

45. Walter Fuchs und Gabriele Landsmann: Über Walchowit.

(Eingegangen am 3. Dezember 1926.)

In der Gegend von Walchov, nördlich von Brünn, in Mähren findet man im Hangenden von Braunkohlen-Lagern der Kreide-Formation ein organisches Mineral, den sog. Walchowit¹⁾. Der amorphe Stoff bildet rundliche Knollen von Nuß- bis Faustgröße, die geringen Aschen-Gehalt besitzen, oberflächlich graubraun bis dunkel gefärbt sind, sich leicht zerbrechen lassen und an den Oberflächen sodann muscheligen Bruch, sowie gebliche Farbe und größeren oder geringeren Fettglanz zeigen. Die Härte beträgt 1.5—2, die Dichte 1.1. In dem Harze liegt offenbar ein Überrest jener Pflanzen vor, deren Körper schließlich das Material der Braunkohlen-Lager geliefert haben.

Wir haben den Körper zunächst durch Wiederholung älterer Elementaranalysen, sowie durch Feststellung einiger Konstanten, wie Säure-, Verseifungs- und Jodzahl, vorläufig charakterisiert. Es ergab sich das Bild, daß hier ein Kohlenwasserstoff-Gemisch mit sauerstoff-haltigen Beimengungen vorliege. Bei Oxydationsversuchen wurden keine besonders kennzeichnenden Produkte erhalten. Die Reduktion mit Hilfe der Zinkstaub-Destillation lieferte in schlechter Ausbeute ein flüssiges Destillat, welches als Sesquiterpen (alkohol)-Gemisch charakterisiert werden konnte.

Indes verfolgten wir alsbald im Hinblick auf allgemeine Probleme der Harz-Chemie das Ziel, das anorphe Material mit möglichste guten Ausbeuten in irgendwie besser definierbare Produkte zu verwandeln. In unseren darauf gerichteten Bemühungen fanden wir 2 Methoden erfolgversprechend, welche der eine von uns schon vor längerer Zeit als zu guten Ausbeuten führend erkannt hatte.

Die erste dieser Methoden besteht darin, das feingepulverte Material, innig mit Silberpulver gemengt, der trocknen Destillation zu unterwerfen. Durch die in dieser Richtung noch nicht benutzte vortreffliche Wärme-Leitfähigkeit des Silberpulvers wird zerstörende Überhitzung vermieden, und man erhält in einer Ausbeute von mindestens 75 % ein flüssiges Destillat, das als Gemisch verschiedener Terpene vorläufig charakterisiert werden konnte. Das Verfahren scheint nach verschiedenen Versuchen ein allgemeiner Weg zu sein, um bei der Untersuchung von Harzen, Goudron u. ä., ohne erhebliche Substanzverluste, Depolymerisation zu flüssigen Produkten erzwingen zu können.

Die zweite Methode bestand in der Behandlung des Produktes mit Schwefelsäure. Läßt man in der Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur konz. Schwefelsäure auf Walchowit einwirken, so entweichen Ströme von schwefliger Säure. Führt man die Einwirkung aber so durch, daß man feingepulverte Substanz unter gutem Rühren in eisgekühlte konz. Säure einträgt, so geht der größte Teil des Materials ohne erhebliche Schwefeldioxyd-Entwicklung in eine tief-braun gefärbte Lösung. Beim Zersetzen dieser Lösung mit Eis erhält man dann ein Produkt, welches zum Unterschied

¹⁾ vergl. Naumann-Zirkel, Elemente der Mineralogie, S. 879 [1907]. — Über einen ähnlichen Stoff, den Ajkait aus Ungarn, haben kürzlich G. Zechmeister und V. Vrabély, B. 59, 1426 [1926], einiges mitgeteilt.

vom Ausgangsmaterial in Chloroform größtenteils löslich ist und auch charakteristische Farbenreaktionen gibt, durch die das Produkt, wenn es auch amorph ist, doch seine Zugehörigkeit zu den Terpenen verrät.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß wir den Walchowit, ein organisches Mineral aus Mähren, als polymeres Harz, welches zum größten Teil aus Sesquiterpenen aufgebaut ist, charakterisieren konnten. Mit dem Ausbau unserer Untersuchung, insbesondere der Übertragung unserer Methoden auf häufiger anzutreffende Harze, sind wir beschäftigt.

Beschreibung der Versuche.

Analytische Daten.

Das fein zerkleinerte Mineral ist ein hellgelbes, amorphes Pulver, unlöslich in allen untersuchten organischen Lösungsmitteln, löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe unter Entwicklung von Schwefeldioxyd.

Säurezahl: 0. Verseifungszahl: 42.5. Jodzahl nach Margosches: 0, nach Hübl: 0, nach Hanuš: 33.2. -- 0.2445 g Sbst.: 0.7115 g CO₂, 0.2200 g H₂O, 0.0074 g Asche. Gef. C 79.34, H 9.99, Asche 3.00 (in der aschen-freien Sbst.: C 81.8, H 10.3).

Oxydation.

Das Pulver (10 g) wird in einem Kolben mit Rückflußkühler mit Kalilauge versetzt und Permanganat-Lösung bis zum Bestehenbleiben der Farbe in der Siedehitze zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasserdampf destilliert; es geht nichts über. Sodann wird abgesaugt. Der Braunstein-Schlamm liefert bei der Zersetzung mit Schwefelsäure die Hauptmenge des Ausgangsmaterials unverändert wieder. Die alkalische Lösung wird eingeeengt und angesäuert; es fallen geringe Mengen einer amorphen Säure aus, welche undeutlich bei etwa 68° schmilzt, keine Harzsäure-Reaktionen gibt, löslich in Äther, Alkohol und Ammoniak ist und ein in Wasser unlösliches Calciumsalz mit etwa 5% Ca liefert. Das saure Filtrat von dieser Säure gibt bei der Wasserdampf-Destillation eine flüchtige Fettsäure, wahrscheinlich Propionsäure.

Zinkstaub-Destillation.

Bei dieser liefern etwa 10 g Substanz 1 ccm eines grünbraun fluoreszierenden Öles, welches die Farbenreaktionen der Sesquiterpene²⁾ gibt: mit Vanillin und Salzsäure eine rotviolette, mit Eisessig und Schwefelsäure eine rote, in Schwefelkohlenstoff mit Schwefelsäure und Salpetersäure eine rote Färbung. Das Öl siedet von 170° an, der Hauptmenge nach von 220—300°.

0.2218 g Sbst.: 0.6588 g CO₂, 0.2106 g H₂O.

C₁₅H₂₆O. Ber. C 81.00, H 11.80. Gef. C 81.0, H 10.6.

Trockne Destillation.

Beim Arbeiten in einer gläsernen Retorte erhält man in einer Ausbeute von nicht über 25% ein bräunliches Öl, welches Sesquiterpen-Reaktionen gibt. Die trockne Destillation gelingt viel besser, wenn man 1 Teil Substanz mit seinem gleichen Volumen Silberpulver vermischt und die Mischung aus einer kupfernen Retorte unter vermindertem Druck destilliert. Man erhält 75—90% Destillat, welches im Vakuum von 15 mm in 6 Fraktionen

²⁾ vergl. Rosenthaler, Nachweis organ. Verbindungen, S. 27.

und einen hochviscosen Rückstand zerlegt werden konnte. Die 2.—5. Fraktion wurden in annähernd gleichen Mengen erhalten.

Fraktion Nr.	Siedegrenzen	Dichte	Säurezahl	Verseifungszahl	Esterzahl	Jodzahl
1	150—170 ⁰		3	13.9	11	118
2	190 ⁰	0.9416	2.6	9.4	7	125
3	210 ⁰	0.9680	4.9	19	14	81
4	230 ⁰	0.9864	7.4	24.4	17	110
5	250 ⁰		10.8	29	18	75
6	270 ⁰		16.8	31	14	72

Alle Fraktionen sind angenehm riechende, gelbliche bis grünliche Öle, die in den mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmitteln, sowie in Aceton und Pyridin löslich sind. Die einzelnen Fraktionen geben die bereits erwähnten Sesquiterpen-Reaktionen.

Analysen-Beispiele: 3. Fraktion: 0.1924 g Sbst.: 0.5961 g CO₂, 0.1687 g H₂O.
— 5. Fraktion: 0.1655 g Sbst.: 0.5207 g CO₂, 0.1125 g H₂O.
C₃₁H₂₄. Ber. C 88.15, H 11.85. Gef. C 84.5, H 9.8 (3. Frakt.). C 85.8, H 7.8 (5. Frakt.).

Oxydation der Destillate: Die vereinigten Fraktionen 1—5 wurden in gleicher Weise wie der Walchowit selbst mit Kali und Permanganat oxydiert. Der abgesaugte Braunstein-Schlamm wird mit Schwefelsäure zersetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende Öl ist wohl zur Hauptsache unverändertes Ausgangsmaterial; denn es gibt mit Vanillin-Salzsäure Violettfärbung, mit Eisessig-Schwefelsäure Rotfärbung und läßt sich im Vakuum zum größten Teil von 190—260⁰ fraktionieren.

Das alkalische Filtrat vom Braunstein-Schlamm wird eingeeengt, mit Schwefelsäure angesäuert und liefert so eine geringe Menge der gleichen amorphen Säure vom Schmp. etwa 68⁰, die auch aus Walchowit selbst erhalten wurde. Das saure Filtrat liefert bei der Wasserdampf-Destillation eine flüchtige Fettsäure, die durch die Analyse ihres wasser-löslichen Calciumsalzes als Propionsäure erkannt wurde.

Reduktion der Destillate: Die vereinigten Fraktionen 1—4 wurden mit Wasserstoff und Nickel nach Sabatier bei etwa 300⁰ reduziert. Man erhält ein hellgelbes, leicht bewegliches Öl, welches unter gewöhnlichem Druck in 4 Fraktionen mit den Siedegrenzen 200, 245, 265 und 300⁰ zerlegt wurde. Die 3., von 245—265⁰ siedende Fraktion stellt die Hauptmenge dar; diese Fraktion wurde in 2 Unterfraktionen mit der Siedegrenze 255⁰ zerlegt; die Dichten dieser beiden Unterfraktionen wurden zu 0.9042 bzw. 0.9220 gefunden.

Mit Eisessig und einer Spur Schwefelsäure geben alle 4 Fraktionen eine rote Färbung, mit Vanillin-Salzsäure eine rotviolette. Die 2. und 3. Fraktion geben mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure in Schwefelkohlenstoff eine violette Färbung. Mit Salzsäure geben die 1. und 2. Fraktion rosa, die 3. und 4. Fraktion gelbe Färbung.

Die Jodzahlen liegen erheblich niedriger als bei den nicht hydrierten Fraktionen.

Der „Schwefelsäure-Gang“.

Ein Teil Walchowit wird unter Rühren allmählich in die 30-fache Menge gut gekühlter Schwefelsäure eingetragen; hernach wird auf Eis aus-

gegossen, der flockig-voluminöse Niederschlag abfiltriert und säure-frei gewaschen. Allzu scharfes Trocknen ist nicht zu empfehlen. Man übergießt den auf Ton kurz getrockneten Niederschlag in einem Kölbchen mit Chloroform, trocknet mit Kaliumcarbonat, filtriert und versetzt eventuell die filtrierte Lösung, welche starke, grünbraune Fluoreszenz zeigt, mit $\frac{1}{10}$ ihres Volumens Äther. Nach neuerlicher Filtration, Trocknen und Abdampfen hinterbleibt das Produkt als hellgelbes, amorphes Pulver; die Ausbeute beträgt 60%.

Die Chloroform-Lösung des Körpers reduziert Fehlings Lösung, sowie ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und färbt farblose fuchsin-schweflige Säure rot. Mit einer Spur Schwefelsäure entsteht Rotfärbung, mit Vanillin-Salzsäure Violettfärbung.

Säurezahl: 0. Verseifungszahl: 59.7. Jodzahl übereinstimmend nach Margosches, nach Hübl und nach Hanuš: 16.9.

Durch Einleiten von trockenem Salzsäure-Gas in die Chloroform-Lösung entsteht unter Dunkelrot-Färbung ein amorphes, wiederum in allen Lösungsmitteln unlösliches und keine Farbenreaktionen gebendes Produkt. Bei der Oxydation des Chloroform-Körpers mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung verhält sich der Körper wie das Ausgangsmaterial selbst.

Brünn, Deutsch. Techn. Hochschule, Institut für organische, Agrikultur- u. Nahrungsmittel-Chemie.

46. Heinrich Rheinboldt und Martin Dewald: Über ein krystallisiertes blaues Pseudonitrol.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1926.)

Pseudonitrole werden ganz allgemein charakterisiert als Stoffe, die im krystallisierten Zustande farblos, geschmolzen oder gelöst intensiv blau sind¹⁾. Die farblosen, festen Verbindungen sind bimolekular, die blauen, gelösten monomolekular²⁾. Außerdem gibt es Pseudonitrole, die nur als blaue Flüssigkeiten bekannt sind³⁾.

Demgegenüber erhielten wir bei der Einwirkung von Alkylnitrit und Salpetersäure auf Dibenzyl-ketoxim, $(C_6H_5.CH_2)_2C:N.OH$, blaue Krystalle des 1.3-Diphenyl-propylpseudonitrols (I), während bei gleicher Reaktion aus Diäthyl-ketoxim und Di-*n*-propylketoxim die bekannten farblosen Pseudonitrole entstehen⁴⁾.

¹⁾ Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie, 2. Aufl., I, 407, 411 [1907]. — Richter-Anschütz, Chemie d. Kohlenstoffverbindungen I, 173 [1909]. — J. Schmidt, Lehrb. d. organ. Chemie, 3. Aufl., 149 [1922]. — Houben-Weyl, Methoden d. organ. Chemie, 2. Aufl., 4, 53, 200 [1924]. — J. v. Braun, Lehrb. d. organ. Chemie, 72, 86 [1925].

²⁾ O. Piloty und A. Stock, B. 35, 3094, 3100 [1902]. — J. Schmidt, B. 33, 875 [1900]. ³⁾ G. Born, B. 29, 94 [1896].

⁴⁾ Diesen Versuchen lag die Absicht zugrunde, zu prüfen, ob sich auf diesem Wege die den Chlor-nitroso-kohlenwasserstoffen $R.CCl(NO).R$ entsprechenden Nitrat-nitroso-kohlenwasserstoffe $R.C(O.NO_2)(NO).R$ gewinnen lassen. Über die Darstellung ersterer aus Ketoximen und Nitrosylchlorid wird in den Annalen berichtet werden.