

Natronlauge hinzu. Das in der wäßr. Phase emulgiert abgeschiedene Natriumsalz des Esters wird mit Wasser und dann mit Äther-Aceton-Gemisch gewaschen. Die Emulsion in heißem Wasser wird zentrifugiert, abgossen, das feuchte Produkt aus Eisessig umkrystallisiert und bei 100° im Vak. über P₂O₅ getrocknet. Weiße Krystalle vom Schmp. 178 bis 179° (unkorr.). Löslich in warmem Anisol oder Isoamyläther.

C₃₂H₆₉O₈P₂Na (666.5). Ber. P 9.30, Na 3.45.

C₃₂H₆₈O₈P₂Na₂ (688.5). Ber. P 9.01, Na 6.68.
Gef. P 9.32, Na 4.05.

Dicetylpyrophosphorsäure (Cetylphosphorsäure): Das rohe Natriumsalz wird mit 2-n.H₂SO₄ durchgeschüttelt, die ausgefallene Säure in Äther aufgenommen, von der wäßr. Phase abgetrennt, mit H₂O gewaschen und eingedampft. Aus Eisessig mehrmals umkrystallisiert und einige Tage im Vak. über P₂O₅ bei Zimmertemp. getrocknet. Farblose Krystalle vom Schmp. 73—76° (unkorr.). Löslich in Benzol.

C₃₂H₆₈O₇P₂ (626.5). Ber. C 61.3, H 10.93, P 9.89.

C₁₆H₃₅O₄P (322.25). Ber. C 59.6, H 10.96, P 9.62.

Gef. C 61.18, H 10.94, P 9.46, Mol.-Gew. 1153 (Campher, Rast).

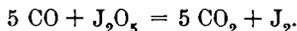
Piperazinsalz: 100 mg Cetylphosphorsäure werden in wenig Alkohol gelöst und mit einer alkohol. Lösung von Piperazin-hexahydrat versetzt. Es fällt sofort eine krystalline Substanz aus, die nach Umkrystallisieren aus sehr verd. Alkohol und Trocknen im Vakuum über P₂O₅ bei 229—230° schmilzt.

C₂₀H₄₅O₄N₂P + 4 H₂O (480.5). Ber. P 6.47, N 5.83. Gef. P 6.43, N 5.79.

88. Max Schütze: Ein neues Oxydationsmittel für die quantitative Überführung von Kohlenoxyd in Kohlendioxyd. Ein Beitrag zur Chemie des Jodpentoxyds.

[I. G. Farbenindustrie A. G., eingegangen am 11. März 1944.]

Bekanntlich läßt sich Kohlenoxyd mittels Jodpentoxyds zu Kohlendioxyd oxydieren¹⁾:



Jodpentoxyd hat sich als Oxydationsmittel für Kohlenoxyd bei der Bestimmung von Sauerstoff, vor allem in anorganischen und organischen Verbindungen bewährt.

Normalerweise wird die Oxydation von Kohlenoxyd mittels Jodpentoxyds bei etwa 160° vorgenommen, z. B. bei der Bestimmung des Sauerstoffgehaltes technischer Zinkoxydproben²⁾.

Es konnte nun gezeigt werden, daß die Oxydation von Kohlenoxyd mit Jodpentoxyd schon bei Zimmertemperatur rasch und quantitativ

¹⁾ Gmelins Handb. d. anorgan. Chemie, 8. Aufl., System Nr. 8, 439.

²⁾ M. Schütze, Ztschr. analyt. Chem. 118, 241 [1939].

verläuft, wenn an Stelle von reinem Jodpentoxyd eine Mischung aus Jodpentoxyd, 100-proz. Schwefelsäure und pulverisiertem Kieselgel verwendet wird³⁾, die vorher im Vakuum auf etwa 220° erhitzt worden war.

Zwar hatte man schon früher zur Oxydation von Kohlenoxyd Jodpentoxyd-Oleum-Suspensionen⁴⁾ bzw. Jodpentoxyd-Schwefelsäure-Bimssteinmassen⁵⁾ vorgeschlagen, aber diese Gemische, die keiner thermischen Vorbehandlung unterworfen waren, hatten den Nachteil, daß sie das Kohlenoxyd entweder nicht rasch genug oder nicht quantitativ zu Kohlendioxyd umsetzten.

Das neue Jodpentoxydpräparat, das für die direkte Bestimmung von organisch gebundenem Sauerstoff nach M. Schütze ausgearbeitet wurde⁶⁾, wird folgendermaßen hergestellt:

180 g gepulvertes Jodpentoxyd und 45 g Kieselgelpulver werden in trockenem Zustand gut gemischt, mit 50 ccm 100-proz. Schwefelsäure angerührt und 2¹/₂ Stdn. bei 220° im Vakuum unter langsamem Durchleiten von trockner Luft erhitzt. Die mit dem Luftstrom weggeführten Wasser-, Jod- und Schwefelsäuredämpfe können zwischen Vakuumgefäß und Pumpe durch Kühlung oder Adsorption entfernt werden. Das Produkt kann gelblich bis leuchtend gelb aussehen, was ohne Einfluß auf die Wirksamkeit für den oben bezeichneten Zweck ist; es wird in feingepulvertem Zustand verwendet. Wichtig ist, daß das in ein Oxydationsröhrchen der Sauerstoff-Bestimmungsapparatur⁶⁾ eingefüllte Produkt beim Durchleiten des kohlenoxydhaltigen Gasgemisches einen scharfen dunkelbraunen, langsam breiter werdenden Ring von freigemachtem Jod zeigt und nicht eine sich sofort über die ganze Masse ausbreitende Hellbraunfärbung. Erst wenn die braune Zone im Laufe der Zeit so breit geworden ist, daß nur noch ein schmaler gelber Ring sichtbar ist, muß das Oxydationsröhrchen neu gefüllt werden.

Die Vorteile des neuen Oxydationsmittels gegenüber den bisher bekannten Produkten sind folgende: Sofortige Reaktionsbereitschaft, quantitative Oxydation des Kohlenoxyds in der Kälte, völlige Umsetzung von Kohlenoxyd auch bei geringsten Konzentrationen, quantitative Abgabe des entstandenen Kohlendioxyds, quantitative Absorption des bei der Reaktion entstandenen Jods vom Oxydationsmittel selbst, fast restloser Verbrauch des angewandten Jodpentoxyds, Ausschaltung von Fehlerquellen durch Schwefeltrioxyddämpfe, die bei der Verwendung von Jodpentoxyd-Oleum-Gemischen durch den Gasstrom mitgeführt werden können.

Dieses Jodpentoxydpräparat kann überall dort Verwendung finden, wo eine Oxydation von Kohlenoxyd in Frage kommt, z. B. bei der Entfernung von Kohlenoxydspuren aus Gasen und bei der Gasanalyse.

Irgendwie, z. B. durch falsche Lagerung (Wasseraufnahme, Jodabscheidung) inaktiv bzw. unbrauchbar gewordene, jedoch unverbrauchte Massen können leicht durch nachträgliches Erhitzen auf 220°

³⁾ I. G. Farbenindustrie A. G., Dtsch. Reichs-Pat. 708 499 [1936].

⁴⁾ Claudio Mosca, Dissertat. Zürich 1930.

⁵⁾ Gmelins Handb. d. anorgan. Chemie, 8. Aufl., System Nr. 8, 439.

⁶⁾ Ztschr. analyt. Chem. 118, 245—258 [1939].

im Vak. wieder in hochaktive Form gebracht werden. Ebenso können die in normaler Reaktion durch Oxydation von Kohlenoxyd verbrauchten Massen ohne Trennung des freigewordenen Jods von Kieselgel und Schwefelsäure nach Oxydation mit Salpetersäure auf dieselbe Weise regeneriert werden.

Die Herstellung des Produktes ist nicht an die oben erwähnte Zusammensetzung gebunden. Für besondere Zwecke kann es durch Pressen vor oder nach der Wärmebehandlung in jede gewünschte Form gebracht werden, die auch im Gebrauch erhalten bleibt.

Bei Zimmertemperatur werden Wasserstoff und Methan von dem Oxydationsmittel nicht angegriffen, wohl aber werden Äthylen, Schwefelwasserstoff und Stickoxyd oxydiert. Im letzteren Falle wurde folgende Beobachtung gemacht: Leitet man verdünntes Stickoxyd allein oder im Gemisch mit Kohlenoxyd durch ein mit dem Jodpentoxydpräparat gefülltes Gläsrohr, dann macht die zunächst auftretende Braunfärbung bald einer Grünfärbung Platz. Weder Stickoxyd noch Stickstoffdioxid sind beim Auftritt des Gases aus dem Oxydationsmittel nachzuweisen. Die hierbei sich abspielenden Reaktionen wurden nicht näher untersucht⁷⁾.

Aus den vorliegenden Beobachtungen läßt sich schließen, daß das Oxydationsmittel auch nach der Wärmebehandlung in der Hauptsache unverändertes Jodpentoxyd enthält, das aber mit einer die Oxydation beschleunigenden Jod-Schwefelsäure-Verbindung durchtränkt ist. Nach der vorliegenden Literatur zu urteilen, dürfte es sich bei diesem Aktivator um das basische Jodisulfat $(\text{JO})_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ handeln, das von P. Chrétien⁸⁾ hergestellt und beschrieben wurde. Die von ihm durch Erhitzen einer Lösung von Jodsäure in konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Verbindung reagiert nämlich sowohl allein als auch in Mischung mit Jodpentoxyd und Schwefelsäure gleichfalls mit Kohlenoxyd bei Zimmertemperatur. Das von M. M. P. Muir⁹⁾ zuerst hergestellte und von F. Fichter, H. Kappeler und L. Helfer¹⁰⁾ näher untersuchte und identifizierte neutrale Jodisulfat $\text{J}_2(\text{SO}_4)_3$ oxydiert allein und im Gemisch mit Jodpentoxyd ebenfalls Kohlenoxyd bei Zimmertemperatur. Demgegenüber stellt das von I. Masson¹¹⁾ aus Jodpentoxyd, Jod und Schwefelsäure bei Zimmertemperatur gewonnene neutrale Jodisulfat allein wie in Mischung mit Jodpentoxyd ein gegenüber Kohlenoxyd völlig indifferentes Produkt dar. Sollten die beiden neutralen Jodisulfate von Masson bzw. von Muir wirklich identisch sein, so wäre die Aktivität des letzteren gegenüber Kohlenoxyd wohl dadurch zu erklären, daß diese aus basischem Jodisulfat und Schwefeltrioxyd hergestellte Verbindung noch etwas Schwefeltrioxyd enthält. Da bekanntlich Schwefeltrioxyd die Oxy-

7) Über die Reaktion von Stickoxyd mit Jodpentoxyd s. M. S. Shah, Journ. chem. Soc. London *131*, 2666 [1929]; M. S. Shah, T. M. Oza, Journ. chem. Soc. London *133*, 32 [1931]; A. Ditte, Ann. Chim. Phys. [4] *21*, 14 [1870]; F. E. Vandaveer, R. C. Gregg, Ind. engin. Chem. analyt. Edit. *1*, 132 [1929].

8) Compt. rend. Acad. Sciences *123*, 814 [1896]; Ann. Chim. Phys. [7] *18*, 367 [1898].

9) Journ. Chem. Soc. London *95*, 656 [1909].

10) Ztschr. anorgan. allgem. Chem. *91*, 140 [1915].

11) Nature *139*, 150 [1937].

dation des Kohlenoxyds durch Jodpentoxyd beschleunigt¹²), könnte man analoge Verhältnisse für das neutrale Jodisulfat von Muir annehmen.

Analytisch kann man zwar die aktive Substanz des Oxydationsmittels durch Zersetzen mit Wasser, Ausschütteln mit Chloroform und Titration des vom Chloroform aufgenommenen Jods mit Thiosulfat erfassen, doch wurde zur Beurteilung der Brauchbarkeit und Wirksamkeit neu hergestellter Präparate nur folgende Methode herangezogen:

Durch eine bestimmte, in ein enges Glasröhrchen eingefüllte Menge des Jodpentoxydpräparates wird bei Zimmertemperatur ein konstanter Strom von 2-proz. Kohlenoxyd geleitet. Das beste Produkt benötigt die längste Zeit bis zum Auftreten der ersten Joddämpfe in einem nachgeschalteten mit reinem Jodpentoxyd gefüllten Röhrchen, das auf 160° erhitzt wird.

Im Zusammenhang mit den Arbeiten über das Oxydationsmittel wurde die Entfernung von Jod aus Gasen untersucht. Hierbei wurde festgestellt, daß festes 4.4'-Bis-Diäthylamino-diphenylmethan hervorragend, 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan sowie eine Lösung von 10% Kaliumjodid in Formamid sehr gut und Monobenzylanilin recht gut, selbst für die Beseitigung von Jodspuren, geeignet sind. Kohlendioxyd wird von diesen Verbindungen nicht zurückgehalten.

89. Eugen Macovski und Cordelia Bachmeyer: Die Umwandlung einiger *ortho*-ständiger Funktionen bei der Stilben-Synthese, II. Mitteilung*).

[Aus d. Biochem. Laborat. d. Naturwissenschaftl. Fakultät, Universität Bukarest, Rumänien.]

(Eingegangen am 2. März 1944.)

In der ersten Mitteilung wurde berichtet, daß 5-Nitro-2-methyl-benzonitril (I) sowie 5-Nitro-2-methyl-benzamid (II) in Gegenwart von Natriummethylat bei 37° mit Benzaldehyd bzw. mit *o*-Nitro-benzaldehyd sich zu Stilbenen kondensieren. Es wurde aber festgestellt, daß dabei nicht die erwarteten substituierten 2-Cyan-stilbene bzw. die substituierten Stilben-carbonsäure-(2)-amide entstehen, sondern andere Stilbene mit veränderten Funktionen. Ausgehend von 5-Nitro-2-methyl-benzonitril bildet sich nämlich das 4-Nitro-stilben-carbonsäure-(2)-amid und 2'.4-Dinitro-stilben-carbonsäure-(2)-amid, während im Falle des 5-Nitro-2-methyl-benzamids die entsprechenden freien Stilbencarbonsäuren als Natriumsalze entstehen, d. h. 4-Nitro-stilben-carbonsäure-(2) und 2'.4-Dinitro-stilben-carbonsäure-(2). Es werden also bei diesen Stilben-Synthesen gewisse *ortho*-ständige Funktionen umgewandelt, und zwar: Aus Cyanderivaten werden Carbonsäureamide und aus Carbonsäureamidien die entsprechenden freien Carbonsäuren erhalten. Diese unerwartete Umwandlung ist jedoch nicht etwa auf die verseifende Wirkung des Natriummethylats zu-

¹²) A. B. Lamb, W. C. Bray u. J. C. W. Frazer, Ind. engin. Chem. 12, 216 [1920].

* I. Mitteil.: B. 74, 1279 [1941].