

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

76. Jahrg. Nr. 10. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 957—1097. — 6. Oktober.

150. Robert Schwarz: Pyrogene Kohlenwasserstoffsynthesen im Abschreckrohr, IV. Mittel.*): Die Oxydation des Äthylens.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg Pr.]
(Eingegangen am 2. August 1943.)

Die langsame Verbrennung (Oxydation) des Äthylens ist bereits mehrfach Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen und hat auch, wie die Patentliteratur zeigt, technisches Interesse, wegen der Möglichkeit, auf diesem Wege Formaldehyd herzustellen, erlangt.

Die älteste Arbeit stammt von Schützenberger¹⁾, der 1879 feststellte, daß aus einem Äthylen-Sauerstoff-Gemisch, das bei 400° durch eine Glasröhre strömt, beachtliche Mengen von Methylenoxyd entstehen. Später haben dann W. A. Bone und R. V. Wheeler²⁾ sowohl in strömendem als auch stehendem Gasgemisch eingehendere quantitative Messungen über die langsame Verbrennung des Äthylens durchgeführt und auch theoretische Betrachtungen über den Chemismus der Reaktion angestellt, auf die weiter unten noch zurückzukommen sein wird.

R. Willstätter³⁾ hat auf die Darstellung von Formaldehyd aus Äthylen ein Patent erhalten und in Gemeinschaft mit M. Bommer⁴⁾ sein Verfahren und dessen Ergebnisse genauer beschrieben. Die letzteren werden am besten mit seinen eigenen Worten wiedergegeben⁵⁾: „Unter sehr verschiedenen Versuchsbedingungen, nämlich bei Variation der Teildrucke von Äthylen und Sauerstoff in weiten Grenzen und in breitem Temperaturbereich, fanden wir die Konzentration des isolierbaren Formaldehyds nur wenig veränderlich; der Aldehyd trat nie mehr als ungefähr 2-volumprozentig auf. Was darüber hinaus an Formaldehyd entstanden war, hatte sich zersetzt und wurde als Kohlenoxyd im Reaktionsprodukt gefunden.“

Bei einer thermischen Reaktion, die, wie die in Rede stehende, ein thermolabiles Produkt liefert, sind im Hinblick auf die apparativen Bedingungen schlechte Ausbeuten keineswegs verwunderlich. Sehr aussichtsvoll erschien es aber, die Reaktion in dem von uns schon mehrfach mit gutem Erfolg benutzten Abschreckrohr ablaufen zu lassen, da mit den in ihm herrschenden Bedingungen ein günstigerer Verlauf mit sehr viel höheren Ausbeuten zu erwarten war.

*) III. Mittel.: Journ. prakt. Chem. [2] **161**, 137 [1942].

¹⁾ Bull. Soc. chim. France [2] **31**, 482 [1879].

²⁾ Journ. chem. Soc. London **83**, 1074 [1903].

³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 350922. Betreffe weiterer Patente s. Ullmanns, Enzyklopädie, Bd. I, S. 754.

⁴⁾ A. **422**, 36 [1920].

⁵⁾ Fußn. 4, S. 40.

Wir führten zunächst eine Reihe Vorversuche qualitativer Art durch, indem wir dem Äthylen einige Procente Sauerstoff beimengten und das Gasgemisch durch ein Abschreckrohr leiteten, dessen Silitstab eine Temperatur von 500° besaß. Dabei ergaben sich die aus den älteren Arbeiten bereits bekannten Reaktionsprodukte Formaldehyd und Acetaldehyd. Ferner wurden Wasser, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Acetylen festgestellt. Da der Verwendung beliebiger Äthylen-Sauerstoff-Gemische unsere Unkenntnis der Explosionsgrenze eines solchen Gemisches entgegenstand, wurde diese zunächst einmal ermittelt. Äthylen wurde mit steigenden Mengen Sauerstoff vermischt und das Gemisch dem Durchschlag eines elektrischen Funkens ausgesetzt. Hierbei ergab sich ein überraschend hoher Grenzwert; wir fanden, daß bei Normaldruck ein Gemisch von 37% Sauerstoff und 63% Äthylen noch nicht, ein Gemisch von 38% Sauerstoff und 62% Äthylen aber explodiert. Wir konnten also ohne Gefahr Mischungen bis zu 35% im Abschreckrohr der langsamen Oxydation unterwerfen. Einige quantitative Vorversuche lehrten, daß das Temperaturoptimum bei 500° liegt. Infolgedessen wurde die Hauptreihe, bei der die Abhängigkeit der Ausbeuten von der Sauerstoffkonzentration ermittelt werden sollte, bei dieser Temperatur durchgeführt.

Was die analytische Methodik angeht, so haben wir die Summe der beiden Aldehyde nach Platonow und den Formaldehyd nach der Methode von Romjin bestimmt, ferner wurde das die Apparatur verlassende Gasgemisch auf Kohlendioxyd, Äthylen, Acetylen, Sauerstoff und Kohlenoxyd hin analysiert (s. Versuchsteil). Als Beispiel für die Methodik sind im Versuchsteil die Daten eines Einzelversuchs wiedergegeben. Sämtliche Versuche dieser Reihe sind in Tafel 1 zusammengestellt und in der Abbild. graphisch dargestellt.

Tafel 1.

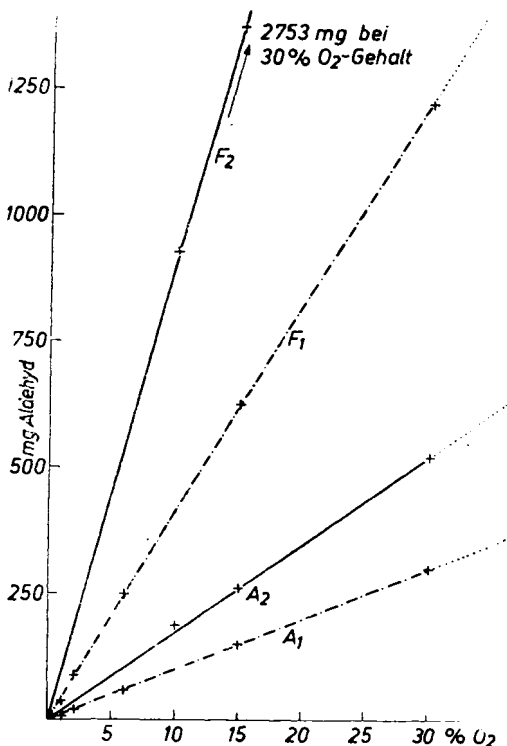
Abhängigkeit der Aldehydausbeute vom Sauerstoffgehalt.
Einsatz 18 l Gasgemisch. T = 500°. Silitstab I.

Nr.	% O ₂ im Ge- misch	Ein- gesetzt C ₂ H ₄ in g	Gefunden		CO		CO ₂		Überschüss. O ₂		Proz. C ₂ H ₄ umge- setzt zu HCHO	Proz. C ₂ H ₄ umge- setzt zu CH ₃ CHO
			HCHO in mg	CH ₃ CHO in mg	mg	Vol.-%	mg	Vol.-%	mg	Vol.-%		
1	1	22.263	36.5	4.6	—	—	—	—	—	—	—	—
2	2	22.038	87.7	19.2	—	—	—	—	—	—	—	—
3	6	21.14	247.0	59.5	—	—	—	—	—	—	—	—
4	15	19.115	626.4	150.5	421.4	2.0	1200.6	3.4	433.6	1.8	29.8	9.9
5	30	15.741	1220.0	293.3	2145.5	10.2	2900.3	8.2	1442.7	6.0	20.7	6.8

Die Kurve F₁ gibt die Formaldehyd-, die Kurve A₁ die Acetaldehyd- ausbeute in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt des Äthylensauerstoffgemisches wieder. Wie man sieht, sind die Ausbeuten den Sauerstoffmengen direkt proportional. Aus der Tatsache, daß sich im Abschreckrohr selbst Wasser bildet und daß im Abgas Kohlenoxyd und Kohlendioxyd vorhanden sind, ergibt sich, daß keineswegs der gesamte zur Oxydation verfügbare Sauerstoff in Form von Aldehyden erscheint. Die Höhe der Aldehydausbeute, bezogen auf umgesetztes Äthylen (Spalte 11 und 12 der Tafel 1), beträgt im Optimum

30% Formaldehyd und 10% Acetaldehyd. Sie liegt bei einem Gehalt von 15% Sauerstoff im Gemisch. Daß bei dem Versuch mit 30% Sauerstoff trotz absolut höherer Aldehydmengen die Ausbeute geringer ist, beruht darauf, daß, wie die Tafel ebenfalls erkennen läßt, nicht umgesetzter Sauerstoff und größere Mengen Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, aus dem sekundären Zerfall der Reaktionsprodukte herrührend, vorhanden sind. Denn der primären Reaktion schließt sich die Zerfallsreaktion des Formaldehyds an, die in dem Erscheinen des Kohlenoxyds ihren Ausdruck auch in quantitativer Hinsicht findet.

Die Bildung und der Zerfall der Aldehyde vollzieht sich ganz offenbar nicht nur in Abhängigkeit von der Temperatur des Silitstabes, sondern wird auch durch die Staboberfläche katalytisch beeinflußt. Hierfür spricht, abgesehen von den später zu besprechenden Versuchen mit fremden Katalysatorsubstanzen der Umstand, daß wir in einer zweiten Versuchsreihe, die unter gleichen Bedingungen mit dem gleichen Silitstab, der aber nach Verkohlung zuvor in einer Sauerstoffatmosphäre ausgeglüht worden war, andere, nämlich wesentlich höhere Ausbeuten an den Aldehyden erzielten. Hierbei ist noch zu betonen, daß bei unverändertem Silitstab Versuche einer Reihe sehr gut rekonstruierbar sind. Die mit dem in seiner Oberfläche veränderten Silitstab erzielten Ergebnisse sind in Tafel 2



Abbild. Formaldehyd(F)- und Acetaldehyd(A)-Ausbeute bei der Äthylenoxydation im Abschreckrohr in Abhängigkeit vom O-Gehalt des Äthylen-Sauerstoff-Gemisches.

Tafel 2.

Abhängigkeit der Aldehydausbeute vom Sauerstoffgehalt.
Einsatz 18 l Gasgemisch. T = 500°. Silitstab II.

Nr.	% O ₂ im Gemisch	Eingesetzt C ₂ H ₄ in g	Gefunden		CO		CO ₂		Überschüss. O ₂		Proz. C ₂ H ₄ umgesetzt zu HCHO	Proz. C ₂ H ₄ umgesetzt zu CH ₃ .CHO
			HCHO in mg	CH ₃ .CHO in mg	mg	Vol.-%	mg	Vol.-%	mg	Vol.-%		
1	10	20.24	927.3	192.0	333.0	1.6	606.6	1.72	475.8	2.0	47.32	13.37
2	15	19.115	1369.4	261.0	1044.7	5.0	1306.0	3.69	477.7	2.0	36.66	9.53
3	30	15.741	2752.5	520.0	2951.0	14.0	1277.2	3.60	1012.0	4.2	36.73	9.46

zusammengestellt. Ihnen entsprechen in der Abbild. die Kurve F_2 für die Formaldehyd- und die Kurve A_2 für die Acetaldehydausbeute. Das Optimum der Formaldehydausbeute liegt in dieser Versuchsreihe. Es beträgt für Formaldehyd sowohl bei dem Versuch mit 15% als auch mit 30% Sauerstoff im Gasgemisch rund 37%, bei dem Versuch mit 10% Sauerstoff sogar 47%. Diese hohe Ausbeute findet ihre Erklärung in dem sehr geringen Kohlenoxyd- und Kohlendioxydgehalt, der seinerseits den geringen Zerfall des entstandenen Formaldehyds beweist.

Über die Abhängigkeit der Reaktion von der Temperatur unterrichtet Tafel 3. Es wurde in allen Fällen ein Gasgemisch mit 15% Sauer-

Tafel 3.

Einfluß der Temperatur.

Einsatz 18 l Gasgemisch mit 15% O_2 , Strömungsgeschwindigkeit 4 l/Stde. Silitstab I.

Nr.	Temperatur	mg HCHO	mg $CH_3.CHO$	Vol.-% CO_2	Überschüss. Vol.-% O_2	Vol.-% CO
1	450°	76.2	Spuren	1.25	10.4	1.0
2	500°	626.4	150.5	3.39	1.8	2.0
3	570°	376.1	78.1	3.15	0.4	4.6

stoff als Ausgangsmaterial verwendet und der Versuch bei 450°, 500° oder 570° durchgeführt. Das Temperaturoptimum liegt bei 500°.

Auch dem Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit sind wir nachgegangen und haben hierbei festgestellt, daß, wie Tafel 4 zeigt, das Über-

Tafel 4.

Einfluß verschiedener Strömungsgeschwindigkeiten.

Einsatz 18 l Gasgemisch mit 15% O_2 . Silitstab II.

Nr.	Strömungsgeschwindigkeit	mg HCHO	mg $CH_3.CHO$	Vol.-% CO_2	Überschüss. Vol.-% O_2	Vol.-% CO
1	2 l/Stde.	1374.8	250.0	3.54	1.8	4.8
2	4 l/Stde.	1369.4	261.0	3.69	2.8	5.8
3	7 l/Stde.	990.3	214.3	1.83	4.2	1.0

schreiten einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 l in der Stunde ein Absinken der Aldehydausbeuten zur Folge hat. Im Falle großer Strömungsgeschwindigkeit kommt der eingesetzte Sauerstoff nicht voll zur Wirkung. Es bleibt eine erhebliche Menge unumgesetzt im Abgas. Freilich wird auch, wie die letzte Spalte erkennen läßt, infolge des raschen Durchströmens, der Zerfall des Formaldehyds herabgesetzt, der Kohlenoxydanteil sinkt dementsprechend.

Was schließlich den schon oben angedeuteten Einfluß von Katalysatoren angeht, so ergab sich, daß eine weitere Ausbeutesteigerung durch Veränderung der Silitstaboberfläche nicht zu erzielen war, vielmehr in allen untersuchten Fällen eine wesentliche Verschlechterung des Reaktionsverlaufes zutage trat. Wir haben die Wirkung von drei verschiedenen Metalloxyden nachgeprüft, nämlich von Eisen-, Chrom- und Vanadinoxyd. Praktisch wurde so verfahren, daß die Metallsalze Eisensulfat, Ammoniumbichromat

und Ammonvanadat in Form ihrer konzentriert wäßrigen Lösungen ringförmig aufgetragen wurden, so daß mit einem Zwischenraum von je 1 cm 2 cm breite Ringe auf dem Silitstab entstanden. Der so präparierte Stab wurde dann an der Luft bis zum Glühen erhitzt, wobei die Verbindungen sich zersetzten und die reinen Oxyde zurückließen. Wie die Zahlen der Tafel 5 zeigen, ist relativ die Wirkung des Chromoxyds am wenigsten schädlich

Tafel 5.

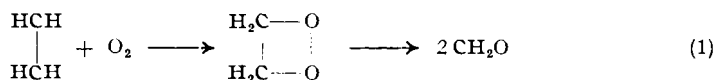
Einfluß von Katalysatoren.

Einsatz 18 l Gasgemisch mit 15 % O₂, 4 l/Stde.

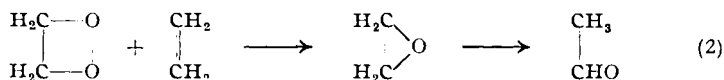
Nr.	Kontakte	mg HCHO	mg CH ₃ .CHO
1	Eisenoxyd	53.89	15.25
2	Eisenoxyd	14.28	3.61
3	Chromoxyd	327.32	12.96
4	Chromoxyd	380.4	61.3
5	Vanadinoxyd	96.51	1.84
6	Vanadinoxyd	149.69	4.33

Wie die mit dem gleichen Katalysator in zwei nacheinander durchgeführten Versuchen gewonnenen Zahlen erkennen lassen, verändert er sich dank der reduzierenden und kohlendenden Gasatmosphäre beträchtlich. Beim Eisenoxyd, das vermutlich schließlich bis zum elementaren Eisen reduziert wird, wirkt sich dies in einer fortschreitenden starken Verminderung der Aldehydausbeuten aus. Chromoxyd und Vanadinoxyd hingegen werden durch das Verweilen im Reaktionsraum in vorteilhafter Weise verändert, die Ausbeuten steigen, es lassen sich aber auch dann noch nicht mit ihnen die hohen Zahlen erreichen, wie sie der reine Silitstab, also der Siliciumcarbid-Katalysator zu liefern imstande ist.

Was den Reaktionsmechanismus betrifft, so haben Bone und Wheeler in ihrer oben genannten Arbeit Gleichungen aufgestellt, wonach Äthylen zunächst in CH₂:CH.OH (Vinylalkohol), dann in HO.CH₂.CH₂.OH (Dioxyäthan) übergehen soll. Die Zersetzung des letzteren soll zu Formaldehyd, die Umlagerung von Vinylalkohol zu Acetaldehyd führen. Diese Vorstellung setzt die Existenz von Sauerstoffatomen voraus, die aber bei einer Temperatur von 4—500° noch dazu ohne Mitwirkung von Katalysatoren recht unwahrscheinlich ist. Wir möchten daher statt dessen annehmen, daß an Äthylen ein Sauerstoffmolekül unter Bildung eines Peroxyds angelagert wird, das dann in zwei Moleküle Formaldehyd zerfällt:



Für die Entstehung von Acetaldehyd nehmen wir eine Umlagerung von Äthylenoxyd an, das freilich auch nicht primär gebildet wird, sondern so, daß ein Molekül Peroxyd mit einem Molekül Äthylen reagiert nach



Das Verhältnis von Formaldehyd zu Acetaldehyd läßt erkennen, daß Bildung und Zerfall des Peroxyds nach (1) sehr viel schneller verläuft als die Bildung des Acetaldehyds durch Zusammenstoß des Peroxydmoleküls mit einem Äthylenmolekül nach Gleichung 2.

Es sei schließlich noch kurz auf die von Schützenberger behauptete Entstehung von Acetaldehyd aus Äthylen und Kohlendioxyd, die auch im „Beilstein“⁶⁾ zitiert ist, eingegangen. Eine Nachprüfung des Schützenbergerschen Versuchs ergab, daß bei Verwendung des üblichen Kohlendioxyds aus Gasflasche oder Kipp-Apparat in der Tat etwas Acetaldehyd entsteht, den man gerade noch durch die Blaufärbung einer Lösung von Piperidin und Nitroprussidnatrium nachweisen kann. Führt man den Versuch aber mit völlig sauerstofffreiem Kohlendioxyd durch, so verläuft er negativ. Die Angabe von Schützenberger ist also zu streichen.

Beschreibung der Versuche.

Bearbeitet von Margot Ruhnke.

Das für die vorliegenden Versuche benutzte Abschreckrohr in Quarzglasausführung ist in der III. Mittel.*) (S. 144) abgebildet und beschrieben worden. Das Gasgemisch trat aus einem Gasometer über einen geeichten Strömungsmesser und durch eine Waschflasche mit 50-proz. Kalilauge zwecks Entfernung etwaiger Spuren von Kohlendioxyd in das Abschreckrohr ein. Die Reaktionsprodukte wurden in einer Reihe gekühlter Fallen kondensiert und ausgefroren. Das Äthylen wurde einer Stahlflasche entnommen. Es besaß einen Gehalt von 98.7% C_2H_4 .

Die aus dem Ofen tretenden Aldehyde wurden zunächst in drei mit Wasser beschickten Fallen absorbiert, der Rest in weiteren drei Fallen, die auf -100° gekühlt waren, kondensiert. Dieses Kondensat wurde dann später ebenfalls in Wasser aufgenommen, der Inhalt aller Fallen vereinigt und ein aliquoter Teil zur Aldehydbestimmung nach Platonow⁷⁾ mit einer hinreichenden Menge 0.1-n. Hydroxylaminhydrochlorid versetzt. Das Hydroxylaminhydrochlorid ist vorher mit n_{10} -NaOH mit Methylorange sorgfältig zu neutralisieren, ein Teil der neutralisierten Lösung wird aufbewahrt und dient zum Farbvergleich bei der Titration. Die Lösung wird dann 30–40 Min. geschüttelt und die freigewordene Säure, die der äquivalenten Menge Aldehyd entspricht, mit n_{10} -NaOH zurücktitriert. Auf diese Weise wird die Summe Formaldehyd + Acetaldehyd ermittelt.

In einem zweiten aliquoten Teil wird der Formaldehyd nach der Methode von Romijn⁸⁾ bestimmt. Bei dieser verfährt man folgendermaßen: 10 ccm einer n_{10} -Silbernitratlösung werden in einem 50-ccm-Meßkolben mit 2 Tropfen 50-proz. Salpetersäure versetzt. Jetzt werden 10 ccm Cyankalilösung, bereitet durch Lösen von etwa 3.1 g des 96-proz. Salzes in 500 ccm dest. Wassers, mit 5–20 ccm der zu bestimmenden Aldehydlösung vermischt, und diese Lösung wird dann zur Silbernitratlösung zugegeben. Es wird mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach dem Umschütteln der Flüssigkeit wird durch ein trocknes Filter filtriert und 25 ccm des Filtrates nach Volhard mit Ammoniumrhodanidlösung titriert.

⁸⁾ 4. Aufl., Bd. I, S. 184.

⁷⁾ C. 1935 II, 502.

⁶⁾ Ztschr. analyt. Chem. 96, 21 [1897].

Gleichzeitig wird eine Blindprobe ohne Aldehydzusatz zur Bestimmung des Kaliumcyanidgehaltes durchgeführt und die Differenz der beiden Titrations zur Errechnung des Formaldehydgeltes benutzt.

Während des Versuchs wurden ferner folgende Gasanalysen durchgeführt:

1) 100 ccm des die Apparatur verlassenden Gasgemisches wurden in einer Hempel-Bürette aufgefangen und auf CO_2 , Äthylen + Acetylen, Sauerstoff und Kohlenoxyd analysiert.

2) $\frac{1}{2}$ l des Gasgemisches wurde durch drei Fallen mit eingestellter $n/_{10}$ -Barytlauge streichen gelassen und durch Rücktitration der Kohlendioxydgehalt ermittelt.

3) Wiederum $\frac{1}{2}$ l des Gasgemisches wurde zur Analyse auf den Acetylengehalt durch drei Fallen mit ammoniakal. Kupferchlorürlösung geschickt. Das ausgefallene Kupferacetylenid wurde abfiltriert, getrocknet und gewogen. Hierbei wurde darauf geachtet, daß in der dritten Falle kein Acetylenidniederschlag mehr entstand.

Um die Versuche zu 2 und 3 durchführen zu können, befand sich hinter dem Abschreckrohr eine Abzweigung, die es gestattete, den Gasstrom von dem normalen Wege auf die eben genannten Absorptionsfallen umzuschalten.

Die in einem Hauptversuch erhaltenen Daten sind als Beispiel nachstehend zusammengestellt. Die Ergebnisse aller Versuche sind bereits in Tafel 1 und 2 wiedergegeben und in Abbild. 1 graphisch dargestellt worden.

Versuch Nr. 32a: Gemisch 70 % Äthylen + 30 % Sauerstoff, $T = 500^\circ$, Strömungsgeschw. 4 l/Stde. 3 Stdn. Versuchsdauer. Einsatz: 10 l Gasgemisch zur Aldehydbest., 2×0.5 l zur CO_2 -Best., 1 l zur C_2H_2 -Best.

a) Titration auf CO_2 : 36.62 ccm $n/_{10}$ -Ba(OH) $_2$ entspr. 80.564 mg CO_2 , entstanden aus 0.5 l Gasgemisch. Umrechnung in Vol.-%: 8.2 % CO_2 .

b) C_2H_2 -Bestimmung mit ammoniakal. Kupferchlorürlösung: 1 l Gasgemisch fällte 27.33 mg Cu_2C_2 , entspr., 4.702 mg $\text{C}_2\text{H}_2 = 0.41$ Vol.-% C_2H_2 .

c) O_2 und CO-Best. gasanalytisch nach Hempel: 19° und 760 mm, 6.0 % O_2 , 10.2 % CO.

d) Titration auf HCHO nach Romjin: 5 ccm Lösung verbr. 4.4982 ccm $n/_{10}$ - NH_4 .CNS; da 1 ccm 3 mg HCHO entspricht = 13.4946 mg HCHO entspr. 674.73 mg HCHO in der Gesamtmenge.

e) Titration auf Gesamtaldehyd-Acetaldehyd nach Platonow: 25 ccm Kondensat machten 25.68 ccm $n/_{10}$ -HCl entspr. 95.513 mg HCl frei. Das gesamte Kondensat macht 955.1 mg HCl, der nach Romjin bestimmte Formaldehyd 820.1 mg HCl frei. Differenz von 135.0 mg HCl wurde durch CH_3 .CHO freigemacht entspr. 162.9 mg CH_3 .CHO.

f) Bestimmung des Wassers: Das bei der Reaktion gebildete Wasser wurde in einer trocknen Falle aufgefangen und gewogen: 2.04 g.

g) Um festzustellen, ob außer den Aldehyd n noch andere sauerstoffhaltige Reaktionsprodukte entstanden waren, wurde die Sauerstoffmenge aus allen Reaktionsprodukten ermittelt und von der eingesetzten Menge in Abzug gebracht.

Sauerstoff gebunden in HCHO	361.0 mg
in CH_3 .CHO	59.2 mg
in CO_2	1005.0 mg
in CO	681.2 mg
in H_2O	1810.0 mg
frei (Gasanalyse)	801.5 mg
	<u>4717.9 mg</u>

eingesetzt wurden 4800 mg Sauerstoff.

h) Der Rest des Sauerstoffs konnte z. Tl. in Säuren gebunden sein. Zur Feststellung der COOH-Gruppen wurde zu einem aliquoten Teil des Kondensats Jodid-Jodat im Überschuß gegeben und das freie Jod mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zurücktitriert. 50 ccn Kondensat verbrauchten 1.104 n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspr. 4.968 mg COOH. Das gesamte Kondensat enthielt 25.3368 mg COOH-Gruppen, in denen 18 mg Sauerstoff gebunden sind. $4718 + 18 = 4736$ mg Sauerstoff erfaßt, 4800 mg Sauerstoff eingesetzt. Es bleibt ein Rest von 6 mg Sauerstoff (1.3 %), der nicht erfaßt wurde.

i) Beim Abdestillieren des Wassers im Vak. blieb ein Rückstand von etwa 0.5 cm, in dem wahrscheinlich Glykol enthalten war.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die vorliegende Arbeit durch Geldmittel förderte, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

151. Alfons Schöberl: Über das Dibenzoylcystin.

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

(Eingegangen am 19. Juli 1943.)

Gelegentlich einer in der folgenden Mitteilung¹⁾ beschriebenen Aufgabe ergab sich die Notwendigkeit, Cystin von der in Wasser ebenfalls schwer löslichen Aminosäure Lanthionin quantitativ abzutrennen. Die Schwierigkeit hierbei lag in den einander sehr ähnlichen Löslichkeitseigenschaften dieser Verbindungen. Ferner war es erwünscht, zur Frage der Identifizierung und quantitativen Abscheidung von Cystin in Sonderheit aus Aminosäuregemischen einen Beitrag zu leisten.

In der Dissertation von Th. Hornung²⁾ war beim Studium der Einwirkung von Natronlauge auf Cystinderivate über das Natriumsalz von Dibenzoylcystin eine seinerzeit nicht weiter verfolgte Beobachtung angegeben worden. In der vorliegenden Arbeit werden nunmehr über die Darstellung und Eigenschaften von *N. N'*-Dibenzoyl-*l*-cystin und seiner Natrium- und Kaliumsalze einige ergänzende Bemerkungen gemacht.

Wie bei anderen Aminosäuren wurde auch beim Cystin die Überführung in ein Dibenzoylderivat, das schon lange bekannte Dibenzoylcystin, zur Identifizierung mehrfach herangezogen. Bei der Auflösung des als freie Säure in Wasser schwer löslichen *N. N'*-Dibenzoyl-cystins als Natriumsalz machten wir die für ein Aminosäurederivat auffällige Feststellung, daß dieses Natriumsalz durch eine bemerkenswerte Schwerlöslichkeit ausgezeichnet ist.

Wie nachträglich gefunden wurde, haben vor 55 Jahren bereits Goldmann und Baumann³⁾ diese Eigenschaft des Natriumsalzes angegeben und präparativ ausgewertet. Dieser Befund scheint aber in der Folgezeit in Vergessenheit geraten zu sein. Denn er findet sich z. B. in den Mitteilungen von Neuberger und Mayer⁴⁾, von Curtius und Kyriacou⁵⁾ und von Barritt⁶⁾, die ausführliche Vorschriften über die Darstellung von Dibenzoylcystin enthalten, nicht mehr erwähnt. Nur Podor wies in einem Übersichtsreferat⁷⁾ auf die alten Befunde der Baumannschen Schule hin. Jedoch enthalten auch die knappen Ausführungen von Baumann und Mitarbeitern keine Angaben über

¹⁾ B. 76, 970 [1943].

²⁾ Universität Würzburg 1938.

³⁾ Ztschr. physiol. Chem. 12, 245 [1888]; vergl. Udránszky u. Baumann, Ztschr. physiol. Chem. 13, 562 [1889]; Brenzinger, Ztschr. physiol. Chem. 16, 552 [1892].

⁴⁾ Ztschr. physiol. Chem. 44, 472 [1905].

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. 95, 360 [1917]. ⁶⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 1927, 338 T.

⁷⁾ Abderhalden, Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, Berlin 1923, Abteil. I, Tl. 7, S. 173.