Di-p-tolyl- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -oxy- $\epsilon$ -keto- $\alpha,\gamma$ -pentadien,



Da das Eisensalz sich in Wasser löst, haben wir diese Lösung mit Soda gefällt und den Schlamm mit Äther ausgezogen, wir zweifeln aber nicht, daß die Pseudobase, obwohl die Salze in wäßriger Lösung recht beständig sind, auch mit Natriumacetat erhalten werden kann. Aus Alkohol-Äther umkrystallisiert, schmilzt die Pseudobase bei 101°. Ihre Fluoreszenz in konzentrierter Schwefelsäure ist grün. Alkoholisches Alkali löst mit tiefroter Farbe.

<sup>1)</sup> Ber. 20, 657 (1887).

# Dilthey: Über Piryliumverbindungen. VIII. 191

0,1485 g gaben 0,4627 g CO<sub>2</sub> und 0,0869 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>:

• C 84,8  
H 6,2

Gefunden:

84,98 %  
6,54 „

## Disemicarbazon.

Diese Verbindung wurde ebenso dargestellt, wie das oben beschriebene Disemicarbazon des gesättigten 1,5-Diketons. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 214—215°.

0,1764 g gaben 27,4 ccm N bei 24° und 745 mm.

Berechnet für C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:

N 17,9

Gefunden:

17,5 %.

## Salze der Pseudobase.

Pikrat. Aus ätherischer Lösung gefällt und aus Eisessig umkrystallisiert. Gelbrote Prismen vom Schmp. 260° unter Zersetzung.

0,1485 g gaben 10,2 ccm N bei 17° und 720 mm.

Berechnet für C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>:

N 7,43

Gefunden:

7,66 %.

Perchlorat. Aus Eisessig goldgelbe Prismen vom Schmp. 274—275°.

0,1685 g gaben 0,0547 g AgCl (Carius).

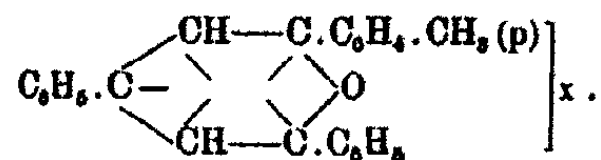
Berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>Cl:

Cl 8,1

Gefunden:

8,27 %.

## Unsymmetrische Tolyipyryliumverbindungen,



Zur Darstellung dieser Verbindungen geht man zweckmäßig nicht von dem schwierig herzustellenden unsymmetrischen, gesättigten 1,5-Diketon aus, sondern man bringt entweder Benzalacetotoluon mit Acetophenon, oder Benzalacetophenon mit Acetotoluon in Reaktion. Da es von Wichtigkeit war, zu entscheiden, ob die nach beiden Methoden erhaltenen Eisensalze und die zu ihnen gehörenden Pseudobasen identisch oder verschieden seien, wurden beide Operationen ausgeführt.



## 192 Dilthey: Über Pyryliumverbindungen. VIII.

### 1. Eisensalz aus Benzalacetotoluon und Acetophenon.

Molekulare Mengen beider Ketone wurden in Acetanhydrid kondensiert. Das aus Aceton-Äther umkrystallisierte Eisensalz zeigte den Schmp. 260°. Seine Lösungen in Wasser fluorescieren gelbgrün.

0,1204 g verbrauchten 9,25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n-AgNO<sub>3</sub> u. gaben 0,0193 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

| Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> OCl <sub>4</sub> Fe: |      | Gefunden: |
|--------------------------------------------------------------------|------|-----------|
| Cl                                                                 | 27,1 | 27,2 %    |
| Fe                                                                 | 10,7 | 11,2 „    |

#### Pseudobase.

#### $\alpha,\gamma$ -Diphenyl- $\epsilon$ -(p-tolyl)- $\alpha$ -oxy- $\epsilon$ -keto- $\alpha,\gamma$ -pentadien.

Obiges Eisensalz wurde in sehr viel Wasser gelöst und mit Natriumacetat im Überschuß versetzt. Infolge der relativ großen Beständigkeit dieser Salze schied sich die Pseudobase nur langsam ab. Nach 10 Tagen war der größte Teil ausgeflockt, obwohl die Mutterlauge noch kräftig fluorescierte. Aus Äther wurde sie in derben, gelblichen Nadeln erhalten, die bei 105° schmolzen. Da dieser Schmelzpunkt demjenigen der symmetrischen Pseudobase (101°) sehr nahe lag, wurde die Mischprobe ausgeführt, die bereits bei ca. 86° schmolz.

0,1495 g gaben 0,466 g CO<sub>2</sub> und 0,0822 g H<sub>2</sub>O.

| Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> : |      | Gefunden: |
|----------------------------------------------------------------|------|-----------|
| C                                                              | 84,7 | 85,0 %    |
| H                                                              | 5,9  | 6,15 „    |

In konzentrierter Schwefelsäure zeigt diese Pseudobase grüne Fluorescenz, welche sich von der ein Methyl mehr enthaltenden symmetrischen Verbindung durch etwas blauerer Ton unterscheidet. In alkoholischem Alkali löst sie sich mit gelbroter Farbe.

### 2. Eisensalz aus Benzalacetophenon und Acetotoluon.

Die Darstellung geschah wie bei 1. Das Eisensalz schmolz ebenfalls bei 260° (Mischprobe mit 1. ergab keine Depression). Beide Salze sind demnach identisch.

Pseudobase.

Das Enol wurde auf dieselbe Weise in Freiheit gesetzt wie bei 1. Es zeigte alle Eigenschaften des obigen, schmolz ebenfalls bei 105°, während die Mischprobe keine Erniedrigung zeigte.

0,1315 g gaben 0,4146 g CO<sub>2</sub> und 0,0765 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>:

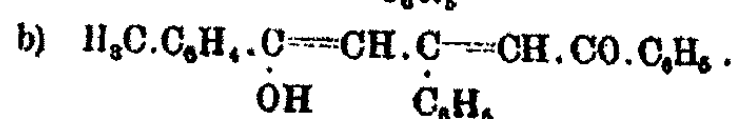
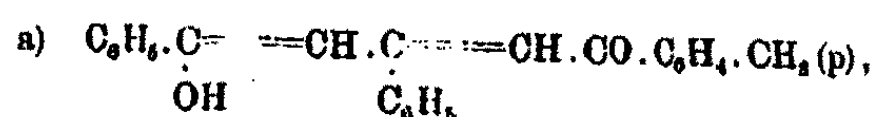
C 84,7  
H 5,9

Gefunden:

84,9 %  
6,4 „

Beide Pseudobasen sind demnach identisch.

Was die Formulierung dieser Pseudobasen betrifft, so kommen bei Anwendung der Enolformel die folgenden beiden in Frage:



Die Entscheidung zugunsten von a wurde durch die Spaltung der Pseudobase mit alkoholischem Natron erbracht.

0,7 g Substanz (Schmp. 105°) wurde mit überschüssigem alkoholischen Natron eine Stunde gekocht. Nach 12 Stunden wurde mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Der ätherische Verdunstungsrückstand wurde als Acetophenon erkannt. Die wäßrige Lösung wurde nach Eindampfen mit Säure versetzt und das ausgefallene Carbonsäuregemisch aus Wasser fraktioniert krystallisiert. Es ergaben sich 0,2 g einer bei 95°, nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 97° schmelzenden Säure, die sich als p-Methylbenzoylameisensäure, (p)H<sub>3</sub>C.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.COOH, erwies. Benzoesäure wurde ihrer leichteren Löslichkeit und Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen wegen in geringerer Menge isoliert (Schmp. 118—120°), während außerdem noch eine sehr geringe Menge einer Carbonsäure bei 175° schmolz, die durch nochmaliges Umlösen den Schmelzpunkt der p-Toluylsäure (180°) fast erreichte. Während das Auftreten der geringen Menge letztgenannter Säure sich durch weitergehende Spaltung der p-Methylbenzoylameisensäure leicht erklärt, ist das Auftreten dieser für die Formulierung entscheidend.



## 194 Dilthey: Über Piryliumverbindungen. VIII.

### Salze der Pseudobase.

Pikrat. Orange, in Alkohol schwer lösliche Krystalle vom Schmp. 245—246°.

0,133 g gaben 9,4 ccm N bei 22,5° und 737 mm.

Berechnet für  $C_{20}H_{21}O_6N_3$ :

N 7,6

Gefunden:

7,9 %.

Das Salz hat also normale Zusammensetzung.

Zinkchloriddoppelsalz. Die Eisessiglösung von Pseudobase und Zinkchlorid wurde mit Äther gefällt. Gelborange Krystalle vom Schmp. 253° u. Z.

0,093 g gaben 0,0152 g ZnO.

Berechnet für  $C_{20}H_{21}OCl_2Zn$ :

Zn 13,2

Gefunden:

13,13 %.

### Acetyldiphenyl.

Zur Darstellung dieser Substanz bedient man sich des Verfahrens von Willgerodt<sup>1)</sup> mit der Modifikation, daß man unverändert gebliebenes Diphenyl durch Wasserdampfdestillation entfernt. Da das nicht flüchtige Acetyldiphenyl bei 121° schmilzt, zeigt das Festwerden des Kolbenrückstandes das Ende der Dampfdestillation an. Aus 20 g Diphenyl ließen sich leicht 15 g Acetyldiphenyl gewinnen. Bei diesen Versuchen kamen Diphenylpräparate verschiedener Herkunft zur Anwendung, das eine stammte von Kahlbaum und war, da es den Schmp. 70° zeigte, als rein anzusehen, während das andere von der Gesellschaft für Teerverwertung 2—3° niedriger schmolz. Lediglich das letztgenannte Präparat gab die oben genannte befriedigende Ausbeute, während das Kahlbaumsche Präparat unreine Produkte lieferte. Die Erklärung für dieses Verhalten fand sich in dem Umstand begründet, daß Acetyldiphenyl selbst noch weiter acetyliert werden kann.

### Die Acetylierung des Diphenyls.

Während die Acetylierung des Diphenyls keine besonderen Schwierigkeiten bereitet, gehen die Meinungen der Fachgenossen über die Eintrittsstelle des Acetyls noch auseinander.

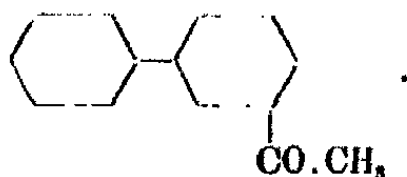
<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 81, 394 (1910).

# Dilthey: Über Pyryliumverbindungen. VIII. 195

Während Vorländer<sup>1)</sup> die p-Stellung befürwortet, gemäß Formel I:



ist Willgerodt<sup>2)</sup>, ebenso wie Adams<sup>3)</sup> für m-Stellung. Formel II:



Da die entsprechenden Carbonsäuren wohlbekannt sind, war der Weg der Konstitutionsbestimmung vorgezeichnet. Zur Oxydation erwies sich die Benzalverbindung am geeignetsten. Die erhaltene Diphenylcarbonsäure zeigte den Schmp. 222° und erwies sich in allen Punkten identisch mit der von Schlenk<sup>4)</sup> dargestellten und als p-Verbindung zu betrachtenden Säure. Damit ist der Beweis im Sinne der Vorländerschen Auffassung erbracht.

## Diacetyldiphenyl.

Zu einer Lösung von 5 g reinem Diphenyl in 25 g Schwefelkohlenstoff gibt man 7 g = 2½ Mol. Acetylchlorid und nach und nach 8 g gepulvertes Aluminiumchlorid. Nach Beendigung der Reaktion in der Kälte wird noch 2 Stunden rückfließend gekocht. Nach Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs und Aufarbeiten, wie üblich, konnte durch Wasserdampf kein unverändertes Diphenyl mehr abgeblasen werden. Der Rückstand wurde nun nach Trocknen aus Benzol (mit Tierkohle) umkrystallisiert und lieferte so 1 g fast farbloser, bei 189° schmelzender Blättchen, während aus der Mutterlauge 3,5 g Acetyldiphenyl gewonnen werden konnten.

I. 0,1836 g gaben 0,5436 g CO<sub>2</sub> und 0,0981 g H<sub>2</sub>O.

II. 0,1918 g gaben 0,5683 g CO<sub>2</sub> und 0,1037 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>:

C 80,64

H 5,92

Gefunden:

I. II.

80,77 80,83 %

5,98 6,05 „

<sup>1)</sup> Ber. 40, 4535 (1908).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 81, 394 (1910).

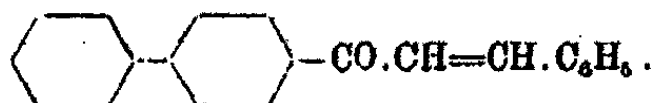
<sup>3)</sup> Ann. chim. [6] 15, 255.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. 368, 304 (1909).

196 Diltthey: Über Pyryliumverbindungen. VIII.

Die verhältnismäßig geringen Ausbeuten an Diacetylverbindung, die auch nicht sehr verbessert werden, wenn man von Acetyldiphenyl ausgeht, zeigen, daß der Eintritt eines zweiten Acetyls nur schwierig erfolgt. Über den Ort der Substitution läßt sich vor der Hand nur sagen, daß er, da die Verbindung keinen 1,3-Diketoncharakter hat, nicht in der Methylgruppe zu suchen ist, sondern in einem der Kerne. Vorläufig möchte es am wahrscheinlichsten sein, die p-Stelle des zweiten Phenylrestes als Angriffspunkt zu betrachten.

Benzalacetyldiphenyl,



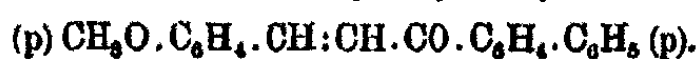
Um diese Verbindung rein zu erhalten, ist es absolut erforderlich, von reinstem Acetyldiphenyl auszugehen. Enthält dieses nur geringe Verunreinigungen, so kann die Benzalverbindung nicht zur Krystallisation gebracht werden.

2 g Acetyldiphenyl und 1,2 g frisch destillierter Benzaldehyd wurden in 60 ccm heißem Alkohol mit einigen Tropfen 50 prozent. Kalilauge versetzt und 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten schieden sich lange Nadeln aus, die aus Benzol in hellgelben Blättchen vom Schmp. 156° erhalten wurden. Ausbeute 1,7 g. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol und Pyridin. Konzentrierte Schwefelsäure färbt oberflächlich gelbrot und löst gelb. Permanganat wird entfärbt.

0,1711 g gaben 0,5561 g CO<sub>2</sub> und 0,0866 g H<sub>2</sub>O.

| Berechnet für C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> O: |      | Gefunden: |
|--------------------------------------------------|------|-----------|
| C                                                | 88,7 | 88,67 %   |
| H                                                | 5,67 | 5,66 „    |

Anisalacetyldiphenyl,



Die Kondensation mit Anisaldehyd wurde in derselben Weise vorgenommen, wie bei der Benzalverbindung und das Produkt aus Alkohol, in dem es leicht löslich ist, als hellgelbe Prismen vom Schmp. 140° erhalten. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Verbindung mit tieforangeroter Farbe.



# Dilthey: Über Piryliumverbindungen. VIII. 197

0,0988 g gaben 0,2868 g CO<sub>2</sub> und 0,0476 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>21</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>:

C 84,04  
H 5,77

Gefunden:

88,85 %  
5,7 „

Cinnamalacetyldiphenyl,  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH=CH.CH=CH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (p).

Auch Zimtaldehyd kondensiert sich, wie oben, leicht mit Acetyldiphenyl. Das in Alkohol schwer lösliche Produkt wurde aus Benzol in feinen, tiefgelben Nadeln vom Schmp. 160° erhalten, die sich bei Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure schwärzen und dann in violette Lösung gehen.

0,1177 g gaben 0,3834 g CO<sub>2</sub> und 0,0617 g H<sub>2</sub>O.

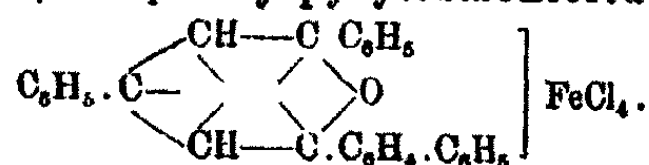
Berechnet für C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>O:

C 89,0  
H 5,85

Gefunden:

88,86 %  
5,87 „

2-Biphenyl-4,6-diphenylpyryliumchlorid-Eisensalz,



2 g Acetyldiphenyl, 2 g Benzalacetophenon werden in 12 ccm Acetanhydrid mit Eisenchloridhydrat im Überschuß versetzt. Ausbeute 2 g. Aus Aceton-Benzol umgelöst braunrote Krystalle vom Schmp. 248°. Das Salz löst sich in Wasser, doch wird es schon bei gelindem Erwärmen hydrolytisch gespalten. Es ist daher unbeständiger als die Salze der Triphenylpyryliumreihe und entspricht etwa den ebenfalls vier Phenylreste enthaltenden 2,3,4,6-Tetraphenylpyryliumsalzen.

- I. 0,1929 g gaben 0,0263 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. verbrauchten 18,8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n-AgNO<sub>3</sub>.
- II. 0,1879 g gaben 0,0259 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. verbrauchten 12,8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n-AgNO<sub>3</sub>.

Berechnet für

C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>OFeCl<sub>4</sub>:

Fe 9,58  
Cl 24,33

Gefunden:

|    | I.    | II.     |
|----|-------|---------|
| Fe | 9,58  | 9,64 %  |
| Cl | 24,83 | 24,15 „ |

Die Pseudobase,

(p) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C=CH.C=CH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.  
OH C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

5 g obigen Eisensalzes wurden in wenig Aceton gelöst und in 5 Liter Wasser eingetragen, dem etwas mehr als die be-

# 198 Dilthey: Über Pyryliumverbindungen. VIII.

rechnete Menge Natriumacetat zugesetzt war. Schon nach 2 Tagen war die Pseudobase in schwach gelblichen, dichten Flocken ausgefallen. Dieselbe wurde aus Äther unter eventuellem Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 133° erhalten.

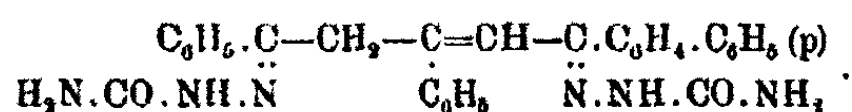
- I. 0,1498 g gaben 0,4749 g CO<sub>2</sub> und 0,0734 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1530 g gaben 0,4856 g CO<sub>2</sub> und 0,0772 g H<sub>2</sub>O.

|   | Berechnet für<br>C <sub>19</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> : | Gefunden: |         |
|---|-------------------------------------------------------------------|-----------|---------|
|   |                                                                   | I.        | II.     |
| C | 86,53                                                             | 86,48     | 86,59 % |
| H | 5,51                                                              | 5,48      | 5,65 „  |

In konzentrierter Schwefelsäure fluoresciert die Pseudobase grüngelb, in Eisessig, in dem sie mit orangeroter Farbe löslich ist, gelb. Alkoholisches Kali löst mit roter Farbe.

0,7 g obiger Pseudobase wurden mit einer Lösung von 0,5 g NaOH in Methylalkohol 3 Stunden erhitzt. Nach Versetzen mit Wasser und Ausäthern wurden aus der wäßrigen Lösung 0,15 g einer aus Chloroform umkrystallisierten, bei 222° schmelzenden Säure gewonnen, die wir mit Diphenyl-p-carbonsäure identifizierten. Die Pseudobase hat daher die oben angegebene Konstitution.

## Disemicarbazon,



Die Darstellung geschah durch mehrtägiges Stehenlassen der Komponenten in Pyridinlösung. Die durch Wasser abgeschiedenen Krystalle wurden aus Pyridin-Alkohol in farblosen, sehr kleinen, bei 218° schmelzenden Nadeln erhalten.

0,1619 g gaben 23 ccm N bei 14° und 736 mm.

|   | Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> : | Gefunden: |
|---|-------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| N | 16,28                                                                         | 16,36 %   |

## Salze des 2-Biphenyl-4,6-diphenylpyryliums.

Pikrat. Aus der ätherischen Lösung der Pseudobase fällt man mit Pikrinsäure das Salz aus, krystallisiert es aus Eisessig um und erhält es so in roten Nadelchen, die bei 222° schmelzen unter vorheriger Verfärbung.

## Dilthey: Über Pyryliumverbindungen. VIII. 199

0,1276 g gaben 8 ccm bei 21,5° und 742 mm.

| Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6N_2$ : |      | Gefunden: |
|--------------------------------------|------|-----------|
| N                                    | 6,85 | 7,09 %.   |

Perchlorat. Dieses Salz wurde mittels 70 prozentiger Überchlorsäure aus Eisessiglösung gefällt und aus Aceton-Äther in gelben Nadeln vom Schmp. 236° erhalten.

0,1659 g gaben 0,05 g AgCl (Carius).

| Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6Cl$ : |      | Gefunden: |
|-------------------------------------|------|-----------|
| Cl                                  | 7,31 | 7,45 %.   |

Perbromid. Aus der Eisessiglösung der Pseudobase mit Brom. Rote Nadeln vom Schmp. 228–230°.

0,1982 g gaben 0,1815 g AgBr (Carius).

| Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6Br_2$ : |       | Gefunden: |
|---------------------------------------|-------|-----------|
| Br                                    | 38,36 | 38,97 %.  |

### Im Kern chlorierte Pyryliumsalze.

Als Ausgangsmaterial bedienten wir uns des p-Chloracetophenons, welches wir insofern abweichend von den vorhandenen Vorschriften darstellten, als wir gepulvertes Aluminiumchlorid vorsichtig zum molekularen Gemisch zusetzten. Aus 50 g Chlorbenzol erhielten wir eine durchschnittliche Ausbeute von 50 %, im günstigsten Falle 35 g p-Chloracetophenon.

### Benzal-p-chloracetophenon,



20 g p-Chloracetophenon, 22 g Benzaldehyd werden in 50 ccm Methylalkohol bei 5° mit Natriummethylatlösung versetzt. Innerhalb kurzer Zeit steigt die Temperatur rasch auf ca. 45°, wobei die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Ausbeute an zweimal aus Methylalkohol umkrystallisierter Substanz 28 g. Aus Äther oder Chloroform sechseckige Polygone vom Schmp. 101°. Färbt sich beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure gelbbrot und löst sich dann gelb.

0,2312 g gaben 0,628 g  $CO_2$  und 0,095 g  $H_2O$ .

0,1379 g gaben 0,0811 g AgCl (Carius).

| Berechnet für $C_{18}H_{11}OCl$ : |       | Gefunden: |
|-----------------------------------|-------|-----------|
| C                                 | 74,21 | 74,08 %   |
| H                                 | 4,57  | 4,60 „    |
| Cl                                | 14,62 | 14,56 „   |



## 200 Dilthey: Über Pyryliumverbindungen. VIII.

### Oxydative Spaltung des Benzal-p-chloracetophenons in Benzoesäure und p-Chlorbenzoesäure.

Zu 5 g Keton in 20 ccm Pyridin gibt man 6,5 g feinst pulverisierten Permanganats ( $= \frac{2}{3}$  der berechneten Menge) während einer Stunde hinzu. Nach 24 Stunden wird der Rest des Permanganats 4,5 g in Wasser gelöst zugesetzt und dann noch 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das klare Filtrat wird dann zur Trockne verdampft und hinterließ 7,2 g Kalisalze. Dieselben werden angesäuert und mit Wasserdampf behandelt, wobei die Benzoesäure übergeht, während die p-Chlorbenzoesäure nur in Spuren mitgerissen wird. Das Dampfdestillat wird mit Soda eingeeengt und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren werden 2 g bei  $121^\circ$  schmelzende Benzoesäure (Mischprobe) erhalten. Der Kolbenrückstand, 2,9 g, erwies sich als nahezu reine p-Chlorbenzoesäure, da er nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei  $238^\circ$  schmolz.

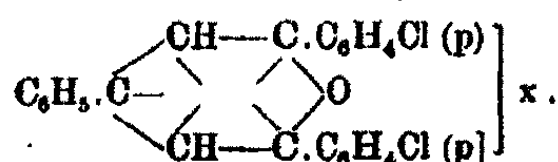
0,2114 g gaben 0,1948 g AgCl.

Berechnet für  $C_7H_5O_2Cl$ :  
Cl 22,66

Gefunden:  
22,79 %.

Damit ist bewiesen, daß die Acetylierung in p-Stellung stattgefunden hat.

### 2,6-Di-(p-chlorphenyl)-4-phenylpyryliumchlorid-Eisensalz,



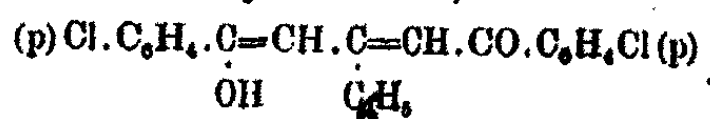
Dieses Eisensalz wurde aus Benzal-p-chloracetophenon und Acetophenon (in bekannter Weise aus Aceton-Benzol gereinigt) in gelbroten Nadelchen vom Schmp.  $292^\circ$  erhalten. Bemerkenswert ist, daß in diesem Falle die Ausbeute mit sublimiertem Eisenchlorid erheblich besser ist als mit Eisenchloridhydrat. Das Salz löst sich in Wasser mit grüner Fluorescenz, bei gelindem Erwärmen oder beim Stehen tritt Hydrolyse ein.

0,1992 g verbrauchten 13,7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n- $\text{AgNO}_3$ .

Berechnet für  $C_{23}H_{15}OCl_2Fe$ :  
Cl (titrierbar) 24,63

Gefunden:  
24,39 %.

## Die Pseudobase.

 $\alpha,\epsilon$ -Di-(p-chlorphenyl)- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -oxy- $\epsilon$ -keto- $\alpha,\gamma$ -pentadien,


Diese Verbindung wird aus dem Eisensalz in der üblichen Weise erhalten. Zur Abscheidung benötigt man auf 10 g Eisensalz ca. 4 Liter Wasser und 4—5 Tage. Aus Acetonwasser mehrmals umkrystallisiert: feine, fast farblose Nadeln vom Schmp. 118°, die sich an säurehaltiger Luft rasch tiefgelb färben und mit Eisessig sowohl wie mit konzentrierter Schwefelsäure eine sehr starke, grüne Fluorescenz zeigen. In alkoholischem Alkali lösen sie sich violettrot.

0,1656 g gaben 0,423 g CO<sub>2</sub> und 0,0615 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:

|   |       |
|---|-------|
| C | 69,87 |
| H | 4,08  |

Gefunden:

|         |
|---------|
| 69,71 % |
| 4,16 „  |

Pikrate. Bei dieser Pseudobase konnten deutlich verschiedenfarbige Pikrate beobachtet werden, deren Schmelzpunkte zwischen 250 und 290° lagen, jedoch gelang die Trennung nicht.

Zinkchloriddoppelsalz. Aus Eisessig braungelbe Speere. Schmp. 295°.

0,1552 g gaben 0,0225 g ZnO.

Berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>OCl<sub>2</sub>Zn:

|    |       |
|----|-------|
| Zn | 11,89 |
|----|-------|

Gefunden:

|         |
|---------|
| 11,65 % |
|---------|

 $\alpha$ -(p-Chlorphenyl)- $\gamma,\delta,\epsilon$ -triphenyl- $\alpha,\epsilon$ -diketopentan,


Zu einer heißen Lösung von 2,4 g Desoxybenzoin, 0,8 g Na in 15 ccm Alkohol gibt man eine alkoholische Lösung von 4 g Benzyliden-p-chloracetophenon. Den Niederschlag erhält man aus Eisessig in weißen Prismen vom Schmp. 231°. Ausbeute 5,5 g. Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt sich keine Farberscheinung.

0,1512 g gaben 0,4884 g CO<sub>2</sub> und 0,074 g H<sub>2</sub>O.

0,121 g gaben 0,0418 g AgCl.



## 202 Dilthey: Über Pyryliumverbindungen. VIII.

| Berechnet für $C_{10}H_7O_2Cl$ : |       | Gefunden: |
|----------------------------------|-------|-----------|
| C                                | 79,32 | 79,08 %   |
| H                                | 5,28  | 5,47 „    |
| Cl                               | 8,08  | 8,54 „    |

Die vorliegende Substanz sollte der Pyryliumkondensation zugeführt werden. Es zeigte sich jedoch, daß dies in üblicher Weise mit Eisenchlorid nicht anging. Besseres Resultat erhält man mit Phosphorpentachlorid in Oxychloridlösung, jedoch haben wir die hierbei entstehenden Pyryliumsalze noch nicht näher untersucht.

### p-Bromacetophenon.

p-Bromacetophenon wurde hergestellt nach Schweitzer<sup>1)</sup>. Die Reinigung der Substanz erfolgt am besten durch Wasserdampf, mit welchem sie flüchtig ist. Ihr Schmelzpunkt liegt alsdann bei 53—54°. Beim Abkühlen erstarrt sie wieder.

### Benzal-p-bromacetophenon,



4 g p-Bromacetophenon, 2,5 g Benzaldehyd in 20 ccm Alkohol mit einigen Tropfen 40 prozentiger Natronlauge. Die blättrigen, fast farblosen Prismen (aus Ligroin) schmelzen bei 104—105° Ausbente 4,8 g. Wird mit konzentrierter Schwefelsäure gelbrot und geht dann in gelbe Lösung.

6,828 mg gaben 15,688 mg  $CO_2$  und 2,886 mg  $H_2O$ .

0,1494 g gaben 0,0992 g  $AgBr$ <sup>2)</sup>.

| Berechnet für $C_{15}H_{11}OBr$ : |       | Gefunden: |
|-----------------------------------|-------|-----------|
| C                                 | 62,72 | 62,77 %   |
| H                                 | 3,88  | 3,91 „    |
| Br                                | 27,88 | 28,26 „   |

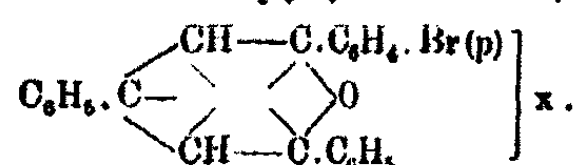
Diese Substanz ist augenscheinlich identisch mit dem von Kohler, Heritag und Burnley<sup>3)</sup> erhaltenen Kondensationsprodukte von Cinnamylchlorid und Brombenzol, obwohl diese Forscher als Schmp. 100—101° angeben. Da die Oxydation der Verbindung p-Brombenzoesäure geliefert hatte, nehmen wir als erwiesen an, daß bei der Acetylierung von Brombenzol die Parastellung substituiert wird.

<sup>1)</sup> Ber. 24, 55 (1891).

<sup>2)</sup> Analyse von Dr. Th. Böttler.

<sup>3)</sup> Chem. Zentr. 1910, II, 570.

## Parabrompyryliumsalze,



Diese Salze wurden ebenfalls dargestellt, um festzustellen, ob aus Benzal-p-bromacetophenon mit Acetophenon und aus Benzalacetophenon mit p-Bromacetophenon verschiedene oder identische Salze entstanden.

1. 2 g Benzalacetophenon, 2 g p-Bromacetophenon in üblicher Weise mit Eisenchloridhydrat kondensiert gaben 1 g bei 279—280° schmelzenden Eisensalzes in braungelben, kurzen Krystallen.

0,1662 g verbrauchten 11,45 ccm  $\frac{1}{10}$ -n-AgNO<sub>3</sub>.

|                                                                      |      |           |
|----------------------------------------------------------------------|------|-----------|
| Berechnet für C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> OBrFeCl <sub>4</sub> : |      | Gefunden: |
| Cl                                                                   | 24,2 | 24,4 %.   |

Die aus diesem Salz hergestellte Pseudobase wurde aus Alkohol in feinen, schwach grünlichgelben Nadelchen vom Schmp. 103—104° erhalten. Mit konzentrierter Schwefelsäure grüne Fluoresceuz. Mit alkoholischem Alkali gelbrote Lösung.

0,1365 g gaben 0,0636 g AgBr.

|                                                                  |       |           |
|------------------------------------------------------------------|-------|-----------|
| Berechnet für C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> Br: |       | Gefunden: |
| Br                                                               | 19,75 | 19,8 %.   |

2. Aus 2,9 g Benzal-p-bromacetophenon und 1,2 g Acetophenon wurden genau wie bei 1. 1 g Eisensalz vom Schmelzpunkt 279—280° erhalten, welches mit dem unter 1. erhaltenen identisch war (Mischprobe).

Dasselbe war der Fall bei der aus diesem Eisensalz hergestellten Pseudobase (Mischprobe).

Diese Kondensation verlief leichter und besser als die nach 1., denn aus der Mutterlauge wurden nach Aufkochen noch 0,6 g lange, schmutziggrüne Nadeln erhalten, die jedoch trotz verschiedenem Aussehen mit den anderen Eisensalzen identisch waren (Mischprobe). Dasselbe war der Fall mit der aus diesen Nadeln hergestellten Pseudobase (Mischprobe).

Hiernach sind für eine Verschiedenheit dieser nach verschiedenen Methoden erhaltenen Eisensalze und Pseudobasen keine Anhaltspunkte vorhanden.

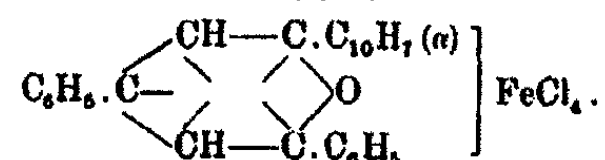
## 204 Dilthey: Über Pyryliumverbindungen. VIII.

### Naphtylpyryliumsalze.

Die Acetylierung des Naphtalins<sup>1)</sup> führt bekanntlich zu zwei Produkten, je nachdem, ob die Acetylgruppe in die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung eingreift.

Die Trennung der beiden Ketone erfolgt am besten über die Pikrate, worunter die Ausbeute jedoch stark leidet.

#### 2-( $\alpha$ -Naphtyl)-4,6-diphenylpyryliumchlorid-Eisensalz,



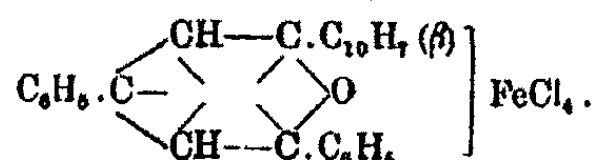
3 g Benzalacetophenon, 2,5 g Methyl-1-naphtylketon in 20 ccm Acetanhydrid mit Eisenchloridhydrat im Überschuß gekocht, lieferten nach längerem Stehen 0,8 g Eisensalz. Dasselbe bildet aus Aceton-Äther braunrote Speere vom Schmelzpunkt 184°.

0,0931 g verbrauchten 6,75 ccm  $\frac{1}{10}$ -n-AgNO<sub>3</sub>.

Berechnet für C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>OCl<sub>4</sub>Fe:  
Cl 25,47

Gefunden:  
25,77 %.

#### 2-( $\beta$ -Naphtyl)-4,6-diphenylpyryliumchlorid-Eisensalz,



Aus den gleichen Mengen und nach dem gleichen Verfahren, wie bei dem  $\alpha$ -Isomeren, wurden 2,5 g Eisensalz vom Schmp. 264° erhalten.

0,1399 g verbrauchten 10,2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n-AgNO<sub>3</sub>.

Berechnet für C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>OCl<sub>4</sub>:  
Cl 25,47

Gefunden:  
25,82 %.

Hieraus folgt, daß  $\beta$ -Acetylnaphtalin mit freien Orthostellungen 8—9 mal leichter zum Pyryliumsalz führt, als  $\alpha$ -Acetylnaphtalin mit einer besetzten Orthostellung.

<sup>1)</sup> Weitzenböck u. Lieb, Monatsh. f. Chem. 33, 555 (1912); Stobbe u. Lensner, Ann. Chem. 380, 94 (1911) u. a.



Katalytische Reduktion des 2,4,6-Triphenylpyryliums.  
2,4,6-Triphenylpyran (Formel VIII).

1 g Triphenylpentadienolon (Pseudobase der Triphenylpyryliumsalze) wurde in 50 ccm Alkohol mit so viel Eisessig versetzt, daß in der Kälte alles gelöst war, darauf wurde mit etwas Palladium- und Gummi arabicum-Lösung in der Busch-Ente geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme verlief recht träge. Nach Verbrauch von 125 ccm Wasserstoff wurde die Reduktion abgebrochen, obwohl die Flüssigkeit, die sich vorübergehend rotviolett zeigte, noch Fluoreszenz aufwies. Das durch Wasser ausgefällte, aus Methylalkohol einmal umkrystallisierte Produkt erwies sich als noch sehr unrein und schmolz von 180–207°. Dreimaliges Lösen in Benzol und Fällen mit Gasolin brachte jedoch farblose, prismatische Krystalle vom Schmp. 225°.

6,88 mg gaben 22,208 mg CO<sub>2</sub> und 3,722 mg H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O:

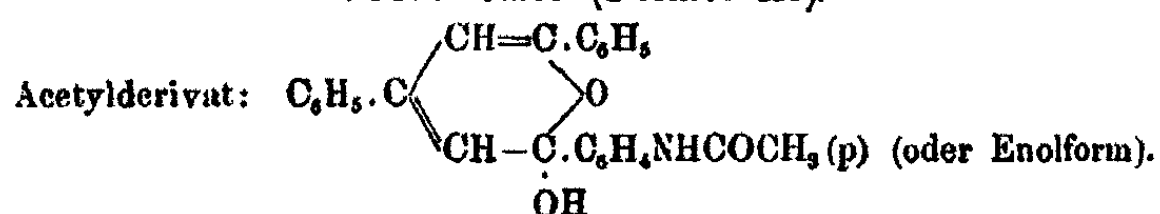
C 89,0  
H 5,8

Gefunden:

88,71 %  
6,1 „

Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure gelbrot, die Farbe hellt sich jedoch nach einigen Tagen auf und es erscheint grünblaue Fluoreszenz.

## Violonimin (Formel XI).



2 g Benzalacetophenon, 1,7 g Acetyl-p-amidoacetophenon<sup>1)</sup> werden in 10 ccm Acetanhydrid mit 1–2 g Zinkchlorid eine halbe Stunde gekocht, wobei die Flüssigkeit gelbrot wird (orange Fluoreszenz). Nach einigem Stehen wird mit wenig Wasser der größte Teil des Chlorzinks entfernt und darauf das Violoniminsalz mit viel angesäuertem Wasser bei ca. 30° ausgezogen. Die mit Soda ausgefällte Substanz wird aus Aceton (Tierkohle) und Wasser gereinigt. Die letzten Spuren Zink lassen sich jedoch erst durch Auflösen in Aceton und Fällen mit Äther beseitigen. Man erhält so in schlechter, wechselnder Ausbeute fast farblose Prismen vom Schmp. 157–158°.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2641 (1900).

## 206 Dilthey: Über Pyryliumverbindungen. VIII.

7,124 mg gaben 20,478 mg  $\text{CO}_2$  und 3,585 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,1692 g gaben 5,4 ccm N bei  $20^\circ$  und 735 mm.

| Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_9\text{N}$ : |      | Gefunden: |
|----------------------------------------------------------------|------|-----------|
| C                                                              | 78,3 | 78,42 %   |
| H                                                              | 5,52 | 5,63 "    |
| N                                                              | 3,65 | 3,6 "     |

Diese Acetylverbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure gelb mit grüner Fluorescenz, beim Verdünnen mit Wasser wird die Farbe dunkler und die Fluorescenz verschwindet. Mit alkalischem Wasser geht die Farbe in Violettröt über, beginnt jedoch alsbald zu verblassen durch Carbinolisierung, ein Vorgang, der durch Äther beschleunigt wird.

Pikrat. Löst man obige Acetylverbindung in Aceton und gibt dazu eine ebensolche Lösung von Pikrinsäure, so entsteht erst nach Zusatz von Äther ein anfangs amorpher, später kristallinischer Niederschlag von dunkel gelbroten Nadeln. Schmelzpunkt  $242^\circ$ .

0,1495 g gaben 12,2 ccm N bei  $18^\circ$  und 748 mm.

| Berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{O}_9\text{N}_4$ : |      | Gefunden: |
|------------------------------------------------------------------|------|-----------|
| N                                                                | 9,42 | 9,42 %    |

Pikrolonat. Aus heißer alkoholischer Lösung dargestellt und aus Eisessig umkristallisiert. Gelbrote, rosettenförmige, messingglänzende Prismen. Schmp.  $233-234^\circ$  u. Z.

0,1042 g gaben 9,9 ccm N bei  $24^\circ$  und 744 mm.

| Berechnet für $\text{C}_{35}\text{H}_{27}\text{O}_7\text{N}_6$ : |      | Gefunden: |
|------------------------------------------------------------------|------|-----------|
| N                                                                | 11,1 | 10,7 %    |

### Violoniminipikrat.

Obige Acetylverbindung wird zur Entfernung der Acetylgruppe in alkoholischer Lösung mit Salzsäure so lange gekocht, bis die Lösung tief blauviolett erscheint. Mit alkoholischer Pikrinsäure fällt man alsdann schwarzblaue, kupferglänzende Warzen, die gegen  $240^\circ$  anfangen sich zu verändern, jedoch erst bei  $273^\circ$  unter Aufblühen schmelzen. Das Pikrat löst sich in Alkohol mit violetter Farbe ohne Fluorescenz.

0,0929 g gaben 3,55 ccm N bei  $23^\circ$  und 740 mm.

| Berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{N}_4$ : |       | Gefunden: |
|------------------------------------------------------------------|-------|-----------|
| N                                                                | 10,14 | 10,34 %   |

In m-Stellung substituierte Piryliumsalze.  
(Über Piryliumverbindungen. IX);

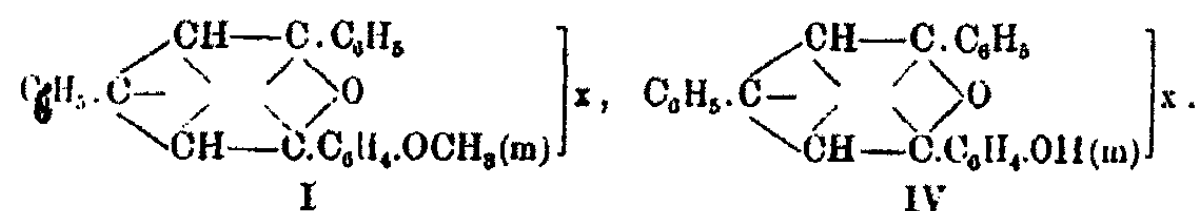
von

W. Dilthey und Chr. Bloss.

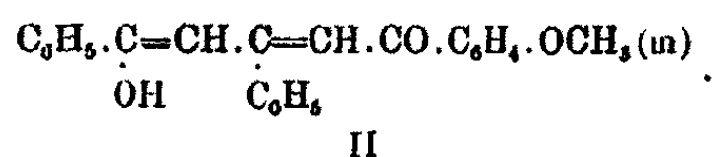
[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium Erlangen.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1920.)

Die Ergebnisse der 4., 6. und 7. Mitteilung<sup>1)</sup>, daß Piryliumsalze, deren Phenylreste in p-Stellung ein Hydroxyl aufweisen, mit schwachen Alkalien nicht zunächst die zugehörige Pseudobase, sondern tieffarbige Anhydrobasen — Clarone — liefern, haben uns veranlaßt, den Einfluß eines offenen Hydroxyls in m-Stellung zu untersuchen. Zu diesem Zwecke haben wir, da m-Oxyacetophenon nicht direkt zur Verwendung kommen konnte, m-Methoxyacetophenon mit Benzalacetophenon in der üblichen Weise zum Piryliumsalz kondensiert (Formel I):



Die zu diesen Salzen gehörende Pseudobase hat bei Annahme der offenen Kette (Formel II)



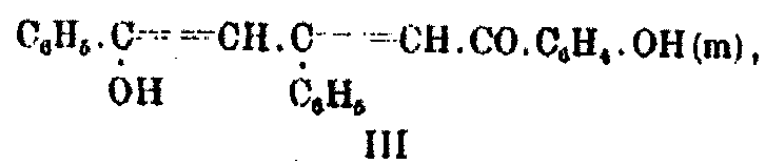
Sie sowohl wie ihre Salze schließen sich in allen Eigenschaften eng an die bisher bekannten Verbindungen an. In Eisessig und 75 prozent. Schwefelsäure zeigt sich keinerlei Fluorescenz. Mit Schwefelsäure von 95% tritt schwach grüne Fluorescenz auf, die mit einer Säure von 40% Anhydrid sofort kräftig

<sup>1)</sup> Ber. 53, 261 (1920).



## 208 Dilthey u. Bloss: Substituierte Pyryliumsalze.

erscheint. Durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr wird die Verbindung entmethyliert und hat nun Formel III:



denn die Spaltung liefert Benzoesäure, Acetophenon und m-Oxyacetophenon. Beide Pseudobasen geben normale Disemicarbazone. Die der Formel IV entsprechenden Salze treten in ihren Eigenschaften durchaus an die Seite der Pyryliumsalze mit freiem Hydroxyl in p-Stellung. Insbesondere erfreuen sie sich wie jene großer Beständigkeit auch in wäßriger Lösung, und zeigen darin sowie auch mit konzentrierter Schwefelsäure von 75% keinerlei Fluorescenz mehr. Steigt der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gehalt auf 95%, so tritt auch hier eine kräftige blaugrüne Fluorescenz auf. Daß hierbei eine Einwirkung der Schwefelsäure möglich ist, geht daraus hervor, daß eine Säure mit 40% Anhydrid die Fluorescenz deutlich nach Grün verschiebt.

Vergleicht man die Salze der methylierten mit denjenigen der entmethylierten Pseudobase, so fällt auf, daß die Salze mit starken Säuren bei letzterer stets in neutraler, bei erster jedoch vorzugsweise in saurer Form erhalten werden. Die Isolierung eines Perbromids und Perjodids der phenolischen Base beweist jedoch, daß größere Komplexbildung des Anions nur erschwert, aber nicht ausgeschlossen ist.

Versetzt man nun die Salze der entmethylierten Pseudobase mit schwachen Alkalien, so erhält man, wie erwartet, keine beständigen, farbigen Anhydrobasen, wie bei den  $\gamma$ -Derivaten, sondern ganz analog den nichtsubstituierten oder gedeckten Pyryliumsalzen die fast farblose Pseudobase, die auch nicht durch Erhitzen in eine farbige Base verwandelt werden kann. Eine violette Zwischenstufe ist aber doch vorhanden. Man beobachtet dieselbe am besten, wenn man das salzsaure Salz in wenig 70 prozent. Alkohol löst und nun ganz vorsichtig mit verdünnter Bicarbonatlösung versetzt. Es tritt alsdann eine deutliche Violettfärbung auf, die rasch verschwindet, jedoch auf jeden weiteren Zusatz von Carbonat so lange immer wieder auftritt, als die Flüssigkeit durch gelbe Farbe noch Gehalt an unverändertem Salz anzeigt. Diese Violettfärbung

kann nun weder einer Anhydrobase, noch auch der echten Poryliumbase oder ihrem Carbonat eigentümlich sein — die beiden letztgenannten dürften sich in der Farbe nicht von den Salzen unterscheiden —, woher aber kommt sie? Vorderhand ist es das Nächstliegende, anzunehmen, daß in der Zeit, welche zwischen der Wegnahme des Halogens und dem Eintritt des Hydroxyls in den positiven Komplex liegt, eine ungesättigte, triphenylmethyllähnliche Substanz von violetter Farbe vorübergehend auftritt. Besonders gut läßt sich dieser Vorgang mittels der neuen Zonenformel begreifen.

#### Versuche.

Das uns notwendige m-Oxyacetophenon ist über m-Nitroacetophenon verhältnismäßig leicht zugänglich. Letzteres konnten wir nach H. Rupe<sup>1)</sup> aber erst dann mit 85% Ausbeute gewinnen, als wir an Stelle einer Salpetersäure vom spez. Gew. 1,42 eine solche von 1,5 anwandten und dies auch nur bei Anwendung von Eisacetophenon, während Kriegsketon nur schlechte Ausbeute brachte. Die Reduktion zu m-Amidoacetophenon geschah mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung<sup>1)</sup> und fanden wir es praktischer, die mit Natronlauge ausgefällte Base vorsichtig auszuäthern und so vom Zinn zu befreien, denn dadurch stieg die Ausbeute an Amin auf 75%. Die Überführung in m-Oxyacetophenon verlief nach Rupe und v. Majewski<sup>2)</sup> ohne Schwierigkeiten, ebenso wie die Methylierung nach Besthorn.<sup>3)</sup>

Eisensalz des 2,4-Diphenyl-6-(m-methoxyphenyl)-poryliumchlorids (nach Formel I).

1 Mol. m-Methoxyacetophenon und 1 Mol. Benzalacetophenon wurden in üblicher Weise kondensiert. Die Ausbeute an Eisensalz, welches kleine, prismatische Tafeln vom Schmp. 205° bildet, betrug bei Anwendung von sublimiertem Eisenchlorid 40%.

0,1733 g verbrauchten 12,75 ccm  $\frac{1}{10}$ -n-AgNO<sub>3</sub>.

|                                                                                  |       |           |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------|-----------|
| Berechnet für C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> Fe: |       | Gefunden: |
| Cl                                                                               | 26,42 | 26,07 %.  |

<sup>1)</sup> Ber. 34, 3522 (1901).

<sup>2)</sup> Ber. 33, 3407 (1900).

<sup>3)</sup> Ber. 27, 3042 (1894).



## 210 Dilthey u. Bloss: Substituierte Pyryliumsalze.

### $\alpha,\gamma$ -Diphenyl- $\varepsilon$ -(*m*-methoxyphenyl)- $\alpha$ -oxy- $\varepsilon$ -keto- $\alpha,\gamma$ -pentadien (Formel II).

Eine Lösung vom 12 g obigen Eisensalzes in Aceton wird in 5 Liter Wasser gegossen und mit 3 g Natriumacetat versetzt. Nach einigen Tagen gelbliche Nadelchen, die, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 114—115° schmelzen. Mit Säuredämpfen färbt sich auch die trockene Pseudobase intensiv gelb. Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure siehe Einleitung. Alkoholisches Alkali löst mit roter Farbe.

0,1815 g gaben 0,3892 g CO<sub>2</sub> und 0,071 g H<sub>2</sub>O.

| Berechnet für C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> : |       | Gefunden: |
|----------------------------------------------------------------|-------|-----------|
| C                                                              | 80,89 | 80,72 %   |
| H                                                              | 5,61  | 6,04 „    |

Pikrat. Aus Alkohol feine goldgelbe Nadelchen. Schmelzpunkt 176°.

0,1578 g gaben 9,8 ccm N bei 15° und 744 mm.

| Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>11</sub> O <sub>9</sub> N <sub>3</sub> : |     | Gefunden: |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----|-----------|
| N                                                                             | 7,4 | 7,2 %     |

Saures Chlorid. Aus Alkohol mit konzentrierter Salzsäure. Feine gelbe Nadeln, welche sich gegen 130° rötlich färben und sintern, jedoch erst gegen 180° zu roter Flüssigkeit zusammenschmelzen. Über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1262 g verbrauchten 6,1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n-AgNO<sub>3</sub>.

| Berechnet für C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> : |       | Gefunden: |
|--------------------------------------------------------------------------------|-------|-----------|
| Cl                                                                             | 17,25 | 17,14 %   |

Disemicarbazon. Eine Pyridinlösung der Pseudobase wurde mit salzsaurem Semicarbazid bei 40° 12 Stunden erwärmt. Sechseckige Prismen. Schmp. 196—198° (u. Z.).

0,1033 g gaben 16,1 ccm N bei 15° und 740 mm.

| Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub> N <sub>6</sub> : |       | Gefunden: |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------|-----------|
| N                                                                             | 17,86 | 17,98 %   |

### 2,4-Diphenyl-6-(*m*-oxyphenyl)pyryliumchlorid.

1 g obiger Pseudobase wird mit 10—15 ccm konzentrierter Salzsäure 4—5 Stunden auf 150—170° erhitzt. Hierdurch ist die Entmethylierung vollständig und das salzsaure Salz der entmethylierten Pseudobase findet sich krystallinisch im Rohr.

## Dilthey u. Bloss: Substituierte Pyryliumsalze. 211

Durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Chlorwasserstoffgas wird es in orangen Nadeln vom Schmp. 210—212° erhalten.

0,0848 g verbrauchten 2,88 ccm  $\frac{1}{10}$ -n-AgNO<sub>3</sub>.

Berechnet für C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>Cl:

Cl 9,8

Gefunden:

9,7 %.

Dieses Salz ist recht beständig und kann aus wenig warmem Wasser umkrystallisiert werden. Über Fluorescenz und Verhalten gegen schwaches Alkali siehe die Einleitung.

### $\alpha,\gamma$ -Diphenyl- $\varepsilon$ -(*m*-oxyphenyl)- $\alpha$ -oxy- $\varepsilon$ -keto- $\alpha,\gamma$ -pentadien.

Die alkoholische Lösung obigen Chlorids wird in sehr viel Wasser gegossen und mit der berechneten Menge Natriumacetat versetzt. Nach einigen Tagen gelblichweiße Flocken, die aus Alkohol mit Tierkohle und Wasser gereinigt werden müssen. Sie bilden alsdann fast farblose Nadelchen, die sich gegen 120° zu einem schwarzen Teer zersetzen. Leicht löslich in Äther, Benzol, unlöslich in Wasser. Kann aus Ligroin umkrystallisiert werden. Über Fluorescenz mit konzentrierter Schwefelsäure siehe die Einleitung. Löst sich rot in alkoholischem Alkali.

0,1903 g gaben 0,3268 g CO<sub>2</sub> und 0,054 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>:

C 80,74

H 5,26

Gefunden:

80,68 %

5,47 „

Pikrat. Aus Alkohol orange Nadeln. Schmp. 268°.

0,1183 g gaben 8,1 ccm N bei 22,5° und 739 mm.

Berechnet für C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>:

N 7,6

Gefunden:

7,7 %.

Bromid. Aus Alkohol mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure. Löst sich in warmem Wasser und krystallisiert daraus teilweise. Aus Eisessig feine gelbrote Nadeln, Schmp. 271—272°. Ein saures Bromid wurde nicht beobachtet.

0,1114 g verbrauchten 2,8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n-AgNO<sub>3</sub>.

Berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>Br:

Br 19,7

Gefunden:

20,0 %.

Perbromid. Durch vorsichtiges Versetzen einer heißen Eisessiglösung des neutralen Bromids mit Brom. Orange Nadeln, die bei 184—185° u. Z. schmelzen. Die Beständigkeit dieses Salzes ist gering.

## 212 Dilthey u. Bloss: Substituierte Pyryliumsalze.

0,1474 g gaben 0,1481 g AgBr.

Berechnet für  $C_{18}H_{17}O_3Br_2$ :  
Br 42,45

Gefunden:  
42,76 %.

Jodid. Aus Alkohol mit jodfreier Jodwasserstoffsäure. Da die Neigung zur Perjodidbildung groß ist, muß das Salz aus Aceton-Äther umkrystallisiert werden. Orange Nadeln. Schmp. 256—257°.

0,1547 g gaben 0,0811 g AgJ.

Berechnet für  $C_{18}H_{17}O_3J_2$ :  
J 28,08

Gefunden:  
28,34 %.

Perjodid. Aus der Pseudobase mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure in Eisessig. Braunviolette Tafelchen vom Schmp. 233°.

0,1445 g gaben 0,1430 g AgJ.

Berechnet für  $C_{18}H_{17}O_3J_2$ :  
J 53,95

Gefunden:  
53,5 %.

Disemicarbazon der entmethylierten Pseudobase.

Darstellung wie oben. Aus der Pyridinlösung wurde zunächst mit Wasser ein Öl gefällt, welches nach einiger Zeit erstarrte. Die Masse wurde aus viel Alkohol in durchsichtigen, farblosen Prismen vom Schmp. 209° u. Z. erhalten.

0,1282 g gaben 21,2 ccm N bei 24° und 788 mm.

Berechnet für  $C_{18}H_{14}O_3N_2$ :  
N 18,42

Gefunden:  
18,46 %.

Spaltung des  $\alpha,\gamma$ -Diphenyl- $\varepsilon$ -(m-oxyphenyl)- $\alpha$ -oxy- $\varepsilon$ -keto- $\alpha,\gamma$ -pentadien mit alkoholischem Kali.

1 g Pseudobase wurde in Alkohol mit überschüssigem Kali 2—3 Stunden rückfließend gekocht, bis die anfangs rote Farbe in Braun übergegangen war. Alsdann wurde mit Wasser und Äther versetzt. Die wäßrig-alkalische Lösung wurde eingedampft, und die organische Säure mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Diese Rohsäure, welche bei 117° schmolz, wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser mit Tierkohle in reine Benzoesäure vom Schmp. 122° übergeführt (Mischprobe). Der ätherische Auszug hinterließ eine in der Kälte festwerdende Masse, die Acetophenon enthielt, und welcher außerdem durch Auskochen mit Wasser und Tierkohle bei 92° schmelzendes m-Oxyacetophenon entzogen werden konnte (Mischprobe).



## Über Untersuchungen von Holzzellstoff.

Von

**F. Lenze, B. Pleus und J. Müller.**

Arbeiten aus der Chemisch-Technischen Reichsanstalt (früher Militärversuchsanstalt.)<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 28. Oktober 1920.)

Die große Knappheit an Baumwolle, die nach Ausbruch des Weltkrieges in Deutschland bald in Erscheinung trat und bis heute angehalten hat, zwang dazu, für viele Verwendungszwecke an ihrer Stelle Holzzellstoff, der sich, abgesehen von seinen sonstigen wertvollen Eigenschaften, wegen seiner leichten Zugänglichkeit als der wichtigste Ersatzstoff für das geschätzte Baumwollmaterial erwiesen hat, heranzuziehen. Es sei hier nur verwiesen auf die Verwendung von Zellstoff als Ausgangsstoff für die Herstellung von Pulver, als Ersatz von Jute zur Erzeugung von Geweben, namentlich für Säcke, als Ersatz für Baumwolle und Wolle im Textilgewerbe in Form von Papiergarn, Textilose, Textilit, Cellulosegarn, als Ersatz für Baumwolle in der Kunstseideindustrie und für Verbandzwecke, als Ersatz für Baumwolle und Wolle in Form der Stapelfaser und schließlich als Zusatz zu diesen beiden Stoffen, deren Mischung direkt versponnen wurde. Für viele dieser Zwecke hat sich der Zellstoff außerordentlich bewährt, so daß er auch nach dem Kriege noch in weitem Umfang als Ersatzmaterial für Baumwolle Verwendung findet. Eine hervorragende Bedeutung hat der Zellstoff während des Weltkrieges für die Herstellung von rauchlosem Pulver gehabt.<sup>2)</sup> Im Jahre 1915

<sup>1)</sup> Die Untersuchungen sind bis auf wenige Ergänzungen in den Jahren 1915 und 1916 ausgeführt worden.

<sup>2)</sup> Vgl. auch die Abhandlungen von G. Schwalbe u. A. Schrimpf über „Nitrocellulose aus Baumwolle und Holzzellstoffen“, Z. f. d. gesamte Schieß- u. Sprengstoffwesen 1919, 41–44 und von A. Schrimpf über „Nitrocellulose aus Baumwolle und Holzzellstoffen“, Z. f. d. gesamte Schieß- u. Sprengstoffwesen 1919, 185–187 und Fortsetzungen.

ist bereits ein beträchtlicher Teil der zur Fabrikation des rauchschwachen Pulvers erforderlichen Nitrocellulose statt aus Baumwolle aus Holzzellstoff hergestellt worden, in den folgenden Jahren hat er zum weitaus größten Teil und schließlich ganz hierzu Verwendung gefunden.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Tatsache, daß Holzzellstoff zur Herstellung von Nitrocellulose geeignet ist, schon lange der Heeresverwaltung bekannt war. Im Jahre 1898 von der Pulverfabrik Spandau ausgeführte umfangreiche praktische Versuche und gleichzeitig vorgenommene eingehende Untersuchungen verschiedener Holzzellstoffe und daraus gefertigter Nitrocellulosen und Pulver im Militärversuchsanstalt hatten dies eindeutig gezeigt. Damals wurde dem Holzgummi<sup>1)</sup> ein besonders nachteiliger Einfluß auf die Beschaffenheit der aus dem Holzzellstoff hergestellten Nitrocellulose und des aus dieser gefertigten Pulvers zugeschrieben, so daß man auf einen möglichst niedrigen Holzgummigehalt Wert legte. Die Zellstofffabrik Waldhof hatte aus diesem Grund schon zu jener Zeit durch eine besondere Behandlung mit Alkali einen holzgummiarmen Holzzellstoff (weniger als 2% Holzgummi) hergestellt, der auch allen Anforderungen entsprach. Mit diesem Material wurden die Betriebsversuche in der Pulverfabrik Spandau, die dann bei der Beurteilung der Frage über die Brauchbarkeit von Holzzellstoff zur Herstellung von rauchschwachem Pulver maßgebend waren, durchgeführt. Proben des damals gefertigten Geschützpulvers sind eingelagert worden und haben sich bis heute bei der Lagerung in bezug auf chemische Beständigkeit tadellos verhalten.

Als die Versuche mit dem Holzzellstoff im Jahre 1915 bei der Heeresverwaltung einsetzten, und man sich gezwungen sah, das Material einer großen Anzahl von Zellstofffabriken zur Herstellung der Schießwolle heranzuziehen, erkannte man bald, daß auch Holzzellstoffe mit hohem Holzgummigehalt für die Nitrocellulose- und Pulverfabrikation geeignet sind, daß also

<sup>1)</sup> Unter „Holzgummi“ wurde der in 5 prozent. Natronlauge lösliche, mittels Alkohol und Salzsäure aus der Lösung fällbare Teil des Zellstoffes verstanden; vgl. auch Schwalbe, Die Chemie der Cellulose 1918, S. 686 und C. Piest, Die Cellulose 1910, S. 122.

der Holzgummigehalt keinen wesentlichen Einfluß auf die Eigenschaften der aus dem Zellstoff gefertigten Nitrocellulose hat. Da andererseits aber die verschiedenen Zellstoffe doch ein abweichendes Verhalten, und zwar weniger bei der Nitrierung als bei der Verarbeitung der Nitrocellulose zu Pulver zeigten, wurde nach den Ursachen hierfür gesucht. Die Zellstoffe wurden zunächst auf Feuchtigkeit, Asche, Fett- und Harzgehalt, Tauchfähigkeit in Nitriersäure, Furfurol-, Holzgummi- und Ligningehalt nach den üblichen Methoden, wie sie auch zum Teil von Schwalbe in der „Chemie der Cellulose“ unter IV.: „Analytische Methoden der Cellulosechemie“, vorgeschlagen sind, untersucht. Da diese Methoden aber über die chemische Zusammensetzung des Zellstoffes, d. h. über die Bestandteile, die außer der eigentlichen Cellulose, der sogen.  $\alpha$ -Cellulose, in dem Zellstoff vorkommen, und ihr annäherndes Mengenverhältnis nur wenig aussagen, schien eine Erweiterung dieses Untersuchungsverfahrens geboten, um so mehr als durch letzteres auch kein Aufschluß über das verschiedene Verhalten der einzelnen Zellstoffe bei der Nitrierung und Weiterverarbeitung zu Pulver erhalten wurde.

Als Begleitsubstanzen der  $\alpha$ -Cellulose, also der Normalcellulose, kommen in erster Linie in Frage: Hydro- und Oxy-cellulosen, Hemicellulosen, dextrinartige Substanzen, Pektinstoffe, Lignin, Fett und Harz. Von den Hydro- und Oxy-cellulosen, die aus der Cellulose einerseits unter dem Einfluß von Säuren, wie Salzsäure und Schwefelsäure, andererseits durch oxydierende Mittel, wie Chlorkalk, Chromsäure, Salpetersäure, entstehen, können letztere von Hause aus in den Zellwandungen der Holzfaser enthalten sein<sup>1)</sup>, hauptsächlich dürften sie beide aber beim Aufschluß des Holzes durch die saure oder alkalische Kochlauge und, soweit die Oxycellulose in Frage kommt, auch bei der Bleiche des Zellstoffes mit Chlorkalk entstehen. Die Hemicellulosen, die als Polyanhydride von Hexosen oder Pentosen zu betrachten sind<sup>2)</sup>, finden sich in den Zell-

<sup>1)</sup> Vgl. u. a. E. Schulze, Über die zur Gruppe der stickstofffreien Extraktivstoffe gehörenden Pflanzenbestandteile. Journ. f. Landwirtsch. 52, 1—30 (1904); J. König u. F. Hühn, Bestimmung der Cellulose in Holzarten und Gespinstfasern 1912, S. 11.

<sup>2)</sup> Vgl. E. Schulze, a. a. O.



wandungen des Holzes der meisten Bäume, sowie in denen vieler anderer Pflanzen und ihrer Samen in mehr oder weniger fester Bindung mit der Cellulose und unterscheiden sich von dieser und den Hydro- und Oxycellulosen durch ihre leichte Hydrolysierbarkeit durch stark verdünnte Säuren. Die dextrinartigen Substanzen sind als Abbauprodukte der Cellulose, und zwar als Zwischenglieder zwischen den Hydrocellulosen und den Zuckern zu betrachten. Die Pektinstoffe könnten nur aus der Faser des Holzes bzw. dem Zellstoff stammen und wären beim Holzaufschluß nicht zerstört oder beseitigt worden.

1. Trennung der alkalilöslichen Bestandteile  
von der  $\alpha$ -Cellulose durch Behandeln des Zellstoffes mit  
17 prozent. Natronlauge.

Da die als Begleiter der  $\alpha$ -Cellulose in Frage kommenden Substanzen sämtlich verhältnismäßig leicht in Alkali löslich sind, lag es nahe, um ein Bild von der Zusammensetzung des Holzzellstoffes zu bekommen, sie durch eine Alkalibehandlung von der Normalcellulose zu trennen, wie es Jentgen für die Bestimmung des Cellulosegehaltes in Zellstoffen für die Kunstseide-(Viscose-)industrie vorgeschlagen hat<sup>1)</sup>, und die alkalilöslichen Bestandteile ihrer Natur nach zu bestimmen. Jentgen behandelt die Zellstoffpappe mit etwa der 5fachen Menge 17—18 prozent. Natronlauge (Mercerisierlauge) während einer halben Stunde bei gewöhnlicher Temperatur, verdünnt danach mit der gleichen Menge Wasser, saugt ab und wäscht wiederholt mit kaltem Wasser, dann mit verdünnter Essigsäure, schließlich wieder mit Wasser, trocknet, wägt und bestimmt so die  $\alpha$ -Cellulose. Aus dem alkalischen Auszug scheidet er durch Zugabe von konzentrierter Essigsäure bis zur sauren Reaktion die sogen.  $\beta$ -Cellulose ab.

Die Differenz zwischen der ursprünglichen Trockensubstanz des Zellstoffes und der Summe von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cellulose wird als  $\gamma$ -Cellulose bezeichnet. Die Bezeichnungen sind für diese Produkte bereits von Cross und Bevan vorgeschlagen worden.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Jentgen, Kunststoffe 1911, S. 165; vgl. auch F. J. G. Beltzer, Kunststoffe 1912, S. 42.

<sup>2)</sup> Cross u. Bevan, Researches on Cellulose III. (1905—1910), S. 22.

Eine Feststellung der chemischen Natur dieser Substanzen hat indes bisher nicht stattgefunden. Wir haben sie deshalb zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht, um auf diese Weise über die Natur des Holzzellstoffes weiteren Aufschluß zu bekommen und gleichzeitig vollkommenere Methoden für die Beurteilung der Beschaffenheit eines Zellstoffes als die bisherigen Untersuchungsmethoden zu ermitteln.

Zu den Untersuchungen wurden zwei verschiedene Zellstoffe, und zwar ein gebleichter Natronzellstoff und ein gebleichter Sulfitzellstoff, sowie zum Vergleich Baumwoll-Linters herangezogen.

Es wurden 10 g der lufttrockenen Substanz mit 50 ccm 17 prozentiger Natronlauge gut durchgeknetet, das Gemisch  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen gelassen, mit 50 ccm Wasser versetzt, wiederholt gut durchgeführt und dann abgesaugt. Von dem klaren Filtrat wurden 50 ccm (= 5 g Faserstoff) mit 100 ccm Alkohol versetzt und mit 20 ccm Eisessig angesäuert. Der Niederschlag wurde auf ein gewogenes Filter gebracht, mit 50 prozent. und danach mit 80 prozent. Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen.

In einem Nebenversuch wurde der erhaltene Niederschlag an alkalilöslichen Produkten, wie es bei der Furfurolbestimmung üblich ist (vgl. S. 242 dieser Abhandlung), mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,06 gekocht und im Destillat das gebildete Furfuröl und Methylfurfurol durch Phloroglucin gefällt. Der Niederschlag wurde in einem Gooch'schen Tiegel abgesaugt, mit Salzsäure (1,06) gewaschen, getrocknet und gewogen. Zur Bestimmung des Methylfurfurols, das aus der Oxycellulose und ähnlichen Produkten entstehen soll, — während das Furfurol seine Bildung in erster Linie den Pentosanen, hier dem Xylan, verdankt, — wurde der getrocknete Niederschlag mit 80 prozent. Alkohol ausgezogen, bis dieser farblos ablief.<sup>1)</sup> Ist der mittels Phloroglucin erzeugte Niederschlag vollständig in Alkohol löslich, so ist dies ein Beweis dafür, daß alles Xylan und sonstige furfurolgebenden Bestandteile, soweit sie in Alkali löslich sind, aus dem Zellstoff durch die 17 prozent. Natronlauge

<sup>1)</sup> Vgl. Votoček, Ber. 30, 1195 (1897), und Tollens u. Ellet, Ber. 38, 492 (1903).



218 Lenze, Pleus u. Müller: Unters. v. Holzzellstoff.

auch schon ausgezogen waren, in dem mit Salzsäure zersetzten, alkalilöslichen Produkt also nicht mehr vorhanden gewesen sind.

Da sich bei diesen Versuchen zeigte, daß die von Jentgen vorgeschriebene 5fache Menge 17prozent. Natronlauge nicht genügte, um aus dem Zellstoff bei der ersten Behandlung alles Xylan herauszulösen, wurde bei den folgenden Versuchen auf 1 Teil Zellstoff die 10- und 20fache Menge Natronlauge angewandt und im übrigen in gleicher Weise, wie vorher beschrieben, verfahren. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Tabellen 1, 2 a—c und 3 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Einwirkung 17prozent. Natronlauge auf Baumwoll-Linters.

| Anzahl der Behandlungen mit 17prozent. Natronlauge | Menge der abgeschiedenen alkalilöslichen Produkte |      | Menge des Furfurolphloroglucids, erhalten aus dem beim Kochen der alkalilöslichen Bestandteile mit Salzsäure (1,06) gewonnenen Destillate |                                     |
|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
|                                                    | g                                                 | %    | Niederschlag nicht mit Alkohol behandelt                                                                                                  | Niederschlag mit Alkohol ausgezogen |
| 1.                                                 | 0,2220                                            | 4,74 | 0,0444                                                                                                                                    | 0,0250                              |
|                                                    | 0,2474                                            | 5,28 |                                                                                                                                           |                                     |
| 2.                                                 | 0,0318                                            | 0,68 | }                                                                                                                                         | in Alkohol restlos löslich          |
|                                                    | 0,0306                                            | 0,65 |                                                                                                                                           |                                     |
| 3.                                                 | 0,0303                                            | 0,65 |                                                                                                                                           |                                     |
|                                                    | 0,0200                                            | 0,42 |                                                                                                                                           |                                     |
| 4.                                                 | 0,0264                                            | 0,56 |                                                                                                                                           |                                     |
|                                                    | 0,0280                                            | 0,60 |                                                                                                                                           |                                     |
| 5.                                                 | 0,0332                                            | 0,71 |                                                                                                                                           |                                     |
|                                                    | 0,0294                                            | 0,63 |                                                                                                                                           |                                     |
| 6.                                                 | 0,0314                                            | 0,67 |                                                                                                                                           |                                     |
|                                                    | 0,0330                                            | 0,70 |                                                                                                                                           |                                     |

Tabelle 2.  
Einwirkung 17prozent. Natronlauge auf Natron-  
zellstoff.

| Anzahl der Behandlungen<br>mit 17 prozent. Natronlauge | Menge<br>der ab-<br>geschiedenen<br>alkalilöslichen<br>Produkte |              | Menge des Furfurolphloroglucids, erhalten<br>aus dem beim Kochen der alkalilöslichen Bestand-<br>teile mit Salzsäure (1,06) gewonnenen Destillate |                                                            |                                        |                                                            |
|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------------------------|
|                                                        |                                                                 |              | Niederschlag nicht<br>mit Alkohol behandelt                                                                                                       |                                                            | Niederschlag mit<br>Alkohol ausgezogen |                                                            |
|                                                        | g                                                               | %            | g                                                                                                                                                 | %<br>Phloroglucid<br>auf<br>angewandtes<br>Alkalilösliches | g                                      | %<br>Phloroglucid<br>auf<br>angewandtes<br>Alkalilösliches |
| a) Auf 1 Teil Zellstoff 5 Teile Natronlauge.           |                                                                 |              |                                                                                                                                                   |                                                            |                                        |                                                            |
| 1.                                                     | 0,9462<br>0,9708                                                | 20,1<br>20,6 | 0,3614                                                                                                                                            | 3,82                                                       | 0,3356                                 | 3,46                                                       |
| 2.                                                     | 0,4823<br>0,4686                                                | 10,3<br>10,0 |                                                                                                                                                   |                                                            |                                        |                                                            |
| 3.                                                     | 0,1830<br>0,1824                                                | 3,9<br>3,9   | 0,0108                                                                                                                                            | 0,59                                                       | 0,0000                                 | 0                                                          |
| 4.                                                     | 0,0955<br>0,0966                                                | 2,0<br>2,1   |                                                                                                                                                   |                                                            |                                        |                                                            |
| 5.                                                     | 0,0746<br>0,0668                                                | 1,6<br>1,4   | 0,0058                                                                                                                                            | 0,61                                                       | 0,0000                                 | 0                                                          |
| 6.                                                     | 0,0478<br>0,0368                                                | 1,0<br>0,8   |                                                                                                                                                   |                                                            |                                        |                                                            |
| 7.                                                     | 0,0276<br>0,0350                                                | 0,6<br>0,7   |                                                                                                                                                   |                                                            |                                        |                                                            |
| 8.                                                     | 0,0330                                                          | 0,7          |                                                                                                                                                   |                                                            |                                        |                                                            |
| 9.                                                     | 0,0322<br>0,0422                                                | 0,7<br>0,9   |                                                                                                                                                   |                                                            |                                        |                                                            |
| 10.                                                    | 0,0332<br>0,0418                                                | 0,7<br>0,9   |                                                                                                                                                   |                                                            |                                        |                                                            |
| 11.                                                    | 0,0200<br>0,0196                                                | 0,4<br>0,4   |                                                                                                                                                   |                                                            |                                        |                                                            |
| 12.                                                    | 0,0482<br>0,0870                                                | 0,9<br>0,8   |                                                                                                                                                   |                                                            |                                        |                                                            |
| 13.                                                    | 0,0274<br>0,0296                                                | 0,6<br>0,6   |                                                                                                                                                   |                                                            |                                        |                                                            |

Tabelle 2 (Fortsetzung).

| Anzahl der Behandlungen<br>mit 17 Prozent. Natronlauge | Menge<br>der ab-<br>geschiedenen<br>alkalilöslichen<br>Produkte |   | Menge des Furfurolphloroglucids, erhalten<br>aus dem beim Kochen der alkalilöslichen Bestand-<br>teile mit Salzsäure (1,06) gewonnenen Destillat |                                                            |                                        |                                                            |
|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------------------------|
|                                                        |                                                                 |   | Niederschlag nicht<br>mit Alkohol behandelt                                                                                                      |                                                            | Niederschlag mit<br>Alkohol ausgezogen |                                                            |
|                                                        | g                                                               | % | g                                                                                                                                                | %<br>Phloroglucid<br>auf<br>angewandtes<br>Alkalilösliches | g                                      | %<br>Phloroglucid<br>auf<br>angewandtes<br>Alkalilösliches |

b) Auf 1 Teil Zellstoff 10 Teile Natronlauge

|    |        |      |          |      |        |     |
|----|--------|------|----------|------|--------|-----|
| 1. | 1,1812 | 25,1 | } 0,3520 | 3,0  | 0,3016 | 2,5 |
|    | 1,2074 | 26,3 |          |      |        |     |
| 2. | 0,2656 | 5,6  | } 0,0176 | 0,67 | 0,0000 | 0   |
|    | 0,2550 | 5,4  |          |      |        |     |
| 3. | 0,1760 | 3,7  |          |      |        |     |
|    | 0,1786 | 3,8  |          |      |        |     |
| 4. | 0,0892 | 1,9  |          |      |        |     |
|    | 0,0918 | 2,0  |          |      |        |     |

c) Auf 1 Teil Zellstoff 20 Teile Natronlauge.

|    |        |      |          |      |        |      |
|----|--------|------|----------|------|--------|------|
| 1. | 1,2594 | 26,7 | } 0,3532 | 2,8  | 0,3062 | 2,44 |
|    | 1,3242 | 28,0 |          |      |        |      |
| 2. | 0,2264 | 4,8  | } 0,0104 | 0,46 | 0,0000 | 0    |
|    | 0,2290 | 4,9  |          |      |        |      |
| 3. | 0,1216 | 2,6  |          |      |        |      |
|    | 0,1192 | 2,5  |          |      |        |      |
| 4. | 0,1270 | 2,7  |          |      |        |      |
|    | 0,1150 | 2,4  |          |      |        |      |
| 5. | 0,0592 | 1,3  |          |      |        |      |
|    | 0,0673 | 1,4  |          |      |        |      |
| 6. | 0,0718 | 1,5  |          |      |        |      |
|    | 0,0652 | 1,4  |          |      |        |      |



Tabelle 3.  
Einwirkung 17prozent. Natronlauge auf gebleichten  
Sulfitzellstoff.  
(Auf 1 Teil Zellstoff 10 Teile Natronlauge.)

| Anzahl der Behandlungen<br>mit 17 Prozent. Natronlauge | Menge<br>der ab-<br>geschiedenen<br>alkalilöslichen<br>Produkte |      | Menge des Furfurolphloroglucids, erhalten<br>aus dem beim Kochen der alkalilöslichen Bestand-<br>teile mit Salzsäure (1,06) gewonnenen Destillate |                                                            |                                                     |                                                            |  |  |  |
|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|--|--|--|
|                                                        |                                                                 |      | Niederschlag nicht<br>mit Alkohol behandelt                                                                                                       |                                                            | Niederschlag mit<br>Alkohol ausgezogen              |                                                            |  |  |  |
|                                                        | g                                                               | %    | g                                                                                                                                                 | %<br>Phloroglucid<br>auf<br>angewandtes<br>Alkalilösliches | g                                                   | %<br>Phloroglucid<br>auf<br>angewandtes<br>Alkalilösliches |  |  |  |
| 1.                                                     | 0,8606                                                          | 18,7 | 0,2248                                                                                                                                            | 2,62                                                       | 0,1164                                              | 1,35                                                       |  |  |  |
|                                                        | 0,8864                                                          | 19,2 |                                                                                                                                                   |                                                            |                                                     |                                                            |  |  |  |
| 2.                                                     | 0,1784                                                          | 3,8  | 0,0046                                                                                                                                            | 0,27                                                       | alles in<br>kaltem<br>Alkohol<br>restlos<br>löslich | 0                                                          |  |  |  |
|                                                        | 0,1687                                                          | 3,7  |                                                                                                                                                   |                                                            |                                                     |                                                            |  |  |  |
| 3.                                                     | 0,0750                                                          | 1,6  |                                                                                                                                                   |                                                            |                                                     |                                                            |  |  |  |
|                                                        | 0,0830                                                          | 1,8  |                                                                                                                                                   |                                                            |                                                     |                                                            |  |  |  |
| 4.                                                     | 0,0530                                                          | 1,2  |                                                                                                                                                   |                                                            |                                                     |                                                            |  |  |  |
|                                                        | 0,0534                                                          | 1,2  |                                                                                                                                                   |                                                            |                                                     |                                                            |  |  |  |
| 5.                                                     | 0,0433                                                          | 0,9  |                                                                                                                                                   |                                                            |                                                     |                                                            |  |  |  |
|                                                        | 0,0421                                                          | 0,9  |                                                                                                                                                   |                                                            |                                                     |                                                            |  |  |  |

Aus den Tabellen geht folgendes hervor:  
Bei Baumwoll-Linters genügte bereits eine Behandlung mit nur der 5 fachen Menge 17prozent. Natronlauge, um alles Xylan bzw. alle Furfurol liefernden Substanzen herauszulösen. Die Menge alkalilöslicher Substanzen (Oxycellulose u. a.), welche bei der 2. Behandlung erhalten wurde, war bereits von der Größe, wie sie reine Cellulose bei der Behandlung ergab, und diese Menge blieb dann (bis zur 6. Behandlung festgestellt) konstant.  
Bei Natronzellstoff genügt die 5 fache Menge Natronlauge bei einer Behandlung nicht, um alles Xylan bzw. alle Fur-

furool gebende Substanz, soweit sie mit Alkali überhaupt abgespalten werden kann, herauszulösen, erst das bei der 8. Behandlung erhaltene alkalilösliche Produkt erwies sich als xylanfrei. Bei Anwendung von 10 Teilen Mercerisierlauge auf 1 Teil Zellstoff genügte jedoch eine einmalige Behandlung, um alle Furfurool gebende Substanz herauszulösen. Bei weiterer Behandlung mit 17 prozent. Lauge zeigte sich, daß man erst bei der 6. Behandlung zu dem konstanten Wert für das Alkalilösliche gelangt, welchen man bei Baumwolle schon bei der 2. Behandlung erhält.

Der untersuchte Sulfitzellstoff stand in seinem Verhalten in der Mitte.

Die Tatsache, daß man bei der wiederholten Alkalibehandlung zu einem konstanten Wert gelangt, daß also bei jeder neuen Behandlung ein kleiner Teil der Cellulose in Lösung geht, beweist, daß die Cellulose gegen konzentrierte Natronlauge sich nicht indifferent verhält. Ob es sich hier nur um einen Lösungsvorgang handelt, indem von der gebildeten Alkalicellulose etwas gelöst worden ist, oder um eine Oxydation der Cellulose, wie sie bekanntlich bei der Behandlung der Cellulose mit heißen verdünnten und konzentrierten Alkalien bei Gegenwart von Luft eintritt<sup>1)</sup>, ist nicht entschieden worden. Die leichte Überführung des gelösten Produktes beim Kochen mit Salzsäure (1,06) in Methylfurfurool spricht für die Bildung von Oxycellulose. Vgl. hierzu auch die Ausführungen auf S. 250 ff. und Tabelle 14—19.

Ein bemerkenswerter Unterschied zwischen Baumwolle und Holzzellstoffen wurde noch beobachtet, wenn die erschöpfend — bis zur Erreichung eines konstanten Extraktwertes — mit 17 prozent. Natronlauge behandelten Faserstoffe der Furfuroldestillation unterworfen wurden. Nur die Baumwolle gibt hierbei ein in kaltem 80 prozent. Alkohol restlos lösliches Phloroglucid; vgl. nachstehende Tabelle 4.

<sup>1)</sup> Vgl. Tollens bzw. Cross u. Bevan, Ber. 34, 1487 (1901) und J. König u. F. Hühn, Bestimmung der Cellulose in Holzarten und Gespinnstfasern 1912, S. 7 und Bumcke u. Wolffenstein, Ber. 32, 2501 (1899).

Tabelle 4.

Kochen der mehrfach mit 17prozent. Natronlauge behandelten Cellulose mit Salzsäure 1,06 (Furfuroldestillation).

|                                 | Menge des Furfurolphloroglucids           |                                     |
|---------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------|
|                                 | Niederschlag nicht mit Alkohol ausgezogen | Niederschlag mit Alkohol ausgezogen |
| Baumwolle . . . . .             | 0,54                                      | alles löslich                       |
| Natronzellstoff (1 : 5) . . .   | 0,87                                      | 0,60                                |
| Sulfitzellstoff P.W. 6 (1 : 10) | 0,89                                      | 0,80                                |
| Natronzellstoff (1 : 20) . . .  | 0,89                                      | 0,45                                |

Hieraus ist zu schließen, daß ein Teil der furfurol- und methylfurfurolliefernden Substanz leicht mit Alkali abgespalten wird, worauf sich auch die übliche „Holzgummi“-Bestimmung mit 5prozent. Natronlauge gründet, während ein anderer, kleinerer Teil derselben oder vielleicht auch nur ein Xylosekomplex von der 17prozent. Lauge nicht abgespalten und in Lösung gebracht wird, also fester mit dem Cellulosemolekül verkettet ist. Es erscheint indes auch möglich, daß unter der Einwirkung der Salzsäure auf die mit Alkali wiederholt behandelte Cellulose ein Pentosekomplex erst gebildet wird, der dann unter Furfurolbildung zerfällt.

Die Beobachtung, daß ein Teil der Furfurol liefernden Gruppe in dem Zellstoff fester an die Cellulose gebunden ist als der „Holzgummi“, ist nicht neu, sie ist bereits von K. Fromherz<sup>1)</sup> und von E. Schulze und Ch. Godet<sup>2)</sup> gemacht worden. Fromherz sagt hierüber folgendes: „Aus der Tatsache, daß die Furfurol liefernde Gruppe der Pappelholzlignocellulose sich durch 10prozent. Natronlauge nicht mehr beeinflussen läßt,

<sup>1)</sup> K. Fromherz, Über die Furoi und Methylfuroi liefernden Bestandteile der Lignocellulose nebst Beiträgen zur Kenntnis des Methylfurois (Inaugural-Dissertation, Straßburg 1906) S. 14.

<sup>2)</sup> E. Schulze u. Ch. Godet, Untersuchungen über die in den Pflanzensamen enthaltenen Kohlenhydrate. Z. f. physiol. Chem. 61, 888 (1909).



geht hervor, daß sie in anderer Weise gebunden sein muß, als in den ebenfalls in der verholzten Zellwand vorhandenen Pentosanen (Holzgummi); wahrscheinlich liegen der Furolbildung hier ähnliche Verhältnisse zugrunde, wie der von Cross und Bevan beobachteten aus Oxycellulose und aus der Lignocellulose der Jutefaser und verschiedener Stroharten (Ber. 29, 1457 (1896)). Unter „Lignocellulose“ ist dabei der erschöpfend mit 10 prozent. Natronlauge in der Kälte behandelte Holzschliff verstanden. Schulze und Godet haben ähnliche Beobachtungen bezüglich des Holzgummis bei ihren Untersuchungen über die in den Pflanzensamen enthaltenen Kohlehydrate gemacht und äußern sich darüber, wie folgt: „Aus den im vorigen gemachten Mitteilungen ist zu ersehen, daß man sowohl aus den beim Erhitzen der Schalen mit 3 prozent. Schwefelsäure verbliebenen Rückständen, als auch aus den daraus dargestellten Cellulosepräparaten durch Extraktion mit 5 prozent. Natronlauge Xylan gewinnen kann. Es liegt kein genügender Grund für die Annahme vor, daß das auf diesen beiden Wegen erhaltene Xylan zwei verschiedenen Zellwandbestandteilen entstamme. Ohne Zweifel aber war das Xylan in den Zellwandungen in einer gegen verdünnte Mineralsäuren widerstandsfähigeren Form vorhanden. Beim Auflösen in kalter 5 prozent. Natronlauge wurde es so verändert, daß es nun durch Kochen mit  $2\frac{1}{2}$ —3 prozent. Schwefelsäure leicht in Xylose übergeführt werden konnte.“

Bei den vorher beschriebenen Untersuchungen wurde das Alkalilösliche mit Rücksicht auf den Zweck, dem die Bestimmung diene, in seiner Gesamtheit bestimmt und nicht getrennt als  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cellulose. Diese Trennung ist auch späterhin nicht durchgeführt worden, nachdem bei eingehenden Untersuchungen zur Bestimmung des Gehaltes dieser beiden Produkte an Oxycellulose und Hemicellulose gezeigt worden war, daß beide nicht einheitlich sind, indem sie sowohl Oxycellulose als auch Hemicellulose, und zwar in einem anderen Mengenverhältnis enthalten, derart, daß in der  $\beta$ -Cellulose mehr Oxycellulose, in der  $\gamma$ -Cellulose mehr Hemicellulose angereichert ist. Nachstehende Tabelle 5 gibt hiervon ein anschauliches Bild.

Tabelle 5.

| Untersuchte Substanz                                                                                                                | Oxycellulose     | Hemicellulosen, enthaltend        |                                              |                                   | Furfurol<br>(+ Methyl-<br>furfurol)<br>% |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------|
|                                                                                                                                     |                  | Mannose<br>(als<br>Hydrazon)<br>% | Xylose (aus<br>Furfurol be-<br>rechnet)<br>% | unbek.<br>Zucker als<br>Rest<br>% |                                          |
| 1. Gereinigter Holzgummi aus<br>Buchenholz (nach Wheeler u.<br>Tollens, Ann. Chem. 254, 804<br>[1889] hergestellt) . . . . .        | —                | —                                 | 109,3 <sup>1)</sup>                          | —                                 | 56,3 <sup>4)</sup>                       |
| 2. „Holzgummi“ aus Sulfitzellstoff,<br>Schweighausen (Elsaß), durch<br>Ausziehen mit 5 prozent. Natron-<br>lauge erhalten . . . . . | 78 <sup>3)</sup> | 27,9 <sup>2)</sup>                | 61,3                                         | 8,0                               | 31,5                                     |
| 3. „Holzgummi“ aus Sulfitzellstoff<br>Waldhof (hergestellt wie unter 2)                                                             | 2,6              | —                                 | 105                                          | —                                 | 54,8                                     |
| 4. $\beta$ -Cellulose aus Sulfitzellstoff<br>Schweighausen . . . . .                                                                | 48,4             | 19,0                              | 21,6                                         | 16,0                              | 11,1                                     |
| 5. $\gamma$ -Cellulose aus Sulfitzellstoff<br>Schweighausen . . . . .                                                               | 21,2             | 3,3                               | 67,5                                         | 8,0                               | 34,7                                     |
| 6. $\beta$ -Cellulose aus Sulfitzellstoff<br>Waldhof . . . . .                                                                      | 65,2             | Spur                              | 29,0                                         | 5,8                               | 14,9                                     |
| 7. $\gamma$ -Cellulose aus Sulfitzellstoff<br>Waldhof . . . . .                                                                     | 12,9             | 17,5                              | 63,5                                         | 6,1                               | 32,7                                     |

<sup>1)</sup> Der Xylosegehalt ist aus der Furfurolbestimmung (ohne beson-  
dere Abrechnung des Methylfurfurols) unter Zugrundelegung der für  
Xylose (Kahlbaum) gefundenen Furfurolmenge (51,4 % berechnet  
worden).

<sup>2)</sup> Die Mannose ist aus der Lösung des verzuckerten alkalilö-  
lichen Produktes mittels Bromphenylhydrazin abgeschieden worden (vgl.  
S. 236 ff.).

<sup>3)</sup> Die Oxycellulose ist durch Erhitzen der alkalilöslichen Substanzen  
mittels verdünnter Salpetersäure erhalten (vgl. S. 247 ff.).

<sup>4)</sup> Die Löslichkeit des Phloroglucidniederschlags in Alkohol war  
nur gering und dementsprechend auch der Gehalt des Furfurols an  
Methylfurfurol, so daß von einer Korrektur abgesehen ist, um so mehr  
als es sich hier nur um Annäherungswerte handelt.

<sup>5)</sup> In Wirklichkeit ist die Menge der unbekannten Zucker etwas  
größer, da dieselbe aus der Differenz von 100 berechnet ist, und die  
Hemicellulosen bei der Hydrolyse Wasser aufnehmen.



Die Zusammenstellung läßt erkennen, daß der gereinigte „Holzgummi“ und auch der „Holzgummi“ Waldhof nahezu reines Xylan sind, während der „Holzgummi“ aus dem Zellstoff Schweighausen geringe Menge Oxycellulose und ziemlich viel Mannose enthält, und daß, was hier besonders in Frage kommt, die beiden  $\beta$ -Cellulosen erhebliche Mengen Oxycellulose (43,4 und 65,2 %) neben entsprechenden Mengen von Hemicellulosen und die beiden  $\gamma$ -Cellulosen geringe Mengen Oxycellulose (12,9 und 21,2 %) neben großen Mengen Hemicellulosen enthalten. Daß in der  $\beta$ -Cellulose Schweighausen weniger Oxycellulose als Hemicellulosen nachgewiesen wurde, liegt daran, daß dieser Sulfitzellstoff besonders reich an letzteren ist.

Die ursprüngliche Annahme, daß die  $\beta$ -Cellulose nur aus Oxycellulose und anderen ähnlichen Abbauprodukten der Cellulose bestehe, die  $\gamma$ -Cellulose dagegen lediglich ein Gemisch verschiedener Hemicellulosen darstelle, kann nach diesen Untersuchungen nicht aufrecht erhalten werden.

## 2. Behandlung der alkalilöslichen Substanzen mit verdünnter Salzsäure und Untersuchung der entstandenen Zucker, sowie Bestimmung des Xylangehaltes.

Die Untersuchung des mit 17 Prozent. Natronlauge gewonnenen Auszuges bildete den Hauptgegenstand dieser Arbeit. Nachdem festgestellt war, daß in der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cellulose Gemische derselben Körper, aber in verschiedenem Mengenverhältnis vorliegen, mußte nach einer anderen Methode gesucht werden, die Hemicellulosen von der Oxycellulose und den anderen Celluloseabbauprodukten zu trennen. Der Weg hierzu war durch die leichtere Hydrolysierbarkeit der Hemicellulosen gegenüber den letztgenannten Substanzen gegeben. Es mußte also versucht werden, die Hemicellulosen mit stark verdünnten Säuren zu verzuckern, ohne die Oxycellulose und nach Möglichkeit auch die anderen Celluloseabkömmlinge zu verändern, dann die aus den Hemicellulosen entstandenen Zucker ihrer Natur und, soweit sich dies durchführen ließ, auch annähernd ihrer Menge nach zu bestimmen, und des weiteren auch die Natur der Oxycellulose und der sonstigen Celluloseabbauprodukte aufzuklären.

Zum qualitativen Nachweis der den Hemicellulosen zugrunde liegenden Zucker wurde der alkalische Auszug des Zellstoffes mit Salzsäure neutralisiert und mit einem Überschuß an Säure am Rückflußkühler im Wasserbade einige Stunden erhitzt. Daß unter den Hemicellulosen wenigstens eine Xylose bildende, nämlich das Xylan, vorhanden sein mußte, stand von vornherein fest, da ja Holzzellstoff stets in mehr oder minder reichlicher Menge bei der Destillation mit Salzsäure (1,06) Furfurol abspaltet, und andererseits Xylose bei der Verzuckerung des „Holzgummis“ von Holzzellstoffen schon nachgewiesen war. Ferner konnte man in den verzuckerten Produkten Glucose als Spaltungsprodukt von Glucoseresste enthaltenden Hemicellulosen und als Abbauprodukt von Hydrocellulose sowie auch Oxycellulose und dextrinartigen Substanzen erwarten. Außerdem konnte noch mit dem Vorhandensein anderer Hexosen, wie Mannose, Galaktose und Lävulose, gerechnet werden, die bereits in den Sulfitablaugen nachgewiesen worden sind.<sup>1)</sup>

Von diesen wurde die Glucose durch das Phenylsazon, Schmp. 205°, und die Mannose durch das Bromphenylhydrazon, Schmp. 208—210°, und durch das Phenylhydrazon, Schmp. 195°, nachgewiesen. Galaktose, deren Nachweis im wäßrigen Extrakt des Holzes von Klason<sup>2)</sup>, in den Sulfitlaugen des Holzes von Lindsey und Tollens<sup>3)</sup> u. a. erbracht worden ist, wurde in den verzuckerten Hemicellulosen des Zellstoffes nicht gefunden. Sowohl bei der Oxydation der alkalilöslichen Produkte, als auch des aus diesen durch Hydrolyse erhaltenen Zuckergemisches mit Salpetersäure wurde Schleimsäure nicht erhalten. Auch Lävulose, die von Krause<sup>4)</sup> in der Sulfitlauge und von W. Koch (vgl. Anm. 2 S. 228) in dem wäßrigen Auszug von Tannenholzlignocellulose gefunden worden ist, konnte nicht nachgewiesen werden.

<sup>1)</sup> E. Häggglund, Die Hydrolyse der Cellulose und des Holzes (Verlag von Ferd. Enke, Stuttgart 1915) S. 86 ff.

<sup>2)</sup> P. Klason, Beiträge zur chemischen Zusammensetzung des Fichtenholzes 1911, S. 33 u. 36.

<sup>3)</sup> J. B. Lindsey u. B. Tollens, Über Holz-Sulfitflüssigkeit und Lignin. Ann. Chem. 267, 341 ff. (1892).

<sup>4)</sup> Krause, Beiträge zur Chemie der Sulfitcelluloseablauge. Chem. Industrie 29, 217 (1906).

Mannose ist übrigens auch schon im Jahre 1891 von Lindsey und Tollens (a. a. O.) in den Sulfitlaugen festgestellt worden. Im Holz selbst wurde sie von K. Fromherz<sup>1)</sup>, Koch<sup>2)</sup>, Klason (a. a. O.), J. König und E. Becker<sup>3)</sup>, Hägglund<sup>4)</sup> u. a. nachgewiesen. Fromherz erhielt Mannose beim Erhitzen von Lignocellulose aus Aspenholz mit Wasser auf 150°, Koch in analoger Weise aus Tannenholzlignocellulose.

Es kann danach als feststehend angesehen werden, daß an dem Aufbau der Hemicellulosen des Holzzellstoffes in erster Linie Xylose und Mannose, und dann auch Glucose (wenn diese nicht nur aus den Abbauprodukten der Cellulose stammt) beteiligt sind. Ob Galaktose und Lävulose hierbei auch in Frage kommen, hat von uns noch nicht sicher entschieden werden können, vorderhand sind sie nicht aufgefunden worden.

#### Quantitative Bestimmung der Zucker.

Die quantitative Bestimmung der einzelnen Zucker ist mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft, da einerseits die Zucker durch das längere Kochen bei der Hydrolyse der Hemicellulosen zum Teil wieder zerstört werden können, und andererseits die Fällung nur weniger Zucker, besonders aus Gemengen, quantitativ oder annähernd quantitativ vor sich geht. Obschon die aus den Zuckern mittels Phenylhydrazin oder dessen Abkömmlingen erhältlichen Hydrazone und Osazone ausgezeichnete Dienste bei der Erkennung und Identifizierung der Zucker leisten können, eignen sie sich doch nur in wenigen Fällen zu ihrer quantitativen Bestimmung. Zu diesen wenigen Ausnahmen gehört die Mannose, sie läßt sich leicht unter Beobachtung der zweckmäßigsten Arbeitsbedingungen quantitativ aus ihren Lösungen und aus Lösungen von Zuckergemischen

<sup>1)</sup> K. Fromherz, Über die Furole und Methylfurole liefernden Bestandteile der Lignocellulose nebst Beiträgen zur Kenntnis des Methylfurols. Inaugural-Dissertation, Freiburg i/Br. 1906, S. 29.

<sup>2)</sup> W. Koch, Über das Verhalten von Lignocellulose beim Erhitzen mit Wasser unter Druck. Inaugural-Dissertation, Freiburg i/Br. 1909, S. 27.

<sup>3)</sup> J. König u. E. Becker, Die Bestandteile des Holzes und ihre wirtschaftliche Verwertung S. 18 ff.

<sup>4)</sup> E. Hägglund, Die Sulfitablauge und ihre Verarbeitung auf Alkohol. Biochem. Zeitschr. 70, 416 (1915).



als Phenyl-<sup>1)</sup> und als Bromphenylhydrazon<sup>2)</sup> abscheiden und infolge der Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen in den üblichen Lösungsmitteln, wie absolutem Alkohol, leicht von den anderen mitausgeschiedenen Hydrazonen und dergl. trennen. Xylose und Glucose lassen sich bekanntlich weder als Hydrazone, noch als Osazone quantitativ aus ihren Lösungen abscheiden.

Um die Mannose restlos zu erfassen, muß die Hemicellulose einerseits mit möglichst gelinden Mitteln hydrolysiert werden, so daß kein Zucker zerstört wird, andererseits muß die Hydrolyse aber auch vollkommen zu Ende geführt werden, d. h. die Kochdauer muß bei geeigneter Säurekonzentration richtig gewählt sein.

Die Beständigkeit der Mannose beim Kochen mit verdünnter Salzsäure ist, wenn es sich um reine Lösungen handelt, immerhin recht groß; eine etwa 0,5 prozent. Mannose-lösung ergab:

| Prozentgehalt<br>der<br>Salzsäure | Verbrauch von                                                              |                                                                                         |
|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
|                                   | ccm Fehlingscher Lösung<br>vor dem Kochen<br>für 100 ccm Zucker-<br>lösung | ccm Fehlingscher Lösung<br>nach 5 stündigem<br>Kochen im Wasserbad<br>am Rückflußkühler |
| 4                                 | 113                                                                        | 112                                                                                     |
| 5                                 | 112                                                                        | 107                                                                                     |

Zur Feststellung der geeignetsten Bedingungen wurden folgende Versuche angestellt:

15 g lufttrockener Zellstoff Waldhof wurden mit 150 ccm 17 prozent. Natronlauge unter öfterem Durchkneten  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen gelassen, dann wurde mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, gut durchgemischt und abgesaugt. Von dem Filtrat wurden 200 ccm (= 10 g Zellstoff) mit 300 ccm 95 prozentigem Alkohol gefällt, mit Salzsäure vorsichtig neutralisiert und eine Spur angesäuert. Der Niederschlag (Celluloseabbauprodukte + Hemicellulosen) wurde abfiltriert, mit 80 prozent. Alkohol gewaschen, quantitativ in einen 300 ccm-Kolben gebracht und

<sup>1)</sup> Bourquelot u. Herissey, Compt. rend. 129, 889 (1899).

<sup>2)</sup> Naumann u. Kölle, Z. f. physiol. Chem. 29, 429.

mit wechselnden Mengen 10 prozent. Salzsäure und Wasser versetzt, so daß die Lösungen 3—5 % Salzsäure enthielten, z. B.:

|        |                       |   |        |        |       |
|--------|-----------------------|---|--------|--------|-------|
| 30 ccm | 10 prozent. Salzsäure | + | 70 ccm | Wasser | = 3 % |
| 40 "   | 10 "                  | " | + 60 " | "      | = 4 " |
| 50 "   | 10 "                  | " | + 50 " | "      | = 5 " |

Hierauf wurde im Wasserbade am Rückflußkühler mehrere Stunden erhitzt und filtriert. Der Rückstand wurde alsdann ausgewaschen, das Filtrat mit Natronlauge neutralisiert, eine Spur sauer gemacht und im Wasserbade auf 100 ccm eingedampft.

Nach dem Einengen der Lösungen wurde zu jedem Ansatz nach Hinzufügen von etwas Natriumacetat eine Auflösung von 2 g Bromphenylhydrazin<sup>1)</sup> in 3 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser gegeben. Das gebildete Bromphenylhydrazon wurde nach 24 Stunden abfiltriert, der Niederschlag gut mit Wasser gewaschen, das begleitende Xylosazon durch absoluten Alkohol in Lösung gebracht und der Rückstand alsdann getrocknet und gewogen.

Hierbei wurden die in Tabelle 6 zusammengestellten Ergebnisse erhalten:

Tabelle 6.

Feststellung der geeignetsten Salzsäurekonzentration und Kochdauer bei der Hydrolyse für die Mannosebestimmung.

| Nr. des Versuchs     | ccm 10 prozent. Salzsäure | ccm Wasser | Kochdauer Stunden | g Bromphenylhydrazon | % Mannose |
|----------------------|---------------------------|------------|-------------------|----------------------|-----------|
| 3 prozent. Salzsäure |                           |            |                   |                      |           |
| 1                    | 30                        | 70         | 3                 | 0,5518               | 3,1       |
|                      |                           |            |                   | 0,5496               | 3,1       |
| 2                    | 30                        | 70         | 4                 | 0,6216               | 3,5       |
|                      |                           |            |                   | 0,6202               | 3,5       |
| 3                    | 30                        | 70         | 5                 | 0,6292               | 3,5       |
|                      |                           |            |                   | 0,6308               | 3,5       |

<sup>1)</sup> Das zur Fällung benutzte Bromphenylhydrazin wurde durch Auflösen in schwacher warmer Salzsäure und Ausfällen mit Ammoniak gereinigt; es löst sich dann bedeutend leichter als das krystallisierte Produkt.

Tabelle 6 (Fortsetzung).

| Nr. des Versuchs     | ccm 10 prozent. Salzsäure | ccm Wasser | Kochdauer Stunden | g Bromphenylhydrazon | % Mannose  |
|----------------------|---------------------------|------------|-------------------|----------------------|------------|
| 4 prozent. Salzsäure |                           |            |                   |                      |            |
| 4                    | 40                        | 60         | 2                 | 0,5856<br>0,5844     | 3,8<br>3,8 |
| 5                    | 40                        | 60         | 3                 | 0,5966<br>0,5880     | 3,8<br>3,8 |
| 6                    | 40                        | 60         | 4                 | 0,6218<br>0,6228     | 3,5<br>3,5 |
| 7                    | 40                        | 60         | 5                 | 0,6322<br>0,6330     | 3,5<br>3,5 |
| 5 prozent. Salzsäure |                           |            |                   |                      |            |
| 8                    | 50                        | 50         | 1                 | 0,5494<br>0,5800     | 3,1<br>3,0 |
| 9                    | 50                        | 50         | 2                 | 0,5772<br>0,5810     | 3,2<br>3,2 |
| 10                   | 50                        | 50         | 3                 | 0,6476<br>0,6094     | 3,6<br>3,4 |
| 11                   | 50                        | 50         | 5                 | 0,6335<br>0,6286     | 3,5<br>3,5 |

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß der Höchstwert für den Mannosegehalt bereits bei fünfstündiger Kochdauer mit einer 4 prozent. Salzsäurelösung erhalten wird.

Schon vorher war festgestellt worden, daß Bromphenylhydrazin sich noch besser als Phenylhydrazin zur Fällung der Mannose eignet. Unter sonst gleichen Bedingungen wurden zwei Proben von je 400 ccm desselben alkalischen Auszuges eines Waldhofer Zellstoffes hydrolysiert, die Lösungen je in zwei gleiche Teile geteilt und einmal mit Natriumacetat und Phenylhydrazinchlorhydrat, das andere Mal mit Bromphenylhydrazin und Eisessig versetzt. Hierbei hat sich folgendes ergeben (Tabelle 7).

Die Fällung mit Bromphenylhydrazin erfolgt unter den beschriebenen Versuchsbedingungen leichter und vollständiger als mit Phenylhydrazin.



Tabelle 7.

Fällung von Mannose mit Phenylhydrazin und Bromphenylhydrazin.

| Nr. des Versuchs | ccm Wasser | ccm 10 prozent. Salzsäure | Gehalt der Lösung an Salzsäure % | Phenylhydrazon g | % Mannose | Bromphenylhydrazon g | % Mannose  |
|------------------|------------|---------------------------|----------------------------------|------------------|-----------|----------------------|------------|
| 1                | 180<br>90  | 20<br>10                  | 1                                | —                | —         | 0,2384<br>0,2610     | 1,3<br>1,5 |
| 2                | 80         | 20                        | 2                                | —                | —         | 0,2733<br>0,2422     | 1,5<br>1,4 |
| 3                | 70         | 30                        | 3                                | 0,1974           | 1,4       | 0,3706<br>0,3602     | 2,0<br>2,0 |
| 4                | 60         | 40                        | 4                                | 0,2388           | 1,7       | 0,3930               | 2,2        |

Ferner war durch ähnliche Versuche ermittelt worden, daß die günstigste Konzentration der Zuckerlösung für die Bromphenylhydrazinfällung bei Anwendung von 2 g Bromphenylhydrazin + 3 ccm Eisessig, gelöst in 80 ccm Wasser, erreicht wird, wenn die Zuckerlösung auf ein Volumen von 100 ccm eingedampft wird. Noch günstiger würde zwar eine noch größere Konzentration der Zuckerlösung sein, es ist indes zu befürchten, daß dann das Natriumchlorid das überschüssige Bromphenylhydrazinchlorhydrat ausfällt. Bei Verwendung von Bleicarbonat statt Natronlauge zur Neutralisation der Salzsäure, Abscheidung der Hauptmenge des gebildeten Bleichlorids durch Eindampfen, Ausfällen des noch gelösten Bleichlorids durch Schwefelwasserstoff und Verdampfen des letzteren waren die Ausbeuten an Mannose-Bromphenylhydrazon nicht günstiger.

Da die Extraktion, Fällung und Filtration der alkalilöslichen Produkte und ihre nachfolgende Hydrolyse immerhin etwas zeitraubend sind, wurde versucht, die Bestimmung der in dem Zellstoff enthaltenen Mannose auf einfacherem Wege, und zwar durch direkte Hydrolyse des Zellstoffes, zu bewirken. Zu diesem Zweck wurden je 15 g Zellstoff Waldhof (des gleichen Materials wie in Tabelle 7) mit der in der nachstehenden Tabelle angegebenen Menge Wasser und Salzsäure

5 Stunden am Rückflußkühler im Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und in 200 ccm des Filtrats (= 10 g Zellstoff) nach dem Neutralisieren die Mannose, wie vorstehend beschrieben, bestimmt. Die hierbei erhaltenen Werte sind im Vergleich mit den entsprechenden Werten aus Tabelle 6 in der folgenden Tabelle 8 zusammengestellt worden.

Tabelle 8.

Bromphenylhydrazonfällung der Mannose bei direkter Hydrolyse des Zellstoffes und bei Hydrolyse des Auszuges mit 17prozent. Natronlauge.

| Nr. des Versuchs | Kochdauer<br>Stunden | ccm<br>Wasser | ccm<br>10 prozent.<br>Salzsäure | Salzsäuregehalt<br>der Lösung | g<br>Bromphenyl-<br>hydrazon aus<br>10 g Zellstoff | %<br>Mannose | g<br>Bromphenyl-<br>hydrazon aus<br>dem alkalischen<br>Auszug von<br>10 g Zellstoff | %<br>Mannose |
|------------------|----------------------|---------------|---------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 1                | 5                    | 210           | 90                              | 3                             | 0,3610                                             | 2,0          | 0,6292                                                                              | 3,5          |
|                  |                      |               |                                 |                               | 0,3624                                             | 2,0          | 0,6308                                                                              | 3,5          |
| 2                | 5                    | 180           | 120                             | 4                             | 0,4130                                             | 2,3          | 0,6322                                                                              | 3,5          |
|                  |                      |               |                                 |                               | 0,4286                                             | 2,4          | 0,6330                                                                              | 3,5          |
| 3                | 5                    | 150           | 150                             | 5                             | 0,5597                                             | 3,2          | 0,6335                                                                              | 3,5          |
|                  |                      |               |                                 |                               | 0,5889                                             | 3,0          | 0,6286                                                                              | 3,5          |

Bei direkter Hydrolyse ist also durchschnittlich weniger Mannose erhalten worden, was seine Erklärung in der schweren Angreifbarkeit der vorher nicht gelösten Hemicellulosen findet.<sup>1)</sup> Um nachzuweisen, daß in dem nicht hydrolysierten Rückstand der Cellulose noch Mannose enthalten war, wurde der Rückstand aus Versuch 3 mit 17 prozent. Natronlauge ausgezogen und in dem 10 g Zellstoff entsprechenden Anteil des Auszuges die Mannosebestimmung, wie weiter vorn beschrieben, vorgenommen. Hierbei wurden erhalten 0,2120 g Bromphenylhydrazon, entsprechend 1,18% Mannose, das sind zusammen

<sup>1)</sup> Vgl. hierüber auch die Ausführungen auf S. 223 f. (von E. Schulze u. Ch. Godet) über das Verhalten des in Samenschalen enthaltenen Xylans gegen verdünnte Schwefelsäure und 5 prozent. Natronlauge; vgl. auch S. Iwanow, Journ. f. Landwirtsch. 56, 217 (1908) und F. Czapek, Biochemie der Pflanzen Bd. I, S. 655. Verlag von G. Fischer, Jena 1918.



mit der durch direkte Hydrolyse bestimmten Menge 4,2 % Mannose, also mehr als bei der Bestimmung mittels des alkalischen Auszuges (3,5 %).

Diese Beobachtung führte zu weiterer Nachprüfung, in welchem Maße die Hemicellulosen bei der Alkalibehandlung aus dem Zellstoff herausgelöst werden.

Hierbei hat sich herausgestellt, daß die einmalige Behandlung des Zellstoffes mit 17 Prozent. Natronlauge diesen an Mannose liefernden Hemicellulose nicht erschöpft, sondern daß erst in dem 3. Auszuge keine Mannose mehr zu finden ist.<sup>1)</sup>

30 g Sulfitzellstoff Höcklingsen (Trockengewicht für 10 g = 9,350 g) wurden wie üblich  $\frac{1}{2}$  Stunde mit 300 ccm 17 Prozentiger Natronlauge behandelt, danach wurde die gleiche Menge Wasser hinzugegeben und abgesaugt. Der Rückstand wurde mit kaltem Wasser neutral gewaschen und in derselben Weise einer 2. und 3. Behandlung mit 17 Prozent. Natronlauge<sup>2)</sup> unterworfen. Ferner wurde in weiteren Versuchen mit dem sehr mannosereichen Zellstoff Schweighausen die Einwirkungsdauer der Natronlauge verlängert und zum Teil eine größere Menge Natronlauge angewandt. Die Einzelheiten der Versuche gehen aus Tabelle 9 hervor.

Vergleicht man die Versuchsreihe 2 mit der Reihe 1, so hat es den Anschein, daß durch die Verlängerung der Behandlung mit Alkali keine vollständigere Abscheidung der Mannose liefernden Hemicellulose bewirkt wird; ebenso wird, wie der Vergleich der Versuchsreihen 2 und 3 ergibt, durch Anwendung von mehr Natronlauge im Verhältnis zum Zellstoff die Ablösung der Hemicellulosen, insbesondere der Mannose liefernden, nur wenig beschleunigt und nicht vermehrt. Aber auch in diesen Fällen zeigte es sich, daß mindestens eine zweimalige Alkalibehandlung erforderlich ist, um den Zellstoff an Mannose liefernder Hemicellulose zu erschöpfen.

<sup>1)</sup> Ob dies auf sämtliche Zellstoffe zutrifft, ist bei diesen Untersuchungen nicht entschieden worden, trotzdem sind die Zellstoffe, wenn ihr Gehalt an Mannose liefernder Hemicellulose bestimmt werden sollte, stets zweimal mit Natronlauge ausgezogen worden (vgl. S. 236).

<sup>2)</sup> Bei späteren Versuchen ist der Zellstoff nach dem Neutralwaschen noch mit Essigsäure behandelt und dann wieder neutral gewaschen worden, vgl. S. 236.

Tabelle 9.  
Wiederholte und verschiedenen lange Behandlung von Zellstoff mit 17 Prozent Natronlauge,  
auch in größerer Menge wie üblich.

| Nr. der Versuchreihe                                                                  | Verhältnis von Zellstoff zu Lauge | Nr. des Auszuges | cem alkal. Auszug zur Fällung der alkalilöslich. Produkte | Alkalilösliche Produkte |                 | cem alkal. Auszug zur Mannosebestimmung | Mannosebromphenylhydrazon g | % Mannose auf Cellulose | Gehalt der alkalilöslich. Produkte an Mannose % |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------|
|                                                                                       |                                   |                  |                                                           | g                       | % vom Zellstoff |                                         |                             |                         |                                                 |
| Angewandter Zellstoff: Sulfitzellstoff Höcklingsen. Einwirkungsdauer je 80 Minuten.   |                                   |                  |                                                           |                         |                 |                                         |                             |                         |                                                 |
| 1                                                                                     | 1 : 10                            | 1. Auszug        | 50                                                        | 0,2614                  | 11,16           | 200                                     | 0,5736                      | 3,20                    | 28,3                                            |
|                                                                                       |                                   |                  |                                                           | 0,2586                  | 11,10           |                                         | 0,6038                      | 3,35                    | 29,6                                            |
|                                                                                       | desgl.                            | 100              | 0,0468                                                    | 1,43                    | 400             | 0,0904                                  | 0,50                        | 33,8                    |                                                 |
|                                                                                       | desgl.                            | 2. Auszug        |                                                           | 0,0718                  | 1,53            |                                         | 0,1023                      | 0,55                    | 37,2                                            |
|                                                                                       |                                   | 3. Auszug        | 100                                                       | 0,0278                  | 0,59            | 400                                     | 0                           | 0                       | 0                                               |
|                                                                                       |                                   |                  |                                                           |                         | 0,0258          | 0,55                                    |                             |                         |                                                 |
| Angewandter Zellstoff: Sulfitzellstoff Schweighausen. Einwirkungsdauer je 60 Minuten. |                                   |                  |                                                           |                         |                 |                                         |                             |                         |                                                 |
| 2                                                                                     | desgl.                            | 1. Auszug        | 50                                                        | 0,3496                  | 14,82           | 200                                     | 0,7344                      | 4,30                    | 22,0                                            |
|                                                                                       |                                   |                  |                                                           | 0,3620                  | 15,35           |                                         | 0,8110                      | 4,44                    | 26,9                                            |
|                                                                                       | desgl.                            | 2. Auszug        | 100                                                       | 0,1130                  | 2,40            | 400                                     | 0,2420                      | 0,66                    | 27,6                                            |
|                                                                                       |                                   |                  |                                                           | 0,1096                  | 2,30            |                                         | 0,2426                      | 0,66                    | 28,3                                            |
| 3                                                                                     | 1 : 20                            | 1. Auszug        | 100                                                       | 0,3420                  | 14,56           | 400                                     | 0,8104                      | 4,43                    | 30,6                                            |
|                                                                                       |                                   |                  |                                                           | 0,3364                  | 14,30           |                                         | 0,8210                      | 4,50                    | 31,4                                            |
|                                                                                       | 1 : 20                            | 2. Auszug        | 100                                                       | 0,0836                  | 1,78            | 400                                     | 0,1168                      | 0,32                    | 18,0                                            |
|                                                                                       |                                   |                  |                                                           | 0,0850                  | 1,81            |                                         | 0,1100                      | 0,30                    | 16,7                                            |

236 Lenze, Pleus u. Müller: Unters. v. Holzzellstoff.

Für die praktische Anwendung sind wir aus diesen Untersuchungen zu folgender Analysenvorschrift für die Bestimmung der Mannose im Zellstoff gekommen:

Mannose- bzw. Mannanbestimmung.

15 g Zellstoff werden mit 150 ccm 17 prozent. Natronlauge unter öfterem Durchkneten  $\frac{1}{2}$  Stunde lang stehen gelassen, mit 150 ccm Wasser versetzt, gut durchgemischt und sogleich abgesaugt. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser neutral gewaschen, mit 5 prozent. Essigsäure digeriert, wiederum mit kaltem und zuletzt mit heißem Wasser bis zur Neutralität gewaschen und in derselben Weise einer 2. Behandlung unterworfen. Je 200 ccm des 1. und 2. Filtrats (= 10 g Zellstoff) werden vereinigt und mit 600 ccm 95 prozent. Alkohol versetzt. Die Flüssigkeit wird mit konzentrierter Salzsäure vorsichtig neutralisiert und danach schwach angesäuert. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit 80 prozent. Alkohol gewaschen und quantitativ in einen 300 ccm-Erlenmeyerkolben gebracht. Nach Hinzufügen von 40 ccm Salzsäure von 10% und 60 ccm Wasser wird 5 Stunden am Rückflußkühler im kochenden Wasserbade erhitzt. Von der ungelöst bleibenden Oxycellulose wird abfiltriert, danach wird mit Wasser nachgewaschen, das Filtrat mit Natronlauge neutralisiert, mit einer Spur Salzsäure angesäuert und die Zuckerlösung auf dem Wasserbade bis auf 75—100 ccm eingedampft.

Zu dem Konzentrat wird etwas Natriumacetat gegeben, worauf eine mit 90 prozent. Essigsäure angesäuerte Lösung von 2 g Bromphenylhydrazin in 20 ccm heißem Wasser zugefügt wird. Das gebildete p-Bromphenylhydrazon der Mannose wird nach 24 Stunden auf einem gewogenen Goochtiiegel abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und das begleitende Xylosazon und andere Verunreinigungen mit absolutem Alkohol herausgewaschen, der Rückstand wird im Dampftrockenschrank getrocknet und dann nach dem Erkalten gewogen.

Beträgt das Trockengewicht des angewandten Zellstoffes  $x$  Gramm und werden  $y$  Gramm Bromphenylhydrazon gefunden, so enthält der Zellstoff:



$$\frac{h \cdot 180 \cdot 100}{849 \cdot x} \% \text{ Mannose,}$$

$$\frac{h \cdot 162 \cdot 100}{349 \cdot x} \% \text{ Mannan.}$$

Die Vorschrift hat sich im allgemeinen bewährt. In derselben ist auch eine Formel für die Berechnung als Mannan (Paramannan) gegeben. Hiermit soll indes nicht zum Ausdruck kommen, daß wir die Ansicht vertreten, daß der bei der Hydrolyse Mannose liefernde Anteil der Hemicellulosen als Mannan in letzterem enthalten ist. Die leichte Abspaltbarkeit eines Teiles des Mannanbildners aus dem Zellstoff mit 5 prozent. Natronlauge (vgl. Tabelle 5, Nr. 2) spricht allerdings dafür, daß dieser Teil sich ähnlich wie das Xylan als Mannan (Paramannan) in loser Bindung mit der Cellulose befindet, während der andere Teil, ähnlich wie der durch Alkali sehr schwer aus der Cellulose abspaltbare, Furfurol gebende Anteil, auch fester mit dieser verbunden ist. Ob es sich bei der Mannose liefernden Hemicellulose um eine reine Mannoso-Hemicellulose (Mannan) handelt, oder z. B. um eine Glucoso-Mannoso- oder Xyloso-Mannoso-Hemicellulose, in der also mit der Mannose auch noch andere Hexosen oder Pentosen zu einem Anhydrid verbunden sind<sup>1)</sup>, muß dahingestellt bleiben. Ebenso kann die Frage, wie der durch Alkali aus dem Zellstoff schwerer abspaltbare, Mannose liefernde Anteil mit der Cellulose verbunden ist, vorderhand nicht beantwortet werden.

Bei der Untersuchung von acht Zellstoffen, die zu einem großen vergleichenden Nitrierversuch seinerzeit herangezogen worden sind, wurden nach der vorstehend beschriebenen Methode die in Tabelle 10, S. 238, zusammengestellten Werte für den Mannose- und Mannangehalt (und für den Xylangehalt) gefunden.

Aus der Tabelle geht hervor, daß der Mannose- bzw. Mannangehalt am höchsten bei den Ritter-Kellner-Zellstoffen, besonders Nr. 2 und 4, liegt. Diese drei Zellstoffe besitzen auch einen hohen  $\gamma$ -Cellulosegehalt. Berücksichtigt man, daß das durch Natronlauge in Lösung gebrachte Mannan in der Hauptmenge sich in der  $\gamma$ -Cellulose vorfindet, so läßt sich

<sup>1)</sup> B. Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate 1914, S. 563.

Tabelle 10.

Mannose-, Mannan- und Xylangehalt von acht verschiedenen Zellstoffen.

|                                                                                            | Mannose<br>(als Brom-<br>phenyl-<br>hydrazon)<br>% | Mannan<br>(berechnet<br>aus der<br>Mannose)<br>% | Xylan<br>(berechnet<br>aus dem<br>Furfurol)<br>% | Be-<br>merkungen                                                                                       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Mitscherlich-Zellstoff<br>der Fabrik Trick<br>in Kehl . . . . .                         | 0,89                                               | 0,82                                             | 3,94                                             | Für das Mannan<br>ist die Formel<br>$C_6H_{10}O_5$ , also<br>$C_6H_{12}O_6 - 1H_2O$<br>zugrunde gelegt |
| 2. Ritter-Kellner-Zell-<br>stoff der Fabrik<br>Waldhof . . . . .                           | 4,64                                               | 4,18                                             | 4,60                                             |                                                                                                        |
| 3. Mitscherlich-Zellstoff<br>der Fabr. Feldmühle<br>in Cosel . . . . .                     | 1,74                                               | 1,57                                             | 2,24                                             |                                                                                                        |
| 4. Ritter-Kellner-Zell-<br>stoff der Fabrik Sun-<br>dern . . . . .                         | 3,57                                               | 3,21                                             | 4,34                                             |                                                                                                        |
| 5. Natronzellstoff der<br>Fabrik Stahlhammer                                               | 1,21                                               | 1,09                                             | 6,38                                             |                                                                                                        |
| 6. Ritter-Kellner-Zell-<br>stoff der Fabrik<br>Aschaffenburg . .                           | 2,64                                               | 2,38                                             | 4,05                                             |                                                                                                        |
| 7. Wie vor., aber nach<br>dem Verfahren von<br>Opfermann ent-<br>gummiert . . . . .        | Spuren                                             | —                                                | 2,33                                             |                                                                                                        |
| 8. Mit Alkali nachbe-<br>handelter Zellstoff<br>aus der Celluloid-<br>fabrik Eilenburg . . | Spuren                                             | —                                                | 2,86                                             |                                                                                                        |

der erhöhte  $\gamma$ -Cellulosegehalt bei den Ritter-Kellner-Zellstoffen zwanglos erklären. In den beiden zur Beseitigung des Holzgummis usw. mit Alkali nachbehandelten Stoffen (Nr. 7 und 8) wurden nur Spuren von Mannan gefunden, während Xylose gebende Bestandteile noch in Mengen von 2—3% (auf Xylose berechnet) darin enthalten waren, woraus zu schließen ist, daß das Mannan bzw. die Mannose liefernden Bestandteile des Zellstoffes bei der Behandlung mit Alkali leichter fort-

zuschaffen sind, als das Xylan bzw. die Xylose gebenden Anteile.

Es ist bemerkenswert, daß das bis dahin im Zellstoff nicht festgestellte „Mannan“ bzw. die einen Mannosekomplex enthaltende Hemicellulose in recht erheblichen Mengen in diesem vorkommen kann (gefunden wurde über 4%). Daß es gerade in den Ritter-Kellner-Stoffen in größeren Mengen gefunden wurde, deutet darauf hin, daß die kürzere (wenn auch intensivere) Kochung mit Sulfidlauge bei diesem Verfahren nicht genügt, um das Mannan bzw. die Mannose liefernden Komplexe in dem gleichen Maße, wie beim Mitscherlichprozeß von der Cellulose abzuspalten und in lösliche Verbindungen (Zucker) überzuführen.

#### Quantitative Bestimmung der Xylose bzw. des Xylans (Furfuroldestillation).

Für die quantitative Bestimmung der Xylose ist bisher keine bessere Methode bekannt geworden, als die sogen. Furfuroldestillation, die darauf beruht, daß Pentosen (und Pentosane) bei der Destillation mit Salzsäure Furfurol liefern. Die Reaktion verläuft nicht ganz quantitativ; es ist daher unbedingt erforderlich, stets gleichmäßig zu arbeiten, um vergleichbare Resultate zu erhalten. In dieser Beziehung läßt die von Tollens<sup>1)</sup> angegebene Methode in der von König<sup>2)</sup> beschriebenen Form noch zu wünschen übrig. Insbesondere weist das Rosemetallbad den Mangel auf, daß damit schwer eine konstante Temperatur zu erhalten ist; das Cellulosematerial wird infolgedessen leicht überhitzt, was zu stark beschleunigter Destillation und damit zu Verlusten führt. Der Verschuß des Destillationskolbens mittels Gummistopfens ist unzweckmäßig. Der Stopfen muß zwei ziemlich weite Bohrungen erhalten, ein luftdichter Schluß ist daher nur bei sehr gutem, weichem Gummimaterial zu erreichen, außerdem werden die teuren — im Kriege und auch jetzt noch ganz besonders kostspieligen — Gummistopfen durch die Salzsäuredämpfe sehr

<sup>1)</sup> B. Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate 1914, S. 135 ff.

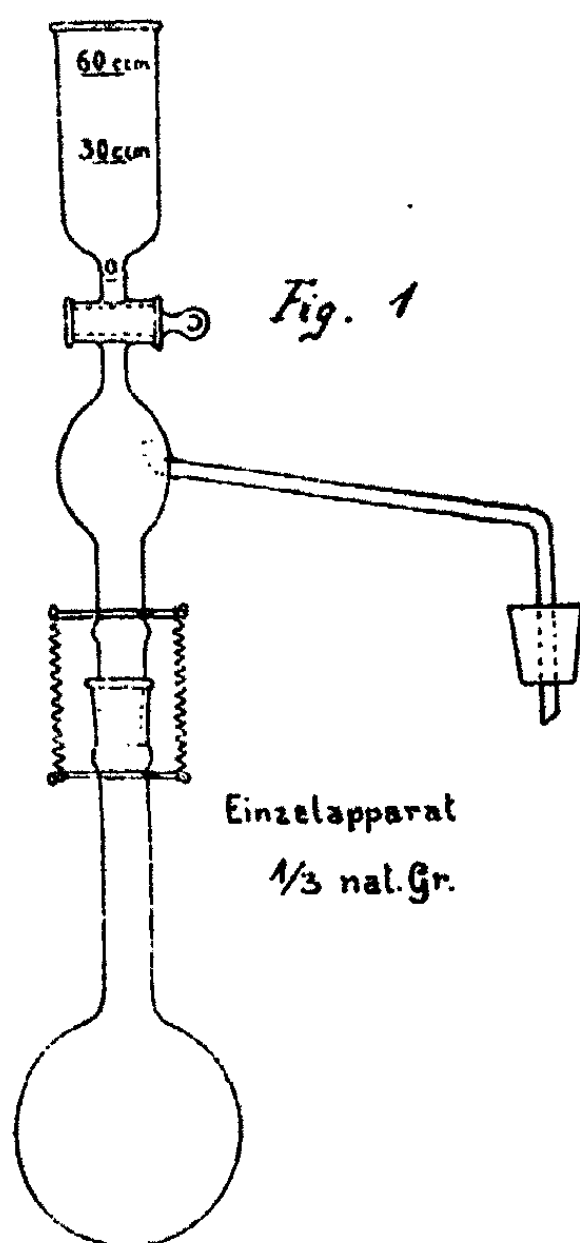
<sup>2)</sup> König, Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. 4. Auflage (1911), S. 258 ff.



schnell angegriffen und unbrauchbar. Hierbei liegt die Gefahr des Undichtwerdens der Kolben und des Entweichens von Furfuoldämpfen vor. Der Zellstoff spritzt außerdem im Destillationskolben heftig umher und wird leicht im Kolben hochgeschleudert. Der Zellstoff mußte dann durch Umschwenken des Kolbens von den Wandungen abgespült werden, was aber

oft nur unvollkommen gelang. Alle diese Mängel sind beseitigt bei dem von dem einen von uns konstruierten neuen Apparat für die Furfuoldestillation<sup>1)</sup> (vgl. Fig. 1), mittels dessen die Bestimmung wie folgt ausgeführt wird:

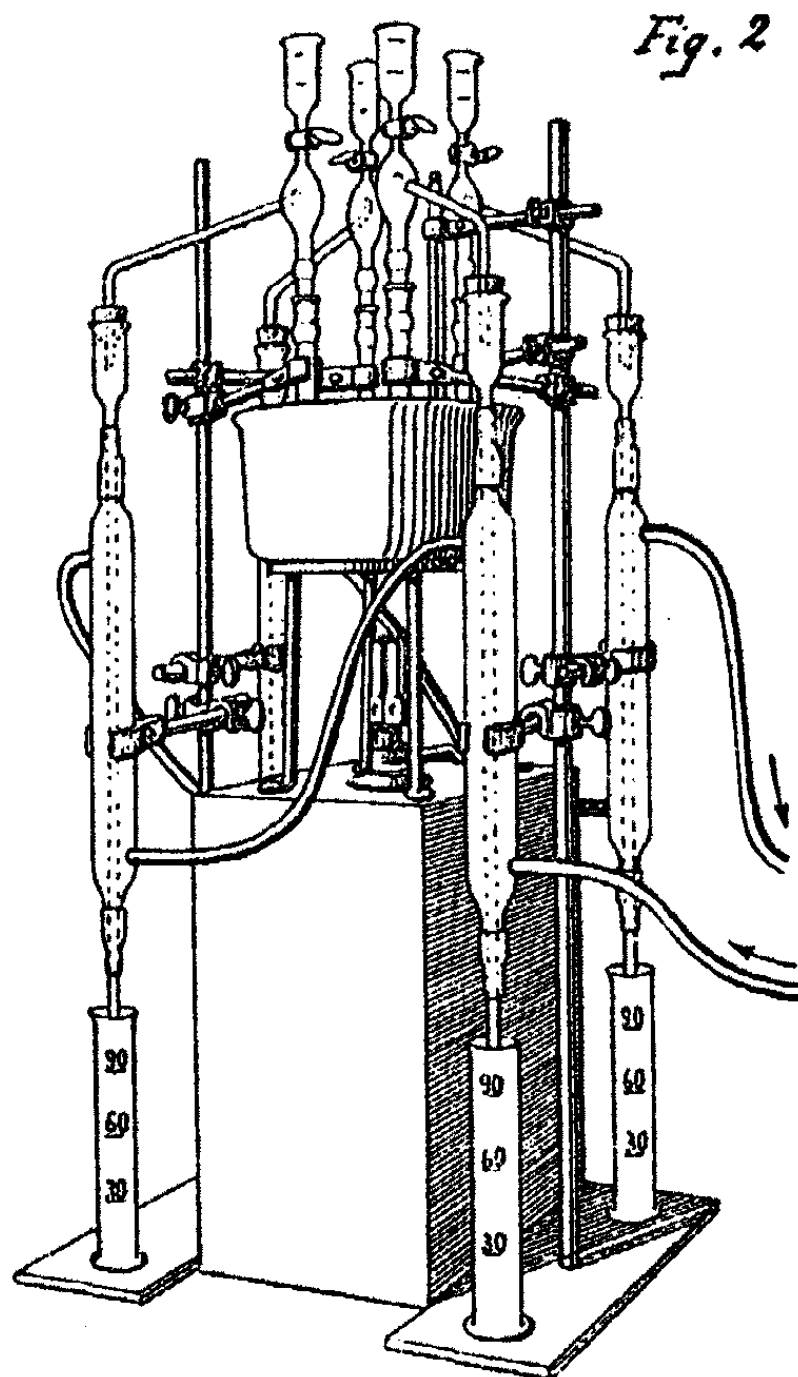
Ein 800 ccm-Rundkolben von 80 cm Durchmesser mit 11 cm langem, 20 mm weitem Halse ist durch einen sorgfältig ausgeführten Schliff mit einem Destillationsaufsatz verbunden. Rundkolben und Aufsatz können, wenn erforderlich, durch ein Spiralfedernpaar zusammengehalten werden. An dem Destillationsaufsatz ist oben ein durch einen Hahn verschließbarer, mit Marken 0, 30 und 60 ccm versehener Zulauftrichter angeschmolzen. Seitlich ist in die Wandung des in diesem Teile stark ausgebauchten Auf-



satzes ein Ableitungsrohr zum Kühler eingeschmolzen, das zur Vermeidung des Hineinspritzens von Teilen des Kolbeninhalts im Innern des Aufsatzes nach oben umgebogen ist. Die Form des Aufsatzes unterhalb des Hahnes ist schlank und ohne scharfe Kante — ähnlich wie der untere Teil eines Tropftrichters — gewählt; hierdurch wird erreicht, daß die

<sup>1)</sup> Der Furfuoldestillationsapparat nach Pleus wird von der Firma Bleckmann & Burger, Berlin, Auguststr. 8a, vorschriftsmäßig geliefert.

nachzulassende Flüssigkeit an den Wandungen des Aufsatzes entlang läuft und so den Aufsatz, in den leicht Zellstoff heraufspritzt, ausspült, ohne daß von der Flüssigkeit etwas in die Öffnung des Ableitungsrohres tropft oder fließt.



Apparat zur Furfuroldestillation.

Das zunächst in einer Länge von 15 cm schräg abwärts verlaufende und dann parallel zur Achse des Aufsatzes nach unten umgebogene Ableitungsrohr führt in einen senkrecht stehenden Liebigkühler. Es ist mit demselben durch einen Gummistopfen verbunden. Zum Auffangen des Destillats dient ein mit 30, 60 und 90 cm-Marken versehener Meßzylinder. Vier Apparate können gleichzeitig bedient werden (vgl. Fig. 2)



Die Erhitzung der Kolben erfolgt gemeinsam durch eine in einem emaillierten Topf (von 13 cm Höhe und 24 cm äußerem Durchmesser) enthaltene Chlorcalciumlösung (100 Teile Wasser und 140 Teile wasserfreies  $\text{CaCl}_2$ ), deren Oberfläche zur Einschränkung der Verdunstung des Wassers mit einer dünnen Schicht Vaseline (oder Paraffin, Paraffinöl) bedeckt ist.

Außerdem sind erforderlich Bechergläser von 500 ccm, Salzsäure vom spez. Gew. 1,06 und eine Lösung von 6 g Phloroglucin (Merck) in 1 Liter Salzsäure vom spez. Gew. 1,06.

Bei Benutzung dieser Versuchsanordnung hat sich die folgende Art der Untersuchung bewährt: Der Destillationskolben wird mit 5 g des zu prüfenden Zellstoffes, bei furfuroidreichen Stoffen entsprechend weniger, in lufttrockenem Zustande und fein zerflücht, und danach mit 100 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,06 beschickt. Dann wird er, nachdem der Destillationsaufsatz eingesetzt und mit dem senkrecht stehenden Kühler verbunden worden ist, in das schon vorher geschmolzene und zum Sieden erhitzte Chlorcalciumbad eingebracht. Die Temperatur des Bades soll ziemlich genau  $140^\circ$  betragen, steigt sie höher, so wird sie durch Zusatz einiger ccm Wasser richtig gestellt. Ein Zusatz von Wasser ist indes nur selten erforderlich, wenn die Flamme unter dem Bade richtig eingestellt ist. Dabei ist aber zu beachten, daß die Chlorcalciummischung dauernd im Sieden bleibt.

Bei richtig geleiteter Erhitzung destillieren in je 10 Minuten etwa 30 ccm Salzsäure in die vorgelegten Meßzylinder über, die abdestillierte Salzsäure wird im Destillierkolben regelmäßig durch Zulaufenlassen von 30 ccm frischer Säure ergänzt. Im ganzen werden 300 ccm (oder auch etwas mehr) abdestilliert. Die Destillate werden in einem 500 ccm fassenden Becherglase gesammelt und 100 ccm der Phloroglucinlösung zugesetzt. Danach wird umgerührt und zum Absitzen des sich allmählich bildenden Phloroglucinniederschlags 16—20 Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag wird dann durch einen Goochtiigel abfiltriert und mit 100 ccm Wasser nachgewaschen, darauf 3 Stunden bei  $100^\circ$  getrocknet und nach dem Erkaltenlassen im Exsiccator gewogen. Da der Niederschlag sehr hygroskopisch ist, erfolgt das Wägen in einem (gleichzeitig mitgetrockneten) geschlossenen Wägeglase.

Zur Feststellung des Trockengewichtes des Zellstoffes werden 10 g in einem verschließbaren flachen Wägeglase bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; hierzu sind meist 5 Stunden ausreichend.

Die Berechnung des Furfurols bzw. Xylans geschieht nach J. König (Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe) wie folgt:

$$\begin{aligned} \% \text{ Furfurol} &= \frac{(a + 0,0052) \cdot 0,5175 \cdot 100}{g}, \\ \% \text{ Xylan} &= \frac{(a + 0,0052) \cdot 0,8055 \cdot 100}{g}, \end{aligned}$$

wobei *a* die gewogene Menge Phloroglucid, *g* das Trockengewicht des angewandten Zellstoffes bedeutet.

Als Prüfstein für die Brauchbarkeit der Methode bei der Bestimmung des Xylans diente die Furfuroldestillation von gereinigtem Buchenholzgummi. Für diesen wurden wiederholt ca. 57% Furfurol, entsprechend 103% Xylose oder 95% Xylan ermittelt.

Für die quantitative Bestimmung des sogen. „Holzgummi“ ist die Methode, wie sie vor vielen Jahren im Militärversuchsanstalt ausgearbeitet und von K. Piest in seinem Buche „Die Cellulose“ S. 122 beschrieben worden ist, benutzt worden.

Bei der Untersuchung der schon einmal genannten acht Zellstoffe auf Furfurol (Xylan) und Holzgummi wurden folgende Werte erhalten:

Tabelle 11.  
Furfurol-, Xylan- und „Holzgummi“-Gehalt von acht verschiedenen Zellstoffen.

|                                                                      | %<br>Furfurol | %<br>Xylan (aus<br>dem Fur-<br>furolgehalt<br>berechnet) | %<br>Holz-<br>gummi |
|----------------------------------------------------------------------|---------------|----------------------------------------------------------|---------------------|
| 1. Mitscherlich-Zellstoff der Fabrik<br>Trick in Kehl . . . . .      | 2,54          | 3,94                                                     | 6,25                |
| 2. Ritter-Kellner-Zellstoff der Fa-<br>brik Waldhof . . . . .        | 2,95          | 4,60                                                     | 4,81                |
| 3. Mitscherlich-Zellstoff der Fabrik<br>Feldmühle in Cosel . . . . . | 1,44          | 2,24                                                     | 4,88                |

Tabelle 11 (Fortsetzung).

|                                                                                             | %<br>Furfurol | %<br>Xylan (aus<br>dem Fur-<br>furolgehalt<br>berechnet) | %<br>Holz-<br>gummi |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|----------------------------------------------------------|---------------------|
| 4. Ritter-Kellner-Zellstoff der Fa-<br>brik Sundern . . . . .                               | 2,79          | 4,34                                                     | 4,54                |
| 5. Natronzellstoff der Fabrik Stahl-<br>hammer . . . . .                                    | 4,10          | 6,38                                                     | 5,61                |
| 6. Ritter-Kellner-Zellstoff der Fa-<br>brik Aschaffenburg . . . . .                         | 2,80          | 4,05                                                     | 4,60                |
| 7. Wie vor., aber nach dem Ver-<br>fahren von Opfermann ent-<br>gummiert. . . . .           | 1,49          | 2,33                                                     | 0,76                |
| 8. Mit Alkali nachbehandelter Zell-<br>stoff aus der Celluloidfabrik<br>Eilenburg . . . . . | 1,92          | 2,86                                                     | 1,63                |

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß eine regelmäßige Übereinstimmung unter den Werten für den Xylan- und den „Holzgummi“-Gehalt nicht vorhanden ist; wo dies annähernd der Fall ist, ist die Übereinstimmung nur eine zufällige.

Wie schon S. 223f. erwähnt, ist es nicht sicher, daß wirklich alle Furfurol bzw. Xylose bildende Substanz als Xylan im Zellstoff vorhanden sein muß. Diese Ansicht findet eine Stütze auch in dem Untersuchungsergebnis für den entgummierten Sulfitzellstoff Nr. 7. Bei der Entgummierung ist (gegenüber 6) sicher ein Teil des Xylose liefernden Bestandteiles durch Alkali abgelöst worden, aber noch weit über die Hälfte ist im Zellstoff geblieben und wird von der üblichen Holzgummibestimmung nicht erfaßt.

Daß die Übereinstimmung einzelner Werte für das aus dem Furfurolgehalt berechnete Xylan und den mit 5 prozent. Natronlauge ausgezogenen „Holzgummi“ nur eine scheinbare sein kann, geht aus Untersuchungen hervor, die mit verschiedenen „Holzgummi“-Sorten angestellt wurden, und deren Ergebnisse in der nachfolgenden Tabelle 12 zusammengestellt worden sind.



Tabelle 12.

Furfurolgehalt und daraus berechneter Xylose- und Xylangehalt des sogenannten „Holzgummi“ aus verschiedenen Baumwollen und Zellstoffen, sowie von Buchenholzgummi.

| Es ergab „Holzgummi“ aus                                                                           | %        | entsprechend <sup>1)</sup> |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|----------------------------|------------|
|                                                                                                    | Furfurol | %<br>Xylose                | %<br>Xylan |
| a) Baumwollen:                                                                                     |          |                            |            |
| 1. Stark gebleichte Baumwolle Krull . . . . .                                                      | etwa 2   | 8,6                        | 3,3        |
| 2. Angeblich wie gewöhnlich behandelte Nitrierbaumwolle von Krull . . . . .                        | „ 5      | 9                          | 8          |
| 3. Lumpennitrierbaumwolle . . . . .                                                                | „ 10     | 18                         | 17         |
| 4. Linters-Nitrierbaumwolle, aus Abnahmeuntersuchungen der Pulverfabrik Spandau stammend . . . . . | „ 26     | 47                         | 43         |
| 5. Musternitrierbaumwolle Temming . . . . .                                                        | „ 41     | 74                         | 68         |
| 6. Musternitrierbaumwolle Krull . . . . .                                                          | „ 44     | 80                         | 78         |
| b) Holzzellstoffen:                                                                                |          |                            |            |
| 1. Ungebleichter Natronzellstoff Altdamm . . . . .                                                 | „ 46     | 84                         | 77         |
| 2. Gebleichter Natronzellstoff Altdamm . . . . .                                                   | „ 33     | 60                         | 55         |
| 3. Ungebleichter Sulfitzellstoff Aschaffenburg . . . . .                                           | „ 41     | 74                         | 68         |
| 4. Gebleichter Sulfitzellstoff Aschaffenburg . . . . .                                             | „ 27     | 49                         | 45         |
| 5. Gebleichter Sulfitzellstoff Schweighausen . . . . .                                             | „ 81     | 56                         | 52         |
| 6. Gebleichter Sulfitzellstoff Feldmühle . . . . .                                                 | „ 21     | 98                         | 85         |
| 7. Sulfitzellstoff Waldhof III . . . . .                                                           | „ 54     | 98                         | 90         |
| c) Buchenholzgummi:                                                                                |          |                            |            |
| Präparat vor mehreren Jahren hergestellt . . . . .                                                 | „ 57     | 108                        | 95         |

<sup>1)</sup> Auf wasser- und aschefreies Material berechnet.

Die Zusammenstellung zeigt, daß der Xylangehalt des „Holzgummi“ aus den verschiedenen (gebleichten und ungebleichten) Zellstoffen sich in weiten Grenzen bewegt — er schwankt zwischen 35 und 90% —, und daß nur in einem Falle ein nahezu so reines Xylan vorlag (Sulfitzellstoff Waldhof III), wie beim gereinigten „Holzgummi“ aus Buchenholz. Ähnliches gilt bezüglich des „Holzgummi“ aus den verschiedenen Baumwollsorten. Daß der „Holzgummi“ aus den stärker gebleichten Baumwollen nur wenig Xylan enthält, liegt daran, daß bei der Chlorkalkbleiche relativ viel alkalilösliche Oxycellulose entstanden ist, die den Hauptteil des Alkalilöslichen ausmacht.

Daß der Waldhofer Zellstoff ein nahezu reines Xylan bei der „Holzgummi“-Bestimmung (Extraktion mit 5prozentiger Natronlauge) geliefert hat, beweist übrigens, daß ein Teil der Furfurol liefernden Bestandteile des Zellstoffes tatsächlich in diesem als Xylan enthalten sein muß.

Aus diesen Untersuchungen (Tabelle 12) ist also auch zu schließen, daß eine Übereinstimmung zwischen den Xylan- und „Holzgummi“-Werten nicht oder nur zufällig vorhanden sein kann. So ist dann auch die Übereinstimmung der bezüglichen Werte bei Nr. 2 und 4 der Tabelle 11 nur eine scheinbare, denn der „Holzgummi“ beider Zellstoffe ist kein reines Xylan; wie besondere Versuche dargetan haben, enthält er noch Mannan u. a. (vgl. Tabelle 5).

Der Nachweis für das Vorhandensein der Xylose in den verzuckerten Hemicellulosen und besonders auch in der verzuckerten  $\gamma$ -Cellulose ist von uns durch die Herstellung der Osazone mittels Phenyl- und Bromphenylhydrazin geführt worden. Das gleiche gilt bezüglich der Glucose. Mittels der Zuckersäurereaktion ist sie gleichfalls bei einem Zellstoff nachgewiesen, bei einem anderen Zellstoff konnte dagegen durch Oxydation des aus den Hemicellulosen erhaltenen Zuckersirups mittels Salpetersäure die Bildung von Zuckersäure als Zeichen des Vorhandenseins von Glucose nicht nachgewiesen werden. Auch die Bildung von Schleimsäure als Zeichen der Gegenwart von Galaktose konnte bei der Oxydation des Sirups mit Salpetersäure nicht festgestellt werden (vgl. S. 227).

Diese Untersuchungen zum Nachweis und zur Trennung

der verschiedenen Zucker und sonstiger bei der Hydrolyse der Hemicellulosen entstandener Produkte (Dextrine u. a.) von einander sind in neuerer Zeit gleichzeitig mit Untersuchungen zur Charakterisierung der beim Aufschluß des Holzes entstehenden Abbauprodukte der Cellulose von dem einen von uns fortgesetzt worden, über ihr Ergebnis wird in nächster Zeit gesondert berichtet werden.

**3. Behandlung der alkalilöslichen Produkte mit verdünnter Salpetersäure zur Bestimmung der Oxycellulose.**

Welche Substanzen außer den leicht zu hydrolysierenden Hemicellulosen in den alkalilöslichen Produkten des Zellstoffes noch enthalten sein können, ist bereits auf S. 215 und S. 227 kurz angegeben worden. In der Hauptsache wird es sich um Substanzen handeln, die man als Oxycellulosen bezeichnet. Sie sind aus der Cellulose durch Sauerstoffaufnahme entstanden, so daß sie gegenüber dieser einen etwas höheren Sauerstoffgehalt und dementsprechend einen etwas niedrigeren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt besitzen. Außerdem sind sie in Alkali löslich, und ihre alkalischen Lösungen färben sich beim Erhitzen gelb und schließlich braun; sie reduzieren Fehlingsche Lösung und adsorbieren basische Farbstoffe, wie Methylenblau, stärker als Cellulose. Ob die Oxycellulosen von Hause aus in dem Holze vorhanden sind (vgl. S. 215 Anm. 1), oder ob sie in der Hauptsache beim Aufschluß des Holzes, d. h. bei der Sulfit- und Natronkochung, entstehen, oder bei der Bleiche mittels Chlorkalk, soll hier nicht entschieden werden; zweifellos entstehen sie zum Teil bei dem Kochprozeß, zum Teil bei der Chlorkalkbleiche. Daß sie beim Kochprozeß entstehen, beweist der Umstand, daß der Gehalt des Zellstoffes an alkalilöslichen Produkten je nach dem Kochverfahren beim Aufschließen des Holzes außerordentlich schwankt, wie die nachstehende Tabelle 13 über die Untersuchung der wiederholt erwähnten acht Zellstoffe beweist.

Bei der Betrachtung der Zahlenwerte für den Gehalt an alkalilöslichen Produkten zeigt sich, daß diese je nach der Art der Behandlung des Holzes mit der Kochflüssigkeit außerordentlich schwanken, und daß bei dem Mitscherlich-Verfahren erheblich mehr Alkalilösliches gebildet wird, als bei



Tabelle 13.

Bestimmung der alkalilöslichen Substanzen in  
acht verschiedenen Zellstoffen durch Behandlung mit  
17prozent. Natronlauge.

| Art und Herkunft des Zellstoffes                                                                      | Trocken-<br>substanz<br>% | Alkalilösliche<br>Produkte<br>% |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| 1. Mitscherlich-Zellstoff der Fabrik Trick<br>in Kehl . . . . .                                       | 92,1                      | 34,9                            |
| 2. Ritter-Kellner-Zellstoff der Fabrik<br>Waldhof . . . . .                                           | 92,8                      | 18,8                            |
| 3. Mitscherlich-Zellstoff der Fabrik Feld-<br>mühle in Cosel . . . . .                                | 90,7                      | 27,6                            |
| 4. Ritter-Kellner-Zellstoff der Fabrik<br>Sundern . . . . .                                           | 95,2                      | 16,5                            |
| 5. Natronzellstoff der Fabrik Stahl-<br>hammer . . . . .                                              | 93,4                      | 19,4                            |
| 6. Ritter-Kellner-Zellstoff der Fabrik<br>Aschaffenburg . . . . .                                     | 95,4                      | 16,4                            |
| 7. Wie vor., aber nach dem Verfahren<br>von Opfermann entgummiert . .                                 | 95,8                      | 8,8                             |
| 8. Mit Alkohol nachbehandelter Sulfite-<br>zellstoff aus der Celluloidfabrik Eilen-<br>burg . . . . . | 95,4                      | 10                              |

dem Ritter-Kellner-Verfahren. Diese Beobachtung ist nicht nur bei diesen, sondern auch bei verschiedenen anderen Untersuchungen gemacht worden. Vielleicht beruht die Erscheinung darauf, daß beim Ritter-Kellner-Verfahren durch das Einleiten von Dampf in die Kocherlauge die Luft aus den Holzteilchen leichter und schneller vertrieben wird, als beim Mitscherlich-Verfahren, so daß eine Oxydation der Cellulose bei ersterem nicht in dem Umfang wie bei letzterem erfolgen kann, vielleicht ist auch die verschieden lange Kochdauer die Hauptursache des mehr oder weniger hohen Gehaltes an alkalilöslichen Produkten (Oxycellulosen).

Daß die Chlorkalkbleiche zur Bildung von Oxycellulosen beiträgt, bedarf kaum eines Beweises, vgl. hierzu die Ausführungen auf S. 261 und Tabelle 22.

Da, wie vorher angegeben wurde, die neben den Hemicellulosen in dem „Alkalilöslichen“ enthaltenen Substanzen im wesentlichen aus Oxycellulosen bestehen, so ist zunächst versucht worden, eine Bestimmung dieser Abbauprodukte der Cellulose durchzuführen.

Einen Anhalt für den Gehalt des Zellstoffes oder der Baumwolle an Oxycellulose (Bleichgrad) bot bisher nur die Kupferzahl nach Schwalbe<sup>1)</sup>. Die Säurezahl nach Vieweg<sup>2)</sup>, die gleichfalls zur Bestimmung des Bleichgrades geeignet sein soll, hat sich nach unseren Untersuchungen, wie nach denen von Schwalbe<sup>3)</sup> nicht als brauchbar hierfür erwiesen. Aber auch die Kupferzahl gibt kein genaues Maß für die wirklich vorhandene Oxycellulose, sondern läßt nur empirische Rückschlüsse zu. Eine Methode für die quantitative Bestimmung der Oxycellulose lag noch nicht vor. Durch unsere Untersuchungen haben wir einen Weg zu einer solchen gewiesen.

Zur Feststellung der Eigenschaften der bei der Chlorkalkbleiche entstehenden Oxycellulose wurde diese in folgender Weise als Präparat dargestellt: 1 Teil Cellulose (Baumwolle und Zellstoff) wurde zur Befreiung von Hemicellulosen mit 10 Teilen 17prozent. Natronlauge  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen gelassen, danach das Gemisch mit 10 Teilen Wasser versetzt, abgesaugt und die ungelöste Cellulose so lange mit Wasser gewaschen, bis dieses keine alkalische Reaktion mehr zeigte. Der Rückstand —  $\alpha$ -Cellulose — wurde feucht in die 15—20fache Menge Chlorkalklösung mit 1% aktivem Chlor eingetragen. Nach 24 Stunden war in jedem Falle fast die ganze Cellulose in Oxycellulose übergeführt. Es wurde abgesaugt, neutral gewaschen und an der Luft getrocknet.

Die so erhaltene Oxycellulose ist unlöslich in heißem Wasser, spielend löslich in 17prozent. Natronlauge.<sup>4)</sup> Die Lösung nimmt alsbald eine hellgelbe Farbe an und wird beim Stehen dunkler. Aus der alkalischen Lösung fällt Säure die Oxycellulose in weißen Flocken aus. Auf diesem Wege, also

<sup>1)</sup> C. G. Schwalbe, Die Chemie der Cellulose 1918, S. 625.

<sup>2)</sup> Vieweg, Z. f. angew. Chem. 22, 1222 (1909).

<sup>3)</sup> C. G. Schwalbe, Die Chemie der Cellulose 1918, S. 629 f.

<sup>4)</sup> Vgl. auch Nastjukoff, Ber. 34, 719, 3589 (1901).



durch Umlösen, kann auch eine Reinigung der gewonnenen Oxycellulose vorgenommen werden. Längeres Stehen der alkalischen Lösung muß aber vermieden werden, da die Oxycellulose hierdurch verändert wird, jedenfalls läßt sie sich nach längerem Stehen der Lösung nicht mehr quantitativ ausfällen.

Erwähnt sei noch die Beobachtung, daß bei Anwendung von starker Chlorkalklösung eine heftige Reaktion eintrat, und daß das hierbei entstandene Produkt sich aus seiner alkalischen Lösung durch Säure nicht mehr fällen ließ.

Unterwirft man die zuerst beschriebene Oxycellulose der Furfuroldestillation, so erhält man bei Zusatz von Phloroglucin zum sauren, wäßrigen Destillat ein Phloroglucid (wahrscheinlich verunreinigtes Methylfurfurolphloroglucid) von braunschwarzer Farbe, das in kaltem Alkohol von 80% spielend restlos löslich ist. Es unterscheidet sich dadurch scharf von dem Furfurolphloroglucid, das aus den Pentosanen (Xylan, Araban) bzw. den entsprechenden Zuckern (Xylose, Arabinose) erhalten wird, grünlichschwarz ist und nur wenig Alkohollösliches enthält, ebenso von dem Methylfurfurolphloroglucid, das man aus Methylpentosen (wie Rhamnose) erhält, und das zwar ebenfalls in Alkohol restlos löslich, aber bräunlichrot, ähnlich wie Eisenoxydhydrat, gefärbt ist.

Die in den Zellstoffen bzw. der Baumwolle enthaltene Oxycellulose geht bei der Behandlung mit 17 prozent. Natronlauge, worauf in den vorhergehenden Abschnitten dieser Abhandlung wiederholt hingewiesen worden ist, gleichfalls in Lösung und kann im Filtrat durch Ansäuern und Zugabe von Alkohol quantitativ ausgefällt werden. —

Die Bestimmung der Oxycellulose beruht auf der Beseitigung der neben ihr im alkalischen Auszug des Zellstoffes enthaltenen Substanzen, die bereits im Abschnitt 2 dieser Abhandlung besprochen worden sind. Sie bestehen zum größten Teil aus Hemicellulosen, hauptsächlich Xylose und Mannose liefernden, und werden durch Hydrolyse mit stark verdünnter Säure in Zucker übergeführt und hierdurch wasserlöslich gemacht, während die Oxycellulose selbst nicht oder nur wenig angegriffen wird.

Die Bedingungen der zweckmäßigsten Behandlung mit verdünnter Säure wurden in einer längeren Reihe von Ver-

suchen festgestellt. Als Kriterium für die Reinheit der Oxycellulose diene die Furfuroldestillation, welche, wenn die Oxycellulose frei von Xylan bzw. Xylose gebender Hemicellulose ist, nur in kaltem Alkohol leicht lösliches Phloroglucid liefern darf. Auf der anderen Seite darf die Oxycellulose selbst noch nicht angegriffen werden, was daran erkannt wird, daß bei Konzentrationssteigerung der Hydrolysiersäure die erhaltene Menge Oxycellulose nicht abnimmt.

Zunächst wurde versucht, mit verdünnter Salzsäure zum Ziel zu kommen. Es wurde folgende Versuchsreihe durchgeführt: .

400 g gebleichter Sulfitzellstoff Waldhof P.W. 6 wurden mit 2000 ccm 17 prozent. Natronlauge<sup>1)</sup>  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen gelassen und nach dem Hinzufügen von 2000 ccm Wasser und gutem Durchrühren abgesaugt. Je 150 ccm der alkalischen Filtrate (entsprechend je 15 g Zellstoff bzw. dem jeweiligen Trockengewicht) wurden mit 300 ccm Alkohol unter Zusatz von Eisessig bis zur schwachsauren Reaktion gefällt und der Niederschlag mit Wasser dekantiert. Danach wurde der Niederschlag filtriert, mit Wasser gewaschen und in einen Kolben gespült, in dem das Gemisch von Oxycellulose (und anderen Celluloseprodukten) und von Hemicellulosen mit der gleichen Menge Salzsäure verschiedener Konzentration drei Stunden im Wasserbade erhitzt wurde. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle 14, S. 252, zusammengestellt.

Aus der Tabelle geht hervor, daß Salzsäure von 4% bei 3 Stunden Kochdauer die Begleitsubstanzen der Oxycellulose zerstört, denn der Rückstand liefert bei der Furfuroldestillation nur ein in kaltem Alkohol (80%) lösliches Phloroglucid. Durch die 5 prozent. Säure wurde die Oxycellulose selbst bereits angegriffen, und es ist anzunehmen, daß dies bei der 4 prozent. Säure auch schon der Fall ist. Die Zahlen für

<sup>1)</sup> Die Notwendigkeit, die 10 fache Menge Natronlauge anzuwenden, war zu der Zeit, als diese Untersuchungen stattfanden, noch nicht erkannt, die hier erfolgte Anwendung der 5 fachen Menge ändert aber an der Gültigkeit der vorliegenden Versuche nichts, da es sich ja lediglich um die Weiterbehandlung der ausgezogenen alkalilöslichen Produkte handelt.

Tabelle 14.  
Einwirkung verdünnter Salzsäure verschiedener Konzentration auf die durch 17prozent.  
Alkali aus gebleichtem Zellstoff Waldhof (P.W. 6) herausgelösten Produkte.

| Nr.<br>des Versuchs | g<br>10 prozent.<br>Salzsäure<br>auf 500 ccm<br>Flüssigkeit | Prozentgehalt<br>der Säure | Kochdauer<br>Stunden | Rückstand<br>(Oxycellulose) |                       | Furfurophloroglucid aus<br>dem Rückstand |                               | Mannose-<br>bromphenyl-<br>hydrazon<br>im Filtrat<br>g | Furfuro-<br>phloroglucid<br>im Filtrat<br>g | Das Filtrat<br>verbrauchte<br>Fehling-<br>sche Lösung<br>ccm |
|---------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------|------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
|                     |                                                             |                            |                      | g                           | %<br>vom<br>Zellstoff | ohne<br>Alkohol-<br>behandlung           | mit<br>Alkohol-<br>behandlung |                                                        |                                             |                                                              |
| 1                   | 25                                                          | 0,5                        | 3                    | 0,9900<br>0,9296            | 7,0                   | 0,0238                                   | 0,0114                        | Spur                                                   | 0,1705<br>0,1682                            | 129                                                          |
| 2                   | 50                                                          | 1                          | 3                    | 0,8903<br>0,8756            | 6,3<br>6,2            | 0,0302                                   | 0,0024                        | 0,1093<br>0,1024                                       | 0,1796<br>0,1606                            | 225<br>207                                                   |
| 3                   | 100                                                         | 2                          | 3                    | 0,8720<br>0,8288            | 6,2<br>5,9            | 0,0364                                   | 0,0064                        | 0,2266<br>0,2974                                       | 0,1502<br>0,1546                            | 216<br>240                                                   |
| 4                   | 200                                                         | 4                          | 3                    | 0,7039<br>0,7348            | 5,0<br>5,2            | 0,0260                                   | 0,0000                        | 0,2862<br>0,2864                                       | 0,1400<br>0,1322                            | 282<br>288                                                   |
| 5                   | 250                                                         | 5                          | 3                    | 0,6088<br>0,6386            | 4,3<br>4,5            | —                                        | —                             | 0,2616<br>0,2154                                       | 0,1328<br>0,1336                            | 258<br>255                                                   |



Mannosebromphenylhydrazon und die Kupferzahl erreichen bei 4 Prozent. Salzsäure ihr Maximum. Die höchste Furfurolzahl für das Filtrat ergab sich beim 2. Versuch (mit einprozentiger Säure); sie nahm bei Anwendung höherer Säurekonzentration (Versuch 2—5) ab. Hieraus ergibt sich, daß die Furfurol liefernden Hemicellulosen des Alkaliauszuges verhältnismäßig leicht hydrolysiert werden, leichter jedenfalls als die Mannose liefernden, und daß bei Anwendung einer Säurekonzentration, bei der alle Mannose liefernden Gruppen in Mannose übergeführt werden, die Xylose bereits zu einem großen Teil zerstört wird. Bei Anwendung noch höherer Säurekonzentration wird allerdings dann auch schon die Mannose angegriffen (Versuch 5). Daß die Oxycellulose gleichfalls zum Teil bereits hydrolysiert ist, beweist der große Verbrauch der nach dem Kochen entstandenen Flüssigkeit an Fehlingscher Lösung bei gleichzeitiger absoluter Löslichkeit des Phloroglucids aus dem Rückstande.

Zur quantitativen Bestimmung der Oxycellulose in dem alkalischen Auszuge ist demnach die Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure kein geeignetes Mittel.

Die Überlegung, daß bei der Behandlung der Cellulose mit Oxydationsmitteln Oxycellulose entsteht und ein schwach oxydierendes Mittel bei der Hydrolyse weniger leicht eine Zerstörung der vorhandenen Oxycellulose herbeiführen würde, führte dazu, verdünnte Salpetersäure an Stelle von Salzsäure zu den Versuchen zu verwenden. Die ersten Versuche mit Salpetersäure, deren Ergebnisse in Tabelle 15, S. 254, zusammengestellt sind, hatten bereits einen besseren Erfolg. Angewandt wurde wiederum der Sulfitzellstoff Waldhof P.W. 6.

Eine 5 Prozent. Salpetersäure bringt danach bei dreistündiger Kochdauer unter den gewählten Versuchsbedingungen die Begleitsubstanzen der Oxycellulose völlig in Lösung (Versuch 2), ohne die Oxycellulose merklich zu verändern, was daraus hervorgeht, daß die Steigerung der Konzentration der Hydrolysiersäure bis auf 7% die Ausbeute an Oxycellulose nicht herabgesetzt hat. Die Furfurol liefernde Hemicellulose wird dagegen offenbar fortoxydiert und zum Teil auch die Mannose. Zu diesem Schluß muß man kommen, wenn man die im vor-

Tabelle 15.  
Einwirkung verdünnter Salpetersäure verschiedener Konzentration auf die durch  
17 prozent. Alkali aus dem Zellstoff Waldhof herausgelösten Produkte.

| Nr.<br>des Versuchs | g<br>10 prozent.<br>Salpetersäure<br>auf 500 ccm<br>Flüssigkeit | Prozentgehalt<br>der Säure | Kochdauer<br>Stunden | Rückstand<br>(Oxycellulose) |                       | Furfurolphloroglucid aus<br>dem Rückstand<br>g |                               | Mannose-<br>bromphenyl-<br>hydrazon<br>im Filtrat<br>g | Furfurol-<br>phloroglucid<br>im Filtrat<br>g | Das Filtrat<br>verbrauchte<br>Fehling-<br>Lösung<br>ccm |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------|------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
|                     |                                                                 |                            |                      | g                           | %<br>vom<br>Zellstoff | ohne<br>Alkohol-<br>behandlung                 | mit<br>Alkohol-<br>behandlung |                                                        |                                              |                                                         |
| 1                   | 200                                                             | 4                          | 3                    | 0,7788<br>0,7958            | 5,5<br>5,5            | 0,0134                                         | 0,0018                        | 0,1440<br>0,1448                                       |                                              | 228<br>210                                              |
| 2                   | 250                                                             | 5                          | 3                    | 0,6774<br>0,6900            | 4,8<br>4,9            | 0,0126                                         | 0,0000                        | 0,1874<br>0,2145                                       | nicht<br>bestimmbar                          | 225<br>210                                              |
| 3                   | 300                                                             | 6                          | 3                    | 0,6684<br>0,6712            | 4,7<br>4,8            | 0,0124<br>0,0140                               | 0,0000                        | 0,1514<br>0,1978                                       |                                              | 210<br>210                                              |
| 4                   | 350                                                             | 7                          | 3                    | 0,6910<br>0,7054            | 4,9<br>5,0            | —                                              | —                             | —                                                      |                                              | —                                                       |

liegenden Falle erhaltenen Mannosebromphenylhydrazonwerte mit denen bei der Hydrolyse mittels Salzsäure vergleicht (Tabelle 14), die wesentlich größer sind.

Zur weiteren Bestätigung der gemachten Beobachtungen wurden gleichartige Versuche auch mit Natronzellstoff der Fabrik Altdamm und Baumwolle (Nitrierlumpen) durchgeführt. Es wurden auf 200 g Zellstoff 2000 ccm Mercerisierlauge angewandt und nach 1/2 stündigem Stehen mit 2000 ccm Wasser verdünnt. Die alkalilöslichen Produkte wurden für diese Versuche aber nicht erst abgeschieden, sondern je 200 ccm des alkalilöslichen Auszuges = 10 g Zellstoff (in einer Reihe nur 100 ccm = 5 g Zellstoff) abgemessen, mit der zur Hydrolyse benutzten Säure (Salz- oder Salpetersäure) neutralisiert, die bei den einzelnen Versuchen angegebenen Mengen Säure zugefügt, auf 500 (in einer Versuchsreihe auf 600) ccm aufgefüllt und dann hydrolysiert. Die Versuche sind in den folgenden Tabellen 16—19 zusammengestellt.

Tabelle 16.

Hyrolyse des Alkaliauszuges aus Natronzellstoff  
Altdamm mit verdünnter Salzsäure.

| Nr. des Versuchs | g 10 prozent. Salz-<br>säure auf 500 ccm<br>Flüssigkeit | Prozentgehalt der<br>Hydrolysierflüssig-<br>keit an Salzsäure | Kochdauer<br>Std. | Rückstand<br>(Oxycellulose)          |                            | Furfurophloro-<br>glucid aus dem<br>Rückstand g |                             | Das Filtrat ver-<br>brauchte Fehling-<br>sche Lösung ccm |
|------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------------------------------|
|                  |                                                         |                                                               |                   | g aus<br>100 ccm<br>alkal.<br>Auszug | %<br>vom<br>Zell-<br>stoff | nicht mit<br>Alkohol<br>behandelt               | mit<br>Alkohol<br>behandelt |                                                          |
| 1                | 100                                                     | 2                                                             | 3                 | 0,8446                               | 7,8                        | 0,0050                                          | 0,0000                      | 100                                                      |
|                  |                                                         |                                                               |                   | 0,8472                               | 7,3                        |                                                 |                             | 100                                                      |
| 2                | 200                                                     | 4                                                             | 3                 | 0,8208                               | 7,0                        | 0,0032                                          | desgl.                      | 180                                                      |
|                  |                                                         |                                                               |                   | 0,8180                               | 7,0                        |                                                 |                             | 180                                                      |
| 3                | 300                                                     | 6                                                             | 3                 | 0,2910                               | 6,2                        | —                                               | desgl.                      | 180                                                      |
|                  |                                                         |                                                               |                   | 0,2826                               | 6,0                        |                                                 |                             | 180                                                      |



Tabelle 17.  
Hydrolyse des Alkaliauszeuges aus Natronzellstoff  
Altdamm mit verdünnter Salpetersäure.

| Nr. des Versuchs | g 20 proz. Salpetersäure auf 500 cem Flüssigkeit | Prozentgehalt der Hydrolysierflüssigkeit an Salpetersäure | Kochdauer Std. | Rückstand (Oxycellulose)    |                 | Furfurolphloroglucid aus dem Rückstand g |                       | Das Filtrat verbrauchte Fehling'sche Lösung cem |
|------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------|-----------------------------|-----------------|------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------|
|                  |                                                  |                                                           |                | g aus 200 cem alkal. Auszug | % vom Zellstoff | nicht mit Alkohol behandelt              | mit Alkohol behandelt |                                                 |
| 1                | 75                                               | 3                                                         | 3              | 0,6884                      | 7,2             | 0,0038                                   | 0,0016                | 240                                             |
|                  |                                                  |                                                           |                | 0,7134                      | 7,5             |                                          |                       | 245                                             |
| 2                | 125                                              | 5                                                         | 3              | 0,6022                      | 6,4             | 0,0070                                   | 0,0000                | 215                                             |
|                  |                                                  |                                                           |                | 0,6046                      | 6,4             |                                          |                       |                                                 |
| 3                | 250                                              | 10                                                        | 3              | 0,5936                      | 6,4             | —                                        | —                     | 165                                             |
|                  |                                                  |                                                           |                | 0,6004                      |                 |                                          |                       |                                                 |

Tabelle 18.  
Hydrolyse des Alkaliauszeuges aus Nitrierlumpen  
mit verdünnter Salzsäure.

| Nr. des Versuchs | g 10 prozent. Salzsäure auf 500 cem Flüssigkeit | Prozentgehalt der Hydrolysierflüssigkeit an Salzsäure | Kochdauer Std. | Rückstand (Oxycellulose)    |                     | Furfurolphloroglucid aus dem Rückstand g |                       | Das Filtrat verbrauchte Fehling'sche Lösung cem |
|------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------|-----------------------------|---------------------|------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------|
|                  |                                                 |                                                       |                | g aus 200 cem alkal. Auszug | % auf Nitrierlumpen | nicht mit Alkohol behandelt              | mit Alkohol behandelt |                                                 |
| 1                | 120                                             | 2                                                     | 3              | 0,9122                      | 9,6                 | 0,0062                                   | 0,0000                | 25                                              |
|                  |                                                 |                                                       |                | 0,8844                      | 9,3                 |                                          |                       | 25                                              |
| 2                | 240                                             | 4                                                     | 3              | 0,8434                      | 8,9                 | 0,0042                                   | desgl.                | 45                                              |
|                  |                                                 |                                                       |                | 0,8604                      | 9,1                 |                                          |                       | 45                                              |
| 3                | 360                                             | 6                                                     | 3              | 0,7796                      | 8,2                 | —                                        | desgl.                | 55                                              |
|                  |                                                 |                                                       |                | 0,7604                      | 8,0                 |                                          |                       | 60                                              |

Tabelle 19.  
 Hydrolyse des Alkaliauszeuges aus Nitrierlumpen  
 mit verdünnter Salpetersäure.

| Nr. des Versuchs | g 20 proz. Salpetersäure auf 500 ccm Flüssigkeit | Prozentgehalt der Hydrolyseflüssigkeit an Salpetersäure | Kochdauer Std. | Rückstand (Oxycellulose)    |                     | Furfurolphloroglucid aus dem Rückstand g |                       | Das Filtrat verbrauchte Fehling'sche Lösung ccm |
|------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------|-----------------------------|---------------------|------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------|
|                  |                                                  |                                                         |                | g aus 200 ccm alkal. Auszug | % auf Nitrierlumpen | nicht mit Alkohol behandelt              | mit Alkohol behandelt |                                                 |
| 1                | 75                                               | 3                                                       | 3              | 0,9226                      | 9,7                 | —                                        | 0,0000                | 22,5                                            |
|                  |                                                  |                                                         |                | 0,9320                      | 9,8                 |                                          |                       | 22,5                                            |
| 2                | 125                                              | 5                                                       | 3              | 0,8840                      | 9,3                 | 0,0128                                   | desgl.                | 30                                              |
|                  |                                                  |                                                         |                | 0,8724                      | 9,2                 |                                          |                       | 20                                              |
| 3                | 250                                              | 10                                                      | 3              | 0,8556                      | 9,1                 | —                                        | desgl.                | 30                                              |
|                  |                                                  |                                                         |                | 0,8478                      | 9,0                 |                                          |                       | 30                                              |

Diese Untersuchungen bestätigen, daß die 5 prozent. Salpetersäure zur quantitativen Abscheidung der Oxycellulose aus den alkalilöslichen Produkten der Zellstoffe und damit als Mittel zur quantitativen Bestimmung der Oxycellulose in den Zellstoffen geeignet ist, insofern sie die in den alkalilöslichen Produkten des Zellstoffes neben der Oxycellulose enthaltenen Substanzen (vornehmlich Hemicellulosen) bei dreistündigem Erhitzen bei Wasserbadtemperatur in Lösung bringt, ohne die Oxycellulose merklich zu verändern.

Wie schon an anderer Stelle hervorgehoben ist, hat es sich als notwendig erwiesen, den Zellstoff nicht nur einmal, sondern wenigstens dreimal hintereinander mit 17 prozentiger Natronlauge zu behandeln, um die in den Zellstoffen neben der Normalcellulose ( $\alpha$ -Cellulose) enthaltenen Abbauprodukte der Cellulose (Oxycellulose u. a.) und die Hemicellulosen vollständig von ersterer abzutrennen. Eine restlose Erschöpfung des Zellstoffes an Oxycellulose findet scheinbar aber auch hierbei nicht statt, wie aus folgender Tabelle 20 hervorgeht. Bei diesen Versuchen wurden die Zellstoffe (je 10 g lufttrockene Substanz) 7mal hintereinander mit 17 prozent. Natronlauge ausgezogen, und in den Auszügen die Oxycellulose, wie vorstehend beschrieben, durch Hydrolyse mit 17 proz. Salpetersäure bestimmt.





Daß bei erneuter Alkalibehandlung immer wieder Oxycellulose in den Auszügen nachgewiesen werden kann, findet seine Erklärung darin, daß durch die Alkalibehandlung selbst eine kleine Menge Oxycellulose entsteht<sup>1)</sup>, die als konstanter Betrag in Abzug gebracht werden müßte.

Hierdurch wird indes die Anwendbarkeit der Methode zur quantitativen Bestimmung der Oxycellulose nicht beeinträchtigt, es ist nur nötig, eine Vereinbarung über die Zahl der vorzunehmenden Alkaliauszüge zu treffen. Die Alkalibehandlung muß jedenfalls so lange fortgesetzt werden, bis die Mannose und Furfurol liefernden Hemicellulosen aus dem Zellstoff entfernt sind. Die Kupferzahlen der beiden Zellstoffe im ursprünglichen Zustande betrugen 2,16 und 4,10, nach der dritten Alkalibehandlung kamen sie auf 0,76 und 1,36, nach der siebenten Behandlung waren sie auf 0,46 und 0,49 gesunken, welche Werte nach weiterer Alkalibehandlung konstant blieben. Auch hier stehen die Kupferzahlen mit den Zahlen für den Oxycellulosegehalt nicht völlig im Einklang; während z. B. die Kupferzahlen der beiden Zellstoffproben nach der siebenten Alkalibehandlung praktisch gleich sind, ist der Oxycellulosegehalt des Natronzellstoffes fast doppelt so groß, wie der des Sulfitzellstoffes.

Auf Grund der vorstehenden Untersuchungsergebnisse ist vorderhand folgende Vorschrift für die quantitative Bestimmung der Oxycellulose in Zellstoffen aufgestellt worden:

10 g lufttrockener Zellstoff werden mit 100 ccm 17 prozentiger Natronlauge übergossen und unter öfterem Durchkneten  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen gelassen. Hierzu werden 100 ccm Wasser gegeben, worauf das Ganze gut durchgemischt und auf einem Porzellantrichter mit Siebboden abgesaugt wird. Die durch die Nutsche gegangenen Fasern werden durch Zurückgießen der Flüssigkeit aus dieser entfernt. Von dem klaren Filtrat werden 100 ccm in einen geräumigen Erlenmeyerkolben gebracht. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser gewaschen und mit 5 prozent. Essigsäure digeriert, zum Schluß mit heißem Wasser neutral gewaschen, mit der Hand gut ausgedrückt und

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die Ausführungen auf S. 222 und C. G. Schwalbe, Die Chemie der Cellulose S. 50.

260 Lenze, Pleus u. Müller: Unters. v. Holzzellstoff.

zerzupft. Der Zellstoff wird dann noch einer zweiten und dritten Behandlung mit Natronlauge; wie vorher angegeben, unterworfen. Von den hierbei erhaltenen zwei Filtraten werden je 100 ccm mit 100 ccm des ersten Filtrats vereinigt. Diese 5 g Zellstoff entsprechende Flüssigkeitsmenge wird mit konzentrierter Salpetersäure neutralisiert, mit 125 ccm 20 prozent. Salpetersäure versetzt, mit Wasser auf etwa 500 ccm verdünnt und 8 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Der Rückstand wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit lauwarmem Wasser neutral gewaschen, bei 100° im Warmwassertrockenschrank getrocknet, dreimal in Abständen von 2 Stunden gewogen und sein niedrigstes Gewicht zur Berechnung der Analyse benutzt.

Bei Anwendung dieser Analysenvorschrift wurden in den bekannten acht Zellstoffen die in nachstehender Tabelle 21 zusammengestellten Werte für den Oxycellulosegehalt ermittelt.

Tabelle 21.

Bestimmung des Oxycellulosegehaltes, der Kupferzahl und Säurezahl in acht verschiedenen Zellstoffen.

| Art und Herkunft des Zellstoffes                                                        | Gehalt<br>an Oxy-<br>cellulose<br>% | Kupferzahl<br>nach<br>Schwalbe | Säurezahl<br>nach<br>Vieweg |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| 1. Mitscherlich-Zellstoff der Fabrik<br>Trick in Kehl . . . . .                         | 12,59                               | 5,53                           | 10,42                       |
| 2. Ritter-Kellner-Zellstoff der Fabrik<br>Waldhof . . . . .                             | 4,55                                | 2,58                           | 6,17                        |
| 3. Mitscherlich-Zellstoff der Fabrik<br>Feldmühle in Cosel . . . . .                    | 15,86                               | 4,91                           | 4,40                        |
| 4. Ritter-Kellner-Zellstoff der Fabrik<br>Sundern . . . . .                             | 3,59                                | 2,93                           | 3,70                        |
| 5. Natronzellstoff der Fabrik Stahl-<br>hammer . . . . .                                | 5,39                                | 2,19                           | 1,15                        |
| 6. Ritter-Kellner-Zellstoff der Fabrik<br>Aschaffenburg . . . . .                       | 4,46                                | 3,21                           | 3,80                        |
| 7. Wie vor., aber nach dem Ver-<br>fahren von Opfermann ent-<br>gummiert . . . . .      | 2,17                                | 1,79                           | 0,85                        |
| 8. Mit Alkali behandelter Zellstoff<br>aus der Celluloidfabrik Eilen-<br>burg . . . . . | 1,83                                | 1,81                           | 0,13                        |



Die nach der von uns angegebenen Methode erhaltenen Werte zeigen recht bedeutende Unterschiede zwischen den einzelnen Zellstoffen an. Insbesondere erweisen sich die beiden Mitscherlich-Zellstoffe als außerordentlich oxycellulosereich (vgl. S. 248). Vergleicht man hiermit die Kupferzahlen nach Schwalbe, die wir zum Vergleich den gefundenen Werten für den Oxycellulosegehalt beigelegt haben, so zeigen sie zwar auch den höheren Oxycellulosegehalt der Zellstoffe an, aber bei vielen nicht in dem Grade, wie er durch die Oxycellulosebestimmung gefunden ist. Die Säurezahlen nach Vieweg erweisen sich als unbrauchbar für die Beurteilung des Oxycellulosegehaltes der Zellstoffe (vgl. S. 249). Sie sind im vorliegenden Falle weder mit den Werten für die Oxycellulose, noch mit den Schwalbeschen Kupferzahlen in Beziehung zu bringen.

Zur weiteren Bestätigung der Brauchbarkeit der Bestimmungsmethode für Oxycellulose in Zellstoffen sei noch eine Versuchsreihe angeführt, durch die die Veränderung eines Zellstoffes (Sulfitzellstoff Feldmühle) durch die Chlorkalkbleiche, insbesondere auch bezüglich des Oxycellulosegehaltes, festgestellt werden sollte. Die einzelnen, verschieden stark gebleichten Proben des Zellstoffes wurden während der Chlorkalkbehandlung des Zellstoffbreies aus dem Bleichholländer in Abständen von je einer Stunde entnommen, die letzte Probe ist der fertige Zellstoff (Krepppapier). Die Ergebnisse der Untersuchungen auf Gehalt an Oxycellulose sowie überhaupt an alkalilöslichen Produkten und an Furfurol (Xylan), sowie auf Kupfer- und Säurezahl finden sich in nachstehender Tabelle 22 (S. 262).

Aus den Untersuchungen ergibt sich folgendes: Während mit der Zunahme der Bleichung der Gehalt an alkalilöslichen Produkten und Oxycellulosen, sowie auch die Kupferzahl steigen, bleibt der Furfurol-(Xylan-)Gehalt nahezu unverändert. Durch die Behandlung mit Chlorkalk wird also, soweit sich aus diesen Untersuchungen erkennen läßt, nur der Oxycellulosegehalt verändert<sup>1)</sup>, was sich auch in der Zunahme

<sup>1)</sup> Durch die Chlorkalkbleiche soll auch der Ligningehalt abnehmen, und die bisher für den Nachweis von Lignin bekannt gewordenen Methoden sprechen auch dafür.

Tabelle 22.  
Veränderung des Oxycellulosegehaltes eines Zellstoffes bei zunehmender  
Chlorkalkbleiche.

| Bezeichnung<br>der Zellstoffprobe<br>(Sulfitzellstoff Feld-<br>mühle) | Trocken-<br>substanz<br>% | Alkali lösliche<br>Produkte<br>% | Oxycellulose<br>% | Furfurodestillation |            | Kupferzahl |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------|-------------------|---------------------|------------|------------|
|                                                                       |                           |                                  |                   | Furfuröl<br>%       | Xylan<br>% |            |
| Probe 1<br>ungebleicht                                                | 93,78                     | 14,54                            | 3,57              | 2,09                | 3,25       | 2,92       |
| Probe 2<br>1 Stunde gebleicht                                         | 95,20                     | 15,16                            | 3,97              | 2,04                | 3,17       | 3,18       |
| Probe 3<br>2 Stunden gebleicht                                        | 94,95                     | 15,98                            | 5,01              | 2,23                | 3,47       | 3,32       |
| Probe 4<br>3 Stunden gebleicht                                        | 92,99                     | 14,61<br>(zu niedrig)            | 5,32              | 2,21                | 3,44       | 3,32       |
| Probe 5<br>fertig gebleichte Zell-<br>stoffmasse                      | 97,50 (?)                 | 17,23                            | 7,66              | 2,12                | 3,30       | 3,67       |
| Probe 6<br>fertiger Zellstoff<br>(Krepppapier)                        | 92,29                     | 17,71                            | 7,23              | 2,26                | 3,51       | 3,61       |

des Gehaltes an alkalilöslichen Produkten bei zunehmender Bleichung ausdrückt. —

Über die Untersuchungen der neben der Oxycellulose und den leicht hydrolysierbaren Hemicellulosen in den alkalilöslichen Produkten des Zellstoffes enthaltenen Nebenbestandteilen der  $\alpha$ -Cellulose, von denen in erster Linie Hydrocellulose, Cellulosedextrine, Pektinstoffe und Lignin in Frage kommen, wird später berichtet werden (vgl. S. 247 oben).

#### Zusammenfassung.

1. Das Ausziehen des Zellstoffes mit 17 prozent. Natronlauge und das Fällen der gelösten Stoffe mittels Säure und Alkohol, das bisher schon zur Bestimmung der  $\alpha$ -Cellulose (Normalcellulose) gedient hat, kann auch zur Bestimmung der verschiedenen neben dieser im Zellstoff enthaltenen Substanzen dienen.

2. Durch die Extraktion des Zellstoffes mit 17 prozent. Natronlauge werden Substanzen, wie Oxycellulose, Hydrocellulose, Cellulosedextrine u. a., also Abbauprodukte der Cellulose, und Hemicellulosen, wie Xylan und Mannan, von der  $\alpha$ -Cellulose getrennt, außerdem wahrscheinlich auch Pektinstoffe und Lignin, falls diese noch im Zellstoff vorhanden sein sollten, ebenso Harze und Pflanzenfette.

3. Zur vollständigen Entfernung dieser Substanzen ist eine mehrmalige Behandlung mit der Alkalilauge erforderlich. Die Furfurol liefernden Bestandteile des Zellstoffes werden aber auch hierdurch noch nicht restlos entfernt.

4. Zur Erkennung der Natur der Hemicellulosen ist ihre Überführung in Zucker und deren Identifizierung erforderlich. Die Verzuckerung erfolgt nach den bisherigen Ermittlungen am besten durch 5stündiges Erhitzen der alkalilöslichen Bestandteile des Zellstoffes mit 4 prozent. Salzsäure im kochenden Wasserbade.

5. Von Hemicellulosen wurde außer dem „Holzgummi“ bzw. Xylan, dessen Vorkommen im Zellstoff allgemein bekannt ist, auch Mannan bzw. eine bei der Hydrolyse mit schwacher Salzsäure Mannose liefernde Hemicellulose gefunden. Letztere ist nicht so fest an die eigentliche Cellulose gebunden, wie



das Xylan bzw. der beim Destillieren mit Salzsäure Furfurol gebende Anteil des Zellstoffes, wie die „entgummierten“, d. h. mit Alkali nachbehandelten Zellstoffe von Aschaffenburg und Eilenburg zeigen (Tabelle 10 Nr. 7 und 8).

6. Ein Teil des bei der Destillation mit Salzsäure Furfurol gebenden Anteils des Zellstoffes ist offenbar als Xylan, also als reine Xyloso-Hemicellulose, in diesem enthalten, während der andere, sehr viel fester gebundene Teil wahrscheinlich in einer anderen Form vorliegt.

7. Von den Abbauprodukten der Cellulose, die bei der Behandlung des Zellstoffes mit 17prozent. Alkalilauge gelöst werden, läßt sich die Oxycellulose durch Kochen der aus dem alkalischen Auszug mittels Säure gefällten Substanzen mit 5prozent. Salpetersäure quantitativ bestimmen. Die so erhaltene Oxycellulose ist wie die mittels Chlorkalklösung (1% aktives Chlor) bei 24 stündiger Einwirkung auf Zellstoff hergestellte in 17prozent. Natronlauge spielend löslich und gibt bei der Destillation mit Salzsäure (1,06) Methylfurfurol, das ein in Alkohol restlos lösliches Phloroglucid bildet. Dieses ist im Gegensatz zum Methylfurfurolphloroglucid aus Rhamnose (Methylpentose) nicht rotbraun, sondern schwarzbraun gefärbt, was wahrscheinlich durch eine Verunreinigung durch ein anderes Phloroglucid verursacht ist.

8. Die für die Bestimmung der Oxycellulose vorgeschlagene Methode erscheint für diesen Zweck geeigneter, als die Kupferzahl nach Schwalbe, die nur empirische Rückschlüsse auf den Oxycellulosegehalt gestattet, insofern durch sie die reduzierenden COH- und CO-Gruppen ihrer Menge nach ermittelt werden. Die Geeignetheit der neuen Methode ist bei der Chlorkalkbleiche eines Zellstoffes durch Untersuchungen von periodisch aus dem Bleichholländer entnommenen Proben bestätigt worden (Tabelle 22).

Über die Einwirkung der drei isomeren  
Äthylaminobenzoessäuren auf Benzo- und Toluchinon;

von

B. Linke.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für chemische Technologie  
organischer Stoffe der Technischen Hochschule in Wien.]

(Eingegangen am 16. November 1920.)

Im Anschluß an zahlreiche Arbeiten, welche die Reaktion zwischen Chinonen und aromatischen Aminen zum Studium hatten, und wo man Amine von mehr oder minder großer Reaktionsfähigkeit oder, was das gleiche ist, von mehr oder minder starker Basizität<sup>1)</sup>, als die eine Komponente verwendete, wurde die Einwirkung von am Stickstoff der Amidogruppe äthylierten Aminobenzoessäuren — also verhältnismäßig träger Komponenten — auf Benzochinon und Toluchinon studiert.

Die in dieser Richtung hin gewonnenen Resultate, daß nämlich die Bildung des Dianilids stets über das Monoanilid führt<sup>2)</sup>, können durch diese Untersuchungen nur bestätigt werden.

I. Einwirkung von Benzochinon. Läßt man alkoholische Lösungen der drei äthylierten Aminobenzoessäuren auf ebensolche Lösungen von Benzochinon (Chinon:Amin = 3:2) einwirken, so tritt dabei intensive Rotfärbung (Bildung des Additionsproduktes) und Ausflockung ein, welche letztere durch mehrstündiges Kochen am Rückflußkühler, bzw. durch mehrtägiges Stehen beträchtlich vermehrt wird. Beim Eindampfen des Filtrats scheidet sich Hydrochinon ab. Die ausgefallenen

<sup>1)</sup> Ville u. Astre, Compt. rend. 120, 684, 878; Bull. soc. chim. 13, 746.

<sup>2)</sup> O. Suchanek, dies. Journ. [2] 90, 467; Hermann u. Wilhelm Suida, Ann. Chem. 416, 116.



Produkte stellen rotbraune, krystallinische Substanzen dar, die in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Aus den dunkel gefärbten Filtraten wurden nach dem Entfernen des Hydrochinons und der unveränderten Äthylaminobenzoessäuren die Monoanilide erhalten.

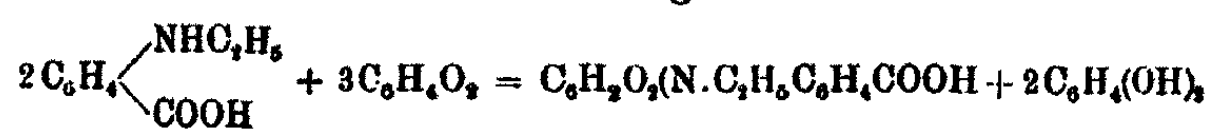
Arbeitet man in wäßriger, bzw. schwach essigsaurer Lösung und nimmt das Verhältnis der aufeinander reagierenden Komponenten, Chinon:Amin = 2:1, so entstehen Monoanilide. Die wäßrige Lösung der Komponenten färbt sich spontan schwarzgrün. Durch Eindampfen der Lösung wurde das Monoanilid gewonnen.

II. Einwirkung von Toluchinon. Während bei der Einwirkung von Benzochinon auf die äthylierten Aminobenzoesäuren (Benzochinon:Amin = 3:2) in alkoholischer Lösung Dianilidbildung eintritt, so führt die Kondensation beim Toluchinon, bei gleichbleibendem Verhältnis von Chinon zum Amin, nur bis zum Monoanilid. In wäßriger, bzw. schwach essigsaurer Lösung (Toluchinon:Amin = 2:1) entstehen gleichfalls, wie beim Benzochinon, Monoanilide.

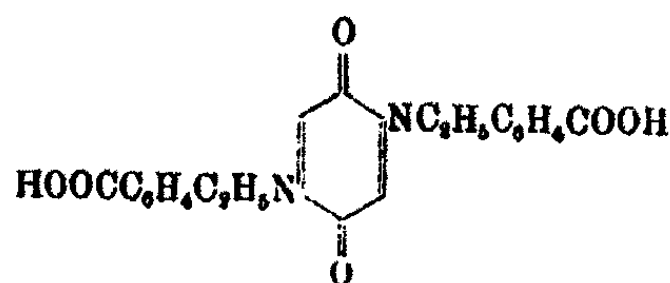
### Experimenteller Teil.

#### A. Dianilide aus den drei äthylierten Aminobenzoesäuren und Benzochinon.

6,48 g Benzochinon und 6,60 g äthylierter ortho- bzw. meta- und para-Aminobenzoesäure, d. h. ein Verhältnis von Chinon zu Amin wie 3:2, wurden in je ca. 70 ccm heißem 95 prozentigen Alkohol gelöst und die vereinigten Lösungen mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Schon beim Vereinigen der beiden Komponenten trat starke Rotfärbung auf, beim Erhitzen sodann Ausscheidung eines dunkel gefärbten Niederschlages ein. Zwecks Vollendung der Reaktion wurde einige Tage stehen gelassen und sodann abfiltriert, hierauf mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Im Filtrate scheiden sich nach einiger Zeit zahlreiche Hydrochinonkryställchen ab. Der Reaktionsmechanismus ist folgender:



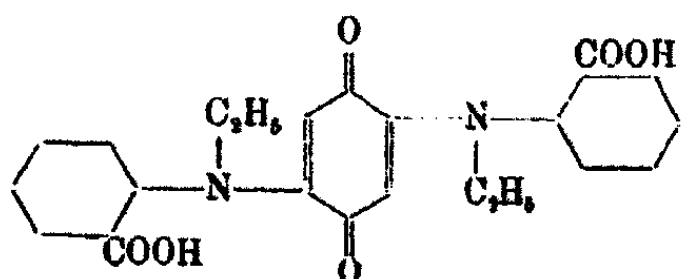
Linke: Einwirkung der drei isomeren usw. 267  
und den Dianiliden ist folgende Formel zuzuschreiben:



#### Eigenschaften der Benzochinondianilido-carbonsäuren.

Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln: Sie lösen sich etwas in heißem Alkohol, Äther und Essigäther mit gelber Farbe, in denselben Lösungsmitteln kalt sind sie unlöslich; in kaltem Aceton zum Teil, in heißem ganz mit gelbroter Farbe, in kaltem Pyridin mit roter Farbe, in Eisessig in der Kälte teilweise, in der Hitze ganz mit gelbbrauner Farbe, in heißem Nitrobenzol mit orangeroter Farbe. Verhalten gegen anorganische Substanzen: in Wasser unlöslich, konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die rasch in Rotgelb umschlägt, ohne Ausscheidung fester Substanzen auf Zusatz von Wasser fallen die Säuren als amorphe Niederschläge wieder aus. Konzentrierte Kalilauge und Natronlauge lösen nicht, wohl aber verdünnte; Ammoniak und Alkalicarbonate verhalten sich analog. Die Substanzen zeigen keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlen langsam.

2,5-Di-(N-äthyl-o-aminobenzoessäure)-1,4-benzochinon,



Braunes, krystallinisches Pulver aus Aceton.

0,2530 g gaben 0,6183 g CO<sub>2</sub> und 0,1101 g H<sub>2</sub>O.

0,1434 g gaben nach Kjeldahl 0,00944 g N.

Berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>:

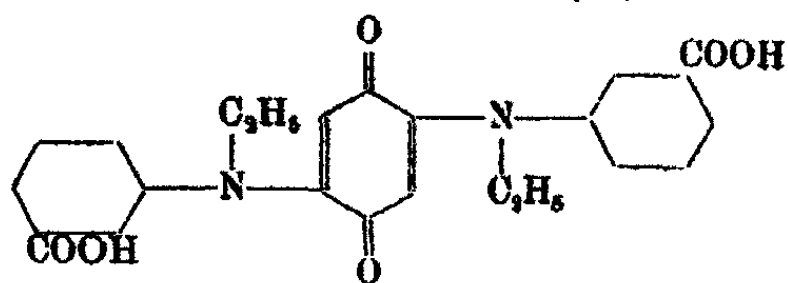
|   |       |
|---|-------|
| C | 66,36 |
| H | 5,07  |
| N | 6,45  |

Gefunden:

|         |
|---------|
| 66,11 % |
| 4,87 „  |
| 6,59 „  |

268 Linke; Einwirkung der drei isomeren usw.

2,5-Di-(N-äthyl-m-aminobenzoessäure)-1,4-benzochinon,



Schwarzbraunes, krystallinisches Pulver aus Aceton.

0,2114 g gaben 0,5135 g CO<sub>2</sub> und 0,0933 g H<sub>2</sub>O.

0,1447 g gaben nach Kjeldahl 0,00944 g N.

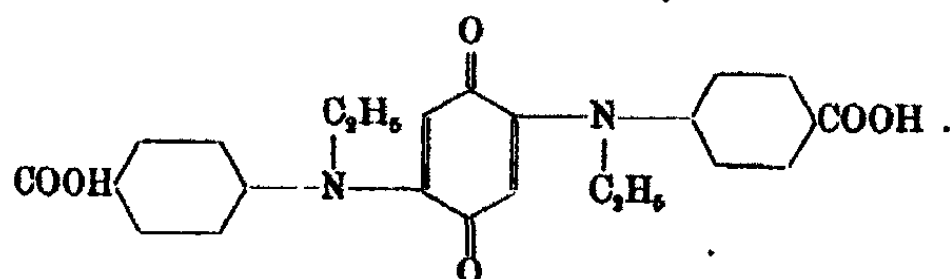
Berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>:

|   |       |
|---|-------|
| C | 66,36 |
| H | 5,07  |
| N | 6,45  |

Gefunden:

|         |
|---------|
| 66,25 % |
| 4,94 "  |
| 6,53 "  |

2,5-Di-(N-äthyl-p-aminobenzoessäure)-1,4-benzochinon;



Metallglänzende, dunkelrote Krystalle aus Aceton.

0,2828 g gaben 0,6858 g CO<sub>2</sub> und 0,1233 g H<sub>2</sub>O.

0,6478 g gaben nach Kjeldahl 0,04032 g N.

Berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>:

|   |       |
|---|-------|
| C | 66,36 |
| H | 5,07  |
| N | 6,45  |

Gefunden:

|         |
|---------|
| 66,14 % |
| 4,96 "  |
| 6,14 "  |

#### B. Monoanilide aus den drei äthylierten Amino-benzoessäuren und Benzochinon.

Die Monoanilide wurden auf zweierlei Weise gewonnen. Einmal aus den Filtraten, die nach dem Abfiltrieren der Dianilide zurückbleiben, das andere Mal aus den Komponenten in wäßriger Lösung.

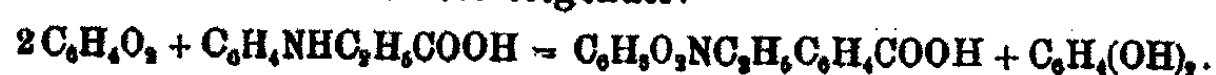
Das alkoholische Filtrat der Dianilide wurde eingedampft, dabei blieb ein von zahlreichen Hydrochinonkrystallen durchsetzter schwarzer Rückstand zurück, dem das Hydrochinon und eventuelle Äthylaminobenzoessäure durch heißes Wasser entzogen wurde. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen,



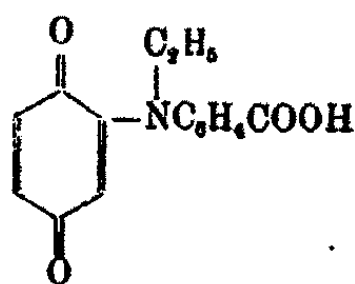
## Linke: Einwirkung der drei isomeren usw. 269

um von eventuellem Dianilid zu trennen. Nach Verdunsten des Alkohols verblieb eine schwarze Masse von lackartigem Aussehen.

Was die zweite Darstellungsart anlangt, so wurden die Natriumsalze der drei isomeren Äthylaminbenzoesäuren in reinem oder sehr schwach mit Essigsäure angesäuertem Wasser gelöst und die beiden Lösungen vereinigt, wobei sofort eine tief schwarzgrüne Färbung eintrat; die Lösung wurde gekocht, eingedampft, mit Essigsäure angesäuert und die ausgefällte Substanz mit Wasser gewaschen. 2,16 g Benzochinon und 1,65 g Äthylaminbenzoesäure, bzw. die entsprechende Menge des Natriumsalzes, d. h. das Verhältnis von Chinon zu Amin wie 2:1, wurde auf die oben angegebene Weise behandelt. Der Verlauf der Reaktion ist folgender:



Ihre Konstitution entspricht der Formel:

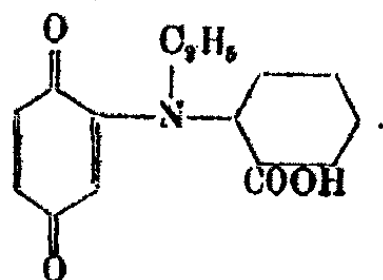


### Eigenschaften der Benzochinonmonoanilido-carbonsäuren.

Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln: In kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht mit rotbrauner, in kaltem Äther etwas löslich mit brauner, in Essigäther leicht mit roter, in kaltem Nitrobenzol wenig mit gelber, in der Hitze besser mit rotbrauner, in Aceton und Pyridin sowohl kalt als heiß mit roter Farbe löslich; Chloroform löst sehr wenig, Benzol gar nicht. Verhalten gegen anorganische Agenzien: In kaltem Wasser unlöslich, in heißem zum Teil mit brauner Farbe löslich, mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine braune Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser schwarzbraune Flocken abscheidet; konzentrierte Kalilauge und Natronlauge färben grün, beim Verdünnen braun werdend; verdünntes Ammoniak, sowie Lösungen der Alkalicarbonate bewirken Braunfärbung. Die Monoanilide haben keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlen.

270 Linke: Einwirkung der drei isomeren usw.

2-Mono-(N-äthyl-o-aminobenzoessäure)-1,4-benzochinon,



Dunkelbraunes, violettstichiges, krystallinisches Pulver.

0,2743 g gaben 0,8662 g CO<sub>2</sub> und 0,1147 g H<sub>2</sub>O.

0,2150 g gaben nach Kjeldahl 0,01124 g N.

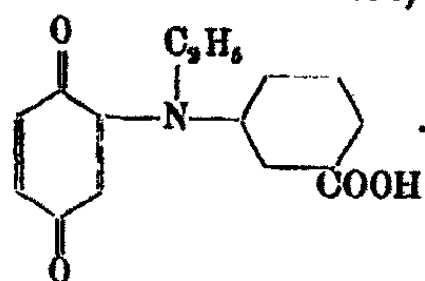
Berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N:

|   |       |
|---|-------|
| C | 66,42 |
| H | 4,80  |
| N | 5,17  |

Gefunden:

|         |
|---------|
| 66,24 % |
| 4,68 „  |
| 5,28 „  |

2-Mono-(N-äthyl-m-aminobenzoessäure)-1,4-benzochinon,



Dunkelbraunes, krystallinisches Pulver.

0,2600 g gaben 0,8345 g CO<sub>2</sub> und 0,1112 g H<sub>2</sub>O.

0,2401 g gaben nach Kjeldahl 0,01172 g N.

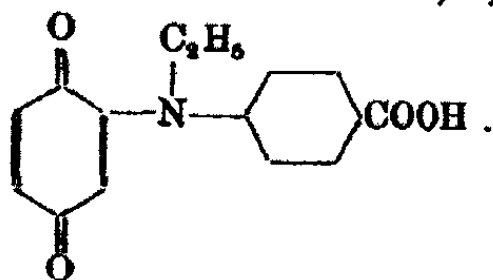
Berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N:

|   |       |
|---|-------|
| C | 66,42 |
| H | 4,80  |
| N | 5,17  |

Gefunden:

|         |
|---------|
| 66,42 % |
| 4,79 „  |
| 5,29 „  |

2-Mono-(N-äthyl-p-aminobenzoessäure)-1,4-benzochinon,



Schwarzer, krystallinischer Körper.

0,2533 g gaben 0,8159 g CO<sub>2</sub> und 0,1064 g H<sub>2</sub>O.

0,2168 g gaben nach Kjeldahl 0,01139 g N.

Berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N:

|   |       |
|---|-------|
| C | 66,42 |
| H | 4,80  |
| N | 5,17  |

Gefunden:

|         |
|---------|
| 66,31 % |
| 4,70 „  |
| 5,25 „  |

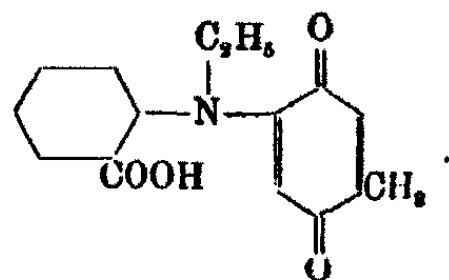
C. Monoanilide aus den drei äthylierten Amino-  
benzoesäuren und Toluchinon.

Die drei isomeren Äthylaminobenzoesäuren liefern mit Toluchinon in alkoholischer Lösung, wie vorausszusehen war, nur Monoanilide. 3,66 g Toluchinon und je 3,30 g der drei erwähnten Säuren (Chinon : Amin = 3 : 2) wurden in je ca. 40 ccm heißem 95 proz. Alkohol gelöst und gekocht, wobei die Lösung klar blieb und keine Abscheidung von Dianilidochinon eintrat; Monoanilidochinon ist in Alkohol löslich. Wie einleitend bereits erwähnt, ist das Monoanilid auch beim Arbeiten in wäßriger Lösung bei geändertem Verhältnis von Chinon zu Amin erhältlich.

Eigenschaften dieser Monoanilide.

Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln: In heißem Alkohol mit roter, in Äther und Essigäther mit gelbroter, in kaltem Pyridin und heißem Eisessig mit roter, in Aceton mit gelbroter, in kaltem Nitrobenzol zum Teil, in heißem vollkommen mit blutroter Farbe löslich, unlöslich in kaltem Benzol. Verhalten gegen anorganische Substanzen: In kaltem Wasser unlöslich, in heißem teilweise mit intensiv blauroter Farbe löslich; in konzentrierter Schwefelsäure mit fuchsinroter (para-Verbindung), bzw. rotbrauner Farbe löslich, beim Verdünnen mit Wasser rotviolette, bzw. rotbraune Flocken; mit konzentrierter Kalilauge oder Natronlauge keine Veränderung, beim Verdünnen mit Wasser rot, dann braungelb werdend; verdünntes Ammoniak und Alkalicarbonate ähnlich. Die Schmelzpunkte sind sehr unscharf und liegen sehr hoch.

2-Mono-(N-äthyl-o-aminobenzoesäure)-1,4-toluchinon-5,



Schwarzviolettes, krystallinisches Pulver.

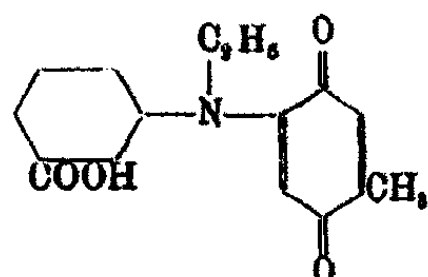
0,2114 g gaben 0,5230 g CO<sub>2</sub> und 0,1032 g H<sub>2</sub>O.  
0,3221 g gaben nach Kjeldahl 0,01516 g N.



272 Linke: Einwirkung der drei isomeren usw.

| Berechnet für $C_{16}H_{15}O_4N$ : |       | Gefunden: |
|------------------------------------|-------|-----------|
| C                                  | 67,86 | 67,48 %   |
| H                                  | 5,26  | 5,46 „    |
| N                                  | 4,91  | 4,71 „    |

2-Mono-(N-äthyl-m-aminobenzoesäure)-1,4-toluchinon-5,



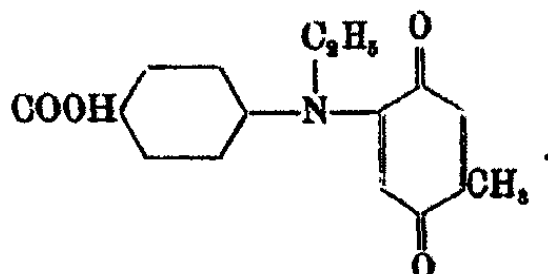
Dunkelviolettes, krystallinisches Pulver.

0,2082 g gaben 0,5102 g  $CO_2$  und 0,0986 g  $H_2O$ .

0,2653 g gaben nach Kjeldahl 0,01324 g N.

| Berechnet für $C_{16}H_{15}O_4N$ : |       | Gefunden: |
|------------------------------------|-------|-----------|
| C                                  | 67,86 | 66,83 %   |
| H                                  | 5,26  | 5,80 „    |
| N                                  | 4,91  | 4,99 „    |

2-Mono-(N-äthyl-p-aminobenzoesäure)-1,4-toluchinon-5,



Dunkelrotbraune, metallglänzende Krystalle.

0,2071 g gaben 0,5100 g  $CO_2$  und 0,0944 g  $H_2O$ .

0,3083 g gaben nach Kjeldahl 0,01403 g N.

| Berechnet für $C_{16}H_{15}O_4N$ : |       | Gefunden: |
|------------------------------------|-------|-----------|
| C                                  | 67,86 | 67,17 %   |
| H                                  | 5,26  | 5,13 „    |
| N                                  | 4,91  | 4,55 „    |

Es sei mir noch gestattet, Herrn Hofrat Suida für seine Anregung und Ratschläge herzlichst zu danken.

# Über das p-Diketocamphan und die Konstitution des Schrötterschen Oxycamphers;

von

J. Bredt und Aug. Goeb.

[Mitteilung aus dem organ. Laboratorium der Techn. Hochschule Aachen.]

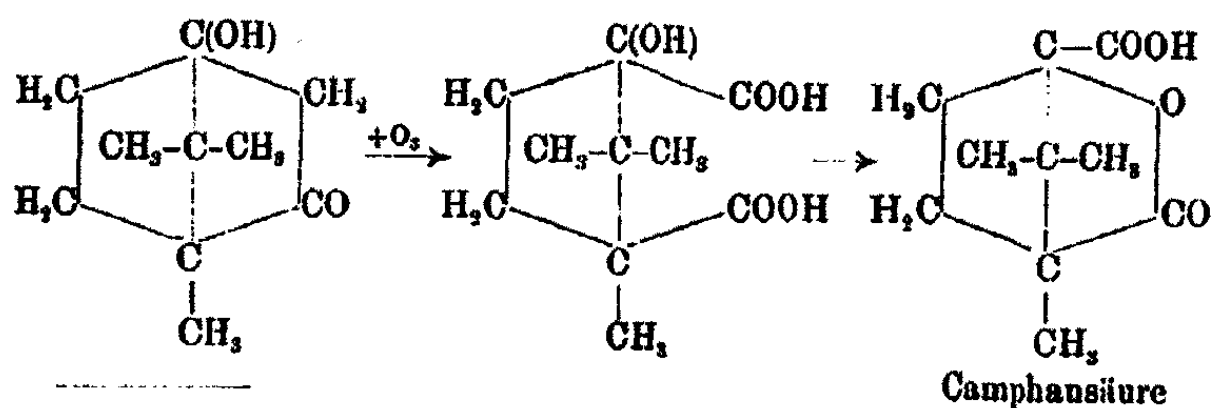
(Eingegangen am 4. Dezember 1920.)

Hugo Schrötter<sup>1)</sup> gewann durch Einwirkung von Chromsäure in Eisessiglösung auf das Gemenge von Bornylacetat und Isobornylacetat, welches durch Reduktion des Camphers entstanden war, einen Körper, der zwei Atome Wasserstoff weniger und ein Atom Sauerstoff mehr enthielt als das Bornylacetat, also der summarischen Formel  $C_{12}H_{18}O_3$  entsprach.

Durch Verseifen mittels Kalilauge gelangte er zu einem Oxycampher von der Formel  $C_{10}H_{16}O_2$ .

Da die Untersuchung von Schrötter weit zurückliegt — sie fällt in das Jahr 1881 — und die Konstitution des Camphers damals noch unaufgeklärt war, so konnte Schrötter keinen Einblick in den molekularen Bau seines neuen Stoffes gewinnen.

Er will durch Oxydation mittels  $HNO_3$  aus seinem Oxycampher Camphansäure in geringen Mengen erhalten haben, was unter Zugrundelegung der von Bredt aufgestellten Camphansäureformel<sup>2)</sup> auf folgenden Vorgang schließen ließe:



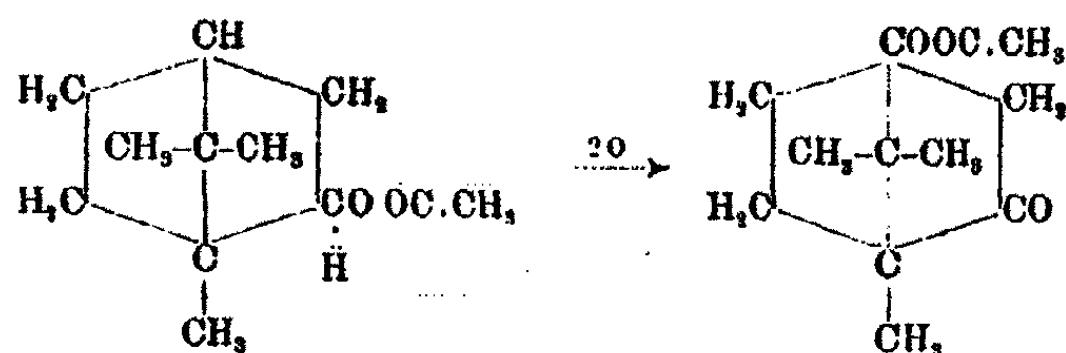
<sup>1)</sup> H. Schrötter, Wiener Monatsch. 2, 224 (1881).

<sup>2)</sup> Ber. 27, 2097 (1894).



274 Bredt u. Goeb: Über das p-Diketocamphan usw.

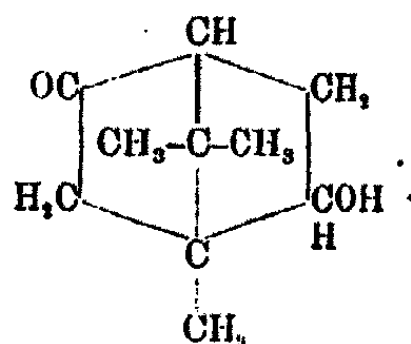
Bei Annahme dieser Konstitutionsformel für den Schröterschen Oxycampher würde sich seine Bildungsweise folgendermaßen veranschaulichen lassen:



Der Vorgang wäre also so zu deuten, daß ein O-Atom sich zwischen das tertiäre Kohlenstoffatom und das H-Atom schiebt, und die Acetylierung der so entstandenen Hydroxylgruppe sekundär erfolgt, während gleichzeitig die ursprüngliche Acetylgruppe des Bornylacetats und das am gleichen Kohlenstoff stehende H-Atom aboxydiert wird.

Die Erklärung des Vorganges erscheint aber gezwungen und unwahrscheinlich.

Es stellte sich auch heraus, daß bei der Oxydation des Oxycamphers überhaupt keine Camphansäure auftritt. Alle in dieser Absicht ausgeführten Salpetersäureoxydationen führten, selbst bei systematischer Modifizierung der Bedingungen, bei Anwendung von reinem Oxycampher in keinem Fall auch nur zu den geringsten Mengen Camphansäure. Als einzig faßbares Produkt konnte neben mehr oder weniger braungefärbten, harzigen Sirupen Oxalsäure isoliert werden. Die sonst bei der Oxydation des Camphers und seiner Derivate auftretenden Oxydationsprodukte, wie Camphersäure, Camphansäure und Camphoronsäure, konnten nicht nachgewiesen werden. Da die Oxydation stets auf eine Sprengung und einen vollständigen Abbau des Moleküls hinauslief, erscheinen andere Konstitutionsmöglichkeiten als näherliegend. Es gelang, aus dem chemischen und optischen Verhalten des Oxycamphers den Schluß auf nebenstehende Konstitution mit großer Sicherheit zu ziehen.

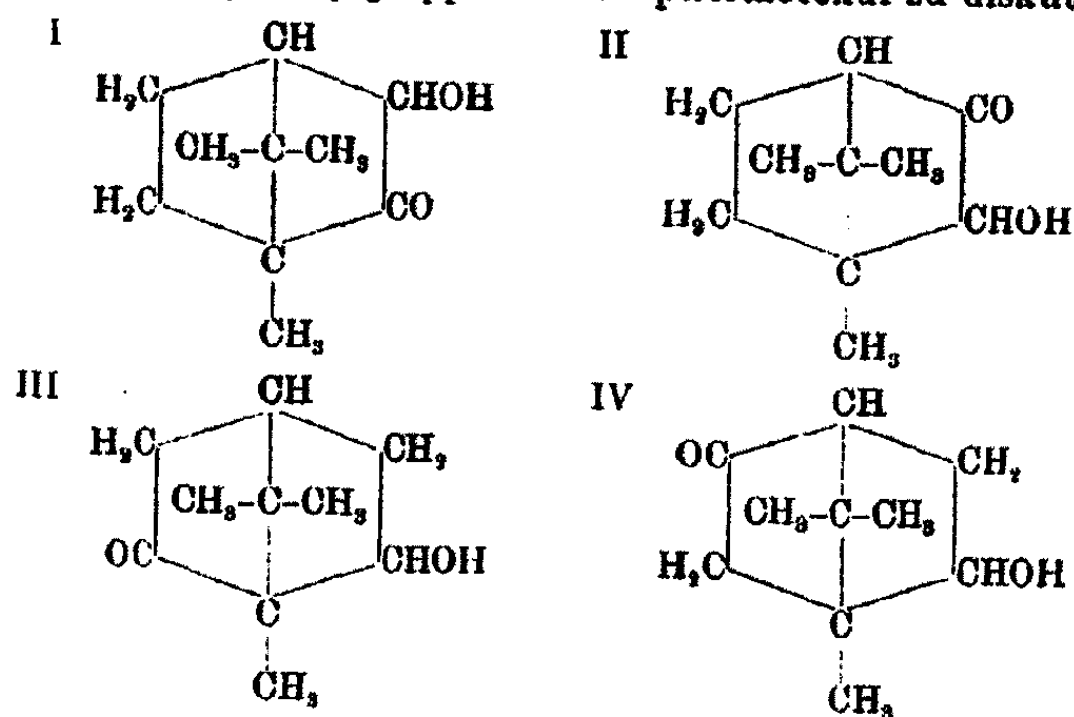


Diese Konstitutionsformel soll auch den ferneren Betrachtungen zugrunde gelegt werden.

Der Oxycampher enthält zweifellos eine Hydroxylgruppe, was durch seine Acetylierbarkeit erwiesen ist (Acetat des Oxycamphers, Schmp. 76—77°).

Die Carbonylgruppe wurde bereits von Weiland<sup>1)</sup> durch die Bildung des Semicarbazons des Oxycamphers als sicher erwiesen (Oxycamphersemicarbazon, Schmp. 222—224°).

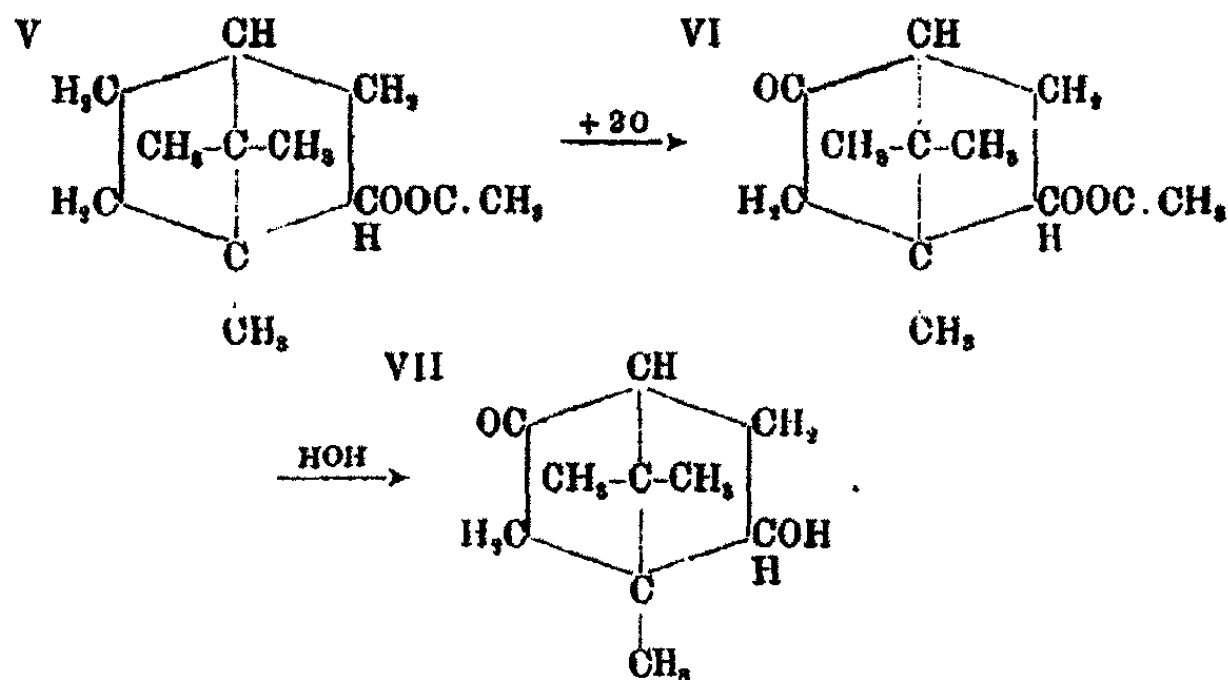
Da es gelang, durch Oxydation mittels Chromsäure den Oxycampher zu einem Diketon (Schmp. 206,5—207°) zu oxydieren, ihn also als sekundären Alkohol zu charakterisieren, bleiben nur folgende vier Möglichkeiten der Stellung von Carbonyl- zur Hydroxylgruppe im Campheremolekül zu diskutieren:



Nr. I stellt den Manasseschen Oxycampher, Nr. II den Schmiedebergsche Oxycampher dar, die sich in ihrem Verhalten beide wesentlich vom Schrötterschen Oxycampher unterscheiden. Es bleiben also nur noch die Möglichkeiten III u. IV.

Faßt man den Oxycampher als Borneolderivat nach Formel III oder IV auf, also als Borneol, in dem in meta- oder para-Stellung zur CHOH-Gruppe die beiden H-Atome des Methylens durch ein O ersetzt sind, so erklärt sich auch der Bildungsvorgang bedeutend einfacher und ungezwungener. Bei der Annahme, daß diese Sauerstoffsubstitution in p-Stellung erfolge, würde sich die Bildungsweise durch folgende Gleichung veranschaulichen:

<sup>1)</sup> Weiland, Aufzeichn. über Arbeiten im organ. Inst. der Techn. Hochschule Aachen.

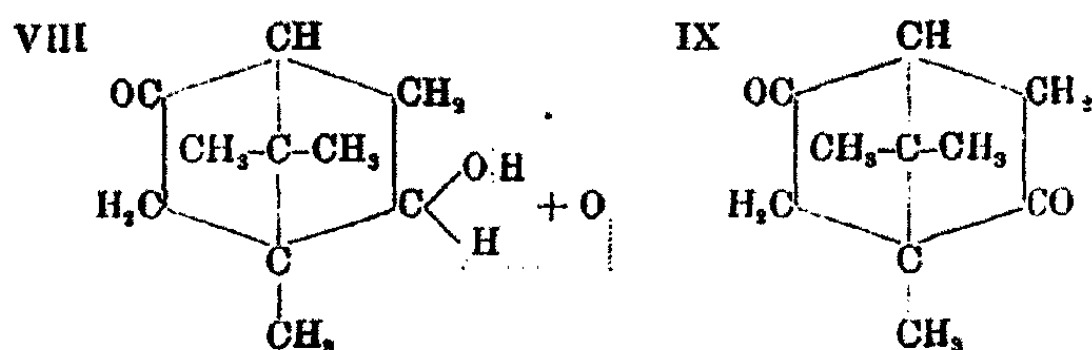


Ein Aboxydieren oder Verschieben der Acetylgruppe braucht dabei nicht wie bei der vorher gegebenen Erklärung angenommen zu werden.

Nach den beiden allein möglichen Konstitutionen III und IV wäre der Oxycampher als ein sekundärer Ketoalkohol (Ketol) aufzufassen. Die Anwesenheit einer Carbonylgruppe im Oxycampher wurde durch die Bildung des Semicarbazons bewiesen, welches als weißer, gut krystallisierender Niederschlag vom Schmp. 222—224° ausfällt.

Die Hydroxylgruppe ist durch die Acetylierbarkeit des Oxy-camphers charakterisiert. Der gut krystallisierende Acetyl-oxycampher schmilzt rein bei 76—77° (Schrötter 69°).

Wenn der Oxycampher tatsächlich als sekundärer Alkohol anzusprechen ist, so muß aus ihm durch vorsichtige Oxydation ein Keton werden; da im Molekül bereits eine Carbonylgruppe vorhanden ist, so müßte sich also ein Diketon bilden:



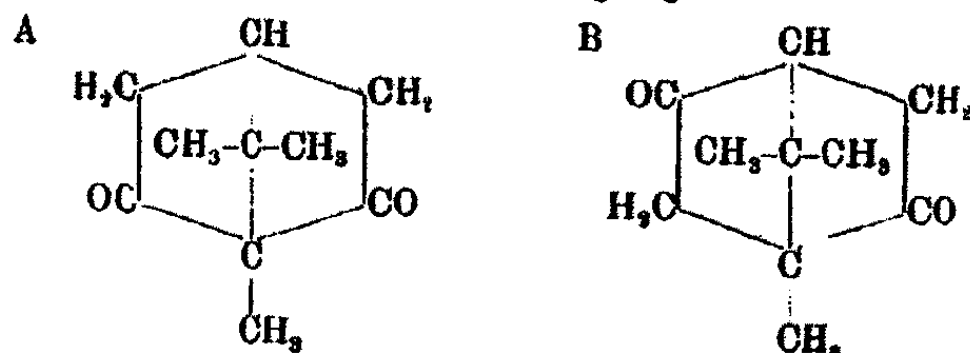
Dieses zu erwartende Diketon wurde tatsächlich in Form eines gut krystallisierenden, weißen Körpers vom Schmp. 206,5 bis 207° erhalten und damit die Natur des Oxycamphers als



sekundären Alkohol bewiesen. Der Oxycampher ist als hydroxylhaltiger Körper in Pentan schwer löslich, während das Diketon leicht löslich ist. Um in diesem Körper beide Carbonylgruppen zu identifizieren, wurde das Disemicarbazon dargestellt, welches in Form eines weißen, krystallinen Pulvers ausfällt und bei  $262^{\circ}$  noch nicht schmilzt.

**Beweis für die Stellung der beiden Carbonylgruppen im Diketon.**

Über die Stellung der beiden Carbonylgruppen im Diketon, die natürlich auch für den Bau des Oxycampher-moleküls bestimmend ist, gibt folgende Überlegung Aufschluß:



Bei dem symmetrischen Bau der Formel A, in der die beiden Carbonylgruppen die m-Stellung zueinander einnehmen, müßte das Diketon optisch inaktiv sein, da kein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden ist. Ist also das entstandene Diketon optisch aktiv, so ist der symmetr. Bau ausgeschlossen; es bleibt dann nur die Möglichkeit, daß die beiden CO-Gruppen in p-Stellung stehen (Formel B). Während einerseits eine optische Inaktivität die symmetrische Stellung wahrscheinlich erscheinen ließe, sie aber nicht zwingend bewiese, da auch optische Inaktivität durch Racemisierung eingetreten sein könnte, würde andererseits eine optische Aktivität unbedingt den Molekülbau wie unter II angegeben erfordern:

Die optische Untersuchung zeigte folgendes Ergebnis:

|                                 |                                 |
|---------------------------------|---------------------------------|
| Borneol . . . . .               | $[\alpha]_D = + 37,20^{\circ}$  |
| Bornylacetat . . . . .          | $[\alpha]_D = + 41,44^{\circ}$  |
| Oxycampher . . . . .            | $[\alpha]_D = + 71,26^{\circ}$  |
| Acetyloxycampher . . . . .      | $[\alpha]_D = + 87,44^{\circ}$  |
| Paradiketocamphan (Diketon) . . | $[\alpha]_D = + 103,42^{\circ}$ |

Alle in obiger Reihenfolge von uns erhaltene Substanzen zeigen optische Aktivität. Da auch das Diketon optisch

278 Bredt u. Goeb: Über das p-Diketocamphan usw.

aktiv ist, kann mit Sicherheit auf die p-Stellung der CO-Gruppe geschlossen werden. Demnach ist also dem Oxycampher die Konstitution eines p-Ketoborneols (Formel IV) zuzuschreiben.

Im Oxycampher und im Diketon ist das Campherskelett noch vorhanden.

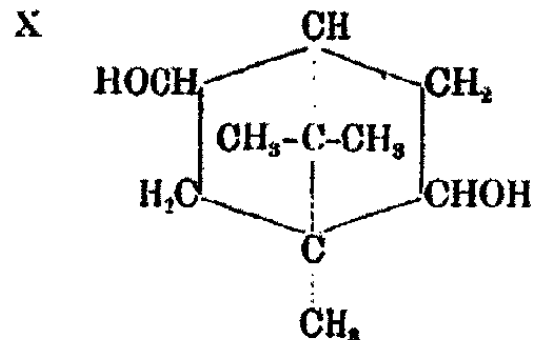
Es war von vornherein ziemlich unwahrscheinlich, daß bei den verhältnismäßig milden Reaktionen, die zum Oxycampher und zum Diketon führten, gleichzeitig tiefgreifende Veränderung des Camphermoleküls stattfinden würde. Um sowohl im Diketon als auch im Oxycampher das Vorhandensein des Campherskeletts zu beweisen, wurden beide Körper in Form ihrer Semicarbazone nach der vorzüglichen Methode von Kishner-Wolff<sup>1)</sup> reduziert.

Nach der Behandlung des Disemicarbazons des Diketons mit Natriumäthylat im Rohr bei 200° konnte mit Wasserdämpfen ein Kohlenwasserstoff abgetrieben werden, der als Camphan identifiziert wurde. Schmp. 156°, Sdp. ca. 160° optisch inaktiv.

In gleicher Weise wurde das Oxycamphersemicarbazone nach Wolff behandelt, eine Reduktion, die auch noch insofern von Interesse ist, als hierbei eine vorhandene Hydroxylgruppe unverändert aus der Reduktion hervorgeht. Diese Reduktion erfolgte ebenso glatt und quantitativ wie die vorher beschriebene. Wir erhielten reines Borneol.<sup>2)</sup> Schmp. 203—204°; Sdp. 210—211°.

Bildung eines Glykols aus dem Oxycampher.

Es stand zu erwarten, daß sich der Oxycampher zu einem Glykol von folgender Form reduzieren lassen würde:



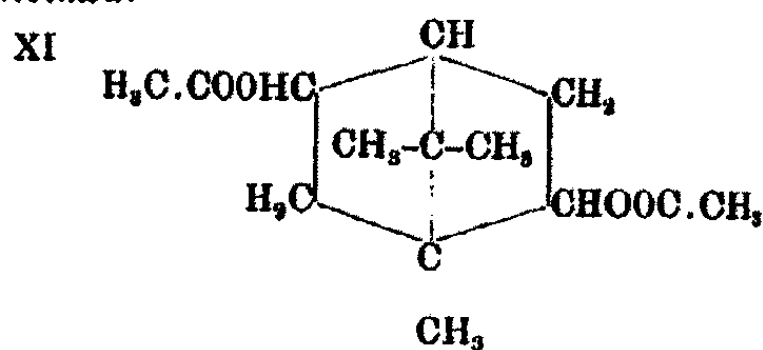
Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol in der Siedehitze gelang es, dieses Glykol zu erhalten. Es gleicht in seinem

<sup>1)</sup> Wolff, Ann. Chem. 394, 156 (1912).

<sup>2)</sup> Die optische Drehung dieses wiedergewonnenen Borneols war fast die gleiche wie die vom Ausgangsmaterial (vgl. S. 288).

Verhalten ganz dem Oxycampher, krystallisiert gut und zeigt den Schmp. 233—234°.

Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid konnten beide OH-Gruppen acetyliert werden, wodurch ein Diacetat folgender Form entstand:



Dieses Diacetat bildet eine ölige Flüssigkeit, die auch in sorgfältig gereinigtem Zustande nach längerem Stehen nicht erstarrte. Sie zeigte einen Sdp. 151,5° bei 15 mm.

Bei den Reduktionsversuchen zeigte sich, daß die beiden Carbonylgruppen im Diketon sich insofern anders als die beiden CO-Gruppen im Campherchinon verhalten, als keine von ihnen durch eine größere Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet zu sein scheint. Manasse<sup>1)</sup> gelang es, mittels Zinkstaub in saurer Lösung die  $\beta$ -ständige Carbonylgruppe des Campherchinons zu reduzieren, während unter diesen Bedingungen die  $\alpha$ -ständige Carbonylgruppe nicht reagierte.

Bei der isomeren Paraverbindung, welche fortan p-Diketocamphan benannt sein möge, da ihre Farblosigkeit keine Berechtigung gibt, den Körper als p-Campherchinon zu bezeichnen, scheint nascierender Wasserstoff in saurer Lösung auf keine der beiden Carbonylgruppen einzuwirken. Bei der alkalischen Reduktion dagegen mit Natrium und Alkohol entsteht das vorhin erwähnte Glykol.

#### Der Oxycampher das Gemisch zweier Stereoisomeren.

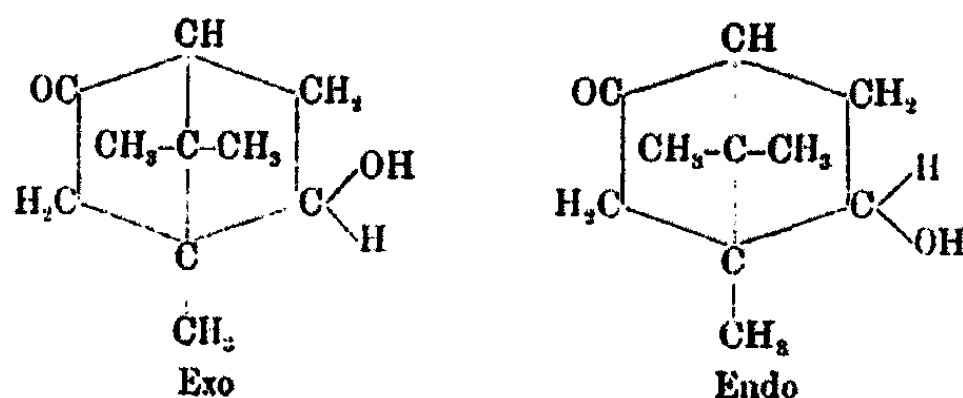
Von Weiland wurde bereits im hiesigen Laboratorium versucht, Isobornylacetat in gleicher Weise wie Bornylacetat zu oxydieren, ohne daß er dabei nennenswerte Mengen Oxydationsprodukt fassen konnte. Wir erhielten ebenfalls bei der Chromsäure-Eisessig-Oxydation des Isobornylacetats neben

<sup>1)</sup> Manasse, Ber. 30, 662 (1897); 35, 3823 (1902).



Campher nur Spuren eines dickflüssigen Öles, welches nach wochenlangem Stehen und auch auf Einimpfen eines Acetyloxycampherkrystals nicht erstarrte. Dieses höchst merkwürdige, verschiedene Verhalten dieser beiden stereoisomeren Körper gegenüber Chromsäure-Eisessig erklärt sich vielleicht so, daß das Isobornylacetat analog der leichten Wasserabspaltung aus Isoborneol leicht Essigsäure abspaltet, und das entstehende Camphen zu Campher oder zu Kohlensäure und zu Wasser oxydiert wird.

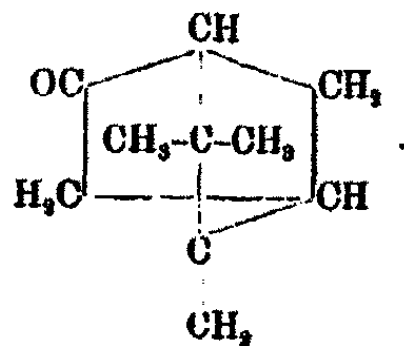
Auch im Schrötterschen Oxycampher scheint ein Gemisch von zwei stereoisomeren Körpern vorzuliegen. Vorwiegend entsteht der Körper, der dem Borneol entspricht, neben sehr wenig der Isomodifikation. Für eine derartige Mischung sprachen Unregelmäßigkeiten im Schmelzpunkt bei verschiedenen Darstellungen. Die Schmelzpunkte schwankten zwischen 238—246°, waren nie ganz scharf und ließen stets eine geringe Zersetzung erkennen. Schrötter gibt sogar als Schmelzpunkt 248—249° an. Durch Behandlung mit Chlorzink nach Bertram-Walbaum<sup>1)</sup> entstand ein Oxycampher vom Schmp. 237,5—238°, der ohne die geringste Zersetzung scharf bei der angegebenen Temperatur schmolz und bereits bei 237° wieder erstarrte. Derselbe Schmelzpunkt wurde erhalten, wenn möglichst reiner Acetyloxycampher nach scharfem Abpressen auf Tonscherben noch zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und dann verseift wurde. Der von Schrötter dargestellte Oxycampher vom Schmp. 248—249° ist demnach das Gemisch dieser beiden Stereoisomeren:



Die Exoform, dem Borneol entsprechend, kann durch Chlorzinkbehandlung leicht isoliert werden.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 49, 1 (1894).

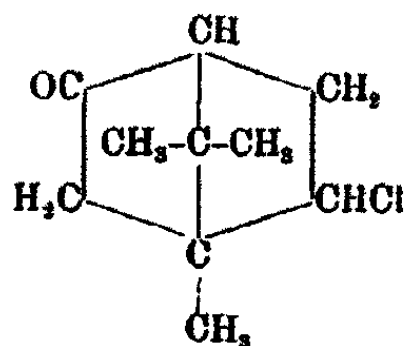
Nach diesem Ergebnis lag es nun nahe, die Wasserabspaltung aus dem Oxycampher zu erzwingen, um auf diese Weise zu einem Ketocamphen von folgender Konstitution zu gelangen:



In dieser Absicht wurde der Oxycampher nach Wallach <sup>1)</sup> gemäß der Camphenherstellung aus Borneol einer Natriumbisulfatschmelze im Rohr unterworfen. Die erwartete Wasserabspaltung trat aber nicht ein, sondern es wurden neben unverändertem Oxycampher nur harzige Produkte erhalten. Der zurückgewonnene Oxycampher zeigte den Schmp. 242—243° unter geringer Zersetzung, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß wieder ein geringer Teil des Oxycamphers durch diese Behandlung in die Isomodifikation überführt wurde.

Versuch zum Ersatz der OH-Gruppe im Oxycampher durch Halogen.

Man sollte annehmen, daß sich die Hydroxylgruppe im Oxycampher wie die OH-Gruppe im Borneol verhält. Infolge der Anwesenheit der Carbonylgruppe im Molekül scheint die Hydroxylgruppe aber bedeutend fester gebunden zu sein, während das H-Atom derselben merkwürdig locker zu sitzen scheint. So konnte mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr selbst bei 100° kein Ersatz der Hydroxylgruppe durch Jod oder Reduktion des Oxycamphers zu  $\beta$ -Campher erreicht werden; während bei dem Versuch, mittels Thionylchlorid die OH-Gruppe durch Chlor zu ersetzen, sich nicht das zu erwartende Oxycampherchlorid

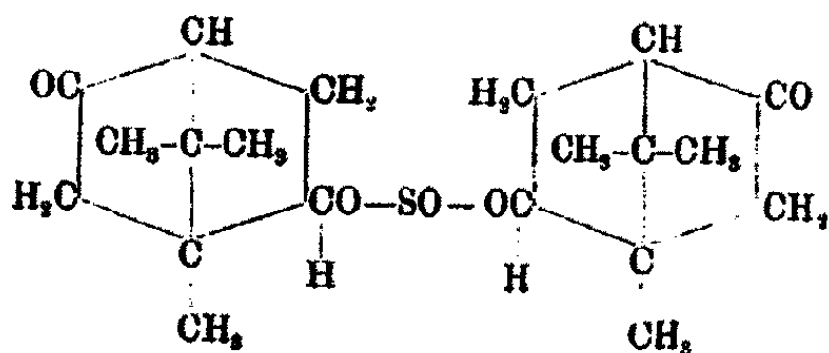


<sup>1)</sup> Ann. Chem. 230, 239 (1886).



282 Bredt u. Goeb: Über das p-Diketocamphan usw.

bildete, sondern durch Zusammentritt von zwei Molekülen Oxycampher mit einem Molekül Thionylchlorid unter Austritt von zwei Molekülen Salzsäure der Schwefligsäureester des Oxycamphers entstand, dem folgende Konstitutionsformel zukommt:



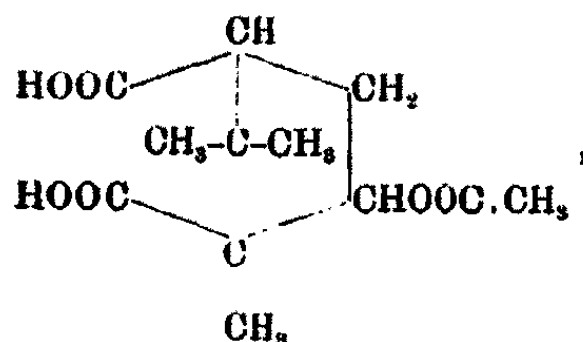
Dieser Ester schmilzt bei 187°; er krystallisiert in seiden-glänzenden Nadeln und zeigt ein außerordentlich großes Kry-stallisationsvermögen.

Eine ähnliche Erscheinung trat bei der Behandlung des Oxycamphers mit Phosphorpentachlorid in der Kälte ein. Auch hier bildet sich neben kleineren Mengen Chlorid hauptsächlich wohl aus dem entstehenden Phosphoroxychlorid ein halogen-freier, phosphorhaltiger Körper, der gut krystallisiert und mit Sicherheit als Phosphorsäureester des Oxycamphers angenommen werden kann. Es schmilzt höher als 260° und wurde, da er zu sehr aus dem Rahmen der Arbeit hinausfällt, nicht weiter untersucht.

Leider gelang es nicht, den bei der Behandlung des Oxycamphers mit Phosphorpentachlorid erhaltenen chlorhaltigen Körper als Oxycamphermonochlorid zu identifizieren. Da wegen seiner leichten Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln ein Umkrystallisieren aussichtslos erschien, mußte auf eine Charakterisierung durch Schmelzpunkt und Chlorbestimmung verzichtet werden. Das erhaltene Produkt war ein eigentümlich aromatisch riechender Körper und stellte eine weiße krystalline Masse mit geringen öligen Beimengungen dar. Das Chlorid ist übrigens nicht so unbeständig, wie man erwarten könnte, da es mit Wasser, in dem es unlöslich ist, erst bei ca. 40° Salzsäure abspaltet. Um Reduktionsversuche mit Natrium und Alkohol oder mit Zinkstaub und Essigsäure durchzuführen, um so zum  $\beta$ -Borneol oder  $\beta$ -Campher zu gelangen, waren die zur Verfügung stehenden Mengen zu gering.

### Oxydation des Acetyloxycamphers.

Die Oxydation des Acetyloxycamphers wurde in der Absicht vorgenommen, durch Schützen der Hydroxylgruppe durch Acetylieren den Campherring eventuell bei Anwendung ganz verdünnter  $\text{HNO}_3$  nur einseitig aufzuspalten, um so zu einer acetylierten, zweibasischen Oxyssäure zu gelangen. Das Ergebnis der Oxydation war nicht die zu erwartende Säure,



sondern das bereits bekannte p-Diketocamphan. Es war also trotz der sauren Lösung Verseifung eingetreten, und sekundär Oxydation der  $\text{CHOH}$ -Gruppe zur Carbonylgruppe erfolgt.

### Experimenteller Teil.

Inhaltsverzeichnis: I. Oxycampher 283. a) Darstellung von aktivem Bornylacetat 283. b) Oxydation des aktiven Bornylacetats zu Acetyloxycampher 284. c) Semicarbazon des Acetyloxycamphers 285. d) Verseifen des Acetyloxycamphers 285. e) Oxycampherpenylurethan 286. f) Oxycamphersemicarbazon 286. g) Oxydation des Oxycamphers mit  $\text{HNO}_3$  287. h) Reduktion des Oxycamphersemicarbazons zu Borneol 287. — II. p-Diketocamphan 288. a) Darstellung des p-Diketocamphans 288. b) Disemicarbazon des p-Diketocamphans 288. c) Reduktion des p-Diketocamphans nach Wolff 289. — III. p-Dioxycamphan 290. a) Darstellung des p-Dioxycamphans 290. b) Diacetat des p-Dioxycamphans 290. — IV. Versuch zur Wasserabspaltung aus Oxycampher durch Chlorzink 291. — V. Versuch zum Ersatz der OH-Gruppe durch Halogen 291. a) Oxycampher und Thionylchlorid 291;  $\alpha$ ) Schwefligsäureester des Oxycamphers;  $\beta$ ) Semicarbazon des Schwefligsäureesters. b) Oxycampher und Phosphorpentachlorid 292.

#### I. Oxycampher.

##### a) Bornylacetat (Formel V).

50 g Borneol  $[\alpha]_D = +37,2^\circ$  und 40 g Essigsäureanhydrid werden zwei Stunden am Rückflußkühler im Ölbad auf  $145^\circ$

284 Bredt u. Goeb: Über das p-Diketocamphan usw.

erhitzt. Im Vakuum fraktioniert, geht bei 10 mm und 99–100° Innentemperatur das reine Bornylacetat über.

Ausbeute: 61,5 g = 90% der Theorie.

b) Oxydation des Bornylacetats zu Acetyloxy-  
campher (Formel VI).

Hierbei wurde nach dem Verfahren von Schrötter<sup>1)</sup> gearbeitet. Durch eine große Zahl systematischer Versuche wurden die günstigsten Bedingungen zur Bildung des Acetyloxycamphers wie folgt ermittelt. 20 g Bornylacetat wurden in 30 g Eisessig gelöst. Es wurden mit 50 g Chromsäure 120 g Eisessig durch Zugabe in kleinen Anteilen im Verlauf von etwa 30 Minuten bei 140° energisch oxydiert. Die Ausbeute wird am besten, wenn die Masse stets in möglichst gleichmäßigem Aufschäumen erhalten wird. Während der Reaktion muß energisch gerührt werden. Nach Zugabe der Chromsäure muß noch so lange weiter erhitzt und gerührt werden, als noch eine Kohlensäureentwicklung bemerkbar ist. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in 1000 ccm Wasser gegossen, mit Soda neutralisiert und ausgeäthert.

Die nach Abdestillieren des getrockneten Äthers hinterbleibende ölige Flüssigkeit besteht aus einem Gemenge von Campher, Bornylacetat und Acetyloxycampher. Im Vakuum destilliert, ging bei 10 mm und 134–136° Innentemperatur der Acetyloxycampher über, der rein sehr bald krystallinisch erstarrt.

Ausbeute: 30–40% der Theorie, sie schwankt oft ohne ersichtlichen Grund ganz bedeutend.

Aus Alkohol zweimal umkrystallisiert, schmolz der Acetyloxycampher bei 76–77°.

0,2308, 0,2565 g gaben 0,5785, 0,6456 g CO<sub>2</sub> u. 0,1798, 0,1998 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Gef. f. C (68,57) – 0,17; + 0,08 %.

H (8,57) + 0,15; + 0,16 „.

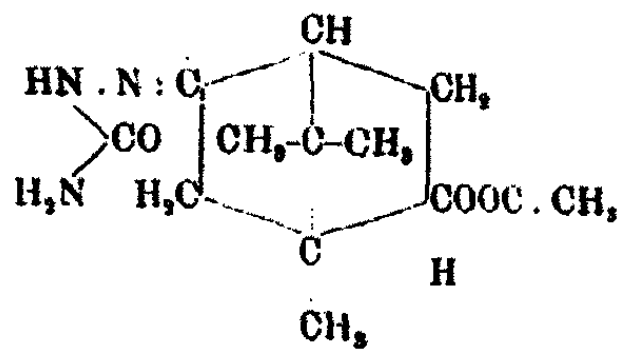
2,000 g Acetyloxycampher in 10,000 g Äthylalkohol, spez. Gew. 0,8103.

$[\alpha]_D^{13} = 87,44^\circ$ .

<sup>1)</sup> A. a. O. Schrötter hat ein Gemenge von Bornylacetat und Isobornylacetat der Oxydation unterworfen, da er reines Bornylacetat noch nicht kannte. Es ist bisher nicht gelungen, aus Isobornylacetat Acetyloxycampher zu erhalten.



c) Semicarbazon des Acetyloxycamphers,



Das Semicarbazon des Acetyloxycamphers wurde nach Tiemann<sup>1)</sup> dargestellt. 2 g Acetyloxycampher, 1,5 g Semicarbazidchlorhydrat und 1,2 g Kaliumacetat wurden in 20 ccm Wasser eingetragen und so viel Alkohol hinzugefügt, bis klare Lösung erfolgte. Nach einstündigem Erwärmen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade wurde die Lösung sich selbst überlassen. Das Semicarbazon schied sich in feinen Nadelchen ab und wurde abgenutscht. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmolzen sie bei 248° unter geringer Zersetzung. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,1551 g gaben 20,8 ccm N bei 16° und 765 mm.

$C_{13}H_{21}O_2N_3$ . Gef. f. N (15,78) + 0,01 %.

d) Verseifen des Acetyloxycamphers zu Oxycampher (Formel VII).

5 g Acetyloxycampher wurden mit 12 g  $K_2CO_3$  in 100 ccm Wasser unter heftigem Rühren eine Stunde auf dem Wasserbade bei Siedetemperatur gehalten. Die Lösung färbte sich hierbei etwas braun. Nach dem Erkalten krystallisierte der Oxycampher aus und wurde mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des getrockneten Äthers hinterblieb der Oxycampher in prächtigen Krystallen. Aus Wasser umkrystallisiert, schwankten die Schmelzpunkte zwischen 238—246°.

0,3159 g gaben 0,8291 g  $CO_2$  und 0,2646 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{16}O_2$ . Gef. f. C (71,43) + 0,2 %.

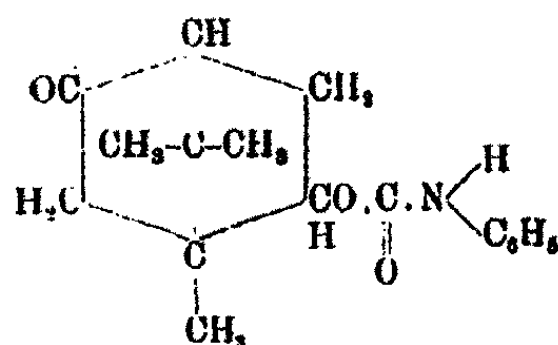
H (9,37) - 0,16 „.

0,3273 g Oxycampher in 5,000 g Alkohol, spez. Gew. 0,8103.

$[\alpha]_D^{14,5} = 71,26^\circ$ .

<sup>1)</sup> Ber. 28, 2191 (1895).

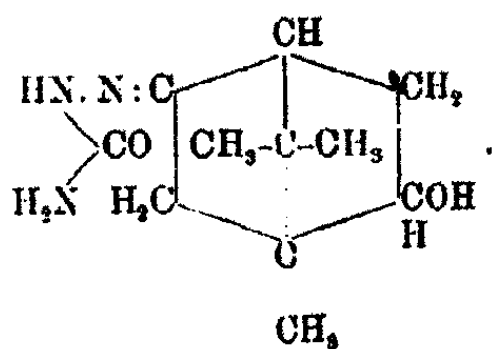
## e) Oxycampherphenylurethan,



Etwa 2 g Oxycampher wurden in wenig absolutem Äther gelöst und mit 2 g Phenylisocyanat in einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Kolben 14 Tage stehen gelassen. Das Urethan schied sich nach teilweisem Verdunsten des Äthers in seidenglänzenden Nadeln ab, die sich zu büschelförmigen Aggregaten vereinigten. Das Urethan zeigt eine überaus geringe Krystallisationskraft. Gleichgültig, aus welchem Lösungsmittel zur Abscheidung gebracht, erstarrte es erst nach 2—3 Wochen vollständig.

Da eine Reinigung durch Umkrystallisieren ausgeschlossen war, wurde auf eine Stickstoffbestimmung verzichtet. Der Schmelzpunkt wurde zu ungefähr 110° ermittelt.

## f) Oxycamphersemicarbazon,



Das Semicarbazon des Oxycamphers wurde nach Tiemann jedoch in wäßriger Lösung dargestellt. 2 g Oxycampher, 1,5 g Semicarbazidchlorhydrat wurden in 20 ccm Wasser gelöst und auf dem Wasserbade eine Stunde lang erhitzt. Am anderen Tage hatte sich das Semicarbazon in feinen Nadelchen abgeschieden, die in Alkohol löslich, aber in Wasser unlöslich waren. Aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, schmolzen sie bei 222—224° unter Zersetzung.

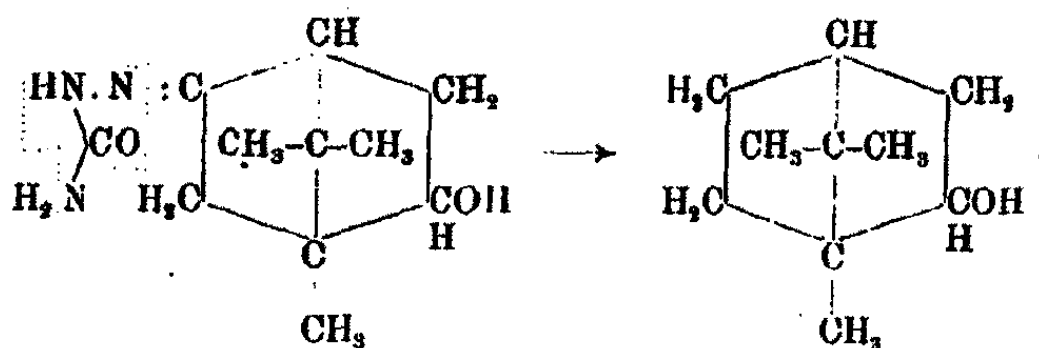
0,1585 g gaben 23,2 ccm N bei 16° und 765 mm.

$C_{11}H_{19}O_2N_3$ . Gef. f. N (18,67) — 0,02 %.

g) Oxydation des Oxycamphers mittels  $\text{HNO}_3$ .<sup>1)</sup>

2 g Oxycampher wurden mit 12 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,185 auf dem Wasserbade am Rückfluß erhitzt. Das Auftreten von Stickoxyden ließ auf eine energische Reaktion schließen.

Als nach Abdestillieren einer Probe im Vakuum nach etwa 40–50 Minuten nur noch Spuren von Oxycampher mit den Wasserdämpfen übergingen, wurde im Vakuum eingeeengt. Das so erhaltene Sirup krystallisierte nach mehrtägigem Stehen als einzig faßbares Produkt Oxalsäure, welche durch ihr Calciumsalz von dem nach Fettsäuren riechenden klebrigen Sirup getrennt werden konnte.

h) Reduktion des Oxycamphers zu Borneol<sup>2)</sup>,

Zur Reduktion des Oxycamphers wurde die vorzügliche Methode von Wolff<sup>2)</sup> angewandt und wie folgt verfahren. Im Schießrohr wurde zunächst Natriumäthylat aus 1 g Natrium und 10 g Alkohol hergestellt. Nach Hinzufügen von 2 g Oxycamphersemicarbazone wurde das Rohr zugeschmolzen. Da durch den starken Innendruck mehrere Rohre platzten, wurde beim Erhitzen stufenweise vorgegangen und, bei 125° beginnend, die Temperatur nach jedesmaligem Abkühlen und Öffnen des Rohres um 25° gesteigert und 2 Stunden beibehalten. Als nach zweistündigem Erhitzen auf 200° der Rohrinhalt noch starken Druck zeigte, wurde nochmals 2 Stunden dieselbe Temperatur beibehalten. Es war kein Druck mehr vorhanden, und der Rohrinhalt wurde mit Wasserdämpfen destilliert, wodurch das gebildete Borneol abgetrieben wurde. Es wurde auf einem Tonteller abgepreßt und getrocknet. Schmp. 204°.

Schrötter, a. a. O.

<sup>2)</sup> Wolff, Ber. 39, 156 (1912).



288 Bredt u. Goeb: Über das p-Diketocamphan usw.

0,2122 g gaben 0,6044 g CO<sub>2</sub> und 0,2238 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O. Gef. f. C (77,92) -0,22 %.

H (11,68) +0,38 „.

0,058 g Substanz in 2,205 g Alkohol, spez. Gew. 0,8113, drehten im 0,25 dm-Rohr +0,19°.

$[\alpha]_D^{15} = +35,61^\circ$ .

Das von uns als Ausgangsmaterial verwandte Borneol (S. 283 unten) zeigte eine spezifische Drehung  $[\alpha]_D = +87,2^\circ$ .

II. Paradiketocamphan.

a) Darstellung des Diketons (Formel IX).

2—5 g Oxycampher wurden mit 35 ccm Wasser und 10 g CrO<sub>3</sub> in ein Kölbchen mit Rückflußkühler gebracht. Sofort trat eine heftige Reaktion auf, die unter Dunkelfärbung der Chromsäurelösung den Kolbeninhalt fast zum Sieden brachte. Nach Abflauen der Reaktion wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach gründlichem Ausäthern und Abdestillieren des getrockneten Äthers hinterblieb das Diketon als eine schön krystallisierende Substanz, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den scharfen Schmp. 206,5 bis 207° zeigte. Ausbeute: ca. 80% der Theorie

0,2152 g gaben 0,5690 g CO<sub>2</sub> und 0,1646 g H<sub>2</sub>O.

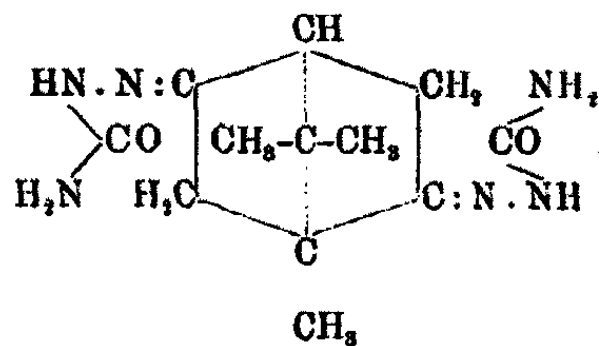
C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Gef. f. C (72,28) -0,16 %.

H (8,48) +0,15 „.

0,1945 g Diketon in 5,000 g Alkohol, spez. Gew. 0,8103, drehten bei 13,5° im dm-Rohr +1,63°.

$[\alpha]_D^{13,5} = +103,42^\circ$ .

b) Disemicarbazon des Diketons,



Bei der Darstellung des Disemicarbazons wurde genau wie bei der Darstellung des Oxycamphersemicarbazons verfahren. 2 g Diketon, 3 g Semicarbazidchlorhydrat und 2,4 g

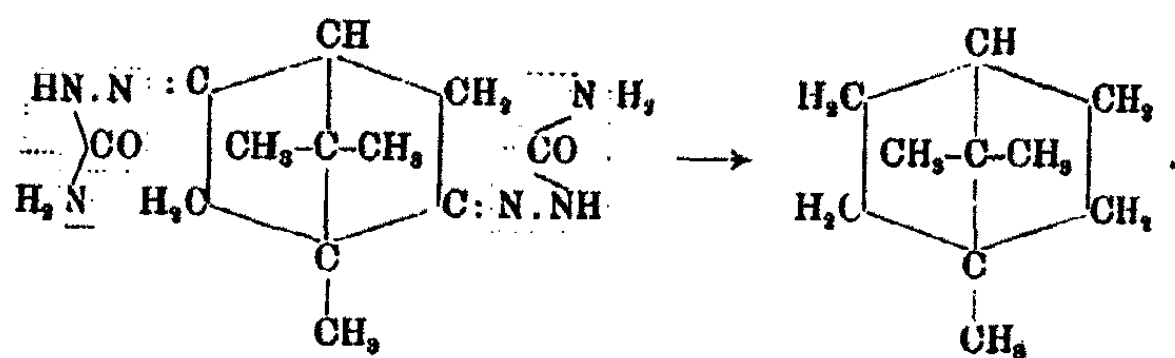
Kaliumacetat wurden mit so viel Wasser versetzt, daß gerade Lösung eintrat. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die Lösung über Nacht sich selbst überlassen. Am anderen Morgen hatte sich das Disemicarbazon in schönen Krystallnadelchen abgeschieden. Es wurde durch Auskochen mit etwas Äthylalkohol gereinigt.

Schmp. höher als 262°.

0,1136 g gaben 28,8 ccm N bei 14° und 763 mm.

$C_{13}H_{20}N_2O_2$ . Gef. f. N (30,0) -0,06 %.

c) Reduktion des Diketons zum Camphan.



Die Reduktion verläuft glatt und nahezu quantitativ nach Wolff. 1 g Disemicarbazon wurde mit 1 g Natriumäthylat im Rohr stufenweise erhitzt, da bei dem starken Druck der sechs freiwerdenden N-Atome mehrere Rohre sprangen. Es wurde je 2 Stunden auf 120°, 150°, 180° und 200° erhitzt und nach jedesmaligem Erkalten geöffnet. Bei 120° war noch kein Druck wahrnehmbar, während bei 150° schon starker Druck auftrat; bei 180° wurde ganz gewaltiger Druck festgestellt. Hier scheint die Hauptumsetzung stattzufinden. Nach zweistündigem Einhalten einer Temperatur von 200° zeigte sich beim Öffnen noch starker Druck. Nach nochmaligem Erhitzen auf 200° fand keine weitere Reaktion mehr statt. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser herausgespült und einer kurzen Wasserdampfdestillation unterworfen, bei welcher das Camphan sofort überging. Nach schnellem und gründlichem Abpressen auf einem Tonteller wurde es über Natrium destilliert.

Sdp. 160°; Schmp. 156°.

Gegen ein aus Pinenhydrochlorid hergestelltes Präparat Camphan zeigte es bei der Mischprobe keine Depression.



### III. p-Dioxycamphan (Formel X).

#### a) Darstellung.

2 g Oxycampher wurden in 20 g Äthylalkohol gelöst und am Rückflußkühler schnell 2 g sauberes Natrium eingetragen. Gegen Ende der Reaktion wurde durch Erwärmen unterstützt. Das Reaktionsgemisch färbte sich wohl infolge von gebildeten Polymerisationsprodukten tief dunkelrot. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Alkohol durch eine kurze Wasserdampfdestillation abgetrieben. Der Rückstand wurde mehrfach gut ausgeäthert und die ätherische Lösung getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb das Glykol in Form einer braunen, kleberigen Masse, aus der es durch Acetylieren mittels Essigsäureanhydrid, Destillieren und nachfolgendes Verseifen rein dargestellt wurde.

0,2313 g gaben 0,5980 g  $\text{CO}_2$  und 0,2200 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Gef. f. C (70,58)  $-0,06\%$ .  
H (10,58)  $+0,05\%$ .

#### b) Diacetat des Campherglykols (Formel XI).

Die durch Reduktion des Oxycamphers erhaltene schmierige Masse wurde mit einem gleichen Gewichtsteil Essigsäureanhydrid versetzt und 2 Stunden am Rückflußkühler auf  $140^\circ$  erhitzt. Nach Ausäthern, Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde das zurückbleibende Öl fraktioniert.

Bei 15 mm Druck und  $151,5^\circ$  Innentemperatur ging das Diacetat über. Durch Verseifen mittels Kalilauge läßt sich das Glykol daraus rein darstellen. Da das Diacetat hartnäckig etwas Essigsäure zurückhält, muß es sorgfältig mit schwacher Sodalösung gewaschen werden. Es bildet ein wasserklares, dickflüssiges Öl, welches auch nach monatelangem Stehen und tiefem Abkühlen nicht erstarrt.

0,2657 g gaben 0,6406 g  $\text{CO}_2$  und 0,2104 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ . Gef. f. C (66,14)  $-0,34\%$ .  
H (8,66)  $+0,20\%$ .

IV. Verschiedene Versuche zur Wasserabspaltung.

Behandlung des Oxycamphers mit Chlorzink.

Es wurde unter denselben Bedingungen gearbeitet, die nach Bertram-Walbaum zur Dehydratation des Isoborneols<sup>1)</sup> vorgeschrieben werden. 1 g Oxycampher, 0,75 g Benzol und 0,5 g Chlorzink wurden 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit 5 g Wasser versetzt und 5 g Benzol hinzugefügt. Nach Trennung der Schichten und Abdestillieren des getrockneten Benzols hinterblieb unveränderter Oxycampher, der aber nun nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol den scharfen Schmp. 237,5—238° zeigt; damit ist der Schmelzpunkt für den reinen Oxycampher endgültig festgelegt und gleichzeitig die Vermutung bestätigt, daß Schrötters Oxycampher vom Schmp. 248—249° das Gemisch zweier Stereoisomeren ist.

V. Versuch zum Ersatz der Hydroxylgruppe im Oxycampher durch Halogen.

a) Oxycampher und Thionylchlorid.

2 g Oxycampher wurden in 20 g ganz absolutem Äther gelöst und mit 2 g Thionylchlorid versetzt. Es bildeten sich in 2—3 Tagen unter Salzsäureentwicklung schwer ätherlösliche Krystalle. Einmal aus Alkohol umkrystallisiert, zeigten sie den scharfen Schmp. 187°.

0,2997 g gaben 0,6874 g CO<sub>2</sub> und 0,2198 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>S. Gef. f. C (82,82) -0,25 %.  
H (7,85) +0,50 „.

Eine Schwefelbestimmung nach Carius ergab:

0,1297 g gaben 0,0798 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>S. Gef. f. S (8,37) +0,08 %.

Semicarbazon des Oxycampherschwefligsäureesters.

Das Semicarbazon wurde in der bereits mehrfach beschriebenen Weise nach Baeyer<sup>2)</sup> dargestellt. Ein einstün-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 49, 8 (1894).

<sup>2)</sup> Baeyer, Ber. 27, 1918 (1894).

292 Bredt u. Goeb: Über das p-Diketocamphan usw.  
diges Erhitzen auf dem Wasserbade ist unbedingt erforderlich.  
Schmp. ca. 200°.

b) Oxycampher und Phosphorpentachlorid.

Da Schrötter bei Anwendung von Pentachlorid im Überschuß keine brauchbaren Resultate erzielte, wandten wir nur die zum Ersatz der OH-Gruppe erforderliche theoretische Menge an.

1,68 g Oxycampher wurden mit 10 g Ligroin übergossen und 2,06 g  $\text{PCl}_5$  zugegeben. Die Reaktion verlief unter gleichmäßiger Salzsäureentwicklung, wobei der Oxycampher nach und nach in Lösung ging. Erst gegen Ende der Reaktion erwärmten wir ganz schwach. Trotzdem nur die theoretische Menge Pentachlorid zugesetzt worden war, blieb ein Teil unzersetzt. Es wurde das restierende  $\text{PCl}_5$  mit Wasser zersetzt und die Ligroinschicht abgehoben. Eine weiße, flockige Masse ging nicht in Äther und Ligroin und war auch in allen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich. Eine qualitative Prüfung ergab Phosphor, während Halogen nicht nachgewiesen werden konnte. Aus viel Alkohol krystallisierte der Körper in Form kleiner, seidenglänzender Nadelchen. Schmp. höher als 260° (vgl. S. 282).



# Über optisch-aktive 1-Amino-1,2-diphenyläthane;

von

Ragnar Söderquist.

(Eingegangen im September 1919.)

Die Base  $C_6H_5CH_2CH(NH_2)C_6H_5$ , der in der Literatur verschiedene Namen gegeben sind, wie außer dem oben erwähnten sym.-Diphenyläthylamin, Benzylphenylcarbinamin und 7-Amidodibenzyl, ist zuerst von Leuckart und Janssen<sup>1)</sup> hergestellt, indem sie Desoxybenzoin mit Ammoniumformiat in geschlossenen Röhren auf 220—230° erhitzen und aus der dann gebildeten Formylverbindung das Amin mit alkoholischem Kali in Freiheit setzten. Ohne diese Mitteilung anfänglich zu kennen, studierte Purgotti<sup>2)</sup> dieselbe Base, die er durch Reduktion von Benzilhydrazon in Essigätherlösung mit Zink und Essigsäure erhalten hatte. Bald danach hat sie auch Konowalow<sup>3)</sup> bekommen beim Reduzieren von 7-Nitrobibenzyl mit Zinn und Salzsäure. Die Goldschmidtsche Methode<sup>4)</sup> zur Herstellung der primären Amine hat Strandmark<sup>5)</sup> auf das 1-Amino-1,2-diphenyläthan angewandt, indem er Desoxybenzoinoxim mit Natriumamalgam reduzierte.<sup>6)</sup> Die Untersuchung von Busch und Leeftink<sup>7)</sup> über die Einwirkung von Alkyl- und Arylmagnesiumhalogenverbindungen auf Hydrobenzamid führte unter anderen Körpern gleichfalls zu diesem Amin, das neben Tetraphenyldiäthylamin und etwas Benzaldehyd aus Hydro-

<sup>1)</sup> Ber. 22, 1409 (1869).

<sup>2)</sup> Gazz. 22 [2], 611 (1892) und 23 [2], 225 (1893).

<sup>3)</sup> Ber. 28, 1860 (1895).

<sup>4)</sup> Ber. 19, 3232 (1886).

<sup>5)</sup> Svensk Kem. Tidskr. 18, 3 (1906).

<sup>6)</sup> Schon früher hat Lovén diese Base durch Reduktion des Desoxybenzoinoxims mit Zink und Essigsäure erhalten. Die Ausbeute war jedoch nicht recht befriedigend. (Private Mitteilung.)

<sup>7)</sup> Dies. Journ. [2] 77, 12 (1908).

## 294 Söderquist: 1-Amino-1,2-diphenyläthano.

benzamid und Benzylmagnesiumchlorid mit ziemlich guter Ausbeute gebildet wurde.

Das Amin enthält, wie aus obiger Formel ersichtlich ist, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und soll demnach in zwei stereoisomere Komponenten zerlegt werden können. Dies ist auch Strandmark durch fraktionierte Krystallisation der weinsauren und äpfelsauren Salze desamins gelungen. Da jedoch die Untersuchung Strandmarks nicht sehr vollständig und nur als ein kurzes Referat eines Vortrages mitgeteilt ist, habe ich auf Aufforderung des Herrn Prof. Dr. J. M. Lovén die stereochemischen Verhältnisse dieser Base etwas näher studiert.

### Herstellung racemischen 1-Amino-1,2-diphenyläthans.

Zur Herstellung der racemischen Base habe ich die Methode Goldschmidts angewendet, und da es mir gelungen ist, sie unter gewissen Veränderungen des gewöhnlichen Verfahrens bei der Reduktion eines Oxims zu Amin mit guter Ausbeute zu bekommen, beschreibe ich ausführlich die Herstellungsweise.

45 g Desoxybenzoinoxim<sup>1)</sup> (rohes, vom Schmp. 85—90°) werden in 200 ccm 90 prozent. Alkohol gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbade auf 75—80° unter Umschütteln mit 940 g 2 $\frac{1}{2}$  prozent. Natriumamalgam (20% Überschuß) in kleinen Portionen während ca. 2 Stunden versetzt. Wenn die Reaktion aufzuhören scheint, fügt man immer einige ccm Eisessigsäure hinzu, jedoch so, daß das Reaktionsgemisch stets schwach alkalisch bleibt.<sup>2)</sup> Ist alles Amalgam zugegeben, läßt man über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, macht dann mit Eisessig schwach sauer und führt so viel Wasser hinzu, daß das auskrystallisierte Natriumacetat in Lösung geht. Der Alkohol wird dann abdestilliert. Es fällt hierbei ein gelbes Öl aus, das bald zu einem Krystallbrei wird. Das ganze Gemisch wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther geschüttelt. Die Ätherschicht wird abgehoben und mit Kalihydrat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird

<sup>1)</sup> Ber. 21, 1298 (1888).

<sup>2)</sup> In dieser Weise hat Samuelson die Reduktion von  $\alpha,\alpha$ -Methylnaphtylketoxim mit gutem Erfolg ausgeführt. (Private Mitteilung.)

der Rückstand im Vakuum rektifiziert und liefert nun ca. 84 g reines Amin, d. h. eine Ausbeute von ungefähr 80%.

Es lag die Möglichkeit vor, daß die vorerwähnten, beim Abdestillieren des Alkohols erhaltenen Krystalle das Resultat einer bei der Reduktion des Oxims stattgefundenen Beckmannschen Umlagerung sei, eine Reaktion, die z. B. Goldschmidt und Stöcker<sup>1)</sup> beim Reduzieren der Phenyltolylketoxime und Homologen unter ähnlichen Umständen konstatierten. Um dies zu prüfen, habe ich diese Krystalle aus Alkohol-Wassergemisch umkrystallisiert und einen Körper vom Schmp. 137,5—138,5° (korr.) bekommen. Eine Beckmannsche Umlagerung mußte Phenyllessigsäureanilid,  $C_6H_5CH_2CONHC_6H_5$ , oder möglicherweise<sup>2)</sup> Benzoylbenzylamin,  $C_6H_5CONHCH_2C_6H_5$ , geben. Da aber diese Verbindungen die Schmp. 117°<sup>3)</sup> bzw. 105°<sup>4)</sup> aufweisen, können sie nicht in Betracht kommen. Eine solche Umlagerung steht auch mit der guten Ausbeute an Amin in Widerspruch, da die Krystalle in erheblichen Mengen auftreten. — Es lag dann nahe, anzunehmen, der Körper bestände aus der Acetylverbindung oder dem essigsauren Salze<sup>5)</sup> des Amins. Das Acetylderivat ist von Leuckart und Janssen sowie von Purgotti<sup>6)</sup> hergestellt, und haben sie einen Schmelzpunkt ziemlich nahe den oben erwähnten gefunden, nämlich 148° bzw. 147—148°. Zum Vergleich habe ich dann nach der Vorschrift Leuckarts und Janssens diesen Körper dargestellt. Ich fand bei ihm den Schmp. 150,5—151° (korr.) und auch im übrigen ganz andere Eigenschaften, als die der bei der Reduktion erhaltenen Substanz. Im Gemisch von dieser mit ein wenig des Acetylamins sank der Schmelzpunkt auf 130—133° (korr.) und wurde unscharf. Die Körper sind also nicht identisch. — Das Acetat ist früher nicht hergestellt. Ich habe es aus Amin und verdünnter Essigsäure bekommen. Es erwies sich wie die vorliegenden Krystalle in Alkohol leicht, in Wasser ziemlich schwer löslich, krystallisiert aus Alkohol-

<sup>1)</sup> Ber. 24, 2797 (1891).

<sup>2)</sup> Meyer-Jacobson, Lehrb. d. org. Chem., 1. Aufl. (1902), 2. Bd., I. Tl., S. 507.

<sup>3)</sup> Ber. 13, 1225 (1880).

<sup>4)</sup> Ber. 23, 3332 (1890).

<sup>5)</sup> Vgl. Goldschmidt, Ber. 19, 3233 (1886).

<sup>6)</sup> Gazz. 23 [2], 225 (1893).



296 Söderquist: 1-Amino-1,2-diphenyläthane.

Wassergemisch in kurzen Nadeln und hat den Schmp. 137,5 bis 138,5° (korr.). Ein Gemisch beider Körper gab denselben Schmelzpunkt. Daß die ausgefällte Krystallmasse Acetat ist, bekräftigt auch die Analyse:

0,1789 g gaben 0,4879 g CO<sub>2</sub> und 0,1170 g H<sub>2</sub>O.

Acetylamino C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ON: Ber. C 80,29 H 7,16 %

Acetat C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N: „ „ 74,67 „ 7,44 „

Gefunden: C 74,40 H 7,32 %.

Die Siedepunkte (unkorr.) des Amins sind unter verschiedenem Vakuum die folgenden: 165° bei 11 mm, 170° bei 14 mm, 181° bei 25 mm, 188° bei 32 mm und 222° bei 75 mm. Strandmark hat 182° bei 25 mm gefunden, während Leuckart und Janssen sowie Purgotti<sup>1)</sup> das Amin unter gewöhnlichem Druck destillierten und den Siedepunkt zu 309–310° bei 737 mm bzw. 310–311° bei 750 mm bestimmten.

Diese Siedepunkte geben auch einen Beitrag zur Bestätigung der von Jorissen<sup>2)</sup> nachgewiesenen Beziehungen zwischen Siedepunkten bei 1 Atm. und im Vakuum, da er für alle Körper den Quotient  $T_s(20 \text{ mm})/T_s(1 \text{ Atm.}) = 0,78$  hergeleitet und mit wenigen Ausnahmen auch gefunden hat. Wenn man nämlich aus den obigen Daten den Siedepunkt bei 20 mm zu 176° interpoliert, ergibt sich  $T_s(20 \text{ mm})/T_s(750 \text{ mm}) = 0,77$ .

Die Spaltung des racemischen Amins in seine optisch-aktiven Komponenten.

Strandmark berichtet, daß er die Spaltung des r-Amins mittels der sauren weinsauren und äpfelsauren Salze durchgeführt habe, teilt aber, was unter Berücksichtigung der Natur seiner Notiz wohl erklärlich ist, keine Analyse dieser Salze mit. Ich habe jedoch gefunden, daß auch, wenn man das Amin und Weinsäure bzw. Äpfelsäure so zusammenbringt, daß auf 1 Mol. Amin 1 Mol. der Säure kommt, welches zur Bildung der sauren Salze hätte führen sollen, die neutralen Salze ausfallen. Daß das weinsaure Salz neutral ist, geht aus den

<sup>1)</sup> Gazz. 23 [2], 225 (1893).

<sup>2)</sup> Z. f. anorg. u. allg. Chem. 104, 157 (1918). In dieser Abhandlung findet man auch ein ausführliches Literaturverzeichnis des betreffenden Gebietes.

unten mitgeteilten Analysen hervor. Die Stickstoffbestimmungen sind mit einem wie oben hergestellten Salz ausgeführt. Ferner erhält man Salz mit demselben Schmp.  $220-221^{\circ}$  (unkorr.), sei es, daß man 1 oder 2 Mole Amin auf 1 Mol der Säure nimmt, und ein Gemisch dieser Salze weist auch diesen Schmelzpunkt auf. Weiter habe ich aus 2,2 g Salz — aus 1 Mol Säure auf 1 Mol Base gebildet — 1,4 g reines Amin erhalten, während sich aus saurem Salz 1,25 g und aus neutralem 1,6 g berechnet. Rücksichtlich der beim Destillieren unvermeidlichen Verluste stimmt dies mit neutralem Salz gut überein und macht die Annahme unmöglich, es läge saures Salz vor. — Dasselbe Verhältnis tritt auch beim äpfelsauren Salz ein. Der Schmelzpunkt des Salzes, aus 1 Mol Äpfelsäure und 1 Mol Amin, ist wie der aus 1 Mol Säure auf 2 Mol Amin  $199,5$  bis  $200^{\circ}$  (unkorr.), und im Gemische beider bleibt der Schmelzpunkt unverändert. Aus 5,3 g Salz erhält man 3,4 g reines Amin, da aus saurem Salz 3,15 g und aus neutralem 3,95 g möglich sind. Die mit solchem Salz ausgeführten Stickstoffbestimmungen weisen auch auf neutrales Salz hin.

Von den beiden neutralen weinsauren Salzen desamins ist das weinsaure l-Amin in Wasser am schwersten löslich, von denen der Äpfelsäure das äpfelsaure d-Amin, und erhält man also beim Spalten aus dem weinsauren Salz l-Amin, aus dem äpfelsauren Salz d-Amin. Die Löslichkeit des neutralen weinsauren l-Amins bei  $20,0^{\circ}$  beträgt 0,0169 Mol pro Liter Lösung (vgl. unten), die des neutralen weinsauren d-Amins 0,0370 Mol pro Liter und das Verhältnis dieser Löslichkeiten ist also 2,19. Bei derselben Temperatur ist die Löslichkeit des neutralen äpfelsauren d-Amins zu 0,0126 Mol pro Liter bestimmt und die des neutralen äpfelsauren l-Amins zu 0,0457 Mol pro Liter, was das Verhältnis 3,63 gibt. Man könnte dann erwarten, daß die Spaltung am leichtesten mit Äpfelsäure vorgehe, doch weist die Erfahrung, daß Weinsäure schneller zum Ziele führt. Während ich, von Äpfelsäure und 22 g r-Amin ausgehend, erst nach vier Umkrystallisierungen des gebildeten Salzes dieses rein bekommen habe und hieraus 1,9 g d-Amin, habe ich, wenn ich von Weinsäure und 22 g r-Amin ausging, nach zwei Umkrystallisierungen des Salzes dies rein erhalten und 2,6 g l-Amin freigemacht.



## 298 Söderquist: 1-Amino-1,2-diphenyläthane.

Die geeignetste Methode zur Herstellung der optisch-aktiven Formen des 1-Amino-1,2-diphenyläthans ist dann die von Lovén<sup>1)</sup> zur Spaltung racemischen  $\alpha$ -Phenäthylamins verwendete, d. h. man stellt aus r-Amin und Weinsäure das neutrale weinsaure Salz her, krystallisiert es aus Wasser um, bis das Salz rein ist, setzt aus den beim Umkrystallisieren erhaltenen Mutterlaugen, die jetzt auf d-Amin angereichert sind, die Base in Freiheit und bringt sie mit Äpfelsäure zusammen, wobei man nach einigen Umkrystallisierungen das reine äpfelsaure d-Amin bekommt.

Das Zerlegen dieser Base in optisch-aktive Komponenten ist sehr mühsam und kostspielig, es sind mehrere Umkrystallisierungen der Salze notwendig, um diese rein zu erhalten, und die Ausbeuten an l- und d-Amin, nachdem das obige Verfahren einmal durchgeführt ist, sind nicht sehr befriedigend. Man muß dieses also mehrmals wiederholen, um eine vollständige Zerlegung zu erreichen. Als ein gutes Kriterium der Reinheit des aktiven Amins hat sich der Schmelzpunkt des entsprechenden Salzes erwiesen.

Der Verlauf der Spaltung geht aus dem Nachstehenden hervor.

22 g r-Amin werden zu einer heißen Lösung von 8,4 g Weinsäure in 125 ccm Wasser unter Umrühren gegeben. Es krystallisieren beim Erkalten 15,6 g Salz vom Schmp. 178 bis 187° (Bräunung und Gasentwicklung). Diese werden aus 300 ccm siedendem Wasser umkrystallisiert, wobei 6,0 g Salz vom Schmp. 213—214° (Bräunung und Gasentwicklung) ausfallen. Erneutes Umkrystallisieren aus 150 ccm Wasser gibt 4,0 g Salz, das bei 220—221° (unkorr., Bräunung und Gasentwicklung) schmilzt.

Hieraus wird die Base mit Natronlauge in Freiheit gesetzt, mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit Kalihydrat getrocknet, und nach Abdestillieren des Äthers die Base im Vakuum destilliert. Ausbeute an l-Amin 2,6 g.

Siedepunkte 159° (unkorr.) bei 9 mm, 178° (unkorr.) bei 20 mm, spez. Gewicht ist von Strandmark sowohl für die

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 72, 307 (1905). Lovén hat jedoch gefunden daß es beim Spalten des Phenäthylamins am zweckmäßigsten ist, mit Äpfelsäure zu beginnen.

beiden aktiven Komponenten, wie für die r-Base 1,089 bei 15° gefunden.

Unter Abkühlen mit Eis und Kochsalz erstarrt das Amin zu einer harten Masse von feinen Nadeln, die bei ca. +15° schmelzen. Im Winter habe ich beobachtet, daß beim Destillieren in der Vorlage unter Kühlen mit fließendem Wasser Nadelchen in ballähnlichen Anhäufungen auftreten. Daß die Krystalle wirklich aus Amin bestehen und nicht etwa ein von der Luft erzeugtes Reaktionsprodukt sind, geht daraus hervor, daß die Drehung des Körpers vor dem Krystallisieren und nach dem Schmelzen dieselbe ist, und auch daraus, daß die geschmolzene Masse mit Weinsäure Salz von dem oben erwähnten Schmelzpunkt gibt. — Purgotti<sup>1)</sup>, sowie ich, haben ohne Erfolg das r-Amin durch Kühlen mit Eis-Kochsalzgemisch zum Erstarren zu bringen versucht.

Reines l-Amin gab im 0,5 dm-Rohr eine Drehung  $\alpha_D^{15^\circ} = -6^\circ 8'$ .  $[\alpha]_D^{15^\circ} = -11,80^\circ$ .  $[M]_D^{15^\circ} = -23,27^\circ$ .

Wird von dieser Base wieder mit Weinsäure Salz hergestellt, weist dies denselben Schmelzpunkt wie oben auf, und die aus demselben Salze freigemachte Base gibt die früher bestimmte Drehung. Strandmark hat einen niedrigeren Wert gefunden, nämlich im 1 dm-Rohr  $\alpha_D = -11^\circ 30'$ , d. h.  $[\alpha]_D = -11,07^\circ$ .  $[M]_D = -21,83^\circ$ . Temperatur nicht angegeben.

Daß bei der Destillation keine Racemisierung eingetreten ist, ergibt sich daraus, daß die getrocknete, vom Äther befreite Base vor dem Destillieren im 0,5 dm-Rohr eine Drehung  $\alpha_D^{15^\circ} = -5^\circ 58'$  aufweist und nach demselben wie oben  $\alpha_D^{15^\circ} = -6^\circ 8'$ .

Aus den nach dem Absaugen des weinsauren l-Amins erhaltenen Mutterlaugen werden 19,0 g an d-Amin angereicherte Base mit Natronlauge gefällt und zu einer heißen Lösung von 0,5 g Äpfelsäure in 125 ccm Wasser gegeben. Es fallen 15,4 g neutrales äpfelsaures Salz aus, das aus 250 ccm siedendem Wasser umkrystallisiert wird. Man erhält 10,2 g vom Schmp. 185—187° (Gasentwicklung). Nach Lösen dieses Salzes in 200 ccm Wasser und Erkalten fallen 5,9 g Salz mit einem Schmp. von 193° (Gasentwicklung) aus. Durch Umkrystallisieren aus 125 ccm Wasser bekommt man schließlich 3,7 g

<sup>1)</sup> Gazz. 23 [2], 225 (1898).

### 300 Söderquist: 1-Amino-1,2-diphenyläthane.

reines äpfelsaures d-Amin vom Schmp. 199,5—200° (unkorr., Gasentwicklung).

Die Base wird wie oben mit Natronlauge freigemacht, mit Äther extrahiert und getrocknet. Dann erhält man nach dem Abdestillieren des Äthers und Vakuumdestillieren der Base 2,5 g reines d-Amin vom Siedep. 168° (unkorr.) bei 15 mm. Auch diese Form krystallisiert in Kältemischung von Eis und Kochsalz und schmilzt bei ca. +15°. Nach dem Schmelzen gibt es wieder mit Äpfelsäure dasselbe Salz wie oben. Drehung im 0,5 dm-Rohr  $\alpha_D^{15^\circ} = +6^\circ 8'$ .  $[\alpha]_D^{15^\circ} = +11,80^\circ$ .  $[M]_D^{15^\circ} = +23,27^\circ$ . Die Drehung wird nach erneuter Salzbildung und danach Freimachung der Base nicht verändert. Strandmark hat bei d-Amin eine Drehung im 1 dm-Rohr  $\alpha_D = +11^\circ 28'$  gefunden, d. h.  $[\alpha]_D = +11,04^\circ$ .  $[M]_D = +21,77^\circ$ .

Wird die Destillation bei einem Druck ausgeführt, der den Siedepunkt über 200° erhöht, tritt eine teilweise Racemisierung ein. Ich habe bei einer solchen Gelegenheit vor dem Destillieren eine Drehung im 0,5 dm-Rohr  $\alpha_D^{15^\circ} = +5^\circ 56'$  und nach diesem  $\alpha_D^{15^\circ} = +5^\circ 33'$  gefunden.

#### Salze und andere Derivate der optisch-aktiven Formen.

Salzsaures l-Amin,  $C_6H_5 \cdot CH_2CH(C_6H_5)NH_2 \cdot HCl \cdot H_2O$ , krystallisiert aus Wasser ziemlich gut in farblosen Nadelchen. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in kaltem (4 : 100 bei Zimmertemperatur). Schmp. über 250°. Für salzsaures r-Amin hat Purgotti<sup>1)</sup> den Schmp. 242—243°, Konowalow 251,5—252,5° und Busch und Leefhelm 245° gefunden.

Das an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknete Salz ist, wie nachstehende Analysen zeigen, von der Zusammensetzung  $C_{14}H_{15}N \cdot HCl \cdot H_2O$  und verliert im Vakuum über Schwefelsäure  $\frac{1}{2}H_2O$ . Läßt man so getrocknetes Salz an der Luft liegen, so nimmt es schnell wieder  $\frac{1}{2}H_2O$  auf.

0,1761 g, an der Luft getrocknet, gaben in 25,04 ccm Wasserlösung und 2,2 dm-Rohr eine Drehung

$$\alpha_D^{15^\circ} = -1^\circ 5'. \quad [\alpha]_D^{15^\circ} = -70^\circ. \quad [M]_D^{15^\circ} = -176^\circ.$$

<sup>1)</sup> Gazz. 23 [2], 225 (1893).



Söderquist: 1-Amino-1,2-diphenyläthane. 301

0,2773 g bei Zimmertemperatur an der Luft getrocknetes Salz verloren im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure 0,0099 g an Gewicht:

| Berechnet für $C_{14}H_{15}N \cdot HCl \cdot H_2O$ : |      | Gefunden: |
|------------------------------------------------------|------|-----------|
| $H_2O$                                               | 3,58 | 3,57 %    |

Beim Liegen an der Luft nehmen 0,2674 g vakuumgetrocknetes Salz wieder Wasser auf bis zum vorigen Gewicht 0,2773 g.

Analysen des im Vakuumexsiccator getrockneten Salzes:

- I. 0,1530 g gaben 0,0903 g AgCl.  
II. 0,1403 g gaben 0,0831 g AgCl.

| Berechnet für $C_{14}H_{15}NCl, \frac{1}{2}H_2O$ : |       | Gefunden: |         |
|----------------------------------------------------|-------|-----------|---------|
|                                                    |       | I.        | II.     |
| Cl                                                 | 14,61 | 14,80     | 14,65 % |

Neutrales Kaliumchromat als Indicator liefert beim Titrieren mit Silbernitrat unscharfen Umschlag.

Neutrales schwefelsaures d-Amin,  $[C_6H_5CH_2CH(C_6H_5)NH_2]_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ , krystallisiert gut aus Wasser in verfilzten Nadeln. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser (25:100), schwer bei Zimmertemperatur (4:100). Schmp.  $231^\circ$  (unkorr.).

Das an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknete Salz hat, wie aus den Analysen unten hervorgeht, die Zusammensetzung  $(C_{14}H_{15}N)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$  und verliert im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure  $1H_2O$ . So getrocknetes Salz nimmt beim Liegen an der Luft wieder  $1H_2O$  auf.

0,1274 g an der Luft getrocknetes Salz in 25,04 ccm Wasserlösung erwiesen im 2,2 dm-Rohr eine Drehung

$$\alpha_D^{15^\circ} = +0^\circ 44'. [\alpha]_D^{15^\circ} = +65^\circ. [M]_D^{15^\circ} = +338^\circ.$$

0,2322 g bei Zimmertemperatur luftgetrocknetes Salz verloren im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure 0,0079 g Wasser:

| Berechnet für $(C_{14}H_{15}N)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ : |      | Gefunden: |
|--------------------------------------------------------------------------|------|-----------|
| $H_2O$                                                                   | 3,47 | 3,40 %    |

Beim Liegen an der Luft nehmen 0,2243 g getrocknetes Salz wieder Wasser auf bis zum früheren Gewicht 0,2322 g.

Analysen des im Vakuum getrockneten Salzes:

- I. 0,2303 g gaben 0,1066 g BaSO<sub>4</sub>.  
II. 0,2597 g gaben 0,1211 g BaSO<sub>4</sub>.

| Berechnet für $C_{18}H_{21}O_4N_2S, \frac{1}{2}H_2O$ : |       | Gefunden: |         |
|--------------------------------------------------------|-------|-----------|---------|
|                                                        |       | I.        | II.     |
| SO <sub>3</sub>                                        | 15,96 | 15,88     | 15,99 % |

### 302 Söderquist: 1-Amino-1,2-diphenyläthane.

Neutrales weinsaures 1-Amin,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2]_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ , das zur Spaltung des r-Amins verwendete Salz kristallisiert, wie unter dem Mikroskop zu sehen ist, in kurzen Nadelchen. Löslichkeit in siedendem Wasser 4:100. Die Löslichkeit in Wasser bei  $20,0^\circ$  ist dadurch bestimmt, daß aus einer bei dieser Temperatur gesättigten Lösung 9,93 ccm auspipettiert wurden, das Lösungsmittel durch Stehen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure vollständig verdunstet, und der bis zum konstanten Gewicht getrocknete Rückstand gewogen wurde. Ich fand bei zwei Versuchen 0,0915 g bzw. 0,0914 g Substanz, d. h. 9,21 g oder 0,0169 Mol pro Liter Lösung. Die Drehung der gesättigten Lösung im 2,2 dm-Rohr war  $\alpha_D^{20} = -0^\circ 52'$ .  $[\alpha]_D^{20} = -43^\circ$ .  $[\text{M}]_D^{20} = -234^\circ$ . Schmp.  $220-221^\circ$  (unkorr.) unter Bräunung und Gasentwicklung. 0,3054 g bei Zimmertemperatur an der Luft getrocknetes Salz hat 0,0009 g an Gewicht nach Stehen 2 Monate im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure verloren, was vielleicht darauf beruht, daß das Salz sich an der Luft nicht völlig trocknen läßt oder auch seinen Grund in einer allmählich stattfindenden Zersetzung und Verflüchtigung der Substanz habe. Das letztere scheint wahrscheinlicher, da das Gewicht immer langsam abnimmt.

Analysen des im Vakuumexsiccator getrockneten Salzes:

- I. 0,3735 g gaben 16,90 ccm N (feuchtes) bei  $19^\circ$  und 765 mm.
- II. 0,3289 g gaben 14,85 ccm N (feuchtes) bei  $19,5^\circ$  und 756,5 mm.
- III. 0,1566 g gaben 0,4056 g  $\text{CO}_2$  und 0,0923 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Saures Salz (vgl. oben)  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}$ : Ber. N 4,03 C 62,23 H 6,10 %  
 Neutrales Salz  $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{N}_2$ : „ „ 5,15 „ 70,56 „ 6,67 „

Gefunden:

|   | I.   | II.  | III.  |   |
|---|------|------|-------|---|
| N | 5,21 | 5,12 | —     | % |
| C | —    | —    | 70,66 | „ |
| H | —    | —    | 6,60  | „ |

Saures weinsaures 1-Amin erhält man, wie aus obigem hervorgeht, nicht aus Wasserlösung. Da dies wahrscheinlich seinen Grund in Löslichkeitsverhältnissen zwischen neutralem und saurem Salz hat, habe ich untersuchen wollen, ob die Löslichkeiten in Alkohol anders liegen, so daß das saure Salz aus Alkohollösung zu erhalten sei. — Zu einer Lösung von

Söderquist: 1-Amino-1,2-diphenyläthane. 303

4,5 g Weinsäure (100% Überschuß für saures Salz) in 20 ccm 90prozent. Alkohol wurden 3,0 g 1-Amin gegeben. Man bekommt 4,4 g Salz, das unter Gasentwicklung bei 135—155° schmilzt. Nach dem Lösen in 90prozent. Alkohol scheidet sich beim Erkalten eine stark voluminöse (baumwollähnliche) Fällung von langen, farblosen, verfilzten Fäden aus. Schmp. 160° (korr.) unter Gelbfärbung und Gasentwicklung.

Eine Analyse der im Vakuumexsiccator getrockneten Krystalle zeigte:

0,1942 g gaben 0,4520 g CO<sub>2</sub> und 0,1114 g H<sub>2</sub>O.

Saures Salz C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N: Ber. C 62,23 H 6,10 %

Neutrales Salz C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>: „ „ 70,36 „ 6,67 „

Gefunden: C 63,49 H 6,42 %.

Dies scheint auf saures Salz mit Verunreinigungen von neutralem zu deuten. Da der Wassergehalt des Alkohols vielleicht die Bildung des neutralen Salzes befördern könnte, krystallisierte ich eine Portion des Körpers aus absolutem Alkohol um. Es war in diesem Lösungsmittel sehr schwer löslich. Nach Erkalten krystallisierten mikroskopische, kurze Nadelchen in besenähnlichen Zusammenballungen und von dem Schmp. 210,5—211,5° (unkorr., Bräunung und Gasentwicklung). Dieser sehr erhöhte Schmelzpunkt und das veränderte Aussehen der Krystalle macht eine Änderung der Zusammensetzung des Salzes wahrscheinlich. Der Schmelzpunkt liegt auch sehr nahe dem bei neutralem Salz bestimmten (220—221°). Im Gemisch der jetzt erhaltenen Substanz und des neutralen Salzes wurde weder bei Überschuß an diesem, noch an jener eine Schmelzpunktserniedrigung beobachtet. Das zweifellos früher vorliegende saure Salz war also in neutrales übergegangen. Dasselbe tritt auch ein, wenn der bei 160° schmelzende Körper wieder aus 90prozent. Alkohol umkrystallisiert wurde. Es bildeten sich kurze Nadeln, die unter Braunfärbung und Gasentwicklung bei 216° (unkorr.) schmolzen. Neutrales Salz senkte diesen Schmelzpunkt nicht.

Neutrales weinsaures d-Amin, [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>.2H<sub>2</sub>O, das aus d-Amin und Weinsäure in Wasserlösung hergestellt ist, krystallisiert gut in farblosen, verfilzten Nadeln. Leicht löslich in siedendem Wasser. Die Löslichkeit



### 304 Söderquist: 1-Amino-1,2-diphenyläthane.

in Wasser bei  $20,0^\circ$  ist wie die des neutralen weinsauren l-Amins bestimmt. 2,003 ccm gesättigter Lösung gaben 0,0409 g bzw. 0,0410 g bis zum konstanten Gewicht getrocknete Substanz. Das entspricht 21,5 g oder 0,0370 Mol pro Liter Lösung, berechnet für Salz mit 2 Mol Krystallwasser. Die Drehung der bei  $20,0^\circ$  gesättigten Lösung war im 0,5 dm-Rohr  $\alpha_D^{20} = +0^\circ 44'$ .  $[\alpha]_D^{20} = +68^\circ$ .  $[M]_D^{20} = +395^\circ$ . Schmp.  $201,5-202^\circ$  (unkorr.) unter Bräunung und Gasentwicklung.

Wie die nachstehenden Analysen zeigen, enthielt das an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknete Salz 2 Mol Krystallwasser und verliert im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure  $1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .

1,1019 g luftgetrocknete Substanz verlieren im Vakuumexsiccator 0,0520 g Wasser.

| Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : |      | Gefunden: |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|------|-----------|
| $\text{H}_2\text{O}$                                                                       | 4,65 | 4,72 %.   |

0,1905 g, im Vakuumexsiccator getrocknet, gaben 0,4841 g  $\text{CO}_2$  und 0,1130 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

| Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ : |       | Gefunden: |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-----------|
| C                                                                                                    | 69,41 | 69,32 %   |
| H                                                                                                    | 6,74  | 6,64 „    |

Saures weinsaures d-Amin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ , ist im Gegensatz zu dem entsprechenden Salze des l-Amins aus d-Amin und Weinsäure in Wasserlösung leicht herzustellen und krystallisiert gut in farblosen Nadeln. Wenn 2,003 ccm aus einer bei  $20,0^\circ$  gesättigten Wasserlösung auspipettiert wurden, bekam ich 0,0882 g bzw. 0,0885 g im Vakuumexsiccator getrocknete Substanz, was einer Löslichkeit von 44,1 g pro Liter Lösung entspricht. Die gesättigte Lösung dreht im 1 dm-Rohr  $\alpha_D^{20} = +2^\circ 28'$ .  $[\alpha]_D^{20} = +56^\circ$ .  $[M]_D^{20} = +199^\circ$ . Berechnet für Salz mit  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Schmp.  $159-160^\circ$  (korr.).

0,1427 g, im Vakuumexsiccator getrocknet, gaben 0,3167 g  $\text{CO}_2$  und 0,0806 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

| Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ : |       | Gefunden: |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-----------|
| C                                                                                                  | 60,65 | 60,54 %   |
| H                                                                                                  | 6,23  | 6,32 „    |

Neutrales äpfelsaures d-Amin,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2]_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ , das zur Spaltung angewandt ist, krystallisiert

# Söderquist: 1-Amino-1,2-diphenyläthane. 305

aus Wasser in mikroskopischen, farblosen, kurzen Prismen. Löslichkeit in siedendem Wasser 5:100. Die Löslichkeit in Wasser bei 20,0° ist wie oben bestimmt. 10,01 ccm gesättigter Lösung gaben 0,0665 g bzw. 0,0664 g getrocknete Substanz. Das ist 6,64 g und 0,0126 Mol pro Liter Wasserlösung. Die Drehung der gesättigten Lösung im 2,2 dm-Rohr erwies sich zu  $\alpha_D^{20} = +0^\circ 57'$ .  $[\alpha]_D^{20} = +65^\circ$ .  $[M]_D^{20} = +343^\circ$ . Schmp. 199,5—200° (unkorr.) unter Gasentwicklung.

0,2054 g an der Luft bei Zimmertemperatur bis zum konstanten Gewicht getrocknetes Salz haben nach Aufbewahren 2 Monate im Vakuumexsiccator 0,0009 g verloren. (Vgl. das neutrale weinsaure l-Amin.)

Analysen des im Vakuumexsiccator getrockneten Salzes:

- I. 0,8691 g gaben 16,28 ccm N (feuchtes) bei 14° und 748 mm.
- II. 0,4938 g gaben 22,20 ccm N (feuchtes) bei 14,5° und 762 mm.
- III. 0,1749 g gaben 0,4663 g CO<sub>2</sub> und 0,1071 g H<sub>2</sub>O.

Saures Salz (vgl. oben) C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N: Ber. N 4,23 C 65,23 H 6,39 %  
Neutrales Salz C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>: " " 5,30 " 72,69 " 6,87 %

Gefunden:

|   | I.   | II.  | III.  |   |
|---|------|------|-------|---|
| N | 5,10 | 5,27 | —     | % |
| C | —    | —    | 72,73 | " |
| H | —    | —    | 6,85  | " |

Saures äpfelsaures d-Amin ist wie saures weinsaures l-Amin nicht aus Wasserlösung zu erhalten. Ich habe dann auch hier einen Versuch gemacht, es in Alkohollösung herzustellen. 3,5 g d-Amin wurden zu 4,8 g Äpfelsäure (100 % Überschuß für saures Salz) in 35 ccm 90 prozent. Alkohol versetzt. Es bildeten sich 0,7 g einer außerordentlich feinkrystallinischen Fällung vom Schmp. 165—175° (unkorr., Gasentwicklung). Beim Abdestillieren des Lösungsmittels bis zum halben Volum wurde die Mutterlauge ziemlich dickflüssig, eine Krystallisation tritt jedoch nicht mehr ein. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle wurden aus 90 proz. Alkohol umkrystallisiert und gaben dann feine, prismatische Krystalle in astähnlichen Anhäufungen. Schmp. 199,5—200° (unkorr.). Dies ist derselbe Schmelzpunkt wie der des neutralen Salzes, und im Gemisch mit sowohl ca. 20 % als auch ca. 80 % von diesem blieb der Schmelzpunkt unverändert, weshalb die beiden Salze als identisch anzusehen sind.



### 306 Söderquist: 1-Amino-1,2-diphenyläthane.

Neutrales äpfelsaures 1-Amin,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2]_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , krystallisiert aus Wasser in mikroskopischen, farblosen Nadeln. Leicht löslich in siedendem Wasser. 2,004 ccm einer bei  $20,0^\circ$  gesättigten Wasserlösung gaben 0,0490 g bzw. 0,0493 g im Vakuumexsiccator getrocknetes Salz. Die Löslichkeit bei dieser Temperatur ist dann 25,0 g oder 0,0457 Mol pro Liter Lösung, berechnet für Salz mit 1 Mol Krystallwasser. Die Drehung der bei  $20,0^\circ$  gesättigten Lösung war im 0,5 dm-Rohr  $\alpha_D^{20} = -0^\circ 53'$ .  $[\alpha]_D^{20} = -70^\circ$ .  $[M]_D^{20} = -882^\circ$ . Schmp.  $171^\circ$  (unkorr.).

Das bei Zimmertemperatur an der Luft getrocknete Salz enthält 1 Mol Krystallwasser. Im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure verliert es  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , das es beim Liegen an der Luft wieder aufnimmt.

0,6956 g luftgetrocknetes Salz verlieren im Vakuum 0,0119 g Wasser.

|                                                                                           |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : | Gefunden: |
| $\text{H}_2\text{O}$ 1,65                                                                 | 1,71 %.   |

Beim Liegen an der Luft nehmen 0,6837 g wieder Wasser auf bis zu 0,6954 g.

0,1779 g, im Vakuumexsiccator getrocknet, gaben 0,4643 g  $\text{CO}_2$  und 0,1089 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

|                                                                                                      |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ : | Gefunden: |
| C 71,47                                                                                              | 71,20 %   |
| H 6,93                                                                                               | 6,85 „    |

Saures äpfelsaures 1-Amin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ , krystallisiert aus Wasser in mikroskopischen, farblosen Prismen. Aus einer bei  $20,0^\circ$  gesättigten Wasserlösung wurden 2,004 ccm auspipettiert, und krystallisierten 0,1028 g bzw. 0,1027 g im Vakuum über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknete Substanz, d. h. eine Löslichkeit von 51,3 g pro Liter Lösung. Die gesättigte Lösung dreht im 1 dm-Rohr  $\alpha_D^{20} = -2^\circ 51'$ .  $[\alpha]_D^{20} = -56^\circ$ .  $[M]_D^{20} = -191^\circ$ . Berechnet für Salz mit  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Schmp.  $139-140^\circ$  (korr.).

0,1831 g, im Vakuumexsiccator getrocknet, gaben 0,4276 g  $\text{CO}_2$  und 0,1059 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

|                                                                                                    |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ : | Gefunden: |
| C 63,50                                                                                            | 63,71 %   |
| H 6,52                                                                                             | 6,47 „    |

Söderquist: 1-Amino-1,2-diphenyläthane. 307

Carbamid des l-Amins,  $C_6H_5CH_2CH(C_6H_5)NHCONH_2$ . Diese Verbindung ist aus salzsaurem l-Amin und Kaliumcyanat in alkoholisch-wäßriger Lösung hergestellt und krystallisiert in farblosen Nadelchen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Schmp.  $109-110^\circ$  (korr.). Für die inaktive Verbindung haben Leuckart und Janssen den Schmp.  $98-99^\circ$ , Purgotti<sup>1)</sup>  $98^\circ$  gefunden.

0,1103 g, in absolutem Alkohol zu 25,04 ccm gelöst, zeigen im 2,2 dm-Rohr die Drehung

$$\alpha_D^{15^\circ} = -0^\circ 12'. [\alpha]_D^{15^\circ} = -21^\circ. [M]_D^{15^\circ} = -50^\circ.$$

0,5811 g, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 56,11 ccm N (feuchtes) bei  $16^\circ$  und 772 mm.

Berechnet für  $C_{15}H_{15}ON_2$ :  
N 11,7

Gefunden:  
11,4 %

Acetyl-d-amin,  $C_6H_5CH_2CH(C_6H_5)NH.COCH_3$ , wurde durch Zusatz von Essigsäureanhydrid im Überschuß zu einer Ätherlösung des freien d-Amins hergestellt. (Eine zum Darstellen der entsprechenden inaktiven Verbindung von Leuckart und Janssen angegebene Methode.) Es trat hierbei Wärmeentwicklung ein und der Äther geriet ins Sieden. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem. Krystallisiert aus Alkohol sehr schön in farblosen Nadeln. Schmp.  $168,5^\circ$  (unkorr.). Schmp. des inaktiven Körpers siehe oben.

0,1646 g, in absolutem Alkohol zu 25,04 ccm gelöst, zeigen im 2,2 dm-Rohr die Drehung

$$\alpha_D^{20^\circ} = -0^\circ 18'. [\alpha]_D^{20^\circ} = -15^\circ. [M]_D^{20^\circ} = -36^\circ.$$

Die Drehungsrichtung ist also der des entsprechenden Amins umgekehrt.

0,1624 g, im Vakuumexsiccator getrocknet, gaben 0,4761 g  $CO_2$  und 0,1048 g  $H_2O$ .

Berechnet für  $C_{15}H_{17}ON$ :  
C 80,29  
H 7,16

Gefunden:  
79,98 %  
7,22 „

Lund, Universitätslaboratorium, im Juli 1919.

<sup>1)</sup> Gazz. 23 [2], 225 (1893).

## Über vegetabilische Holzleime.

Von

Ernst Stern.

(Eingegangen am 6. November 1920.)

Die Frage nach einem vegetabilischen Holzleim lag schon in den Jahren vor dem Kriege vor, aber die ausreichende Versorgung der Verbraucher mit tierischem Leim ließ ihre erfolgversprechende technische Entwicklung als wenig aussichtsvoll erscheinen und damit fehlte auch der Anreiz, sich eingehend um die Lösung der Frage zu bemühen. Im Verlauf des Krieges und besonders in der Nachkriegszeit änderte sich die Sachlage insofern, als die Erschließung neuer Quellen eiweißhaltiger Futtermittel von größter Bedeutung wurde.<sup>1)</sup> Hierzu kam besonders in der Nachkriegszeit die zeitweilig bedrohliche Leimknappheit, die in der jüngsten Zeit nur dadurch gemildert erscheint, weil die Holz verarbeitenden Industrien in außerordentlichem Maße von dem allgemeinen wirtschaftlichen Tiefstande betroffen sind.

Diese beiden Umstände haben die Aussichten für den Ersatz des Glutinleimes durch einen Kohlehydratleim günstig beeinflußt. Unter den als Ausgangsstoffen geeigneten Kohlehydraten steht die Stärke, besonders die Kartoffelstärke<sup>2)</sup>, an

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Denkschrift über wirtschaftl. Maßnahmen aus Anlaß des Krieges Nr. 225, S. 53. Es heißt hier: „Von allen wirtschaftlichen Maßnahmen ist z. B. die Erschließung neuer Quellen, namentlich von eiweißhaltigen Futterstoffen, wohl mit die dringendste —“. Die Äußerung trifft auch heute noch in vollem Umfange zu. Vgl. auch A. Morgen, Der Futterwert der nichteiweißartigen und eiweißähnlichen Stickstoffverbindungen. Ref. Z. f. Spirit.-Ind. Nr. 33, 1920; ferner Arbeiten von Carl Voigt, Gerlach, Ellenberger, Grimmer, Zuntz.

<sup>2)</sup> Deutschland stand vor dem Kriege an der Spitze aller Kartoffeln anbauenden Länder. Für 1909 wird als geerntete Menge 46,7 Millionen, für 1911 nur 34,4 Millionen Tonnen angegeben; 1913 sollen 54 121 146 t auf einer Anbaufläche von 3412301 ha geerntet worden sein. Der Durch-



erster Stelle, daneben kommt vor allem die Cellulose in Betracht.

Die vegetabilischen Holzleime nehmen ihren Ausgang von den sog. alkalischen und halbakalischen Pflanzenleimen, die seit vielen Jahren bekannt sind und deren Verwendung in der Holzindustrie als Ersatz für tierischen Leim ebenfalls seit langem vorgeschlagen worden ist.<sup>1)</sup> Die Pflanzenleime haben aber neben den tierischen Leimen (Knochenleim und Lederleim) in den Holz verarbeitenden Industrien keinen Fuß gefaßt; trotzdem hat es auch im Holzgewerbe schon immer gewisse Verwendungsgebiete für vegetabilische Leime gegeben, aber die Anforderungen, die an einen Holzleim zu stellen sind, werden von den bekannten vegetabilischen Leimen nicht erfüllt.

schnittsertrag der deutschen Kartoffelernte der letzten 10 Friedensjahre berechnete sich zu 49 120 929 t. Rechnen wir rund 500 000 000 dz, so bekommen wir der Größenordnung nach folgende Verteilung der Kartoffelproduktion:

|                                                |                      |
|------------------------------------------------|----------------------|
| für Speisezwecke . . . . .                     | 144 000 000 dz       |
| für Kartoffeltrocknerei . . . . .              | 6 000 000 dz         |
| für Saatzwecke . . . . .                       | 66 000 000 dz        |
| sonst. Verbrauch (Futter) u. Verlust . . . . . | 246 000 000 dz       |
| für Brennerei . . . . .                        | 23 000 000 dz        |
| für Stärkeindustrie . . . . .                  | 15 000 000 dz        |
| <hr/> zusammen . . . . .                       | <hr/> 500 000 000 dz |

Für gewerbliche Zwecke wurden also nur rund 7,6% unserer Kartoffelproduktion verwendet; hiervon entfallen auf die gesamte Stärkeindustrie 3%, ein im Vergleich zu den bedeutenden Mengen, die für Ernährungs- und Verfütterungszwecke zur Verfügung stehen, kleiner Betrag. Zur richtigen Beurteilung der Sachlage muß man ferner noch berücksichtigen, daß vor dem Kriege mindestens 10% unserer Kartoffelproduktion jahrein jahraus durch Fäulnis verdorben sind und erst in den letzten Jahren vor dem Kriege hat man durch Schaffung der Kartoffeltrocknungsanstalten begonnen, dieser gewaltigen Nahrungsmittelvergeudung Einhalt zu tun.

Die Dextrinerzeugung konnte auf 250 000 dz geschätzt werden, eine Menge, die bei einem Stärkewert von 90 Millionen dz unserer gesamten Kartoffelproduktion nur 0,28% ausmacht. In der Nachkriegszeit haben sich nun allerdings die Verhältnisse ganz erheblich zu unseren Ungunsten verschoben, aber trotzdem würde die Herstellung erheblicher Mengen eines Holzleimes aus Kohlehydraten unsere Ernährungslage nicht merklich berühren.

<sup>1)</sup> Chem.-Techn. Rezept-Taschenbuch für die gesamte Holzindustrie, herausgegeben von Wilh. Schmidt, Berlin 1882.

Vor etwa neun Jahren wurde die Aufmerksamkeit von neuem auf die vegetabilischen Holzleime hingelenkt durch eine Reihe von Patenten, die von der Perkins Glue Comp., Landsdale, Penns., V. St. A., in Amerika, Deutschland, England und Frankreich erwirkt wurden.<sup>1)</sup> In diesen Patenten wurde erneut auf die an sich bekannte Beobachtung hingewiesen, daß Auflösungen von Stärke in Alkalilaugen eine ungewöhnlich hohe Klebkraft besitzen, durch die sie für die Holzleimung geeignet erscheinen. Allerdings waren der Perkins Glue Gesellschaft offenbar auch die großen Mängel nicht entgangen, die der Alkalistärke anhaften, sobald man sie in der Praxis als Holzleim verwenden will.

Es ist eine ganz bekannte Beobachtung, daß Stärkehydrosole einer zeitlichen Veränderung unterliegen, die schließlich zu einer Ausflockung oder Verkleisterung führt. Die Erscheinung wurde von L. Maquenne<sup>2)</sup> und Roux<sup>3)</sup> genauer untersucht und Retrogradation oder Rückbildung genannt. Die natürliche Stärke ist wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Amylosen, die in der Zelle durch Retrogradation zur Ausscheidung kommen. Tiefe Temperatur, Säuren ( $2,5-12,5 \cdot 10^{-3}$ ) und sehr verdünnte Basen ( $1 \cdot 10^{-3}$  NaOH) begünstigen die Retrogradation. Auch in der Alkalistärke treten diese Rückbildungsprozesse ein (Dehydratation); die anfänglich streichbare und verhältnismäßig flüssige Alkalistärke wird nach einiger Zeit zäh, sie verliert die anfängliche Elastizität und Flüssigkeit und dringt nicht mehr genügend leicht in die Holzporen ein.

Die Perkins Glue Gesellschaft versucht, diese Nachteile dadurch zu beseitigen, daß sie das Stärkemolekül einem begrenzten Abbau durch Säuren, beispielsweise durch 1—3 prozentige Schwefelsäure, unterwirft. Durch die Untersuchung von A. Fernbach und J. Wolff<sup>4)</sup> wissen wir, daß bei vor-

<sup>1)</sup> Amerik. Patente: Nr. 1020655, 1020656, 10206657, 1078691, 1078692; Franz. Patente: Nr. 436297 und Zusätze Nr. 17134, 17135, 18363; Engl. Patente: Nr. 24692/1911; D.R.P. Nr. 282609 und Zusatzanmeldungs-P. Nr. 31858.

<sup>2)</sup> Maquenne, Compt. rend. 137, 88, 797, 1266 (1903).

<sup>3)</sup> Roux, Ann. chim. phys. (8) 9, 179 (1906).

<sup>4)</sup> Compt. rend. 140, 1403 (1905); vgl. auch Fouard, Compt. rend. 146, 285 (1908).

sichtiger Behandlung von Stärke mit verdünnten Säuren zunächst kein hydrolytischer Abbau eintritt, sondern die Stärke entascht und nimmt dadurch allmählich den Charakter löslicher Stärke an. Im mikroskopischen Aussehen der Stärke hat sich hierbei nichts geändert, diese Beobachtung benutzt man schon sehr lange zur Bereitung löslicher Stärke nach Lintner.<sup>1)</sup> Die Annahme Perkins, daß es sich hierbei um eine Katalyse handelt, ist unwahrscheinlich, allerdings setzt die Säurehydrolyse der Stärke außerordentlich leicht ein, und die Begrenzung des Entaschungsprozesses gegenüber der Hydrolyse ist sehr unsicher, wenn es sich um die Verarbeitung großer Mengen handelt. Die Retrogradation wird trotzdem eintreten, solange noch unangegriffene Amylosen in größerer Menge vorhanden sind. Deshalb wird auch die Anwendung der entaschten Stärke in trockener Form bevorzugt, und die Ausführung des Lösungsprozesses dem Verbraucher überlassen.

Diese Nachteile in Verbindung mit gleichgerichteten Erfahrungen aus der Praxis waren für mich die Veranlassung, nach einer anderen Lösung des Holzleimproblems zu suchen. Hierbei ging ich von der Stärkeviscose aus. Die Stärkeviscose ist zuerst von Cross, Bevan und Briggs beschrieben worden<sup>2)</sup>; sie fanden, daß das Natriumsalz dem der Zellstoffviscose entspricht und nahmen an, daß die ursprüngliche Reaktion im stöchiometrischen Verhältnis  $C_6H_{10}O_5 : CS_2NaOH$  verläuft. Die Stärke soll dabei einen gelinden hydrolytischen Abbau zu löslichen Derivaten erfahren. Die Darstellung geschieht in der Weise, daß zu einer Lösung von Stärke in 5–20 prozentiger Natronlauge Schwefelkohlenstoff zugesetzt wird; nach einigen Stunden bildet sich eine dicke Masse, die allmählich reift. In der Folge ist die Stärkeviscose von H. Ost, Westhoff und Gessner<sup>3)</sup> genauer untersucht worden. Von der Zellstoffviscose ist bekannt, daß die Viscosität beim Reifen zunächst stark abfällt, dann aber wieder ansteigt, bis schließlich die Cellulose in kolloider Form zur Abscheidung kommt. Ganz anders verhält sich die Stärkeviscose, zwar tritt auch hier ein Reifungsprozeß ein, aber schließlich nähert sich das System

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 34, 378.

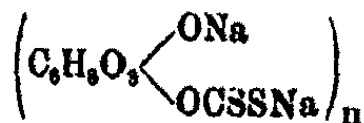
<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 91, 612 (1907).

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 382, 340 (1911).



# 312 Stern: Über vegetabilische Holzleime.

einem konstanten Endzustand, ohne daß eine Koagulation oder, wie wir hier besser sagen, eine Retrogradation eintritt. Dieses schon von Ost und seinen Mitarbeitern beobachtete Verhalten und meine orientierenden Versuche (Tabelle 1 und Fig. 1) veranlaßten mich, die Stärkeviscose für den vorliegenden Zweck näher zu untersuchen. Ost beschreibt das gereinigte Stärke-xanthogenat als ein gelbes Pulver, das als normales Xanthogenat die Zusammensetzung



haben soll.

Tabelle 1.

- II/1. 50 g Stärke.  
30 g CS<sub>2</sub>.  
100 ccm 25 prozent. Natronlauge.
- II/2. 50 g Stärke.  
85 g CS<sub>2</sub>.  
115 ccm 25 prozent. Natronlauge.
- II/4. 50 g Stärke.  
45 g CS<sub>2</sub>.  
140 ccm 25 prozent. Natronlauge.
- II/5. 50 g Stärke.  
50 g CS<sub>2</sub>.  
140 ccm 25 prozent. Natronlauge.

Die Stärkeviscosen werden mit 350 ccm Wasser verdünnt und die Viscosität ( $\eta$ ) bestimmt.

Viscosimeter: 4 mm Capillare; Temperatur: 25°.

| Zeit<br>in Tagen | II/1. | II/2. | II/4. | II/5. |
|------------------|-------|-------|-------|-------|
| 1                | 110,2 | 115,5 | 141   | 92    |
| 4                | 85    | 91,3  | 100   | 71,8  |
| 8                | 65    | 77,3  | 85,3  | 56,9  |
| 18               | 44,9  | 56,2  | 58    | 39,5  |
| 26               | 37,5  | 48    | 49,5  | 38,9  |
| 35               | 24,8  | 34    | 34    | 21,5  |
| 48               | 19,2  | 26,2  | 24,2  | 15,8  |
| 64               | 16,2  | 19    | 17,6  | 13    |
| 95               | 12,5  | 15    | 13,8  | 10    |

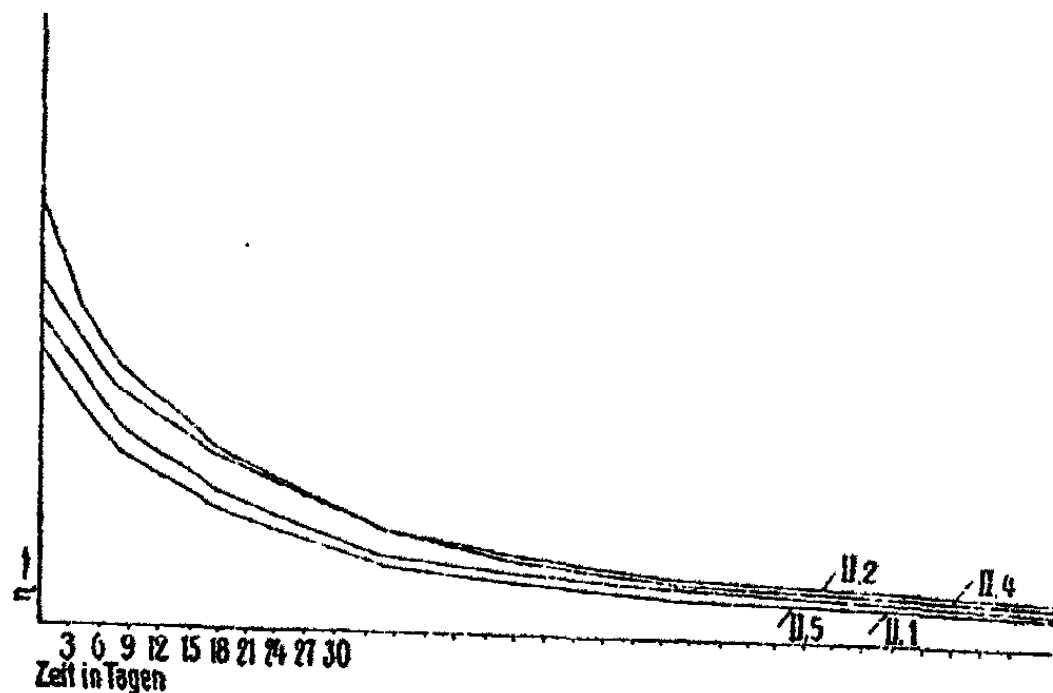


Fig. 1.

Um zu einem Einblick in die Vorgänge der Stärkexanthogenatbildung zu gelangen, müssen wir uns kurz mit der Alkalistärke beschäftigen. Aller Wahrscheinlichkeit nach stellt ja das Stärkekorn keineswegs eine chemisch einheitliche Substanz dar. Maquenne und Roux<sup>1)</sup> nehmen an, daß die Stärke zu 80–85% aus Amylosen besteht, die durch Malz leicht verzuckert werden, während 15–20% schwer hydrolysierbare Amylopektine bilden. Später versuchte Mme. Gruzewska, die von Maquenne und Roux postulierten Amylosen vom Amylopektin zu trennen.<sup>2)</sup> Fernbach<sup>3)</sup> wies auf den Phosphorgehalt als wesentlichen Bestandteil des Stärkekorns hin; er fand im Mittel 177 mg  $P_2O_5$  auf 100 g Reinstärke. Die Frage nach der chemischen Bindung des Phosphors bleibt zunächst offen. Später haben Fernbach und Wolff<sup>4)</sup> die Ansicht geäußert, daß die saure Reaktion der Kartoffelstärke auf das Vorhandensein primärer oder sekundärer Phosphate zurückzuführen sei.<sup>5)</sup> Samec<sup>6)</sup> schließt sich dieser Auffassung an

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. (8) 9, 179 (1906); vgl. auch Maquenne, Bull. soc. chim. (8) 35, 1–15 (1906).

<sup>2)</sup> Compt. rend. 146, 540 (1909); 152, 785 (1911).

<sup>3)</sup> Compt. rend. 138, 428 (1901).

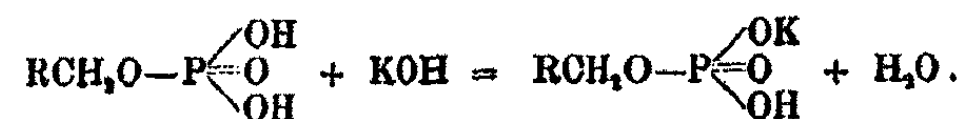
<sup>4)</sup> Compt. rend. 140, 1403 (1903).

<sup>5)</sup> Vgl. hierzu auch Demoussy, Compt. rend. 142, 933 (1905).

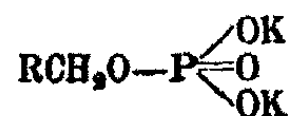
<sup>6)</sup> Studien über Pflanzenkolloide bes. II, III und IV (Kolloidchem. Beihefte, Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden).



und hält es für wahrscheinlich, daß die Stärkesubstanz ganz oder teilweise einen Stärkephosphorsäureester darstellt, der vielleicht mit dem Amylopektin identisch ist.<sup>1)</sup> Die Einwirkung verdünnter Laugen ( $1 \times 10^{-4}$  bis  $1 \times 10^{-2}$ ) auf Stärke kann man sich folgendermaßen vorstellen:



Bei weiterer Einwirkung von Lauge wäre ein sekundäres Salz



anzunehmen. Bei Einwirkung stärkerer Laugen steht die Stärke unter wesentlich anderen Reaktionsbedingungen: sie geht unter vollständiger Verquellung und Bildung von Amylaten (Alkalistärke) in Lösung. Über die Vorgänge bei der Einwirkung von stärkeren Laugen auf Stärke gehen die Auffassungen ähnlich wie bei der Cellulose weit auseinander. Bei der Cellulose nahm Gladstone bestimmte Alkaliverbindungen an, deren Existenz von Vieweg<sup>2)</sup> wahrscheinlich gemacht worden ist. Es ist möglich, daß beim Mercerisieren Alkalicellulosen  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2\text{NaOH}$  bis  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2(\text{NaOH})_2$  entstehen. Ähnlich nehmen Pfeiffer und Tollens<sup>3)</sup> die Existenz von Stärkekalium und -Natrium  $(\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{O}_{21}\text{K})(\text{Na})$  an, das sie durch Umfällung der Alkalistärke mit Alkohol darstellten.<sup>4)</sup>

Fouard<sup>5)</sup> ist als Vertreter der rein physikalischen Auffassung der Alkalistärken zu bezeichnen; er verneint die Existenz einer chemischen Verbindung von Stärke mit Alkali überhaupt. Die lösende Wirkung des Alkalis auf Stärke ist eine Wirkung der Hydroxylionen; bei gleicher Hydroxylionen-

<sup>1)</sup> Der Stärkeinhalt des Kerninnern ist größer als in den Außenschichten.  $1\text{P}_2\text{O}_5 = 142$  binden etwa 80000 Tle. Stärke, falls die gesamte Stärkesubstanz als amylophosphorsaures Salz gebunden wäre; das ist unwahrscheinlich.

<sup>2)</sup> Ber. 40, 441 u. 3876 (1907); 41, 3269 (1908).

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 210, 285 (1881).

<sup>4)</sup> Vgl. auch Lintner, Verbindungen der Stärke mit alkalischen Erden. Z. f. angew. Chem. 8, 282 (1888).

<sup>5)</sup> L'état colloïdal de l'amidon et sa constitution physico-chimique. S. 56 u. f. (Laval, Paris 1911).

konzentration üben die verschiedenen Alkalien die gleiche lösende Wirkung auf kolloide Stärke aus. Der Lösungszustand wird also beispielsweise für ein Hydrosol von 50 g/1000 durch 0,025 g Mol/Liter KOH, aber erst durch 6,54 g Mol Ammoniak/Liter erreicht; die chemische Auffassung versagt hier nach Fouard. Er kommt zu folgendem Schluß: 1. Il n'existe aucun composé chimique d'amidon et de potasse; 2. La potasse provoque une désaggrégation de la molécule d'amidon en éléments-moléculaires plus simples. 3. Il peut exister une réaction d'adsorption de l'alcali par le produit de désaggrégation du complexe d'amidon. Der letzte Schluß stützt sich vor allem auf Gleichgewichtsbestimmungen Stärke-Alkali in alkoholischer Lösung, die auf eine typische Absorptionskurve führen.

Ich habe ebenfalls eine Reihe von Gleichgewichtsbestimmungen in der Weise durchgeführt, daß 10 g einer Alkalistärke bestimmter Zusammensetzung mit 200 ccm alkoholischer Kalilauge von wechselndem Gehalt an Alkali bis zum Eintritt des Gleichgewichts geschüttelt wurden (4 Stunden). Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 2 vereinigt; die Analysenresultate sind alle auf NaOH umgerechnet.<sup>1)</sup> Trägt man als Abszisse g NaOH/100 ccm, als Ordinate die von 10 g der ursprünglichen Alkalistärke, entsprechend 3,033 g Stärke, gebundene Menge Alkali auf, so erhält man eine Adsorptionskurve, die sich scheinbar dem Endwert  $C_6H_{10}O_6 : NaOH$  nähert. Weitere Versuche haben mich aber belehrt, daß wir hier keineswegs einen Grenzwert haben; bei Anwendung höherer Alkalikonzentrationen (12 g KOH) werden erheblich größere Alkalimengen gebunden. Wenn man von jeweils frisch bereiteten Lösungen Kalihydrat ausgeht, so erhält man eine die erste überlagernde Kurve; man kann diese höheren Werte dahin deuten, daß die Stärke zu teilweise kleineren Molekülen abgebaut ist und deshalb ein definierter Endwert überhaupt nicht beobachtet werden kann. Mit der Annahme einer bestimmten einzelnen Alkalistärkeverbindung kommt man natürlich angesichts dieser Befunde nicht weiter.

<sup>1)</sup> NaOH und KOH verhalten sich völlig gleichartig.

Tabelle 2.  
Gleichgewicht Stärke-Alkali.

a) Je 10 g Alkalistärke (30,33 % Stärke und 2,47 % Alkali (NaOH) werden, mit 15 ccm Wasser verdünnt, in alkoholische Kalilauge steigender Konzentration eingetragen und bis zum Eintritt des Gleichgewichtes geschüttelt (4 Stunden).

| Anfangszusammensetzung<br>der alkohol. Kalilauge   |                                        | Titer nach 4 Stunden<br>Schütteldauer | g<br>NaOH/<br>100 ccm | Alkaligehalt<br>der Stärkefällung<br>im Gleichgewicht | g<br>NaOH | g<br>NaOH/<br>1 C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub><br>= 162 g<br>Stärke |
|----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------|-----------|------------------------------------------------------------------------------------|
| ccm alkohol.<br>Kalilauge,<br>60 g KOH<br>im Liter | ccm Alkohol,<br>sp. G. 0,820<br>= 31 % |                                       |                       |                                                       |           |                                                                                    |
| —                                                  | 200                                    | 7,9 ccm 1/100-n-HCl                   | 0,0316                | 6 ccm 1/2-n-HCl                                       | 0,120     | 6,44                                                                               |
| —                                                  | 200                                    | 8,2 " "                               | 0,0330                | 6,5 " "                                               | 0,130     | 6,92                                                                               |
| —                                                  | 200                                    | 7,1 " "                               | 0,0248                | 7,4 " "                                               | 0,148     | 7,90                                                                               |
| 3                                                  | 197                                    | 25 " "                                | 0,100                 | 9,70 " "                                              | 0,194     | 10,32                                                                              |
| 5                                                  | 195                                    | 23,3 " "                              | 0,098                 | 12,60 " "                                             | 0,252     | 13,42                                                                              |
| 10                                                 | 190                                    | 36,9 " "                              | 0,148                 | 14,6 " "                                              | 0,292     | 15,54                                                                              |
| 20                                                 | 180                                    | 6,7 " 1/10-n-HCl                      | 0,268                 | 16 " "                                                | 0,320     | 17,02                                                                              |
|                                                    |                                        | 6,8 " "                               | 0,272                 | 18,9 " "                                              | 0,378     | 20,11                                                                              |
| 30                                                 | 170                                    | 10,3 " "                              | 0,412                 | 20,5 " "                                              | 0,410     | 21,82                                                                              |
| 40                                                 | 160                                    | 14 " "                                | 0,560                 | 24,1 " "                                              | 0,482     | 25,65                                                                              |
| 50                                                 | 150                                    | 17,2 " "                              | 0,688                 | 25,8 " "                                              | 0,506     | 26,80                                                                              |
|                                                    |                                        | 16,5 " "                              | 0,666                 | 25,8 " "                                              | 0,516     | 27,45                                                                              |
| 60                                                 | 140                                    | 20,8 " "                              | 0,832                 | 27 " "                                                | 0,540     | 28,73                                                                              |
| 70                                                 | 130                                    | 23,5 " "                              | 0,940                 | 29,2 " "                                              | 0,584     | 31                                                                                 |
| 80                                                 | 120                                    | 30 " "                                | 1,200                 | 31,6 " "                                              | 0,632     | 33,62                                                                              |
| 100                                                | 100                                    | 36 " "                                | 1,440                 | 33,4 " "                                              | 0,668     | 35,54                                                                              |
| 120                                                | 80                                     | 43,5 " "                              | 1,740                 | 37,4 " "                                              | 0,748     | 39,70                                                                              |
| 140                                                | 60                                     | 54,5 " 2/5-n-HCl                      | 1,890                 | 35,4 " "                                              | 0,708     | 37,66                                                                              |
| 160                                                | 40                                     | 58,4 " 1/10-n-HCl                     | 2,836                 | 38 " "                                                | 0,760     | 40,43                                                                              |



b) Die Kallilauge wurde vor jedem Versuch frisch bereitet.

| g KOH | ccm Alkohol, sp. G. 0,820 | Titer im Gleichgewicht | g NaOH auf 100 ccm | Alkaligehalt der Stärkefüllung | g NaOH | g NaOH / 1 C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> |
|-------|---------------------------|------------------------|--------------------|--------------------------------|--------|----------------------------------------------------------|
| 1,2   | 200                       | 8,45 ccm 1/10-n-HCl    | 0,838              | 20,6 ccm 1/2-n-HCl             | 0,412  | 22,2                                                     |
| 3     | 200                       | 18,65 " "              | 0,746              | 28,5 " "                       | 0,570  | 30,7                                                     |
| 6     | 200                       | 40 " "                 | 1,600              | 40,9 " "                       | 0,818  | 44,0                                                     |
| 8     | 200                       | 9,5 " 1/2-n-HCl        | 1,900              | 41,2 " "                       | 0,824  | 44,4                                                     |
|       |                           | 9,6 " "                | 1,920              | 40,4 " "                       | 0,808  | 43,5                                                     |
| 10    | 200                       | 12,9 " "               | 2,580              | 45,9 " "                       | 0,918  | 49,5                                                     |
| 12    | 200                       | 14,77 " "              | 2,952              | 46,6 " "                       | 0,932  | 50                                                       |
| 15    | 200                       | 18,65 " "              | 3,780              | 52,5 " "                       | 1,050  | 56                                                       |

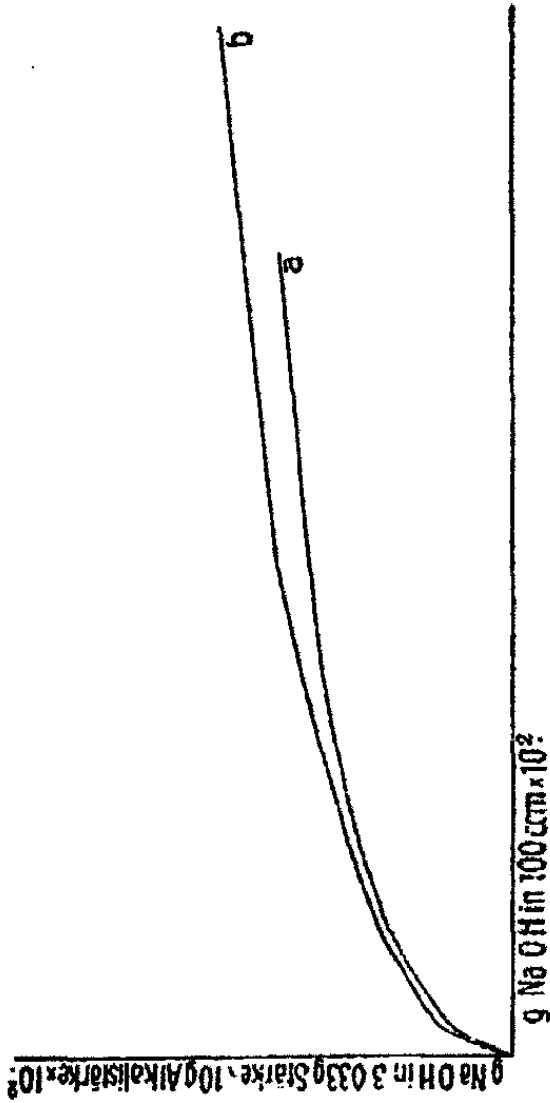


Fig. 2.

Mangels sicherer Kenntnis von dem Bau des Stärkemoleküls ist es nicht leicht, eine Vorstellung über die Beziehungen Stärke zu Alkali zu entwickeln; aber so viel erscheint mir sicher, daß Stärkealkaliverbindungen mit demselben Recht anzunehmen sind, wie Alkalicellulosen und Saccharate. Wir müssen annehmen, daß beim Zusammenbringen von Stärke mit Laugen Amylosate gebildet werden, die stark hydratisiert sind; dieser Lösungszustand der Stärke kann schon durch verhältnismäßig geringe Mengen Alkali hervorgerufen werden, weil die stark hydratisierten Amylosate das Lösungsmittel für die chemisch noch nicht oder wenig veränderten Stärkeanteile abgeben.

Überläßt man ein solches Stärkealkali-Stärkesystem der Ruhe, so scheiden sich die Amylosen allmählich wieder aus, ein Vorgang, der äußerlich als Retrogradation in die Erscheinung tritt und im Viscosimeter verfolgt werden kann (vgl. Figur 9).

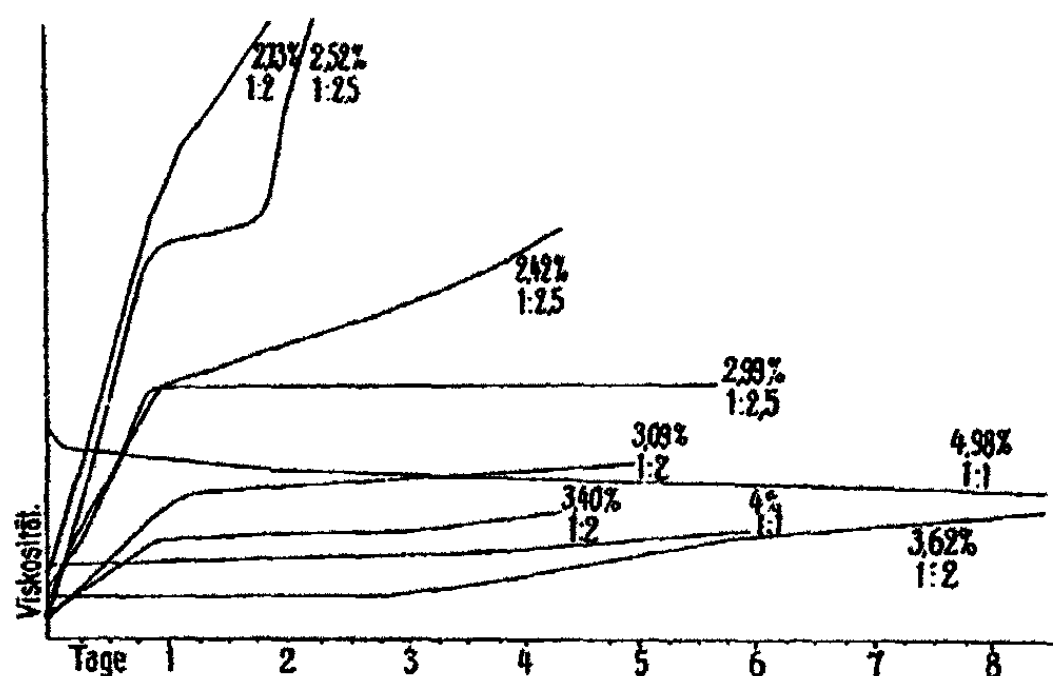


Fig. 8.

Die Messungen wurden mit 33 Prozent. Alkalistärke durchgeführt. Die Prozentzahlen bedeuten Alkaligehalte (NaOH), bezogen auf die ursprüngliche Alkalistärkelösung, darunter ist die Verdünnung angegeben.

Tabelle 3.

Alkalistärke: 80,1% Stärke, 2,58% NaOH. Verdünnung 1:1.

| Zeit            | Zusatz an<br>$\frac{1}{2}$ -n-NaOH auf<br>150 g | Durchflußzeit<br>in Sekunden | Innere Reibung,<br>bezogen auf<br>Paraffinöl = 1 |
|-----------------|-------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------|
| —               | —                                               | 267,4                        | 3,26                                             |
| 20'             | +0,2 cem                                        | 246,0                        | 3,00                                             |
| 30'             | +0,3 "                                          | 246,0                        | 3,00                                             |
| 45'             | +0,5 "                                          | 249,0                        | 3,04                                             |
| 60'             | +0,5 "                                          | 244,0                        | 2,98                                             |
| 75'             | +0,7 "                                          | 248,0                        | 2,97                                             |
| 80'             | +1,7 "                                          | 245,0                        | 2,99                                             |
| 100'            | +1 "                                            | 252,0                        | 3,08                                             |
| 18 Stunden      | —                                               | 206,8                        | 2,50                                             |
| 21 "            | —                                               | 201,0                        | 2,45                                             |
| 2 Tage 17 Stdn. | —                                               | 188,0                        | 2,30                                             |

Mit steigender Alkalikonzentration geht schließlich die gesamte Stärke als hydratisiertes Amylat in Lösung. Damit setzt aber auch ein fortschreitender Abbau zu kleineren Molekülkomplexen ein, der wieder die Bildung neuer reaktionsfähiger Gruppen zur Folge hat. Die abbauende Wirkung des Alkalis läuft der Retrogradation parallel und überlagert sie schließlich vollständig. Das Absinken der Viscosität von Alkalistärken mit höherer Alkalikonzentration ist daher sehr wahrscheinlich ein sekundärer Prozeß. Hierfür spricht auch die Beobachtung (Tabelle 3), daß ein Zusatz von  $\frac{1}{2}$ -n-Natronlauge zu einer Alkalistärke (80,1% Stärke, 2,58% NaOH) zuerst nur einen ganz geringen Einfluß auf die Viscosität hat; erst nach längerer Zeit sinkt die Viscosität als Anzeichen einer einsetzenden Molekülzerkleinerung. Diese Molekülzertrümmerung wird noch deutlicher, wenn man die Einwirkung des Alkalis bei erhöhter Temperatur (75°) verfolgt. Gleichzeitig nimmt auch das Drehungsvermögen der Stärke ab und strebt, wie schon Fouard gezeigt hat, vom Anfangswert 191,5 dem Wert für Maltose 137—138 zu. Wir werden also niemals ein bestimmtes Verhältnis Stärke und Alkali erwarten können, sondern nach Maßgabe des jeweiligen chemischen und physikalischen Zustandes wird sich ein Gleichgewicht herausbilden.



Die Einwirkung von Alkali auf Stärke stellt jedenfalls einen jener Grenzfälle zwischen chemischer Reaktion und Adsorptionsvorgang dar, wie sie auch in der Bildung von Ferriarseniaten aus Eisenhydroxyd und arseniger Säure<sup>1)</sup> oder für die Einwirkung von Natriumalizarat auf Ferrihydroxyd<sup>2)</sup> vorliegen, und wie sie vielleicht auch bei der Gerbung oder der Vulkanisation anzunehmen sind. Auch das Eiweiß ist ja eine schwache Säure, die nach Zusatz von Alkali stark hydratisiert ist.<sup>3)</sup> Wir haben es also keineswegs mit einem vereinzelt Fall zu tun. Adsorptionsvorgänge sind in den meisten Fällen von chemischen Prozessen nicht so verschieden, wie es manchmal betont wird; diese Auffassung wird gerade in letzter Zeit auch von anderer Seite vertreten.<sup>4)</sup>

Einen Einblick in das Verhalten der Alkalistärken bzw. der Viscose konnte man von Leitfähigkeitsmessungen erwarten. Mit anderen lyophilen Kolloiden teilt die Stärke die Eigenschaft, die Leitfähigkeit stark herabzusetzen. Es wurde z. B. für  $\frac{1}{2}$ -n-Natronlauge  $\kappa = 0,1282$ , also  $\lambda = 256$  bestimmt (ber. nach Kohlrausch für unendliche Verdünnung: 247). Stufenweiser Zusatz von 0,29 g, 0,33 g, 0,475 g Stärke zu 25 ccm  $\frac{1}{2}$ -n-Natronlauge erniedrigte  $\lambda$  auf 204, 174, 147. Der Einfluß der Stärke auf die Leitfähigkeit geht auch aus folgenden Werten hervor:

|                |                      |                |                              |
|----------------|----------------------|----------------|------------------------------|
| 14,84 % Stärke | 1,28 % NaOH = 0,32 n | $\lambda = 63$ | $\lambda_{\text{Langé}}$ 198 |
| 7,42 „ „       | 0,036 „ „ = 0,159 n  | 91,3           | 202                          |
| 3,71 „ „       | 0,314 „ „ = 0,0785 n | 130            | 218                          |
| 1,85 „ „       | 0,153 „ „ = 0,0395 n | 148            | 217                          |

Die Leitfähigkeitserniedrigung ist durch mechanische Behinderung der Ionenwanderung oder durch chemische Bindung bzw. Adsorption der Ionen an Stärke zu erklären.<sup>5)</sup> Es ist auffallend, daß selbst geringe Stärkekonzentrationen die Leit-

<sup>1)</sup> Biltz, Ber. 37, 3138 (1904); Kolloid-Ztschr. 26, 179 (1920).

<sup>2)</sup> Biltz, Ber. 38, 4147 (1905).

<sup>3)</sup> Pauli, Kolloid-Ztschr. 7, 241 (1910).

<sup>4)</sup> L. Michaelis u. Rona, Biochem. Ztschr. 97, 57 (1919); N. Schilow u. L. Lepin, Adsorption als Molekularerscheinung. Z. f. physik. Chem. 94, 25—71; T. Oryng, Zur Kenntnis der Adsorptionsverbindungen. Kolloid-Ztschr. 22, 149 (1918).

<sup>5)</sup> Über die Theorie vgl. M. Polanyi, Biochem. Ztschr. 104, 287 bis 253 (1920).

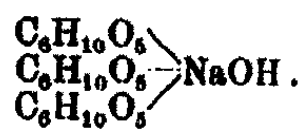
fähigkeit stark erniedrigen, was nicht gut durch eine mechanische Behinderung zu erklären ist. Die Retrogradation, die von einem Anstieg der Viscosität um das 15—20 fache begleitet ist, beeinflußt die Leitfähigkeit von Alkalistärke ebenfalls nicht nachweisbar.

So weit die bisherigen experimentellen Erfahrungen gehen, ist eine Beeinflussung der Leitfähigkeit von Alkalistärke während des Alterungsvorganges nur bei Anwendung höherer Temperaturen (75°) zu erzwingen. Unter diesen Bedingungen setzt aber eine so tiefgreifende Veränderung des Stärkemoleküls ein, daß wir von der Betrachtung dieses Punktes hier vollständig absehen können.

Die Leitfähigkeit erniedrigende Wirkung der Stärke ist jedenfalls weniger durch mechanische Behinderung zu erklären, als dadurch, daß die Stärke Natronlauge chemisch adsorptiv bindet.

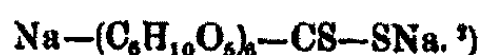
Fassen wir also zusammen, so haben wir in dem System Stärke-Alkali Retrogradation, Hydrolyse und Abbau zu kleineren Molekülkomplexen als gleichzeitig verlaufende wesentliche Vorgänge anzunehmen und es ist ganz klar, daß hier die Vorstellung einer einzelnen bestimmten chemischen Verbindung nicht weiter führt. Andererseits halte ich die Verneinung der Stärke-Alkaliverbindungen überhaupt, wie es durch Fouard geschieht, für irrig.

Diese Sachlage erschwert natürlich auch die Beurteilung des Verhältnisses der Stärkeviscosen. Der unmittelbaren Verwendung der Zellstoffviscose als Verbrauchsprodukt steht ihre Zersetzlichkeit in Verbindung mit dem hohen Gehalt an Schwefel und Alkali hindernd im Wege. Bei der Stärkeviscose liegen die Verhältnisse wesentlich günstiger. In Anlehnung an die Erfahrungen bei der Darstellung von Zellstoffviscose verwendet Ost auf 1 Mol.  $C_6H_{10}O_5$  2—3 Mol. NaOH und einen beträchtlichen Überschuß an Schwefelkohlenstoff. Bei meinen Versuchen ging ich von einer Alkalistärke aus, die auf 100 Teile Stärke mit 20 Prozent  $H_2O$  6,75 Teile NaOH enthielt. Es entsprechen also 100 Teile Reinstärke 8,44 Teilen NaOH; die Alkalistärke entspricht also fast genau der Zusammensetzung





Alkalistärken dieser und ähnlicher Zusammensetzung lassen sich mit der berechneten Menge Schwefelkohlenstoff glatt in das Xanthogenat überführen.<sup>1)</sup> Ohne in Erörterungen über den mutmaßlichen Aufbau dieser Xanthogenate einzutreten, stelle ich mir diese Verbindungen wie folgt vor:



Stärkexanthogenate dieser und ähnlicher Zusammensetzung sind honiggelbe bis rötliche Kolloide von ganz schwachem Geruch und ausgezeichnet durch eine hohe Bindefähigkeit für Holz.

Bemerkenswert ist das viscosimetrische Verhalten der Stärkexanthogenate im Vergleich zu den Alkalistärken (Fig. 4);

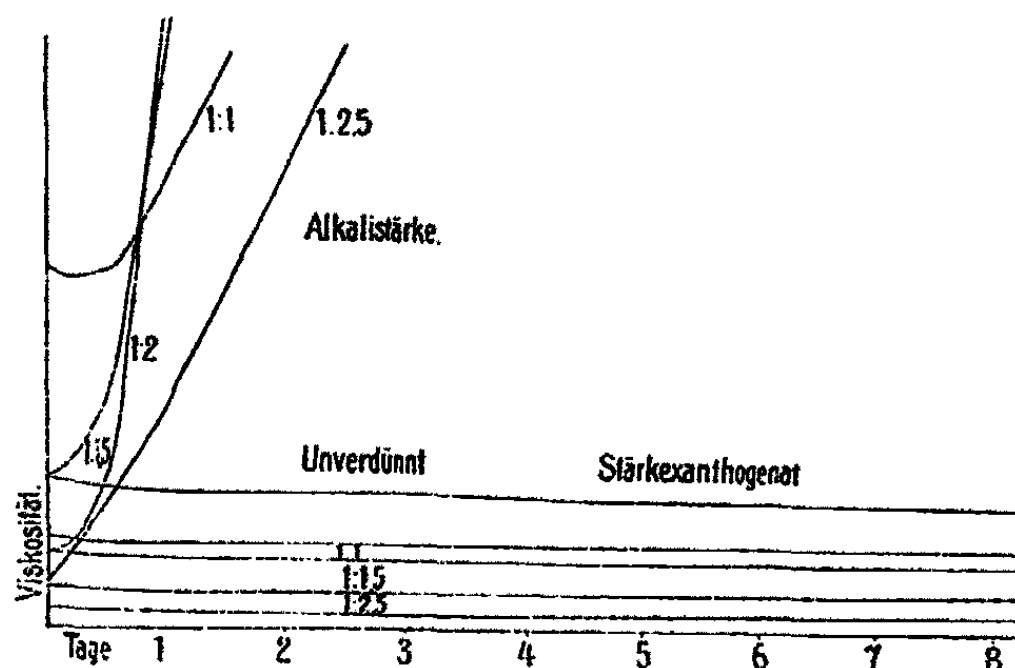


Fig. 4.

auf diesen Punkt wurde bereits an früherer Stelle hingewiesen, ich möchte aber auf diese Erscheinung hier noch einmal kurz eingehen, nicht nur wegen ihrer Bedeutung für den vorliegenden Gegenstand, sondern auch, weil die nächstliegende Annahme, daß es sich hier um eine fortschreitende Molekülzerkleinerung handelt, der Sachlage m. E. nicht gerecht wird, denn wir haben ja gesehen, daß in ganz entsprechend zusammen-

<sup>1)</sup> Z. B.  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5)_x \text{NaOH}_1 \text{CS}_2$ ,  
 $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5)_x (\text{NaOH})_2 \text{CS}_2$ ,  
 $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5)_x (\text{NaOH})_3 \cdot 1,50 \text{CS}_2$ .

<sup>2)</sup> Es ist zu erwägen, diese Verbindungen als Einlagerungsverbindungen aufzufassen (Werner, Neuere Anschauungen S. 115).

gesetzten Alkalistärken und sogar noch in Alkalistärke mit wesentlich höherem Alkaligehalt eine starke Retrogradation zu beobachten ist.

Wenn tatsächlich das Absinken der Viscosität der Ausdruck einer fortschreitenden Molekülzerkleinerung wäre, so ist nicht einzusehen, warum der Vorgang nicht ganz entsprechend bei den Alkalistärken verläuft, denn die einzige chemische Ursache für eine Molekülzerkleinerung kann doch nur in der Einwirkung von Alkali auf Stärke erblickt werden. Außerdem würden derartige tiefgreifende Veränderungen der Stärkesubstanz auch leimtechnisch sofort in die Erscheinung treten, und das ist nicht der Fall. Eine Stärkeviscose, die Monate alt ist, erscheint in ihrem leimtechnischen Verhalten in keiner Weise verändert.

Prüft man die Leitfähigkeit von Stärkeviscosen als Funktion der Zeit, so kommt man zu folgendem Bilde:

Die Überführung der Alkalistärke in das Xanthogenat bedingt ein erhebliches Abfallen der Leitfähigkeit. Ganz allmählich steigt die Leitfähigkeit im Laufe von Monaten wieder an. Dieses Verhalten kann man m. E. nur so erklären, daß anfangs die Stärke einen verhältnismäßig schlecht leitenden Komplex bildet, den ich der Einfachheit halber als Einlagerungsverbindung im Sinne Werners bezeichnet habe. Daher der erhebliche Widerstandsanstieg bei ganz frischem Stärkexanthogenat gegenüber einer entsprechend zusammengesetzten Alkalistärke. Während des Reifungsprozesses, der hier offenbar sehr langsam verläuft, tritt eine teilweise Aufspaltung des Komplexes unter Bildung besser leitender Verbindungen ein, wobei die Stärke aus dem Einlagerungskomplex wieder heraustritt, aber das Stärkemolekül wird wohl im wesentlichen intakt bleiben.

Eine Stütze findet diese Auffassung darin, daß eine wirkliche Molekülzerkleinerung, wie sie etwa bei intensiver Einwirkung von Alkali auf Stärke einsetzt, eine Abnahme der Leitfähigkeit zur Folge hat, und in dem Verhalten von Salzzusätzen (Neutralsalze und alkalisch reagierende Salze), die durchgängig erniedrigend auf die innere Reibung einwirken.

Das Stärkexanthogenat ist durch eine Reihe charakteristischer Reaktionen ausgezeichnet, die in ihrer Gesamtheit

die Auffassung bestätigen, daß wir es mit einer chemisch definierten Verbindung zu tun haben. Wir wollen hier nur auf das Verhalten des Stärkexanthogenats zu Metallsalzlösungen näher eingehen. Die Metallsalzlösungen setzen sich, wie anzunehmen ist, mit dem Stärkexanthogenat zu den betreffenden Metallxanthogenaten um. Hervorzuheben ist, daß Kalkviscose, Bariumviscose und Magnesiumviscose verhältnismäßig leicht löslich sind. Chlorcalcium oder Chlorbarium, die in Alkalistärke sofort eine starke Fällung hervorrufen, rufen in Stärkexanthogenat nur eine verhältnismäßig leichte Trübung hervor. Noch charakteristischer ist das Verhalten der eigentlichen Metallsalze. Auch hier bildet sich in erster Phase das Metallxanthogenat, das aber in Gegenwart von Alkali sich zu den Hydrosolen des betreffenden Oxyds und Natriumxanthogenat umsetzt. Das Natriumxanthogenat verhindert die Ausfällung des Oxyds und wirkt als Schutzkolloid. Dieses Verhalten ist um so bemerkenswerter, weil die Stärke an sich und das Dextrin eine außerordentlich geringe Schutzwirkung ausüben. An der reziproken Goldzahl gemessen, ist sie für Gelatine gleich 100—200, für Dextrin ca. 0,1 und für Kartoffelstärke nur gleich 0,04.<sup>1)</sup>

Arbeitet man mit Lösungen von bestimmter Konzentration, so kommt überhaupt keine Fällung zustande, sondern man erhält unter charakteristischem Farbenumschlag Lösungen von typischem Kolloidcharakter. Mit Silbernitratlösung erhält man beispielsweise eine braunschwarze Lösung von kolloidalem Silberoxyd; Quecksilberoxyd liefert eine gelbe Oxydlösung, die im Licht oder durch gelindes Erwärmen zu kolloidalem Quecksilber reduziert wird. Auch mit Nickel-, Ferro- oder Ferrisalzen, Kupfersulfat, Bleiacetat usw. werden charakteristische Lösungen erhalten, in denen auch nachheriger Zusatz von  $\frac{1}{2}$ -n-NaOH keine Fällung hervorruft.

Aus konzentrierteren Lösungen des Stärkexanthogenats fallen die Xanthogenate der betreffenden Metalle aus. Die Trennung von der Mutterlauge gelingt unschwer, und durch Nachwaschen mit Alkohol können die Verunreinigungen heraus-

<sup>1)</sup> Zsigmondy, Kolloidchemie S. 175; vgl. auch Biltz, Z. f. physik. Chem. 83, 697.



gelöst werden. Diese festen Xanthogenate gehen mit Wasser, nötigenfalls unter Zusatz kleiner Mengen Alkali, unter enormer Volumenvermehrung in Verquellung und zum großen Teil auch wieder in Lösung über. Auf diesem Wege können ohne Schwierigkeit kolloidale Lösungen von Silber und Quecksilber in beträchtlicher Konzentration hergestellt werden. Die Stärkeviscose erinnert in bezug auf ihr Verhalten als Schutzkolloid an die Protalbin- und Lysalbinsäure Pahls.<sup>1)</sup>

Die Zellstoffviscose verhält sich zwar in einigen der angeführten Reaktionen ganz ähnlich, aber ihre Schutzwirkung ist viel geringer und die Lösungen sind natürlich nicht beständig.

Für die Beurteilung der praktischen Seite ist es vor allem wichtig, die Frage zu entscheiden, ob die Beständigkeit der Xanthogenate ausreichend ist, um auch bedeutende Mengen, die oft unter ungünstigen Bedingungen lagern und den wechselnden Temperaturen ausgesetzt sind, in die Hände der Verbraucher geben zu können. Hier können die Erfahrungen des Laboratoriums höchstens als Wegweiser dienen; entscheidend sind die Erfahrungen der Praxis. Die Erfahrungen, die ich in mehrjähriger Beobachtung gesammelt habe, sprechen überwiegend für die Richtigkeit meiner Annahme.

Ganz besonders schwierig ist die sachgemäße Beurteilung des Leimes vom leimtechnischen Standpunkt aus, weil es sehr unsicher ist, auf Grund der Messung bestimmter Eigenschaften ein zutreffendes Werturteil zu fällen. Die Qualität eines Tischlerleimes wird vor allem nach seiner Klebkraft, seiner Gelatinierfähigkeit und nach seiner Ergiebigkeit zu beurteilen sein. Rudeloff<sup>2)</sup> hat in ausgedehnten Untersuchungen Material für die Aufstellung von Normen gesammelt und empfiehlt als bestes Verfahren zur Leimprüfung die Bestimmung der Fugenfestigkeit; sie ist auch nach meinem Dafürhalten der Viscosität vorzuziehen, obwohl Beziehungen zwischen beiden Eigenschaften bestehen. Die Ermittlung der Einflüsse, die günstig oder ungünstig auf die Fugenfestigkeit wirken, ist von großer Bedeutung; ihre genaue Kenntnis ist unerlässlich, um ein vollkommen gleichmäßiges Produkt herstellen zu können. Die

<sup>1)</sup> Ber. 35, 2195—2244 (1902).

<sup>2)</sup> Mitt. aus d. Materialprüfungsamt 1918, Heft 1 u. 2; 1919, Heft 1.

Tabelle 4.

| Wasserzusatz<br>in % des<br>Gewichtes<br>d. Leimmasse | Proben<br>Nr. | Beim Verleimen                      |                 | Dauer der<br>Erhärtung<br>der Leimfuge<br>in Stunden | Beim Erhärten                       |                 | Leimfläche<br>qcm | Fugen-<br>festigkeit<br>kg/qcm |
|-------------------------------------------------------|---------------|-------------------------------------|-----------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------|-------------------|--------------------------------|
|                                                       |               | relative Luft-<br>feuchtigkeit<br>% | Luftwärme<br>°C |                                                      | relative Luft-<br>feuchtigkeit<br>% | Luftwärme<br>°C |                   |                                |
| 0                                                     | 1             |                                     |                 |                                                      |                                     |                 | 25,8              | 50,4                           |
|                                                       | 2             |                                     |                 |                                                      |                                     |                 | 25,2              | 52,8                           |
|                                                       | 3             | 53                                  | 14,2            | 48                                                   | 53 bis 58                           | 14 bis 18       | 25,1              | 40,6                           |
|                                                       | 4             |                                     |                 |                                                      |                                     |                 | 25,2              | 55,6                           |
|                                                       | 5             |                                     |                 |                                                      |                                     |                 | 25,2              | 38,9                           |
|                                                       |               |                                     |                 |                                                      |                                     |                 | Mittel:           | 47,7                           |
| 5                                                     | 6             |                                     |                 |                                                      |                                     |                 | 25,2              | 51,2                           |
|                                                       | 7             |                                     |                 |                                                      |                                     |                 | 25,2              | 42,9                           |
|                                                       | 8             | 53                                  | 14,2            | 48                                                   | 53 bis 58                           | 14 bis 18       | 25,2              | 50,0                           |
|                                                       | 9             |                                     |                 |                                                      |                                     |                 | 25,1              | 47,4                           |
|                                                       | 10            |                                     |                 |                                                      |                                     |                 | 25,2              | 54,4                           |
|                                                       |               |                                     |                 |                                                      |                                     |                 | Mittel:           | 49,2                           |
| 10                                                    | 11            |                                     |                 |                                                      |                                     |                 | 25,4              | 50,4                           |
|                                                       | 12            |                                     |                 |                                                      |                                     |                 | 25,1              | 56,6                           |
|                                                       | 13            | 52                                  | 13,5            | 48                                                   | 52 bis 58                           | 13 bis 18       | 24,6              | 45,5                           |
|                                                       | 14            |                                     |                 |                                                      |                                     |                 | 24,8              | 54,4                           |
|                                                       | 15            |                                     |                 |                                                      |                                     |                 | 24,6              | 48,8                           |
|                                                       |               |                                     |                 |                                                      |                                     |                 | Mittel:           | 51,1                           |

Zum Vergleich: Knochenleim, der auf 100 Gewichtsteile trockenen Leim 150 Gewichtsteile Wasser auf-  
genommen hat, besitzt eine Fugenfestigkeit von 39—54 kg, im Mittel 48 kg/qcm.

Ergebnisse dieser Versuche haben aber ein vorwiegend betriebstechnisches Interesse. Selbstverständlich können die für Tischlerleim aufzustellenden Grundsätze nicht ohne weiteres auf den Xanthogenatleim übertragen werden. Ich möchte hiermit auf einen Punkt hinweisen, dessen Klarstellung wir ebenfalls den Untersuchungen von Rudeloff verdanken; er betrifft die Höchstwerte für die Fugenfestigkeit. Rudeloff hat die höchsten Fugenfestigkeiten ermittelt, die beim Verleimen von Langholz erreicht werden, ohne daß Holzteile ausbrechen; er findet für Eiche 35 kg pro qcm, für Kiefer 27 kg pro qcm. Leime mit höheren Festigkeiten sind daher für Eiche und Kiefer unwirtschaftlich. In dieser Hinsicht wird bei der Beurteilung von Leimen viel gefehlt, weil die Verwendungsgebiete zu wenig in Rücksicht gezogen werden.

Nach Versuchen des Materialprüfungsamtes ist die Fugenfestigkeit des Xanthogenatleimes als sehr günstig zu bezeichnen (vgl. Tabelle 4, S. 326).

Die Anforderungen, die an ein den Tischlerleim ersetzendes Produkt gestellt werden müssen, sind außerordentlich mannigfaltig, und letzten Endes muß man die Gesamtbeurteilung der Praxis überlassen; ich möchte aber wenigstens darauf hinweisen, daß diese Prüfung durch den Verbraucher für den Xanthogenatleim günstig ausgefallen ist.

Wenn ich mir schließlich noch ein Wort über die Aussichten des Verfahrens gestatten darf, so glaube ich, daß der Xanthogenatholzleim auch in normalen Zeitläufen seinen Platz neben dem Knochen- und Lederleim behaupten wird. Wir werden noch auf Jahrzehnte hinaus mit allen uns zur Verfügung stehenden Grundstoffen äußerst wirtschaftlich und planmäßig umgehen müssen und auch mit Rücksicht hierauf ist es nützlich, darauf hinzuweisen, daß die dauernde Einführung eines den Tischlerleim für viele Zwecke ersetzenden Holzleimes bedeutende Mengen hochwertiger Eiweißstoffe für unsere Viehhaltung dauernd frei macht und dadurch einen beträchtlichen Posten von der Summe absetzt, die wir jahrein, jahraus für Kraftfuttermittel an das Ausland<sup>1)</sup> verausgaben müssen.

<sup>1)</sup> Wir haben vor dem Kriege für mehr als eine Milliarde Mark Futtermittel aus dem Ausland bezogen.



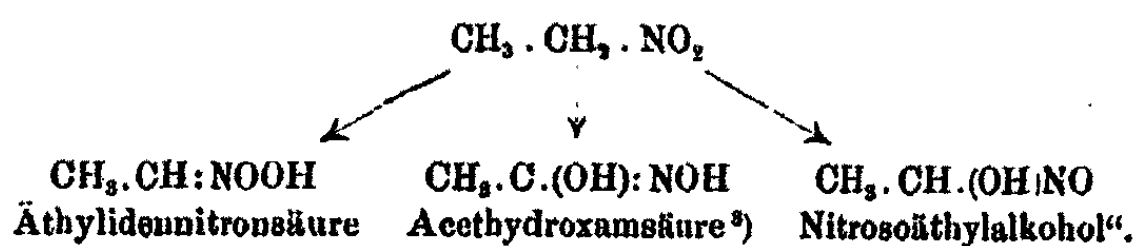
## Bemerkungen zur Umlagerung der Nitroparaffine;

von

E. Bamberger.

(Eingegangen am 28. Dezember 1920.)

Nach Bamberger und Rüst<sup>1)</sup> bildet sich beim Ansäuern einer alkalischen Lösung von Nitroäthan nicht nur, wie längst bekannt, Äthylidennitronsäure (aci-Nitroäthan), sondern auch (ein wenig) Acethydroxamsäure, sowie anscheinend Spuren von Nitrosoäthylalkohol, worauf der stechende Geruch und die himmelblaue, rasch verschwindende Farbe hindeuten.<sup>2)</sup> „Sollte sich diese Annahme als zutreffend erweisen, so hätte man im sukzessiven Zusatz von Lauge und Säure ein Mittel, um Nitroäthan in nicht weniger als drei Isomere umzulagern:



In der Vermutung, daß Nitrosoäthylalkohol vorliegt, wurden wir durch eine frühere, einem ganz anderen Gebiet entstammende Beobachtung von Bamberger und Scheutz<sup>4)</sup> bestärkt: auch bei der Oxydation von Acetaldoxim tritt jene rasch verschwindende blaue Farbe und jener Geruch auf — „vielleicht

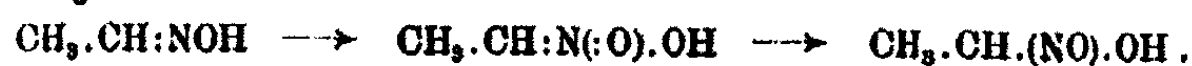
<sup>1)</sup> Ber. 35, 45 (1902).

<sup>2)</sup> Eine ähnliche Beobachtung machten Meister und ich bei Untersuchung der Methazonsäure (Ber. 40, 8444). Dort muß es übrigens in Note 8 heißen:  $\text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$  (statt:  $\text{NOH}$ ).

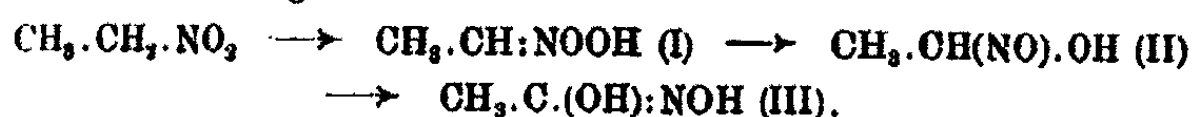
<sup>3)</sup> In der gleichen Arbeit wurde festgestellt, daß sich Nitroparaffine auch direkt, d. h. ohne Vermittlung der Metallsalze, durch Säure in Hydroxamsäuren umwandeln lassen (Ber. 35, 49, 52, 53), was in Bezug auf die Note von Steinkopf [dies. Journ. 84, 698 (1911)], betreffend „das Gleichgewicht Nitrokörper  $\rightleftharpoons$  aci-Nitrokörper“, bemerkt sei.

<sup>4)</sup> Ber. 34, 2081 (1901).

Nitrosoäthylalkohol  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO})\text{OH}$ , durch Umlagerung von  $\text{CH}_3\text{CH}:\text{NOOH}$  entstehend<sup>1)</sup>:



Wie ich die genetischen Beziehungen der drei Umlagerungsprodukte des Nitroäthans deute, ergibt sich daher von selbst; sie werden ausgedrückt durch die Formeln:



Bei der Kurzlebigkeit von II konnte es nicht isoliert und seine Identität mit dem (noch unbekannten) Nitrosoäthylalkohol nicht bestimmt behauptet werden.<sup>1)</sup> Daher ist nicht ausdrücklich bemerkt, daß — wenn unsere Vermutung zutrifft — der Nitrosoäthylalkohol zweifellos im Sinne obiger Formelreihe (I  $\rightarrow$  II  $\rightarrow$  III) entsteht. Diese Schlußfolgerung ist so selbstverständlich, daß die Umlagerung II  $\rightarrow$  III mit Sicherheit vorausgesagt werden kann.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Auf die Möglichkeit, daß ein Pseudonitrol vorliegt, habe ich — obwohl ich es für unwahrscheinlich hielt — hingewiesen [Ber. 44, 5071, 5072 (1911), vgl. auch Baudisch u. Coert (vgl. Ann. 2)], da Pseudonitrole öfter als Zersetzungsprodukte von Nitronsäuren auftreten (Ber. 35, 3886; 36, 703, 704, 707). Daß die bei der Oxydation von Acetoxim beobachtete blaue Farbe (und der stechende Geruch) „vielleicht durch Nitrosoisopropylalkohol (Umlagerungsprodukt von  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{NOOH}$ )“ bedingt sind (Ber. 34, 2031. Note; 44, 5072), ist sehr unwahrscheinlich, da diese Erscheinungen später von Bamberger und Seligman (Ber. 36, 703) auf die Bildung von Propylpseudonitrol zurückgeführt wurden.

<sup>2)</sup> Damit erledigt sich die Bemerkung von Steinkopf u. Jürgens [dies. Journ. 84, 688, Note (1911)], „wir hätten die ... Färbung durch Anwesenheit von Nitrosoäthylalkohol erklärt, ohne aber den Schluß zu ziehen, daß die Bildung der Hydroxamsäuren sich über diese Nitrosoalkohole vollziehen könne“. Daß das „könne“ selbstverständlich ist, bemerkte ich schon in der Mitteilung von Baudisch und Coert [Ber. 45, 1776, Note 3 (1912)]. Die ganz ähnliche Umlagerung



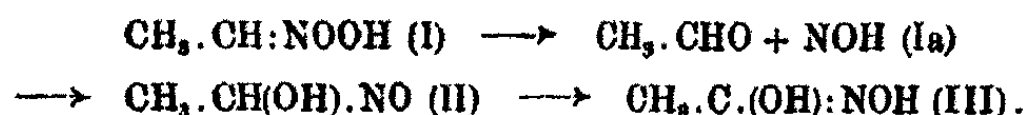
habe ich 3 Monate vor der Mitteilung von Bamberger und Rüst [Ber. 35, 758 (1902)], 9 Jahre vor der von Steinkopf angenommen und bald darauf mit Pemsel [Ber. 36, 54, 58, 59, 85, 348, 359 (1903)] als tatsächlich stattfindend erwiesen. Ich erwähne dies nur, um zu zeigen, daß jene Umlagerung (II  $\rightarrow$  III vgl. den Text) gerade für mich selbstverständlich war.

Daß die mit Pemsel beschriebenen Nitrosoaldehydrazone nach Busch und Kunder [Ber. 49, 317 (1916)] nicht C-Nitrosoverbindungen



### 330 Bamberger: Bem. zur Umlag. der Nitroparaffine.

In derselben Weise sind die Umlagerungsverhältnisse der Nitroparaffine später von Steinkopf und Jürgens<sup>1)</sup> gedeutet worden — nur mit dem Unterschied, daß sie statt der direkten Isomerisation von I zu II zunächst Spaltung der Nitronsäure (I) in Acetaldehyd und Angeli's Nitrosyl annehmen, die sich alsbald zum Nitrosoäthylalkohol wieder vereinigen:

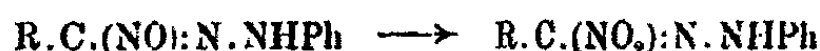


Die von St. und J. theoretisch und experimentell wohl begründete Einschaltung des Zwischenglieds Ia als Vorstufe des Nitrosoäthylalkohols erscheint mir durchaus berechtigt. Durch die von ihnen beobachtete Bildung von Chlornitrosoäthan aus Nitroäthannatrium und Chlorwasserstoff ist die Vermutung von Bamberger und Rüst fast zur Gewißheit geworden — zumal Baudisch und Coert<sup>2)</sup> bald nachher zeigten, daß bei Angeli's Synthese der Acethydroxamsäure aus Acetaldehyd und Nitrosyl — ganz wie beim Ansäuern einer alkalischen Lösung von Nitroäthan — eine blaue, rasch verschwindende Farbe auftritt, die offenbar auf der Bildung von Nitrosoäthylalkohol beruht.

R.C.(NO).N.NHPh, sondern Nitrosamine R.CH:N.(NO)Ph sind, ändert nichts an der Sachlage. Auch B. und K. können die Annahme intermediärer Bildung von C-Nitrosohydrazonen nicht umgehen (l. c. S. 319 ihrer Mitteilung), sonst wäre die von Pemsel und mir festgestellte Umlagerung in die Oxime



und die Oxydation zu C-Nitroverbindungen



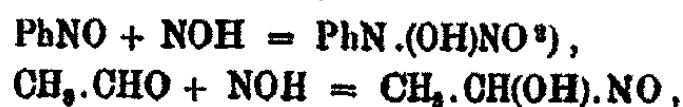
nicht verständlich. Gerade diese beiden Reaktionen bestimmten uns, die Nitrosoaldehydrazone als C-Nitrosoverbindungen anzusprechen.

Die Umlagerung  $\text{>CH.NO} \longrightarrow \text{>C:NOH}$  ist [etwa zu gleicher Zeit (vgl. Ber. 36, 85, Note 2 (1903)) wie die von Pemsel und mir] von Jul. Schmidt [Ber. 35, 2323 (1902)], sowie Piloty und Steinbock (ibid. 3114) beobachtet worden (vgl. auch Wisland, Ann. Chem. 329, 262), nachdem der gleichartige Vorgang schon 1891 von Rob. Behrend und König (Ann. Chem. 263, 219) beim Bis-Nitrosylbenzyl festgestellt war.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 84, 688 (1911).

<sup>2)</sup> Ber. 45, 1777 (1912).

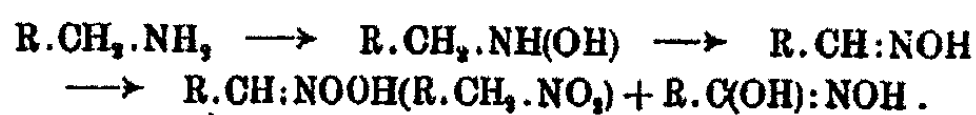
Ich füge hinzu, daß die Synthese des Nitrosophenylhydroxylamins aus Nitrosobenzol und Nitrosyl<sup>1)</sup> von Angeli ein zweifellos analoger Vorgang ist:



bei welchem das Endprodukt indes keine weitere Veränderung erfährt und daher als solches isolierbar ist.

Man kann also mit ziemlicher Bestimmtheit sagen, daß die Umlagerung der Nitroparaffine in der von Bamberger-Rüst, sowie Steinkopf-Jürgens angenommenen Weise vor sich geht.

Bei der Oxydation von Aminen  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$  (oder Oximen  $\text{R} \cdot \text{CH} \cdot \text{NOH}$ ) erhält man ebenfalls<sup>3)</sup> Nitronsäuren und Hydroxamsäuren:

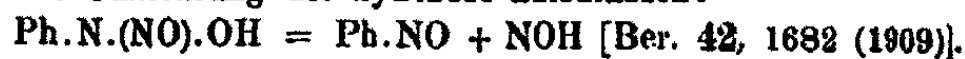


Es wäre indes unberechtigt, in diesem Falle auf genetische Beziehungen dieser letzten zwei Oxydationsprodukte zu schließen. Farben- und Geruchserscheinungen, die auf Zwischenbildung von Nitrosoalkoholen  $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{NO}) \cdot \text{OH}$  deuten, sind hier nicht beobachtet und die Menge der Hydroxamsäuren, die bei Umlagerung der Nitroparaffine stets unbedeutend ist, tritt bei der Oxydation von Aminen oder Oximen oft in den Vordergrund, übertrifft sogar bisweilen<sup>4)</sup> diejenige der Nitronsäuren bzw. Nitroparaffine. Man kann also mit Bestimmtheit nur von einem Nebeneinander, nicht von einem Auseinander der beiden Oxydationsprodukte sprechen, wenn auch die Möglichkeit solcher Beziehungen nicht bestritten werden kann.

In diesem Zusammenhang ist daran zu erinnern, daß bei der Oxydation von Diazotaten die zwei Isomeren<sup>5)</sup> — Diazo-

<sup>1)</sup> Ahrens-Hertzsche Sammlung 13, 14 u. 22 (1908).

<sup>2)</sup> Vielleicht ist die Zerlegung des Nitrosophenylhydroxylamins durch Säuren als Umkehrung der Synthese aufzufassen:



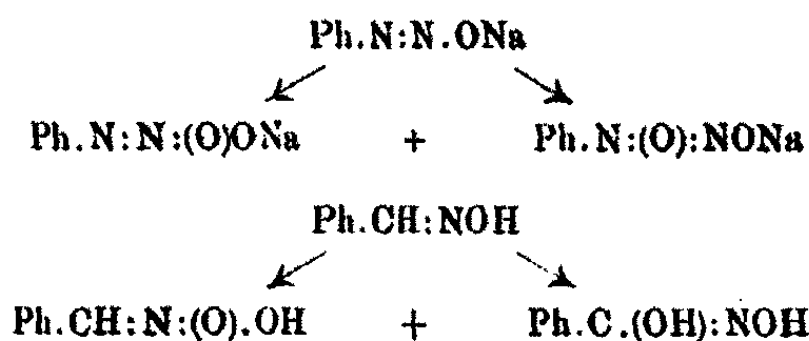
<sup>3)</sup> Ber. 33, 1781 (1900); 34, 2023, 2268 (1901); 35, 3885, 4293, 4299 (1902).

<sup>4)</sup> Ber. 33, 1781 (1900); 34, 2028, 2030 (1901)

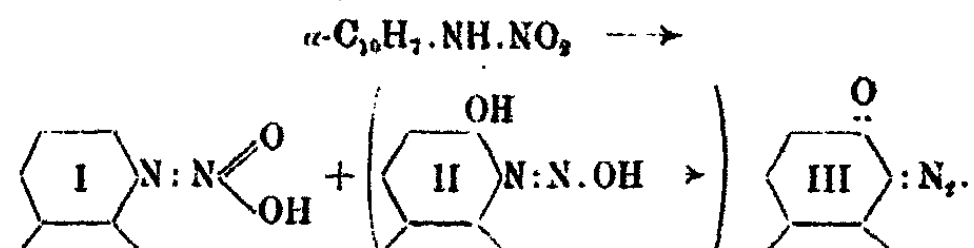
<sup>5)</sup> Ber. 42, 3569 (1909); 45, 2055 (1912).

### 332 Bamberger: Bem. zur Umlag. der Nitroparaffine.

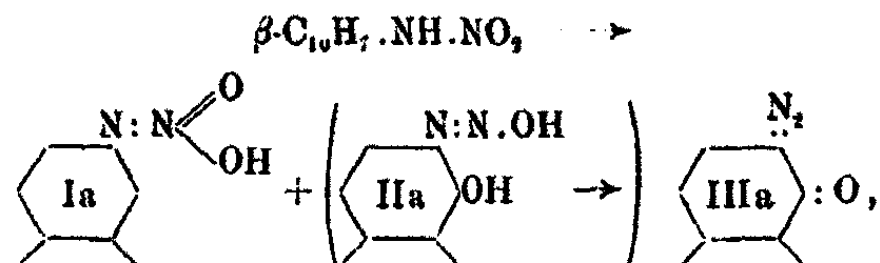
benzolsäuren und Nitrosoarylhydroxylamine — sicherlich nicht auseinander entstehen; denn eine Umlagerung ihrer Salze im einen oder anderen Sinne war nicht zu erzielen<sup>1)</sup>:



Und ferner: Bei der Oxydation von  $\alpha$ -Naphtyldiazotat mit Ferricyankalium<sup>2)</sup> entstehen gleichzeitig die Isomeren,  $\alpha$ -Diazonaphtalinsäure und  $\beta$ -Oxydiazonaphtalin, letzteres in Form seines Anhydrids, des  $\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -diazids:



Obwohl festgestellt wurde, daß das Natriumsalz von I in neutraler oder schwach alkalischer Lösung in III übergeht, ist es keineswegs sicher, daß dies auch unter den bei der Oxydation eingehaltenen Bedingungen der Fall ist — und zwar um so weniger, als die Oxydation von  $\beta$ -Naphtyldiazotat<sup>2)</sup> in Bezug auf die Endprodukte zwar analog verläuft:



die Überführung des Salzes von Ia in IIIa aber vergeblich angestrebt wurde. Bei der Oxydation des  $\beta$ -Naphtylnitramins entsteht daher IIIa unabhängig von Ia.

<sup>1)</sup> Ber. 27, 1554 (1894); 26, 490 (1898); 42, 3571 (1909).

<sup>2)</sup> Unveröffentlichte Versuche.



Mitteilung aus dem chemischen Institut der  
Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten.

5. Mitteilung<sup>1)</sup>:

Über den Einfluß von Chlor und Brom  
auf die Umsetzungsgeschwindigkeit des Benzylchlorids  
mit Natriumäthylat;

von

Hartwig Franzen und Irene Rosenberg.

(Eingegangen am 6. Dezember 1920.)

Vor einiger Zeit<sup>2)</sup> konnte der eine von uns zeigen, daß durch den Eintritt von Methyl in den Kern des Benzylchlorids seine Umsetzungsgeschwindigkeit mit Natriumäthylat erheblich gesteigert wird. Wir haben nun einige halogenierte Benzylchloride in gleicher Weise untersucht um zu sehen, in welcher Weise die Reaktion durch Halogene beeinflusst wird. Die Messungen wurden in gleicher Weise wie früher durchgeführt und  $k$  und  $k^1$  in gleicher Weise berechnet.

*o*-Chlorbenzylchlorid.

Zur Verwendung kam ein Kahlbaumsches Präparat, welches durch mehrfaches Fraktionieren im Vakuum gereinigt wurde.

|                                                                       |   |   |      |   |   |          |
|-----------------------------------------------------------------------|---|---|------|---|---|----------|
| 6 Stunden. Verbraucht 5,6 ccm n/10-Äthylatlg., entspr. 11,2 % Umsatz. |   |   |      |   |   |          |
| 12                                                                    | " | " | 9,7  | " | " | 19,4 " " |
| 18                                                                    | " | " | 13,1 | " | " | 26,2 " " |
| 24                                                                    | " | " | 16,1 | " | " | 32,2 " " |

<sup>1)</sup> 4. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 101, 58 (1920).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 97, 82 (1918).

### 334 Franzen u. Rosenberg: Umsetzungsbeeinfluss.

6 Stunden. Verbraucht 5,6 ccm n/10-Äthylatlsg., entspr. 11,2 % Umsatz.

|    |   |   |      |   |   |      |   |   |
|----|---|---|------|---|---|------|---|---|
| 12 | " | " | 9,3  | " | " | 19,6 | " | " |
| 18 | " | " | 13,1 | " | " | 26,2 | " | " |
| 24 | " | " | 16,1 | " | " | 32,2 | " | " |

| Mittelwerte: |        |        |   | k    | k <sup>1</sup> |
|--------------|--------|--------|---|------|----------------|
| 6 Stunden    | 11,2 % | Umsatz |   | 7,58 | 7,0            |
| 12           | "      | 19,5   | " | 7,28 | 6,8            |
| 18           | "      | 26,2   | " | 7,03 | 7,2            |
| 24           | "      | 32,2   | " | 7,06 |                |
|              |        |        |   | 7,24 | 7,0            |

#### m-Chlorbenzylchlorid.

Der Körper wurde aus m-Chlorbenzylalkohol, welcher durch elektrolytische Reduktion von m-Chlorbenzoesäure nach Mettler erhalten worden war, durch Einwirkung von reinem Thionylchlorid bereitet. 56 g m-Chlorbenzylalkohol werden tropfenweise mit 70 g Thionylchlorid versetzt, wobei unter lebhafter Gasentwicklung Umsetzung eintritt; zur Beendigung der Reaktion wird noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem siedenden Wasserbade erhitzt und dann im Vakuum zweimal destilliert. Sdp. 110 bis 111°<sub>25 mm</sub>. Ausbeute 55 g, entsprechend 87 % der berechneten.

6 Stunden. Verbraucht 6,8 ccm n/10-Äthylatlsg., entspr. 13,6 % Umsatz.

|    |   |   |      |   |   |      |   |   |
|----|---|---|------|---|---|------|---|---|
| 12 | " | " | 11,8 | " | " | 23,6 | " | " |
| 18 | " | " | 15,5 | " | " | 31,0 | " | " |
| 24 | " | " | 18,6 | " | " | 37,2 | " | " |

6 Stunden. Verbraucht 6,8 ccm n/10-Äthylatlsg., entspr. 13,6 % Umsatz.

|    |   |   |      |   |   |      |   |   |
|----|---|---|------|---|---|------|---|---|
| 12 | " | " | 11,8 | " | " | 23,6 | " | " |
| 18 | " | " | 15,5 | " | " | 31,0 | " | " |
| 24 | " | " | 18,8 | " | " | 37,6 | " | " |

| Mittelwerte: |        |        |   | k    | k <sup>1</sup> |
|--------------|--------|--------|---|------|----------------|
| 6 Stunden    | 13,6 % | Umsatz |   | 9,44 | 9,0            |
| 12           | "      | 23,5   | " | 9,22 | 8,5            |
| 18           | "      | 31,0   | " | 9,01 | 8,9            |
| 24           | "      | 37,4   | " | 8,94 |                |
|              |        |        |   | 9,15 | 8,8            |

#### p-Chlorbenzylchlorid.

Zur Verwendung kam ein Kahlbaumsches Präparat, welches durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Ligroin gereinigt wurde.

## Franzen u. Rosenberg: Umsetzungsbeeinfluss. 335

6 Stunden. Verbraucht 8,6 cem n/10-Äthylatlg., entspr. 17,2 % Umsatz.

|    |   |   |      |   |   |      |   |   |
|----|---|---|------|---|---|------|---|---|
| 12 | " | " | 14,5 | " | " | 29,0 | " | " |
| 18 | " | " | 19,0 | " | " | 38,0 | " | " |
| 24 | " | " | 22,6 | " | " | 45,2 | " | " |

6 Stunden. Verbraucht 8,6 cem n/10-Äthylatlg., entspr. 17,2 % Umsatz.

|    |   |   |      |   |   |      |   |   |
|----|---|---|------|---|---|------|---|---|
| 12 | " | " | 14,5 | " | " | 29,0 | " | " |
| 18 | " | " | 19,0 | " | " | 38,0 | " | " |
| 24 | " | " | 22,8 | " | " | 45,6 | " | " |

| Mittelwerte: |        |        |   | k    | k <sup>1</sup> |
|--------------|--------|--------|---|------|----------------|
| 6 Stunden    | 17,2 % | Umsatz |   | 12,4 |                |
| 12           | "      | 29,0   | " | 12,2 | 12,1           |
| 18           | "      | 38,0   | " | 12,2 | 12,2           |
| 24           | "      | 45,4   | " | 12,5 | 13,2           |
|              |        |        |   | 12,4 | 12,5           |

### o-Brombenzylchlorid.

Der Körper wurde ebenso wie das m-Chlorbenzylchlorid aus nach Mettler bereitetem o-Brombenzylalkohol durch Umsetzung mit Thionylchlorid gewonnen und durch mehrfache Destillation im Vakuum gereinigt. Aus 48 g o-Brombenzylalkohol und 50 g Thionylchlorid wurden 45 g o-Brombenzylchlorid vom Sdp. 112—117°<sub>17 mm</sub> erhalten, was einer Ausbeute von 85% der berechneten entspricht.

6 Stunden. Verbraucht 5,2 cem n/10-Äthylatlg., entspr. 10,4 % Umsatz.

|    |   |   |      |   |   |      |   |   |
|----|---|---|------|---|---|------|---|---|
| 12 | " | " | 8,9  | " | " | 17,8 | " | " |
| 18 | " | " | 12,0 | " | " | 24,0 | " | " |
| 24 | " | " | 14,9 | " | " | 29,8 | " | " |

6 Stunden. Verbraucht 5,2 cem n/10-Äthylatlg., entspr. 10,4 % Umsatz.

|    |   |   |      |   |   |      |   |   |
|----|---|---|------|---|---|------|---|---|
| 12 | " | " | 8,9  | " | " | 17,8 | " | " |
| 18 | " | " | 12,1 | " | " | 24,2 | " | " |
| 24 | " | " | 14,9 | " | " | 29,8 | " | " |

| Mittelwerte: |        |        |   | k    | k <sup>1</sup> |
|--------------|--------|--------|---|------|----------------|
| 6 Stunden    | 10,4 % | Umsatz |   | 6,95 |                |
| 12           | "      | 17,8   | " | 6,50 | 6,0            |
| 18           | "      | 24,1   | " | 6,38 | 6,1            |
| 24           | "      | 29,8   | " | 6,38 | 6,4            |
|              |        |        |   | 6,52 | 6,2            |

### m-Brombenzylchlorid.

Auch dieser Körper wurde in gleicher Weise wie der vorhergehende aus elektrolytisch dargestelltem m-Brombenzyl-



### 336 Franzen u. Rosenberg: Umsetzungsbeeinfluss.

alkohol durch Einwirkung von Thionylchlorid gewonnen. 67 g m-Brombenzylalkohol und 65 g Thionylchlorid gaben 51 g m-Brombenzylchlorid vom Sdp.  $119^{\circ}_{18\text{ mm}}$ , was einer Ausbeute von 69% der berechneten entspricht.

6 Stunden. Verbraucht 7,0 ccm n/10-Äthylatlg., entspr. 14,0 % Umsatz.

|    |   |   |      |   |   |      |   |   |
|----|---|---|------|---|---|------|---|---|
| 12 | " | " | 12,0 | " | " | 24,0 | " | " |
| 18 | " | " | 16,0 | " | " | 32,0 | " | " |
| 24 | " | " | 18,9 | " | " | 37,8 | " | " |

6 Stunden. Verbraucht 7,1 ccm n/10-Äthylatlg., entspr. 14,2 % Umsatz.

|    |   |   |      |   |   |      |   |   |
|----|---|---|------|---|---|------|---|---|
| 12 | " | " | 12,0 | " | " | 24,0 | " | " |
| 18 | " | " | 16,0 | " | " | 32,0 | " | " |
| 24 | " | " | 19,8 | " | " | 38,6 | " | " |

| Mittelwerte: |      |          |   | k    | k <sup>1</sup> |
|--------------|------|----------|---|------|----------------|
| 6 Stunden    | 14,1 | % Umsatz |   | 9,85 |                |
| 12           | 24,1 | "        | " | 9,52 | 9,2            |
| 18           | 32,0 | "        | " | 9,42 | 9,2            |
| 24           | 38,2 | "        | " | 9,26 | 8,9            |
|              |      |          |   | 9,51 | 9,1            |

Die früher für Benzylchlorid und die drei Methylbenzylchloride erhaltenen mittleren Werte (% Umsatz nach 24 Stunden und k<sup>1</sup>) waren die folgenden:

|                       | % Umsatz | k <sup>1</sup> |
|-----------------------|----------|----------------|
| Benzylchlorid . . . . | 30,6     | 6,40           |
| o-Methyl- " . . . .   | 52,0     | 16,2           |
| m- " " . . . .        | 32,4     | 7,14           |
| p- " " . . . .        | 40,5     | 10,1           |

und die jetzt für die halogenierten Benzylchloride ermittelten die folgenden:

|                               | % Umsatz | k <sup>1</sup> |
|-------------------------------|----------|----------------|
| o-Chlor-benzylchlorid . . . . | 32,2     | 7,0            |
| m- " " . . . .                | 37,4     | 8,8            |
| p- " " . . . .                | 45,4     | 12,5           |
| o-Brom- " . . . .             | 29,8     | 6,2            |
| m- " " . . . .                | 38,2     | 9,1            |

Die Zahlen zeigen zunächst, daß sowohl durch den Eintritt von Methyl als auch durch den von Chlor in die drei Kernstellungen des Benzylchlorids seine Umsetzungsgeschwindigkeit mit Natriumäthylat erhöht wird; m-ständiges Brom vergrößert sie ebenfalls, während o-ständiges sie um wenig herabsetzt. Weiter zeigen die Zahlen, daß o-ständiges Methyl die Umsetzungsgeschwindigkeit am meisten heraufsetzt, dann

folgt p-ständiges und schließlich m-ständiges, welches nur einen ganz geringen vergrößernden Einfluß ausübt. Anders ist die Sachlage bei dem Einfluß von Chlor; in diesem Falle übt p-ständiges den größten Einfluß aus, dann folgt m-ständiges und schließlich o-ständiges, dessen Einfluß geringfügig ist. Die gleiche Reihenfolge wie unter dem Einfluß von Chlor scheint auch unter dem von Brom vorhanden zu sein; wenigstens reagiert o-Brombenzylchlorid langsamer als die m-Verbindung. Beim Vergleich der mit den Chlor- und Brombenzylchloriden erhaltenen Zahlen ergibt sich, daß der Unterschied des Einflusses dieser beiden Halogene nur geringfügig ist; wenigstens gilt das für die o- und m-Stellung. Während o-ständiges Chlor die Umsetzungsgeschwindigkeit um ein geringfügiges steigert, wird sie durch o-ständiges Brom um ein geringfügiges herabgesetzt; m-ständiges Chlor und m-ständiges Brom beeinflussen jedoch in gleichem Sinne, indem beide die Reaktion ziemlich erheblich beschleunigen; bemerkenswert ist, daß m-ständiges Brom einen etwas größeren Einfluß als m-ständiges Chlor ausübt, während bei den o-ständigen Halogenen das Umgekehrte der Fall ist.

Interessant ist ein Vergleich des Einflusses der drei Substituenten, Methyl, Chlor und Brom auf die eben besprochene Umsetzung mit ihrem Einfluß auf andere Reaktionen.

In der 1. Mitteilung<sup>1)</sup> hat der eine von uns die Reaktionsgeschwindigkeit verschiedener substituierter Phenylhydrazine durch Zinnchlorür und Salzsäure gemessen und für den Grundkörper selbst und seine Methyl-Chlor- und Bromsubstitutionsprodukte folgende Werte (% Umsatz in 96 Stunden und  $k^1$ ) erhalten:

|           |                        | % Umsatz | $k^1$ |
|-----------|------------------------|----------|-------|
|           | Phenylhydrazin . . . . | 16,3     | 0,019 |
| o-Methyl- | " . . . .              | 41,1     | 0,055 |
| m- "      | " . . . .              | 18,9     | 0,021 |
| p- "      | " . . . .              | 37,3     | 0,043 |
| o-Chlor-  | " . . . .              | 20,8     | 0,023 |
| m- "      | " . . . .              | 12,3     | 0,012 |
| p- "      | " . . . .              | 17,8     | 0,020 |
| o-Brom-   | " . . . .              | 18,8     | 0,017 |
| m- "      | " . . . .              | 12,7     | 0,013 |
| p- "      | " . . . .              | 16,7     | 0,018 |

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 97, 61 (1918).



Sowohl bei dieser Reaktion als auch bei der Umsetzung der Benzylchloride mit Natriumäthylat wird durch den Einfluß von Methyl die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht; auch der Einfluß der Stellung von Methyl ist in beiden Fällen der gleiche; die Reihenfolge ist  $o > p > m$ . In dem Einfluß von Chlor sind jedoch Unterschiede vorhanden. Während  $o$ - und  $p$ -ständiges Chlor die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins steigert, setzt  $m$ -ständiges sie herab; bei der Umsetzung des Benzylchlorids mit Natriumäthylat übt Chlor jedoch einen ausschließlich steigernden Einfluß aus. Auch der Einfluß der Stellung von Chlor ist bei beiden Umsetzungen verschieden. Bei der ersten Reaktion ist die Reihenfolge  $o > p > m$  und bei der zweiten  $p > m > o$ . In dem Einfluß von Brom auf die beiden Umsetzungen sind ebenfalls Abweichungen bemerkbar. Auf die Reduktion des Phenylhydrazins übt Brom in allen drei Stellungen einen kleinen verzögernden Einfluß aus, während er auf die Umsetzung des Benzylchlorids mit Natriumäthylat entweder steigernd oder verzögernd ist. Auch hier ist der Einfluß der Stellung wieder verschieden; bei der ersten Reaktion ist die Reihenfolge  $p > o > m$  und bei der zweiten  $m > o$ . Die Unterschiede in der Größe des Einflusses der beiden Halogene sind bei beiden Umsetzungen nur gering.

In der 3. Mitteilung<sup>1)</sup> hat der eine von uns den Einfluß verschiedener Substituenten auf die Farbe von Benzol- und Phenolpikraten gemessen. Einige der dort mitgeteilten Zahlen (Ende der Schwärzung in  $\lambda$  in  $\mu\mu$  bei 100 mm Schichtdicke) mögen hier des besseren Vergleichs wegen aufgeführt werden:

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| $o$ -Kresol . . . . .       | 525 |
| $m$ - „ . . . . .           | 518 |
| $p$ - „ . . . . .           | 539 |
| $o$ -Chlor-phenol . . . . . | 483 |
| $m$ - „ „ . . . . .         | 482 |
| $p$ - „ „ . . . . .         | 493 |
| $o$ -Brom- „ . . . . .      | 484 |
| $m$ - „ „ . . . . .         | 488 |
| $p$ - „ „ . . . . .         | 496 |

In diesem Falle übt Methyl in allen drei Stellungen einen farbvertiefenden Einfluß aus, ebenso wie es bei den eben be-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 98, 67 (1918).

sprochenen Umsetzungen in allen drei Stellungen die Reaktionsgeschwindigkeit steigert. Der Einfluß der Stellung ist bei den Pikraten  $p \rangle o \rangle m$ , während er bei den beiden ersten Umsetzungen  $o \rangle p \rangle m$  war. Chlor übt ebenso wie Methyl in allen drei Stellungen einen farbvertiefenden Einfluß aus. Bei der Reduktion des Phenylhydrazins beschleunigte Chlor in der o- und p-Stellung die Umsetzung und verzögerte sie in der m-Stellung. Bei der Umsetzung des Benzylchlorids mit Natriumäthylat übt Chlor in allen drei Stellungen einen beschleunigenden Einfluß aus. Der Einfluß der Stellung von Chlor auf die Farbe ist  $p \rangle o \rangle m$ , bei der Reduktion des Phenylhydrazins  $o \rangle p \rangle m$  und bei der Umsetzung des Benzylchlorids mit Natriumäthylat  $p \rangle m \rangle o$ . Ebenso wie Chlor und Methyl übt Brom in allen drei Stellungen einen farbvertiefenden Einfluß aus. Bei der Reduktion des Phenylhydrazins verzögert Brom in allen drei Stellungen die Reaktion und bei der Umsetzung des Benzylchlorids mit Natriumäthylat war sein Einfluß entweder verzögernd oder verstärkend. Der Einfluß der Stellung von Brom auf die Farbe ist  $p \rangle o \rangle m$ , bei der Reduktion des Phenylhydrazins  $p \rangle o \rangle m$  und bei der Umsetzung des Benzylchlorids mit Natriumäthylat  $m \rangle o$ . Die Unterschiede in der Größe des Einflusses der beiden Halogene auf die Farbe sind auch wieder geringfügig.

Betrachtet man die drei Reaktionen noch einmal zusammenfassend, so ergibt sich ein Unterschied in der Beeinflussungsweise durch Methyl einerseits und durch die beiden Halogene andererseits. Methyl übt einen ausschließlich steigenden Einfluß aus, während die beiden Halogene entweder steigend oder schwächend wirken können. Der Einfluß der Stellung von Methyl ist entweder  $o \rangle p \rangle m$  oder  $p \rangle o \rangle m$ ; es übt also in der m-Stellung immer den geringsten Einfluß aus. Der Einfluß der Stellung der beiden Halogene ist entweder  $o \rangle p \rangle m$  oder  $p \rangle o \rangle m$  oder schließlich  $p \rangle m \rangle o$ ; die beiden Halogene können also in der m-Stellung einen größeren Einfluß als in der o-Stellung ausüben.

#### Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Arbeit lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

340 Franzen u. Rosenberg: Umsetzungsbeeinfluss.

1. Durch den Eintritt von Methyl und von Chlor in die drei Kernstellungen des Benzylchlorids wird seine Umsetzungsfähigkeit mit Natriumäthylat gesteigert; m-ständiges Brom steigert ebenfalls, während o-ständiges sie herabsetzt.

2. Der Einfluß der Stellung der drei Substituenten auf die Umsetzung ist beim Methyl  $o > p > m$ , beim Chlor  $p > m > o$  und beim Brom  $m > o$ .

3. Bei der Umsetzung des Benzylchlorids mit Natriumäthylat, bei der Reduktion des Phenylhydrazins mit Zinnchlorür und Salzsäure und bei den Pikraten übt Methyl einen ausschließlich reaktionssteigernden bzw. farbvertiefenden Einfluß aus, während die beiden Halogene steigernd oder hindernd wirken können.

4. Bei den drei Umsetzungen übt m-ständiges Methyl immer einen kleineren Einfluß als o- und p-ständiges aus; dagegen kann m-ständiges Halogen stärker als o-ständiges beeinflussen.

5. Die Unterschiede in dem Einfluß der beiden Halogene sind bei allen drei Umsetzungen recht geringfügig.



Mitteilung aus dem allgem. chemischen Institut der  
Universität Göttingen.

Über die Einwirkung von Salzsäure auf die Tetroxyde  
des Rutheniums und des Osmiums;

von

Heinrich Remy.

(Eingegangen am 6. Dezember 1920.)

Vor einigen Jahren berichtete J. Milbauer in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup>, daß das Tetroxyd des Osmiums nach seiner Untersuchung durch konzentrierte Salzsäure bei Zimmertemperatur zersetzt werde, im Gegensatz zu älteren Literaturdaten; und zwar sollte diese Zersetzung zum Osmiummonoxyd bzw. zum Dichlorid des Osmiums führen.

Die Unvereinbarkeit dieser letzteren Angabe mit früher in Gemeinschaft mit Bornemann und mit Rathsburg angestellten Versuchen veranlaßte O. Ruff, die Beobachtung Milbauers nachprüfen zu lassen. Eine Bestätigung derselben konnte nach der gleichfalls in dieser Zeitschrift<sup>2)</sup> veröffentlichten Mitteilung von Ruff und S. Mugdan nicht erzielt werden; vielmehr blieb nicht nur das verwandte Osmiumtetroxyd, sondern auch das Rutheniumtetroxyd, das zum Vergleich herangezogen wurde, weil es allenfalls als Verunreinigung des von Milbauer benutzten Osmiumtetroxyds hätte in Betracht kommen können, bei den unter Ruffs Leitung unternommenen Versuchen völlig unzersetzt (soweit es nicht durch den angewandten Gasstrom in die vorgelegte Kaliumjodidlösung hinübergeführt war).

Gelegentlich einer von mir in Angriff genommenen Untersuchung über die Verbindungen des Rutheniums<sup>3)</sup> fand ich

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 96, 188 (1917).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 98, 143 (1918).

<sup>3)</sup> Z. f. anorg. u. allgem. Chem. 113, 229 (1920).

jedoch, daß Ruthentetroxyd zweifellos durch konzentrierte Salzsäure bereits bei Zimmertemperatur vollkommen zersetzt werden kann. Dies schien zunächst mit den Beobachtungen Ruffs und Mugdans in unvereinbarem Gegensatz zu stehen, weshalb ich mich zu einer Nachprüfung unter sorgfältiger Beobachtung der Versuchsbedingungen entschloß. Da die Untersuchung dieser Autoren sich vorwiegend auf das Tetroxyd des Osmiums bezieht, wandte ich mich diesem zum genaueren Studium der in Frage kommenden Faktoren zu, wobei ich auf die Reinheit der zur Reaktion verwandten Stoffe mein besonderes Augenmerk richtete.

Die Untersuchung hat ergeben, daß die Einwirkung der Salzsäure auf das Osmiumtetroxyd erheblich von deren Konzentration abhängig ist. Durch Salzsäure vom spez. Gewicht  $> 1,160$  wird Osmiumtetroxyd bei Zimmertemperatur mit merklicher Geschwindigkeit unter Chlorentwicklung zersetzt. Hierbei geht jedoch das Osmium nicht in den zweiwertigen Zustand über, wie Milbauer behauptet, sondern in den vierwertigen. Die Zersetzung erfolgt auch bei Verwendung reiner Materialien; zudem ist die Anwesenheit auch größerer Mengen der hauptsächlich in Frage kommenden Verunreinigungen ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Eine erhebliche Erhöhung der Zersetzungsgeschwindigkeit läßt sich dagegen durch weitere Steigerung der Salzsäurekonzentration erzielen. Bei Verwendung einer Salzsäure vom spez. Gewicht 1,190 geht die Reaktion selbst bei Null Grad mit beträchtlicher Geschwindigkeit vonstatten.

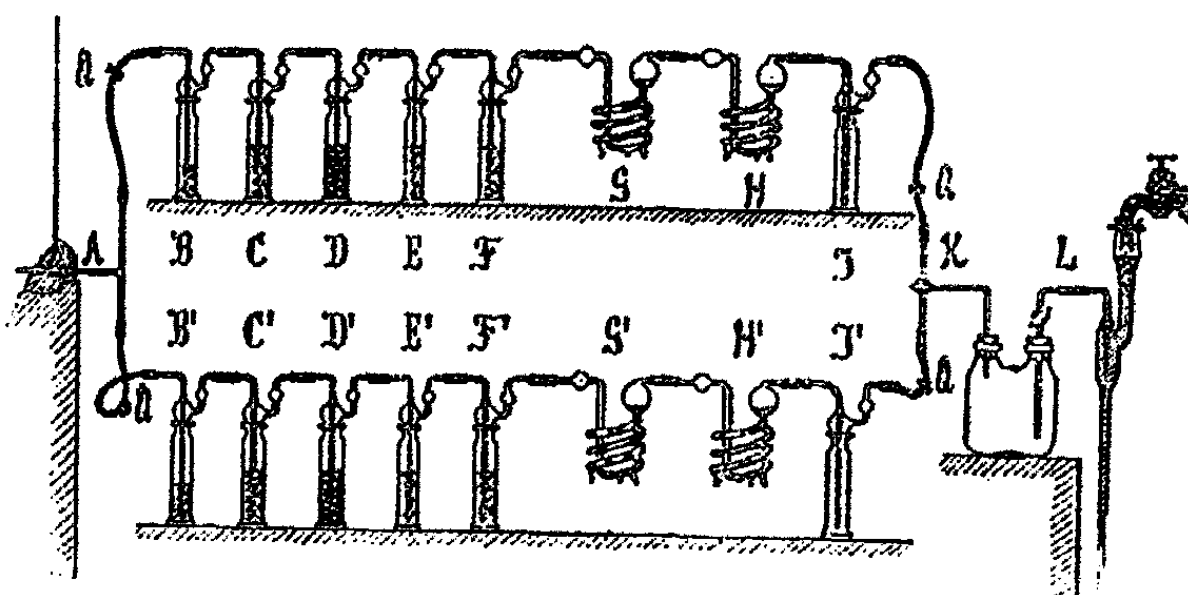
Die Angabe Milbauers, daß Osmiumtetroxyd durch konzentrierte Salzsäure bei Zimmertemperatur zersetzt wird, ist also dahingehend zu präzisieren, daß die Zersetzung durch Salzsäure vom spez. Gewicht 1,160 und mehr erfolgt. Der von Milbauer abweichende Befund Ruffs und Mugdans findet darin seine Erklärung, daß diese, wie Herr Prof. Ruff auf meine Anfrage mir freundlicherweise brieflich mitteilte, zu ihren Versuchen eine Salzsäure vom spez. Gewicht 1,124 benutzt haben. Bezüglich des entstehenden Reaktionsproduktes ist die Angabe Milbauers in dem oben von mir angegebenen Sinne richtig zu stellen.

Noch leichter als das Osmiumtetroxyd wird das Tetroxyd des Rutheniums durch Salzsäure zerlegt<sup>1)</sup>; jedoch geht in diesem Falle die Reduktion (ebenso wie in der Hitze) bis zur dritten Ladungsstufe des Metalls.

### Experimenteller Teil.

#### a) Apparatur.

Die von mir benutzte Apparatur, welche sich von der Milbauers nur durch einige zweckmäßige Abänderungen, die aber auf den Reaktionsmechanismus ohne Einfluß sind, unterscheidet, ist in der nachstehenden Figur skizziert.



Die Drechselschen Waschflaschen *C* bis *F* enthielten je 50 ccm konzentrierte Salzsäure, in *B* befanden sich 20 ccm Wasser, in die Winklerschlangen *G* und *H* wurden je 5 ccm 5 prozentige Kaliumjodidlösung gegeben. Von *L* aus wurde mittels Wasserstrahlpumpe frische Außenluft durchgesaugt, weshalb das Zuleitungsrohr *A* durch eine Bohrung des Fensterrahmens hindurchgeführt war. Die Regulierung des Luftstromes erfolgte durch die Schraubenquetschhähne *Q*. In die Flasche *D* wurde zu der Salzsäure das zu untersuchende Osmiumtetroxyd gegeben. Dem Beispiele Milbauers folgend, baute ich eine

<sup>1)</sup> Hierüber wird demnächst in anderem Zusammenhange berichtet werden.



#### 344 Remy: Über die Einwirkung von Salzsäure usw.

zweite Reihe *B'* bis *H'* auf, benutzte diese aber nicht wie jener zur gleichzeitigen Ausführung blinder Kontrollversuche (ohne Zusatz von Osmiumtetroxyd), sondern ich benutzte beide Reihen meist gleichzeitig für die Untersuchung der Tetroxydzersetzung, nachdem eine größere Anzahl von blinden Versuchen vorher, und zwar in beiden Reihen angestellt worden war. Natürlich standen die Flaschenreihen, die in der Figur übereinander gezeichnet sind, auf dem Arbeitstisch nebeneinander. Um nach Belieben die eine oder die andere Reihe oder beide gleichzeitig an die Saugpumpe anschließen zu können, war bei *K* ein Dreiweghahn angebracht. Die leeren Flaschen *J* und *J'* dienten als Sicherheitsflaschen, um einen Verlust von möglichenfalls überspritzender Kaliumjodidlösung zu verhindern.

Die Versuche wurden teilweise bei Tageslicht, teilweise bei künstlicher Beleuchtung ausgeführt. Ein Einfluß des Lichtes auf die Reaktion war nicht zu konstatieren.

##### b) Blinde Versuche.

Die Einwirkung des Tetroxyds auf die konzentrierte Salzsäure wurde von mir, ebenso wie es von seiten Milbauers geschehen war, in der Weise untersucht, daß beobachtet wurde, ob sich in der Waschflasche *D* (bzw. *D'*) Chlor bildete. Letzteres ist daran erkennbar, daß es durch den die Flaschenbatterie passierenden Luftstrom in die Winklerschlangen übergeführt wird und dortselbst die äquivalente Menge Jod in Freiheit setzt. Es wird jedoch auch in den blinden Versuchen etwas Jod ausgeschieden. Dies beruht offenbar darauf, daß die durch den Luftstrom mitgeführten Salzsäuredämpfe Jodwasserstoff freimachen, der dann durch den Luftsauerstoff allmählich oxydiert wird. Wenn diese Annahme richtig ist, muß die Menge des in einer bestimmten Zeit ausgeschiedenen Jods von der Konzentration der vorgeschalteten Salzsäure abhängig sein. Dies ist tatsächlich der Fall, wie die folgende Tabelle 1 zeigt, in der die jeweils von dem in Freiheit gesetzten Jod verbrauchten Quantitäten einer 0,10021 normalen Natriumthiosulfatlösung angeführt sind.

Tabelle 1.

| Versuchs-Nr. | Temperatur ° C | Durchschnittliche Blasenzahl pro Minute | Versuchsdauer in Stunden | Verbrauchte Thio-sulfatlösung in cem | cem Thiosulfatlösg. pro Stunde | cem Thiosulfatlösg. pro 1000 Luftblasen | Bemerkungen                                                             |
|--------------|----------------|-----------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 1 a          | 23             | ca. 40                                  | 4                        | 0,81                                 | 0,20                           | 0,08                                    |                                                                         |
| b            | "              | ca. 50                                  | "                        | 1,04                                 | 0,26                           | 0,09                                    |                                                                         |
| 2 a          | 23             | 32                                      | 5 1/2                    | 1,10                                 | 0,20                           | 0,10                                    |                                                                         |
| b            | "              | 43                                      | "                        | 0,82                                 | 0,15                           | 0,06                                    |                                                                         |
| 3 a          | 22             | 28                                      | 4                        | 0,08                                 | 0,02                           | 0,01                                    | Flasche F enthielt statt Salzsäure konzentrierte Schwefelsäure          |
| b            | "              | 19                                      | "                        | 0,10                                 | 0,025                          | 0,02                                    |                                                                         |
| 4 a          | 21             | 49                                      | 6                        | 0,70                                 | 0,12                           | 0,04                                    | Wie 3 a                                                                 |
| b            | "              | 47                                      | "                        | 0,09                                 | 0,015                          | 0,005                                   | In Flasche D' frische konz. Salzsäure eingefüllt                        |
| 5 a          | 21             | 36                                      | 4                        | 0,13                                 | 0,03                           | 0,015                                   | In Flasche D frische konz. Salzsäure, in Flasche F Salzsäure wie früher |
| b            | "              | 32                                      | "                        | 0,04                                 | 0,01                           | 0,005                                   |                                                                         |
| 6 a          | 20             | 99                                      | 4                        | 0,21                                 | 0,05                           | 0,01                                    |                                                                         |
| b            | "              | 96                                      | "                        | 0,63                                 | 0,13                           | 0,03                                    | In Flasche D' und E' frische konz. Salzsäure eingefüllt                 |

Unter a und b sind die mit den beiden korrespondierenden Reihen der Apparatur erhaltenen Ergebnisse eingetragen. Soweit nichts anderes bemerkt, wurden die in den einzelnen Flaschen befindlichen Lösungen zwischen den aufeinanderfolgenden blinden Versuchen nicht ausgewechselt.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß bei frisch eingefüllter Salzsäure (vom spez. Gewicht 1,175 bei 21° C) ganz bedeutend mehr Jod in Freiheit gesetzt wurde, als wenn die Salzsäure infolge Luftdurchleitens sich bereits verdünnt hatte. Nach ungefähr zehnstündigem Durchleiten hat sich die Salzsäurekonzentration so weit vermindert, daß die Einwirkung der Säuredämpfe auf die Kaliumjodidlösung praktisch außer acht gelassen werden kann. Auch Einschalten einer Flasche mit frischer Salzsäure bei D ändert daran nichts Wesentliches (Versuch 4 b



und 5 a), wenngleich die Einschaltung mehrerer Flaschen mit frischer Salzsäure eine merkliche Steigerung der Jodausscheidung herbeiführt (Versuch 6 b).

Für die Versuche mit Tetroxyd folgte hieraus, daß zur Vermeidung von erheblichen Fehlern in der Ermittlung des aus der Salzsäure in Freiheit gesetzten Chlors keine zu konzentrierte Säure sich in den Flaschen *C*, *E* und *F* befinden durfte. Es wurde daher entweder bei jedem Versuch so lange Luft durch diese Flaschen geleitet, bis die vorgelegte Kaliumjodidlösung keine nennenswerte Jodausscheidung mehr erkennen ließ, oder es wurde von vornherein in diese Flaschen eine so weit mit Wasser verdünnte Salzsäure gegeben, daß eine Jodausscheidung durch (mittelbare) Wirkung von Säuredämpfen nicht in Frage kommen konnte.

#### c) Versuche mit Osmiumtetroxyd.

##### Versuch 7.

Annähernd 0,56 g<sup>1)</sup> reines, krystallisiertes Osmiumtetroxyd wurde in Flasche *D* gegeben, 50 ccm konzentrierte Salzsäure (spez. Gewicht 1,175 bei 21° C) zugefügt und Luft durchgeleitet.

Die Geschwindigkeit des Luftstromes betrug bei diesem und den folgenden Versuchen ca. 40—50 Blasen pro Minute.

Die Auflösung in der Salzsäure erfolgte sehr langsam; dabei färbte sich die Flüssigkeit in der Flasche *D* erst ganz schwach gelb, später orange, allmählich wurde auch die Salzsäure in Flasche *E* schwach gelb, die in *F* dagegen wurde nicht erkennbar gefärbt.

Folgende Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die in den vorgelegten Winklerschlangen ausgeschiedenen Jodmengen<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Die Zahl bezieht sich auf die abgewogene Menge. Wegen der Flüchtigkeit des Tetroxyds geht bei der Überführung aus dem Wügelglas in das Reaktionsgefäß ein merklicher Teil verloren, falls keine besonderen Einrichtungen zur Verhinderung dieses Verlustes getroffen sind. Die wirklich in das Reaktionsgefäß gebrachte Menge betrug in diesem Versuch 0,5403 g (vgl. weiter unten).

<sup>2)</sup> Wenn sich in der ersten Winklerschlange Jodat gebildet hatte, wurde die darin befindliche Lösung vor der Titration in 50 ccm an gesäuerte Kaliumjodidlösung fließen gelassen.

bzw. die diesen entsprechenden Quantitäten der zu ihrer Titration verwandten 0,10021 normalen Thiosulfatlösung.

Tabelle 2.

| Dauer des Luftdurchleitens                                                   | Versuchs-<br>temperatur | Verbrauchte<br>Thiosulfatlösung |
|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| 6 1/2 Stunden . . . . .                                                      | 18°                     | 78,70 ccm                       |
| weitere 6 " . . . . .                                                        | "                       | 6,81 "                          |
| Nach 10 1/2 stündigem Stehen über<br>Nacht                                   |                         |                                 |
| weitere 6 Stunden . . . . .                                                  | "                       | 3,62 "                          |
| " 6 " . . . . .                                                              | "                       | 0,20 "                          |
| Nach 12 stündigem Stehen über<br>Nacht                                       |                         |                                 |
| weitere 6 Stunden . . . . .                                                  | "                       | 0,23 "                          |
| " 4 " . . . . .                                                              | "                       | 0,13 "                          |
|                                                                              |                         | 84,69 ccm                       |
| Die nach dem Versuch hinterbliebenen Lösungen<br>verbrauchten noch . . . . . |                         | 0,15 ccm                        |
| Gesamtverbrauch . . . . .                                                    |                         | 84,84 ccm                       |

Man sieht, daß in den ersten Stunden mehr als das Tausendfache der in den blinden Versuchen ausgeschiedenen Jodmenge in Freiheit gesetzt wurde, ein Zeichen, daß sich in der Tat durch Reaktion des Tetroxyds mit der Salzsäure Chlor gebildet hatte. In den Flaschen *D* und *E* ließ sich nach Auseinandernehmen der Apparatur überhaupt kein unverändertes Tetroxyd mehr nachweisen. Nur der Inhalt der Flasche *F* roch ganz schwach nach Osmiumtetroxyd und schied (nach Verdünnen) auf Zusatz von Kaliumjodidlösung noch etwas Jod aus, 0,15 ccm der Thiosulfatlösung entsprechend.

Versuch 8.

Da die zu dem vorangehenden Versuch verwandte Salzsäure mit 10 prozent. Ammoniumrhodanidlösung eine, wenn auch äußerst schwache Eisenreaktion gab, wurde von jetzt an nur noch aus Kochsalz und reiner Schwefelsäure frisch hergestellte Salzsäure benutzt. Im vorliegenden Versuche wurden

### 348 Remy: Über die Einwirkung von Salzsäure usw.

zu 50 ccm einer solchen Säure vom spez. Gewicht 1,190 bei 18° C zwei sehr schön ausgebildete und vollkommen durchsichtige Krystalle von Osmiumtetroxyd (= 0,14 g) gegeben. Dieselben lösten sich in der hochkonzentrierten Säure schnell auf unter Bildung einer intensiv gelben Lösung. Die Flaschen *C*, *E* und *F* enthielten die gleiche reine Salzsäure, jedoch mit 10 ccm destilliertem Wasser verdünnt. Über die Zersetzung des Tetroxyds gibt folgende Tabelle 3 Auskunft. Nach Auseinandernehmen der Apparatur waren nur noch Spuren von Osmiumtetroxyd in den Flaschen nachweisbar (weniger als 2 Tropfen der Thiosulfatlösung entsprechend).

Tabelle 3.

| Dauer des Luft-durchleitens | Versuchs-temperatur | Verbrauchte Thiosulfatlösung |
|-----------------------------|---------------------|------------------------------|
| 6 Stunden                   | 18,5°               | 20,87 ccm                    |
| weitere 4 „                 | 19°                 | 0,18 „                       |
| „ 2 „                       | 19°                 | 0,11 „                       |
| Insgesamt                   |                     | 21,11 ccm                    |

Wie aus diesem Versuch hervorgeht, tritt die Zersetzung auch bei Verwendung reinsten Materials ein. Deutlich ist sogar eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber dem vorhergehenden Versuch eingetreten. Es lag nahe, diese auf die größere Konzentration der Salzsäure zurückzuführen.

### Versuche 9 und 10.

Um diese Annahme auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde nunmehr auch die Einwirkung von Osmiumtetroxyd auf Salzsäure vom spez. Gewicht 1,160 und 1,140 untersucht. Dieselbe war aus frisch bereiteter reiner Salzsäure durch entsprechendes Verdünnen mit Wasser hergestellt. Die Waschflaschen *C*, *E* und *F* bzw. *C'*, *E'* und *F'* enthielten in diesem Falle Salzsäure der gleichen Konzentration wie *D* bzw. *D'*.



Tabelle 4.

| Versuch 9.<br>Angewandt 0,24 g OsO <sub>4</sub><br>Spez. Gew. der Salz-<br>säure = 1,160 (bei 18°) | Versuchs-<br>tempe-<br>ratur | Dauer<br>des Luft-<br>durchleitens | Versuch 10.<br>Angewandt 0,18 g OsO <sub>4</sub><br>Spez. Gew. der Salz-<br>säure = 1,140 (bei 18°) |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Verbrauchte Thio-<br>sulfatlösung                                                                  |                              |                                    | Verbrauchte Thio-<br>sulfatlösung                                                                   |
| 1,56 ccm                                                                                           | 18,5°                        | 3 Stdn.                            | 0,00 ccm                                                                                            |
| 6,57 „                                                                                             | 19°                          | weitere 3 „                        | 0,03 „                                                                                              |
| 5,17 „                                                                                             | 18°                          | „ 3 1/2 „                          | 0,02 „                                                                                              |
| 1,52 „                                                                                             | 18°                          | „ 3 „                              | 0,21 „                                                                                              |

Die Tabelle und ihr Vergleich mit den Tabellen 2 und 3 erweist klar die Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Salzsäurekonzentration. Während die Zersetzung des Tetroxyds durch Salzsäure vom spez. Gewicht 1,190 nach 6 Stunden praktisch beendet ist, erfordert die Zersetzung durch Salzsäure vom spez. Gewicht 1,175 mehr als das Doppelte dieser Zeit; durch Salzsäure vom spez. Gewicht 1,160 ist nach 12 Stunden noch nicht die Hälfte<sup>1)</sup> des Tetroxyds zersetzt und durch Salzsäure vom spez. Gewicht 1,140 tritt innerhalb der gleichen Zeit keine merkliche Zersetzung mehr ein.

Versuch 11.

Ogleich auf möglichste Reinheit der in den Versuchen 8 bis 10 verwandten Substanzen besonderes Augenmerk gerichtet war, wurden doch noch Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob etwa die Salze des Eisens oder des Ammoniums (von denen minimale Spuren als Verunreinigungen selbst der frisch hergestellten Salzsäure hätten in Betracht kommen können, obgleich sie analytisch nicht nachweisbar waren) katalytisch beschleunigend auf den in Frage stehenden Prozeß einwirken.

<sup>1)</sup> Der Zersetzung von 0,24 g Osmiumtetroxyd würde, da das Osmium in die vierte Ladungsstufe übergeht (vgl. weiter unten), ein Verbrauch von 37,6 ccm Thiosulfatlösung entsprechen, während insgesamt erst 14,82 ccm verbraucht sind.

350 Remy: Über die Einwirkung von Salzsäure usw.

0,13 g Osmiumtetroxyd wurden zu 50 ccm frisch hergestellter Salzsäure vom spez. Gewicht 1,165 (bei 18°) gegeben und in der gleichen Anordnung wie sonst Luft durchgeleitet.

Nach 2 Stunden wurden verbraucht (Versuchstemperatur = 18°): 0,56 ccm Thiosulfatlösung. Jetzt wurde eine Prise Ammoniumchlorid zu der Lösung in Flasche *D* hinzugefügt.

Verbrauch nach weiteren 2 Stunden (Versuchstemperatur = 18°): 1,06 ccm Thiosulfatlösung. Dann wurde 9 1/2 Stunden über Nacht ruhig stehen gelassen, darauf wieder Luft durchgeleitet.

Verbrauch nach weiteren

6 Stunden (Versuchstemperatur = 18°): 4,65 ccm Thiosulfatlösung.

6 " ( " = 19°): 1,98 " "

2 " ( " = 19°): 0,58 " "

Auch hier ist, selbst nach 27 Stunden, noch nicht die Hälfte des Tetroxyds zersetzt<sup>1)</sup> und eine Beschleunigung der Reaktion durch das zugesetzte Ammoniumchlorid, wie der Vergleich mit Versuch 9 lehrt, nicht zu konstatieren.

Versuch 12.

Ebensowenig konnte eine Salzsäure vom spez. Gew. 1,140, die mit Osmiumtetroxyd nicht reagierte (nach dreistündigem Luftdurchleiten bei 18°: Verbrauch 0,00 ccm Thiosulfatlösung), durch Zusatz von Eisenchlorid zur Reaktion angeregt werden (nach Zusatz von Eisenchlorid und weiter dreistündigem Luftdurchleiten bei 18°: Verbrauch 0,00 ccm Thiosulfatlösung).

Versuch 13.

Ein anderer Teil der im Anfang von Versuch 12 verwandten Salzsäure wurde nicht mit Eisenchlorid versetzt, sondern mit Salzsäuregas gesättigt. Als darauf wieder Luft durchgeleitet wurde, gab die Lösung eine bedeutende Menge Chlor ab. Bei diesem Versuch wurde folgendermaßen verfahren:

In die etwa 0,07 g Osmiumtetroxyd enthaltende Salzsäure der Flasche *D* (vom spez. Gewicht 1,140), die auch nach fünf-

<sup>1)</sup> Insgesamt sind 8,78 ccm Thiosulfatlösung verbraucht. Der völligen Zersetzung der verwandten Substanzmenge würden 20 ccm entsprechen (vgl. die vorige Anm.).

stündigem Luftdurchleiten (bei 18–19°) noch keine Jodausscheidung hervorgerufen hatte, wurde aus Kochsalz und reiner Schwefelsäure bereitetes Salzsäuregas eingeleitet, das eine Waschflasche mit reiner konzentrierter Schwefelsäure passiert hatte. Die Flaschen *E* und *F* blieben hierbei vorgeschaltet, ebenso eine Winklerschlange. Die Flaschen *D*, *E* und *F* wurden durch Eiswasser gekühlt. Nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Einleiten eines ziemlich kräftigen Chlorwasserstoffstromes wurde die in der vorgeschalteten Schlange befindliche Kaliumjodidlösung titriert: Verbrauch 0,06 ccm Thiosulfatlösung. Nun wurde, während die Apparatur genau wie bei den früheren Untersuchungen zusammengesetzt war, nur daß die Flaschen *D*, *E* und *F* in Eiswasser standen, 3 Stunden lang Luft durchgeleitet. Als bald nach Einschalten des Luftstromes erfolgte erhebliche Jodausscheidung. Nach Verlauf der 3 Stunden betrug die zur Entfärbung benötigte Thiosulfatmenge 10,22 ccm der verwandten Lösung. Nach elfstündigem Stehen über Nacht und weiter noch sechsstündigem Luftdurchsaugen (bei 18°) wurde noch eine 0,47 ccm Thiosulfatlösung entsprechende Jodmenge in Freiheit gesetzt. Die Salzsäure in den Waschflaschen *E* und *F* enthielt nach dem Auseinandernehmen der Apparatur nur noch Spuren unzersetzten Osmiumtetroxyds, in Flasche *D* war solches überhaupt nicht mehr nachweisbar.

Dieser Versuch zeigt besonders deutlich, daß es für die Osmiumtetroxydzersetzung nur auf die Konzentration der Salzsäure ankommt. In derselben Lösung, die zunächst keine Spur von Tetroxydzersetzung aufweist, wird nach Sättigen mit Salzsäuregas (das in seinem Reinheitsgrad vollkommen dem vorher zur Darstellung der bereits in der Apparatur befindlichen Salzsäurelösungen verwandten entspricht) das Tetroxyd im Verlauf weniger Stunden, selbst bei der Temperatur des schmelzenden Eises, vollständig zersetzt.

Die Oxydationsstufe, in die das Osmium bei der Reaktion des Tetroxyds mit der Salzsäure übergeführt wird, ergibt sich aus der bei diesem Prozeß durch ein bestimmtes Quantum Osmiumtetroxyd in Freiheit gesetzte Chlormenge. Um das



352 Remy: Über die Einwirkung von Salzsäure usw.

Verhältnis der letzteren zu jenem zu ermitteln, wurde der Betrag des in Versuch 7 tatsächlich angewandten<sup>1)</sup> Osmiumtetroxyds dadurch genauer bestimmt, daß aus der nach diesem Versuch hinterbliebenen salzsauren Lösung das Osmium durch Zusatz von Kalilauge als Hydroxyd gefällt und letzteres nach dem von Ruff und Bornemann<sup>2)</sup> ausgearbeiteten Verfahren mit Kaliumpermanganat titriert wurde. Hieraus ergab sich das Quantum des zu dem Versuch verwandten Tetroxyds zu 0,5403 g. Diese Menge müßte beim Übergang in die fünfte Ladungsstufe eine 63,45 ccm der verwandten (1,0021 normalen) Thiosulfatlösung äquivalente Chlormenge aus der Salzsäure in Freiheit setzen; ein Verbrauch von 84,65 ccm Thiosulfatlösung entspräche dem Übergang des Osmiums in die vierte und ein solcher von 105,8 ccm dem in die dritte Ladungsstufe. Der Verbrauch von 84,84 ccm Thiosulfatlösung in Versuch 7 (wovon noch ein Geringes für die Oxydation der Kaliumjodidlösung durch den Luftsauerstoff gemäß den Versuchen 1—6 in Abzug zu bringen ist) zeigt demnach, daß das Osmium durch die Salzsäure in die vierte Ladungsstufe übergeführt wurde. Dieser Ladungsänderung entsprechen innerhalb der Versuchsfehler auch die im 8. und 13. Versuch verbrauchten Thiosulfatmengen. Die anderen Versuche, die nicht bis zur vollständigen Zersetzung des Tetroxyds durchgeführt wurden, lassen sich zur Berechnung der Ladungsänderung naturgemäß nicht heranziehen. Ich beabsichtige, den vorliegenden Befund bezüglich der Oxydationsstufe, in welche das Osmium bei der Reaktion des Tetroxyds mit der Salzsäure übergeht, noch durch eine eingehendere Untersuchung des hierbei gebildeten Produktes, das wohl als eine wasserlösliche Form des Osmechlorids oder wahrscheinlicher als eine komplexe Chlorosmesäure anzusprechen sein wird, sicherzustellen.

<sup>1)</sup> Vgl. die Anm. 1 S. 346.

<sup>2)</sup> Z. f. anorg. Chem. 65, 439 (1910).

