

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang.

Heft 28.

13. Juli 1906.

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 99. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19. I. **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien**, I. Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beider äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT

E. Wedekind: Bericht über die Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1905 1249

K. Winkelblech: Messungen von Gelatiniertemperaturen und Dichten verschiedener Leimlösungen 1260.

H. Thiele u. R. Calberla: Die Bestimmung der Löslichkeit von Salzgeimischen bei Temperaturen, die den Siedepunkt der gesättigten Lösung wesentlich überschreiten 1263.

Referate

Fette, fette Öle, Wachsarten und Seifen; Glycerin 1264; — Zellulose, Faser- und Spinnstoffe (Papier, Zelluloid, Kunstseide) 1266.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Produktion der Bergwerke, Salinen und Hütten im deutschen Reiche und in Luxemburg während des Jahres 1905; — Der deutsche Außenhandel im Jahre 1905; — Madrid; — Wien 1273; Bonn a. Rh.; — Handelsnotizen 1274; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen: Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie; — Personalnotizen 1275; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen; — Patentlisten 1276.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Sachsen-Thüringen: Besichtigung der Werkstätten für Präzisionsmechanik und Elektrotechnik von Max Kohl, Chemnitz 1279.

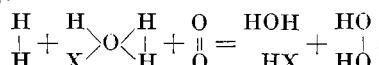
Einladung zur internationalen Jubelfeier der Teerfarbenindustrie 1280

Bericht über die Fortschritte
der organischen Chemie im Jahre
1905.

Von Prof. Dr. E. WEDEKIND-Tübingen.
(Eingeg. d. 23./4. 1906.)

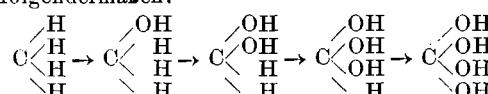
Mit Rücksicht auf den Zweck dieses Be-
richtes und den zur Verfügung stehenden Raum
wird der Berichterstatter, wie im Vorjahr¹⁾, sich
auf solche wissenschaftliche Arbeiten beschrän-
ken, die von allgemeinem Interesse sind.

Probleme der organischen Chemie, die nicht spezieller Natur sind, wurden im Laufe des vergangenen Jahres wieder in größerer Zahl theoretisch und experimentell bearbeitet. Henry E. Armstrong²⁾ behandelt den Mechanismus des Feuers oder vielmehr der Verbrennung; für die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff ist die Anwesenheit von Feuchtigkeit oder von solchen Fremdstoffen erforderlich, die eine elektrolytische Leitfähigkeit bedingen³⁾. Für die Oxydation des Wasserstoffes wird folgendes Schema aufgestellt (in demselben ist XH eine Säure):



Das zunächst entstehende Hydroperoxyd zerfällt wieder in Wasser und Sauerstoff. Wahr-

scheinlich geht allen Verbrennungen, auch derjenigen der Kohlenwasserstoffe, eine „Hydroxylation“ voran; es verbrennt also nicht zunächst der Wasserstoff und dann der Kohlenstoff, sondern der Sauerstoff tritt sukzessive in die Molekel ein, z. B. bei der Verbrennung des Methans folgendermaßen:



Bei unvollständiger Verbrennung beobachtet man Zwischenprodukte, wie Formaldehyd u. dgl. Kohlenstoff selbst, der möglicherweise eine Moleköl aus 36 Atomen bildet, verbrennt zunächst zu Kohlenoxyd; die gebildeten Mengen Kohlendioxyd hängen wiederum von der Quantität des anwesenden Wassers ab. Bei den sog. Autoxydationen wird stets molekularer Sauerstoff angelagert, worauf sich erst der eigentliche Spaltungs- und Oxydationsprozeß vollzieht. In nahem Zusammenhang mit diesen Erörterungen stehen die Untersuchungen von W. Misteli⁴⁾ über die unvollständige Verbrennung von Gasen und über das Wesen des Leuchtens der Flamme; es wurde die Explosion von verschiedenen Knallgas-Kohlenwasserstoffgemischen studiert. Der Sauerstoff tritt danach mit den Kohlenwasserstoffen nicht als solcher in Reaktion, sondern erst, nachdem Spaltung eingetreten ist. Die Aufhebung der Entzündlichkeit des Knallgases durch

¹⁾ Vgl. diese Z. 18, 721, 769, 803 (1905).

²⁾ J. Soc. Chem. Ind. **24**, 473 ff.

³⁾ Vgl. J. Soc. Chem. Ind. 81, 400

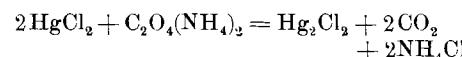
⁴⁾ J. Gasbel. u. Wasserversorg. 48, 802 ff.

Kohlenwasserstoffe wurde studiert; hierbei verbrennt der Sauerstoff des Knallgases den ausgeschiedenen Kohlenstoff zu Kohlenoxyd.

Veränderungen, welche organische Kohlenwasserstoffverbindungen im Laufe von Jahrhunderten erfahren, konnte Berthelot⁵⁾ konstatieren, als er den Inhalt eines Tongefäßes (fette Öle, Balsame, Harz usw.) aus den Gräbern der ägyptischen Dynastie (1600—1870 v. Chr.) untersuchte. Aus den Eigenschaften und der Zusammensetzung der bei der Verarbeitung des Materials erhaltenen kristallinischen Kalksalze konnte geschlossen werden, daß das fette Öl ursprünglich aus Rizinusöl bestand.

Die Assimilationsvorgänge sind besonders von Hans und Astrid Euler⁶⁾, sowie von W. Löb⁷⁾ studiert worden; letzterer zeigte, daß man unter dem Einfluß der stillen elektrischen Entladung die Synthese aus der Kohlensäure bis zum Kohlehydrat über die gleichen Phasen leiten kann, die bei dem umgekehrten Vorgang der Kohlehydratverbrennung zu Kohlensäure und Wasser berührt werden, wenn man — Kohlendioxyd und Wasser als Ausgangsmaterial benutzend — die primären Reaktionsprodukte zu weiteren Umsetzungen veranlaßt. Alkohol, Wasser und Kohlensäure lieferten neben Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff, Formaldehyd und Ameisensäure einen Zucker, welcher ein kristallisierendes Osazon gab. Synthesen mit Hilfe stiller elektrischer Entladung hat auch J. N. Collie⁸⁾ ausgeführt, indem er von dem Gedanken ausging, daß es für die Ergründung der chemischen Vorgänge in den Pflanzen notwendig sei, auch bei Laboratoriumsversuchen die dort herrschenden Bedingungen möglichst nachzuahmen, die erforderliche Energie also nicht in Form von Hitze, sondern von elektrischen Entladungen zuzuführen. Auf diese Weise gelingt es, Äthylen zu polymerisieren (hauptsächlich zu C₁₀H₂₀) und Gemische von diesem Kohlenwasserstoff mit Kohlendioxyd in Aldehyde, Kohlenwasserstoffe und in ein Harz von der Zusammensetzung C₂₀H₃₄ überzuführen. Andererseits konnten E. Buchner und J. Meisenheimer⁹⁾ in Fortsetzung ihrer Untersuchungen über die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gärung ihren früheren Befund bestätigen, wonach die Milchsäure beim Zerfall des Zuckers eine wichtige Rolle spielt; sie ist ein Zwischenprodukt der Gärung, denn sie zerfällt weiter in Kohlensäure und Alkohol; Milchsäure und Alkohol konnten aus Zuckerarten auch auf rein chemischem Wege erhalten werden, wobei Sonnenlicht ohne Einfluß auf die Milchsäurebildung ist. Bei anderen Vorgängen spielen chemische Lichtwirkungen eine große Rolle, wie u. a. aus den systematischen Untersuchungen von G. Ciamician und P. Silber¹⁰⁾ hervorgeht; in einem Gemisch von

Benzaldehyd und Nitrobenzol z. B. wird ersteres zu Benzösäure oxydiert, letzterer zu Nitroso-benzol und Phenylhydroxylamin reduziert, worauf dann sekundäre Umsetzungen erfolgen. Von pflanzenphysiologischem Interesse ist besonders das photochemische Verhalten der Aldehyde und Ketone gegen Blausäure; aus Aceton erhält man z. B. Ammoniumoxalat, Acetonylharnstoff, α -Aminoisobuttersäure, Oxyisobutyramid (?) und einen leimartigen Stoff, der eine intensive Biuretreaktion gibt. Sehr energisch ist auch die Oxydationswirkung des Eisenchlorides unter Mitwirkung des Sonnenlichtes¹¹⁾; aus Methylalkohol entstehen Formaldehyd, Chlormethyl und Chlormethylalkohol (?), aus Ameisensäure Kohlendioxyd und aus Äthylläther salzsaurer Aldehyd CH₃·CH(OH)Cl, vielleicht auch Chloracetyl und Butan. Bei näherer Untersuchung¹²⁾ der photochemischen Reaktion



zeigte sich, daß die Anwesenheit von fluoreszierenden Stoffen, wie Eosin, Akridin, Chinin usw. beschleunigend auf die Zersetzung der Eder-schen Lösung wirkt; dieser sensibilisierende Effekt, welcher nichtfluoreszierenden Substanzen fehlt, äußert sich auch in einer Wasserstoffatmosphäre. Eine photographisch wirksame organische Quecksilberverbindung Hg C₂N₂ · 2(NH₂ · NH · C₆H₅) haben R. de Jersey, Fleming-Struthers und J. E. Marsh¹³⁾ entdeckt; dieselbe wirkt nicht nur durch Papier, sondern sogar in erheblichen Abständen durch Aluminiumblättchen hindurch.

Physikalisch-chemische Methoden wurden wieder oft mit gutem Erfolg auf organische Probleme und Reaktionen angewendet; im Vordergrund stehen reaktionskinetische Studien, wie diejenigen von H. Goldschmidt¹⁴⁾ über die Reduktion der Nitrogruppe, von Bredig und Stern über die chemische Kinetik der Benzoinsynthese (Cyanonenkatalyse)¹⁵⁾, von Dormal¹⁶⁾ über die Geschwindigkeit der Umwandlung von Carvon und Eucarvon in Carvakrol u. a. Die Gleichgewichte zwischen einer Stickstoffbase und organischen Säuren in verschiedenen Lösungsmitteln entsprechend dem allgemeinen Schema:



wurden von H. F. Sill untersucht¹⁷⁾. Studien über katalytische Esterumsetzung hat R. Kremann begonnen; danach besteht in alkoholischen Lösungen zwischen Estern mehrwertiger, sowie höhermolekularer, einwertiger Ester einerseits und dem Ester des als Lösungsmittel dienenden Alkohol andererseits ein zugunsten der letzteren liegendes Gleichgewicht, dessen Erreichung durch Alkali

⁵⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 177 ff.
⁶⁾ Arkiv för Kemi **1**, 329, 347 ff.

⁷⁾ Z. f. Elektrochem. **11**, 745 ff.

⁸⁾ J. chem. soc. **87**, 1540 ff.; vgl. Proc. Chem. Soc. **21**, 201.

⁹⁾ Berl. Berichte **38**, 620; vgl. auch **37**, 417.

¹⁰⁾ Berl. Berichte **38**, 1176, 1671, 3813.

¹¹⁾ A. Benrath, J. prakt. Chem. [2] **32**, 220 ff.
¹²⁾ A. Jodlbauer und H. v. Tappeiner Berl. Berichte **38**, 2602 ff.

¹³⁾ Proc. Chem. Soc. **21**, 67.

¹⁴⁾ Naturw. Rundschau **20**, 365 ff.

¹⁵⁾ Z. physikal. Chem. **50**, 513.

¹⁶⁾ Recueil trav. chim. Pays-Bas **23**, 394 ff.

¹⁷⁾ Z. physikal. Chem. **51**, 577 ff.

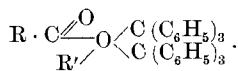
katalytisch beschleunigt wird¹⁸⁾. P. Walden hat die elektrische Leitfähigkeit von ca. 50 organischen Lösungs- und Ionisierungsmitteln gemessen, indem er Tetraäthylammoniumjodid als „Normalelektrolyten“ benutzte¹⁹⁾. Die Bedeutung optischer Eigenschaften für die Erkennung der Struktur behandeln H. E. Armstrong und W. Robertson in einer Arbeit, welche zugleich einen Beitrag zur Theorie vom Ursprung der Farbe und zur Chemie des Stickstoffs bildet²⁰⁾. Die Molekulargrößen von Salzen in indifferenten Lösungsmitteln wurden von Brühl und Schröder, sowie von A. Hantzschi untersucht²¹⁾.

Das Valenzproblem, namentlich die Frage nach der Dreiwertigkeit des Kohlenstoffes und der Vierwertigkeit des Sauerstoffes in organischen Verbindungen hat wieder eine Reihe von Forschern beschäftigt. Die „Triphenylmethyl-Frage“ ist noch nicht als gelöst zu betrachten; die von P. Jacobson vorgeschlagene Strukturformel wurde bereits in dem vorjährigen Bericht erwähnt²²⁾.

Gegen diese chinoide Formulierung

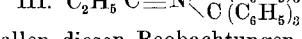


sowie gegen die Heintschelsche Formel²³⁾ wendet sich Tschitschibabin²⁴⁾, welcher die tiefgreifende molekulare Umlagerung, die Jacobson für die Bildung des Peroxydes unter dem Einfluß von Luftsauerstoff annimmt, für wenig wahrscheinlich hält, zumal auch die Arbeiten von Baeyer und Villiger gegen eine chinoide Struktur der Triphenylmethylhaloidverbindungen sprächen. Gomberg und Cone²⁵⁾ haben die Verbindungen des Triphenylmethylels mit Säureestern untersucht, die — auch bei den zweibasischen Säuren — annähernd die Zusammensetzung $2(C_6H_5)_3C + 1$ Mol. Ester besitzen. Die Konstitution dieser Additionsprodukte wird durch das folgende allgemeine Symbol erläutert (in diesem wird ein Sauerstoffatom der Alkoxy- und nicht der Ketogruppe des Carbäthoxylrestes als vierwertig angenommen):



Sehr merkwürdig ist, daß die enorme Verbindungsfähigkeit des Triphenylmethylels sich auch auf Kohlenwasserstoffe erstreckt, wobei Produkte vom Typus $2(C_6H_5)_3C + 1$ Mol. Kohlenwasserstoff entstehen; selbst die verschiedenen Arten von Petroläther sowie Schwefelkohlenstoff gehen lockere Verbindungen ein. Sämtliche Additionsprodukte zeigen die charakteristischen Reaktionen des Triphenylmethylels, welches also in ihnen nicht

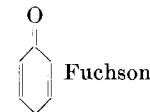
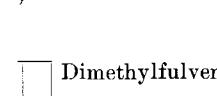
fester gebunden sein kann als etwa die Säuren in den Oxoniumsalzen; man muß also eine Absättigung von Partial- oder Nebenvalenzen in Erwägung ziehen. Auch mit Äthern (I), gewissen Ketonen (II) und Nitrilen (III) liefert das Triphenylmethyl Doppelverbindungen²⁶⁾, für welche folgende Strukturformeln angenommen werden.



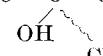
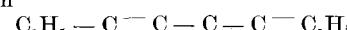
Aus allen diesen Beobachtungen ergibt sich der Satz, daß jede additionsfähige Valenz der zweiten Komponente einen Triphenylmethylkomplex aufnimmt; diese Tatsachen lassen sich nach Gomberg und Cone am besten mit der Annahme eines ungesättigten Kohlenstoffatoms und mit der Formel $(C_6H_5)_3C^{\text{III}}$ deuten. Der dimolekulare Zustand in nichtionisierenden Lösungsmitteln wird mit Recht als eine Assoziationserscheinung aufgefaßt; demgemäß lehnen Gomberg und Cone die von Heintschel, Tschitschibabin und Jacobson vorgeschlagenen Formeln ab. Erwähnt sei noch, daß Flürsheim²⁷⁾ den Gombergschen Kohlenwasserstoff als partiell dissoziiertes Hexaphenyläthan auffaßt. Aus der Tatsache, daß sich auch farblose Verbindungen des Triphenylmethylels, wie das Chlorid, in stark dissoziierenden Lösungsmitteln mit gelber Farbe lösen und den elektrischen Strom leiten, ist schon früher geschlossen worden, daß eine und dieselbe Verbindung in zwei Zuständen existieren kann, einem farblosen, nichtionisierten und einem gefärbten ionisierten. Zur Unterscheidung dieser beiden Zustände bezeichnet A. d. Baeyer²⁸⁾ die ionisierbare Valenz durch einen Zackenstrich $\sim\sim$ und gibt ihr den Namen Carboniumvalenz. Das Triphenylmethylsulfat wird demgemäß folgendermaßen formuliert:



Da Baeyer bei den Fulvenen, dem Fuchson und Fuchsonimin den Grund der Färbung in derjenigen Kohlenstoffdoppelbindung erblickt, welche sich zwischen dem Methankohlenstoff und dem chinoiden Ring befindet, so wird diese als Carboniumdoppelbindung bezeichnet und durch einen doppelten Zackenstrich symbolisiert; z. B.:



Auch bei den gefärbten Salzen des Dibenzalacetons wird der Grund der Färbung in einer Carboniumbindung gesucht, entsprechend den Formeln



¹⁸⁾ Wiener Monatshefte **26**, 783.

¹⁹⁾ Vgl. Z. physikal. Chem. **54**, 129 ff.

²⁰⁾ Vgl. J. chem. Soc. **87**, 1272 ff.

²¹⁾ Vgl. u. a. Berl. Berichte **38**, 1045 und Z. physikal. Chem. **51**, 513 ff.

²²⁾ Vgl. Berl. Berichte **38**, 196 ff.

²³⁾ Vgl. Berl. Berichte **36**, 320.

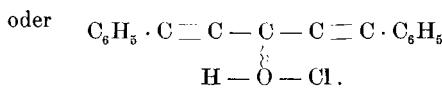
²⁴⁾ Berl. Berichte **38**, 771; vgl. auch die Bemerkung von R. Willstätter und L. Kalb, Berl. Berichte **38**, 1234.

²⁵⁾ Berl. Berichte **38**, 1333.

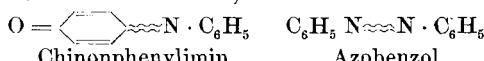
²⁶⁾ Berl. Berichte **38**, 2447.

²⁷⁾ Vgl. J. prakt. Chem. [2] **71**, 497 ff.

²⁸⁾ Berl. Berichte **38**, 569 ff., 1195 ff.



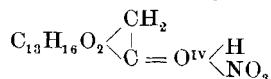
Die Aktivität der Hydroxylgruppe im Triphenylcarbinol wird im Lichte der Carboniumtheorie folgendermaßen verständlich gemacht: dieser Alkohol ist nur in saurer Lösung aktiv; sobald sich infolge der Wirkung einer Säure eine Carboniumvalenz herausbildet, macht sich ihre eigentümliche Fähigkeit, Wasserstoff, Bisulfit usw. zu binden, geltend. Die Carboniumbindung wäre demnach eine einfache Bindung vom Charakter einer Doppelbindung. Baeyer nimmt auch für den dreiwertigen Stickstoff in gewissen Verbindungstypen eine ionisierbare Valenz an, welche ebenfalls mit einem Zickzackstrich als Azoniumvalenz bezeichnet wird, z. B.:



Bei den Trihalogentriphenylcarbinolen hat Baeyer übersaure Salze von der Zusammensetzung $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{Hal}_3\text{SO}_4\text{H} + \text{H}_2\text{SO}_4$ entdeckt, deren Bildung folgendermaßen erklärt wird: die konz. Schwefelsäure enthält wahrscheinlich Doppelmoleküle im Assoziationszustande. Schwache Basen, wie diese Carbinole, vermögen nun nicht beim Zusammentreffen mit der Doppelmolekel den Assoziationszustand zu überwinden, und es bildet sich ein Salz der Doppelmolekel Schwefelsäure. Die erwähnten Salze werden „Trihalogen-triphenylmethyldimolsulfate“ genannt.

Verbindungen des schon mehrfach zitierten vierwertigen Sauerstoffes wurden in verschiedenen Körpermklassen entdeckt; so wurden Salze der Halogenwasserstoffsäuren mit Dimethyläther und Methylalkohol dargestellt³³⁾: das Salz $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{HJ}$ hat z. B. den Schmelzpunkt — 15°. Auch die Chlorsulfinsäure bildet Salze mit Äther und Aceton³⁴⁾. Nach F. Fosse und L. Lesage spielt das Dinaphthopyrylradikal — $\text{CH} \langle (\text{C}_{10}\text{H}_8)_2 \rangle \text{O}$ häufig dieselbe Rolle, wie ein Alkalimetall, eine Erscheinung, die sich namentlich in den Doppel-salzen mit Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberbromid usw. bemerkbar macht³⁵⁾.

Auch ein pflanzliches, stickstofffreies Produkt, der Bitterstoff Santonin, wurde von E. Wedekind und A. Koch³⁶⁾ als Oxoniumbase erkannt; gute kristallisierte Salze sind das Nitrat, die Antimonpentachloridverbindung $(\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3)_2\text{SbCl}_5 \cdot \text{HCl}$ und das entsprechende Zinnbromidsalz $(\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3)_2\text{SnBr}_4 \cdot \text{HBr}$. Auch die Einwirkungsprodukte von Br und Jod (letzteres nur in Gegenwart von Jodwasserstoff) sind Oxoniumsalze, z. B. das Santoninhydroperjodid $(\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3)_2\text{J}_2\text{HJ}$. Das vierwertige Sauerstoffatom ist dasjenige der Ketogruppe, da die Enolabkömmlinge wie das Desmotroposantonin keine Salze bilden. Dem Santoninnitrat kommt daher folgende Formel zu:



³³⁾ Mcintosh, J. Am. Chem. Soc. **21**, 26 ff.

³⁴⁾ Mcintosh, J. Am. Chem. Soc. **21**, 1013.

³⁵⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 1402 ff.

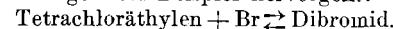
³⁶⁾ Berl. Berichte **38**, 421 und 429 ff.

Die Quadrivalenz des Sauerstoffes in Pyronabkömmlingen wurde auch durch die Bestimmung der Molekularrefraktionen bestätigt: J. F. Hofre³⁷⁾ fand die Atomrefraktion des vierwertigen Sauerstoffes in guter Übereinstimmung zu 2,73. J. Stiegartz und E. Barnard³⁸⁾ glauben, auch dem Chlor gelegentlich basische Eigenschaften zuschreiben zu sollen, und bezeichnen die oben erwähnten gefärbten Salze der Trihalogentriphenylcarbinole von Baeyer als Chloroniumsalze, indem sie z. B. das Sulfat des Trichloroderivates folgendermaßen schreiben: $(\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \text{C}_6\text{H}_4 \text{Cl} - \text{O} - \text{SO}_3\text{H}$.

Es sei bei dieser Gelegenheit erwähnt, daß J. C. Cain³⁹⁾ dreiwertiges Halogen in gewissen Ammoniumsalzen annimmt; das Trimethylamin-dibromid wird z. B. folgendermaßen formuliert: $(\text{CH}_3)_3\text{N} \equiv \text{Br} - \text{Br}$.

Als zusammenfassende Bezeichnung für Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonium-, Jodonium-, Carbonium- und Oxoniumverbindungen schlägt A. d. Baeyer den Namen Oniumbasen vor⁴⁰⁾.

Das aktuelle Problem der Kohlenstoffdoppelbindung⁴¹⁾ sowie das Verhalten der ungesättigten Verbindungen im allgemeinen ist im vergangenen Jahr in so vielseitiger Weise studiert worden, daß wir uns mit der Besprechung von einigen diesbezüglichen Arbeiten begnügen müssen. Auf Grund seiner umfangreichen Studien über die Addition von Säuren und Salzen an α , β -ungesättigte Ketone kommt D. Vörländer⁴²⁾ zu folgenden Schlüssen: bei den genannten Additionsvorgängen muß zwischen den Addenden eine Potentialdifferenz bzw. eine Differenz in der Intensität der Energie bestehen und zum Ausgleich kommen. Über die Größe dieser Spannungen lassen sich bestimmte Aussagen machen durch Bestimmung der Additionsgeschwindigkeit; die additionsisomeren Hydrohaloide (vgl. den vorjähr. Bericht S. 3) sollen nicht strukturverschieden sein, sondern als energetisch verschiedene Molekularverbindungen aufgefaßt werden. Von besonderem Interesse ist die Additionsfähigkeit des Natriummalonsäureesters an ungesättigte Säuren. Wie Phenyl und Carbäthoxyl wirken auch Phenyl und Cyan erschwerend auf die Addition von Brom an eine benachbarte Doppelbindung: die zunehmende Stärke der Beeinflussung läßt sich durch das Schema $\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{CO}_2\text{R} \rightarrow \text{CN}$ ausdrücken⁴³⁾. Die Einwirkung von Brom kann auch zu einem Gleichgewichtszustand führen, wie aus folgendem Beispiel hervorgeht:



Beziehungen des doppelgebundenen Kohlenstoffes zum Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel hat H. Decker in der Cyklamin-, Xantho- und Thioxanthenreihe aufgefunden⁴⁴⁾: die Addition

³³⁾ J. chem. soc. **81**, 1443 ff.

³⁴⁾ J. Am. Chem. Soc. **27**, 1016.

³⁵⁾ Berl. Berichte **38**, 2715.

³⁶⁾ Berl. Berichte **38**, 569.

³⁷⁾ Vgl. G. Ciamician, Gaz. chim. ital.

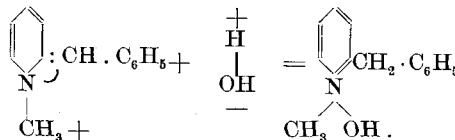
³⁸⁾ **35**, II, 384 ff.

³⁹⁾ Liebigs Ann. **341**, 1 ff.

⁴⁰⁾ Vgl. H. Bauer, J. prakt. Chem. [2] **72**, 201 ff.

⁴¹⁾ Berl. Berichte **38**, 2493 ff.

von Wasser an Alkylenbasen findet z. B. ihre Analogie in dem Verlauf dieser Reaktion bei aliphatischen Verbindungen mit zwei konjugierten Doppelbindungen. Bei der Absättigung der Valenzkräfte zieht die Kohlenstoffpartialvalenz das Wasserstoffatom (also den + Bestandteil) an, während sich der Stickstoff (bzw. Sauerstoff und Schwefel) mit dem negativen Hydroxyl vereinigt, wie aus folgendem Beispiel zu ersehen ist.

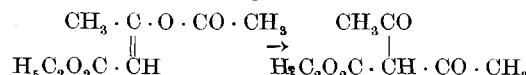


Die Addition von Mercaptanen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe wurde von Th. Posner⁴¹⁾ und von S. Ruhemann⁴²⁾ studiert, während sich H. Wieland und S. Bloch mit der Addition der höheren Stickoxyde an die Kohlenstoffdoppelbindung der phenylierten Äthylen $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$ sowie mit den Pseudonitrositen ungesättigter Ketone beschäftigten⁴³⁾.

Aus den Untersuchungen von F. Strauß⁴⁴⁾ über die Acetylenbindung ergibt sich u. a., daß die einfache Acetylenbindung in Δ^1 -Stellung zum Phenyl gegen Natriumamalgam beständig ist, durch Alkohol und Zinkstaub aber zur Äthylenbindung reduzierbar ist.

Aus dem Gebiete der Tautomerie und Desmotropie erscheinen sei das Folgende erwähnt: eine Diskussion über das Phenylisocyanat als Reagens zur Feststellung der Konstitution tautomerer Verbindungen hat A. Michael eingeleitet⁴⁵⁾. O. Dimroth hat seine Versuche über die Geschwindigkeit der desmotropen Umlagerung in der 1, 2, 3-Triazolreihe⁴⁶⁾ fortgesetzt; es ergab sich, daß die Stabilität der Enole mit zunehmender Azidität abnimmt. Im übrigen zeigte sich ein starker Einfluß der Lösungsmittel sowie der Temperatur auf die Ketisierungsgeschwindigkeit⁴⁷⁾. P. Rabe und D. Spence haben gezeigt, daß die Desmotropie des Methyl- und Methylphenyl-cyklohexenoncarbonsäureesters auf einem Irrtum beruht⁴⁸⁾.

Nach W. Wislicenus⁴⁹⁾ ist die Umwandlung von O-Acetylacetessigester beim Erhitzen auf 240° in Diacetessigester:



als eine intramolekulare Wanderung einer Acylgruppe aufzufassen, was durch neue Versuche bestätigt wurde.

Über die Nomenklatur von Verbindungen mit veränderlicher Konstitution (echte Säuren und Pseudosäuren, echte Basen und Pseudobasen) hat A. Hantzsch folgende Vorschläge gemacht:

1. Wenn der bisher übliche Name sich auf die Pseudosäure bezieht, so wird aus ihm der Name der echten Säure nur durch die Vorsilbe „aci“ gebildet (β -Oxycrotonsäureester wird z. B. aci-Acetessigester).

2. Bezieht sich der bisherige Name auf die echte Säure, so wird aus ihm der Name der Pseudosäure nur durch die Vorsilbe „pseudo“ gebildet⁵⁰⁾.

Salzbildungen bei tautomerisierbaren Körpern haben J. W. Brühl und H. Schröder ausführlich untersucht⁵¹⁾; dieselben Autoren veröffentlichten Studien über die desmotrope Form der Körper vom Typus des Acetessigesters in homogenem Zustande und gelöst in neutralen Medien (vgl. Berl. Berichte 38, 1868 ff. und Proc. Chem. Soc. 21, 164).

Eine neue Theorie über die Bildung von ringförmigen Verbindungen haben P. Petrenko-Kritschko und A. Konschin aufgestellt; danach soll die Leichtigkeit oder richtiger die Geschwindigkeit der Ringbildung von zwei Faktoren abhängen: von der Arbeit, die zur Überführung der offenen Kette in die ringförmige Lage erforderlich ist, und von der Arbeit, die beim Übergang der ringförmig gelagerten Kette in den Ring geleistet wird⁵²⁾. Eine Übersicht über den modernen Stand der Benzoltheorie hat H. Kauffmann geschrieben⁵³⁾; derselbe Autor hat in Gemeinschaft mit A. Beißwenger seine Experimentaluntersuchungen über das Ringsystem des Benzols, sowie über die Fluoreszenserscheinungen fortgesetzt⁵⁴⁾.

Auf die wichtigen Studien von C. Harries über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen⁵⁵⁾ sei hier verwiesen, obwohl die zusammenfassende erste Abhandlung⁵⁶⁾ über diesen Gegenstand schon in das Jahr 1906 fällt. Danach wirkt Ozon auf organische Substanzen in zweierlei Weise ein: 1. die Molekel Ozon lagert sich als O_3 an unter Bildung von Ozoniden (z. B. bei ungesättigten Verbindungen). 2. Die Molekel Ozon spaltet sich bei der Einwirkung unter Bildung von labilen Peroxyden (z. B. Anlagerung an die CO-Gruppe). Da letztere mit Wasser Spaltungsprodukte liefern, so eignet sich die Ozonreaktion für Konstitutionsbestimmungen, auch von Stereoisomeren. Von Interesse ist, daß das Benzol zwar (im Sinne der Kekulé schen Benzolformel) ein Triozonid (I), das Diphenyl hingegen nur ein Tetrozonid und das Naphtalin sogar nur ein Diozonid (II) liefert, so daß für diesen Kohlenwasserstoff eine unsymmetrische Strukturformel (III) in Betracht käme:

⁴¹⁾ Berl. Berichte 38, 646 ff.

⁴²⁾ J. chem. soc. 87, 17 ff.

⁴³⁾ Liebigs Ann. 340, 63 ff.

⁴⁴⁾ Liebigs Ann. 342, 190 ff.

⁴⁵⁾ Vgl. Berl. Berichte 38, 22 ff.

⁴⁶⁾ Vgl. Liebigs Ann. 335, 1 ff.

⁴⁷⁾ Vgl. Liebigs Ann. 338, 143 ff.

⁴⁸⁾ Vgl. Liebigs Ann. 342, 328 ff.

⁴⁹⁾ Berl. Berichte 38, 546.

⁵⁰⁾ Vgl. Berl. Berichte 38, 998.

⁵¹⁾ Vgl. u. a. Z. physikal. Chem. 51, 1 ff.

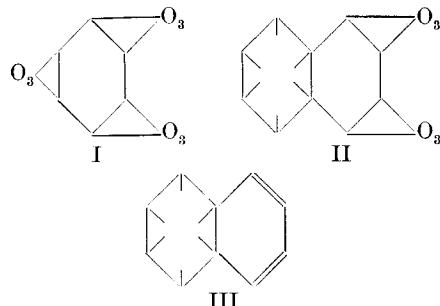
⁵²⁾ Vgl. Liebigs Ann. 342, 51 ff.

⁵³⁾ Vgl. Chem. Zeitschr. 4, 289 ff.

⁵⁴⁾ Berl. Berichte 38, 789, 793.

⁵⁵⁾ Vgl. Berl. Berichte 39, 13.

⁵⁶⁾ Liebigs Ann. 343, 311 ff.



Phenanthren liefert ein Diozonid $C_{14}H_{10}O_6$.

Eine Reihe von stereochemischen Fortschritten ist zu verzeichnen; E. Mohr hat einen Spaltbarkeitsbeweis⁵⁷⁾ ohne direkte Spaltung und ohne Zuhilfenahme optisch-aktiver Substanzen gebracht, dessen Prinzip indessen bereits von Kipping erkannt war. Aus der Stereochemie des Kohlenstoffes seien die folgenden Arbeiten erwähnt: C. Neuberg und M. Federer⁵⁸⁾ haben die Neubergsche Methode zur Spaltung von racemischen Aldehyden und Ketonen mittels aktiver Hydrazine ausgebaut; besonders geeignet für diesen Zweck war das d-Amylphenylhydrazin⁵⁹⁾, mit dessen Hilfe die Spaltung von r-Galaktose und r-Arabinose gelang. Auch racemische Säuren, wie die Traubensäure können auf diese Weise aktiviert werden, und zwar durch Hydrazidbildung. W. Markwald und R. Meth⁶⁰⁾ konnten racemischen Säuren bzw. racemischen Basen durch Amidbildung (oder richtiger auf Grund der verschiedenen Geschwindigkeit derselben) mit aktiven Basen bzw. Säuren spalten; so wurden Mandelsäure mit l-Menthylamin, α -Phenyläthylamin, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$, mit l-Chinasäure aktiviert. Das Verhältnis der Amidbildungsgeschwindigkeiten der d- und l-Mandelsäure gegen l-Menthylamin ist = 0,862. Nach W. Markwald und D. M. Paul⁶¹⁾ erhält man durch 10stündiges Erhitzen von racemischer Mandelsäure mit wasserfreiem Brucin auf 150—160° die optisch-aktive Säure, und zwar die d-Modifikation; das würde eine Umkehrung des Racemisationsvorganges durch Erhitzen von optisch-aktiven Verbindungen bedeuten. Eine sog. asymmetrische Synthese der l-Milchsäure stammt von A. Mc Kenzie⁶²⁾; dieselbe gelang durch Reduktion des Brenztraubensäure-l-methylesters. Die zweite räumlich isomere Komponente der Allozimtsäure hat E. Erlenmeyer jun. aufgefunden; derselbe Forscher hat weitere Anhaltspunkte für die Spaltbarkeit der Zimtsäure in optisch-aktive Komponenten entdeckt (vgl. den vorjährigen Jahresbericht, diese Z. 18, 725, sowie Berl. Berichte 38, 3496 und 3499). Eine Erhöhung des Drehungsvermögens aliphatischer Moleküle beim Übergang in zyklische Verbindungen beobachteten A. Haller und

⁵⁷⁾ J. prakt. Chem. [2] 71, 305 ff.

⁵⁸⁾ Berl. Berichte 38, 868.

⁵⁹⁾ Vgl. Berl. Berichte 38, 866 ff.

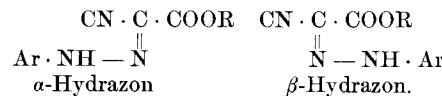
⁶⁰⁾ Vgl. Berl. Berichte 38, 801 ff.

⁶¹⁾ Vgl. Berl. Berichte 38, 810.

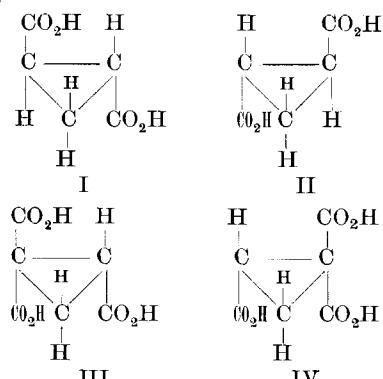
⁶²⁾ J. chem. Soc. 87, 1373 ff.

M. Desfontaines; β -Methyladipinsäuremethylester hatte z. B. $[\alpha]_D = +3,49^\circ$, während der daraus gewonnene δ -Methyl- β -cyklopentanoncarbonsäuremethylester $[\alpha]_D = +91,07^\circ$ zeigte⁶³⁾. H. Großmann⁶⁴⁾ verfolgte quantitativ die Einwirkung alkalischer Uranylsalze⁶⁵⁾ auf das Drehungsvermögen der Zucker- und anderer optisch-aktiver Hydroxylverbindungen. Über stereoisomere Mentholen arbeitete J. Kondakow⁶⁶⁾.

Von geometrischen Stereoisomeren seien die folgenden zitiert: geometrisch-isomere Derivate des Diphenyläthylens⁶⁷⁾ und isomere Schiffische Basen⁶⁸⁾. Die Nichtexistenz von zwei stereoisomeren Dioximinobuttersäureestern haben L. Bouveault und A. Wahl dargetan⁶⁹⁾. Die Überführung von Allozimtsäure in Erlenmeyers Isozimtsäure gelang E. Erlenmeyer jun.⁷⁰⁾. Der Benzolazocyanessigester (Cyanglyoxylesterphenylhydrazone) existiert nach Hantzschi und Thompson⁷¹⁾ nur in zwei geometrisch-isomeren Formen:



Eine Spiegelbildisomerie bei Carbonsäuren des Cyklopropans haben E. Buchner und R. von der Heide entdeckt⁷²⁾. Von den drei Cyklopropandicarbonsäuren besitzt nur die Trans-1,2-dicarbonsäure ein Spiegelbild (I u. II); auch die 1,1,2-Cyklopropantricarbonsäure sollte in die optischen Antipoden (III u. IV) zerlegt werden können:



Tatsächlich gelang die Aktivierung mit Hilfe der Alkaloidsalze. Die theoretisch nicht spaltbaren Modifikationen ließen sich nicht aktivieren.

⁶³⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 140, 1205 ff.

⁶⁴⁾ Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 1905, 1058 ff.

⁶⁵⁾ Vgl. hierzu P. Walden, Berl. Berichte 30, 2889.

⁶⁶⁾ J. prakt. Chem. [2] 72, 185 ff.

⁶⁷⁾ R. Stoemer und M. Simon, Liebigs Ann. 342, 1 ff.

⁶⁸⁾ O. Anslemino, Berl. Berichte 38, 3989; hier kann auch sog. physikalische Isomerie vorliegen.

⁶⁹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 140, 438; vgl. hierzu A. Hantzschi, Berl. Berichte 38, 1431.

⁷⁰⁾ Berl. Berichte 38, 837.

⁷¹⁾ Berl. Berichte 38, 2266.

⁷²⁾ Berl. Berichte 38, 3112 ff.

Die drei Kohlenstoffatome des Cyklopropanringes liegen demgemäß in einer Ebene.

Die Raumchemie des Stickstoffs, insbesondere des fünfwertigen Elementes, wurde wieder durch eine Reihe von Arbeiten gefördert, aus denen sich vor allen Dingen ergibt, daß die Analogie zwischen asymmetrischem Stickstoff und Kohlenstoff größer ist, als man früher vermuten konnte. Die Fälle der sog. inaktiven Stereoisomerie in der Reihe des pentavalenten Stickstoffs sind durch neuere Untersuchungen von ihren Entdeckern widerufen worden⁷³⁾. Ein besonderes Isomerieprinzip, das in der Reihe des asymmetrischen Kohlenstoffes nicht bekannt ist, kommt also auch für den asymmetrischen Stickstoff nicht in Betracht; die einzige bisher mit Sicherheit beobachtete Isomerie ist die optische. Wedekind und Fröhlich⁷⁴⁾ gelang die Aktivierung von einigen asymmetrischen Ammoniumsalzen; vom Propylbenzylphenylmethylammonium konnten beide Antipoden direkt erhalten werden. Die Zahl der bekannten aktiven Verbindungen mit asymmetrischem Stickstoff ist damit auf sechs gestiegen⁷⁵⁾. Das charakteristische Phänomen der Autoracemisation von aktiven Ammoniumsalzen wurde bestätigt und weiter verfolgt; bemerkenswert ist die optische Beständigkeit der freien Basen in verdünnt alkoholischer Lösung⁷⁶⁾. Es wurde auch ein aktives Salz mit zwei asymmetrischen Stickstoffatomen vom Typus $(OH \cdot X \cdot Y \cdot Z)N - CH_2 - CH_2 \cdot N(Z \cdot Y \cdot X \cdot OH)$ dargestellt⁷⁷⁾. Eine weitere Analogie zwischen asymmetrischem Stickstoff- und Kohlenstoffatom gibt sich nach H. O. Jones⁷⁸⁾ zu erkennen bei der Bildung eines asymmetrischen Stickstoffatoms in einer aktiven Verbindung, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält; hierbei entstehen die zwei von der Theorie geforderten Isomeren⁷⁹⁾. Ähnliche Beobachtungen hat M. Scholtz⁸⁰⁾ in der Reihe der asymmetrischen Coninium- und Conhydriniumjodide gemacht, welche ebenfalls in isomeren Formen auftreten, die sich auch in der physiologischen Wirkung voneinander unterscheiden. A. Hantzsch tritt auf Grund von experimentellem Material für die Werner'sche Ammoniumtheorie ein und spricht sich gegen die Fünfwertigkeit des Stickstoffs aus⁸¹⁾.

Eine asymmetrische Synthese von vierwertigem Schwefel hat S. Miles durch Isolierung von zwei Isomeren bei der Einwirkung von

⁷³⁾ Le Bel, J. Chim. Phys. **2**, 340; J. S. Kipping, J. chem. soc. **87**, 628; E. Wedekind, Berl. Berichte **38**, 440 und **39**, 485; vgl. auch H. O. Jones, J. chem. Soc. **87**, 1721.

⁷⁴⁾ Berl. Berichte **38**, 3438 ff. und 3933 ff.

⁷⁵⁾ Vgl. auch Thomas und Jones, Proc. Cambr. Phil. Soc. **13**, 33 ff.

⁷⁶⁾ E. Wedekind, Berl. Berichte **38**, 1838 ff.; vgl. auch **39**, 481 ff.

⁷⁷⁾ Derselbe Berl. Berichte **38**, 1843.

⁷⁸⁾ Proc. Chem. Soc. **21**, 10.

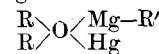
⁷⁹⁾ Vgl. auch E. Wedekind, Berl. Berichte **38**, 1843.

⁸⁰⁾ Berl. Berichte **38**, 595 ff. u. 1289 ff.

⁸¹⁾ Berl. Berichte **38**, 2154 u. 2161 ff.; vgl. hierzu J. F. Norris, 3904.

Bromessigsäure-1-mentylester auf Methyläthylsulfid bewirkt⁸²⁾. Das Gebiet der sog. sterischen Behinderung ist durch Beobachtungen von Hans Meyer über reziproke sterische Beeinflussungen erweitert worden⁸³⁾. Tertiäre Amine, die infolge räumlicher Hinderung (durch orthoständige Gruppen) nicht mehr mit Jodmethyl reagieren, nennt H. Decker⁸⁴⁾ „inerte Basen“.

Den Überblick über die Fortschritte der speziellen organischen Chemie im vergangenen Jahre können wir nicht besser einleiten als durch eine Würdigung der Grignard'schen Reaktion, deren Fruchtbarkeit unvermindert geblieben ist und wieder zu zahlreichen Synthesen und nützlichen Anwendungen gedient hat⁸⁵⁾. Eine Theorie der Grignard'schen Reaktionen hat R. Abegg⁸⁶⁾ entwickelt, indem er seine Theorie der polaren Valenzen auf dieselbe anwendete, eine Betrachtungsweise, welche die Möglichkeit nahe legte, den Ablauf organischer Reaktionen nach elektrochemischen Grundsätzen zu umschreiben. Nach Abegg erinnert das Verhalten gewisser organischer Verbindungen deutlich an die Umsetzungen der in meßbarem Betrage ionisierten Verbindungen der anorganischen Chemie, so daß man an Wesensgleichheit, wenn auch unter Anerkennung gradueller Unterschiede, denken muß. Die Umwandlung individueller magnesium-organischer Verbindungen in Grignard-Baeyer'sche Oxoniumbasen und die thermochemische Untersuchung dieser Reaktion (Bestimmung der Bildungswärme der ätherhaltigen Alkylmagnesiumsalze aus den Komponenten) führt W. Tschelinzew⁸⁷⁾ zu dem Schluß, daß die Baeyer'sche Formulierung dieser Verbindungen



den Vorzug vor anderen Formeln verdient. Es sei erwähnt, daß die Vereinigung der Alkylmagnesiumsalze $R \cdot Mg \cdot Hg$ mit Äther von einer beträchtlichen Wärmetönung begleitet ist. Die Ätherate der Magnesiumhaloidsalze hat B. Menschutkin eingehend untersucht⁸⁸⁾. Ad. Baeyer⁸⁹⁾ hat das Magnesium auch für kompliziertere Halogenkörper, namentlich für halogenierte Aniline, dadurch verwendbar gemacht, daß er das Metall vor dem Zusammenbringen mit Äther mit einem dünnen Überzug von Magnesiumjodid versieht. Das so aktivierte Magnesium reagiert stürmisch mit Methylalkohol, sowie mit ätherischen Lösungen von Jodanilin bzw. Jod-methylanilin. Eine sekundäre Reaktion der Organomagnesiumverbindungen haben Sabatier und Mailhe⁹⁰⁾ beobachtet, indem bei der Umsetzung mit Ketonen Rückbildung des dem letzteren entsprechenden

⁸²⁾ Proc. Chem. Soc. **21**, 92.

⁸³⁾ Vgl. Wiener Monatshefte **26**, 1303 ff.

⁸⁴⁾ Berl. Berichte **38**, 1144.

⁸⁵⁾ Vgl. den vorjährigen Bericht, diese Z. **18**, 769—770.

⁸⁶⁾ Berl. Berichte **38**, 4112.

⁸⁷⁾ Berl. Berichte **38**, 3664.

⁸⁸⁾ Chem. Centralbl. **1906**, I, 334—336.

⁸⁹⁾ Berl. Berichte **38**, 2759 ff.

⁹⁰⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **141**, 298.

den Alkohols unter gleichzeitiger Abspaltung eines Äthylenkohlenwasserstoffes stattfindet. Organomagnesiumverbindungen äußern auch reine Reduktionswirkungen (z. B. Umwandlung von Azobenzol in Hydrazobenzol⁹¹). Im folgenden zähle ich die wichtigsten Einwirkungen von Organomagnesiumverbindungen auf Vertreter der verschiedensten Körperklassen auf, in der Hoffnung, daß diese Zusammenstellung (im Anschluß an den betreffenden Abschnitt des vorjährigen Berichtes) dem einen oder anderen Fachgenossen nützlich sein kann. Von anorganischen Stoffen wurden in Reaktion gebracht: Kohlendioxyd⁹²) (Synthese von Carbonsäuren), Schwefel⁹³) (Synthese von aromatischen Thiophenolen, Sulfiden und Disulfiden), Sulfurylchlorid⁹⁴) (Bildung von Sulfinsäuren), von aldehydartigen Körpern: Trioxymethylen⁹⁵) (Bildung von racemischem Amylalkohol mit Butylmagnesiumbromid), p-Dimethylaminobenzaldehyd⁹⁶) (unter bestimmten Bedingungen gelingt der Ersatz des Aldehydsauerstoffes durch zwei einwertige Kohlenwasserstoffreste⁹⁷), Piperonal⁹⁸), o- bzw. γ -Aldehydosäuren⁹⁹). Eine Synthese von ein- und mehratomigen Alkoholen $R - CH_2 \cdot CH_2 OH$ hat Grignard¹⁰⁰) selbst durchgeführt auf Grund der Umsetzung mit Halogenderivaten der Alkohole. Von Säurederivaten seien angeführt die Säureester (Umsetzung von neutralem und Orthokohlensäureester¹⁰¹), die Ameisensäure¹⁰²) (Synthese von Aldehyden, z. B. des Phenylacetaldehydes aus Benzylmagnesiumchlorid und Formiaten), der Chloressigester¹⁰³), der Glykokollester¹⁰⁴) (Bildung basischer Alkohole von der Form $NH_2 \cdot R \cdot C(C_6H_5)_2 OH$) und das Phtalsäureanhydrid¹⁰⁵) (Bildung von Phthalophenon aus Phenylmagnesiumbromid). Sehr eingehend ist das Verhalten der ungesättigten Verbindungen studiert worden, namentlich seitens E. P. Kohler¹⁰⁶) und seiner Mitarbeiterinnen; ich erwähne die Reaktionen mit Derivaten der Zimtsäure, mit gebromten Verbindungen, wie dem Benzalacetophenonbromid, mit Estern der α -Phenylzimtsäure, mit α -Cyanzimtsäure usw.

⁹¹) H. Franzen u. W. Deibel, Berl. Berichte **38**, 2716.

⁹²) J. Houben, Berl. Berichte **38**, 3796.

⁹³) F. Taboury, Bll. Soc. chim. Paris [3] **33**, 836.

⁹⁴) Atti R. Accad. Linc. Roma [5] **14**, I, 169.

⁹⁵) P. Freundler u. E. Damond, Compt. r. d. Acad. sciences **141**, 830.

⁹⁶) F. u. L. Sachs, Berl. Berichte **38**, 511.

⁹⁷) Berl. Berichte **38**, 517.

⁹⁸) Mameli u. Alagna, Atti R. Accad. Linc. Roma [5] **14**, II, 170.

⁹⁹) Simonis, Marben u. Marmod, Berl. Berichte **38**, 3981.

¹⁰⁰) Compt. r. d. Acad. d. sciences **141**, 44.

¹⁰¹) Tschitschibabin, Berl. Berichte **38**, 561.

¹⁰²) J. Houben, Chem.-Ztg. **29**, 667.

¹⁰³) F. Bodroux, Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 1597 und **141**, 195.

¹⁰⁴) C. Paal u. E. Weidenkaff, Berl. Berichte **38**, 1686.

¹⁰⁵) H. Bauer, Berl. Berichte **38**, 240.

¹⁰⁶) Am. Chem. J. **33**, 21 ff., 35 ff., 153 ff., **34**, 568 ff.

Schwer zugängliche substituierte Malonsäuren können durch Umsetzung mit Benzalmalonsäure-ester gewonnen werden, z. B. der Diphenylmethylenmalonsäureäthylester¹⁰⁷). Die direkte Fixierung der Äthylenverbindung der ungesättigten Ester studierten E. Blaise und A. Courtoot¹⁰⁸); auch die zweifach ungesättigten Ketone wurden untersucht¹⁰⁹). Die Einwirkung von Äthylmagnesiumjodid auf Pinennitrosochlorid¹¹⁰) führt der Hauptsache nach zu einem Oxim (Methylpinonoxim). Von basischen Stoffen seien noch die folgenden angeführt: Amine, Ammonium- und Hydrazinsalze¹¹¹), Alkyldienbasen¹¹²) (Bildung sekundärer Amine vom Typus $\cdot CH \cdot R \cdot NH \cdot$) und Akridine¹¹³). Die Grignardische Reaktion wurde auch mit der Dihalogeniden versucht¹¹⁴). Auf einige andere synthetische Anwendungen der Organomagnesiumverbindungen werden wir später noch zu sprechen kommen.

Um die wichtigsten Fortschritte auf den sonstigen Gebieten der speziellen organischen Chemie übersichtlicher zu gestalten, bediene ich mich desselben Schemas¹¹⁵) wie im Vorjahr.

Aliphatische Körper. Einige Konstanten des reinen Methans, das durch Zersetzung des Aluminiumcarbides dargestellt war, bestimmten H. Moissan und Chavanne¹¹⁶); die Dichte des Methans bei 0° und 760 mm Druck beträgt 0,5554. Bei der Temperatur der flüssigen Luft erstarrt es zu einer glasartigen Masse, die sich dann plötzlich in farblose Nadeln ($F. - 184^\circ$) umwandelt. Das feste Methan reagiert selbst bei -187° mit flüssigem Fluor unter heftiger Explosion; das reine Methan hat einen angenehmen, lauchartigen Geruch. Die Verbrennungstemperatur von Methan bei Gegenwart von Palladiumasbest bestimmte H. G. Denham¹¹⁷). Ein neues isomeres Heptan, das symmetrische Tetramethylpropan wurde von M. Konowalow¹¹⁸) aus Dimethylisobutylcarbinol dargestellt; es siedet unter 749 mm Druck bei $83-84^\circ$. Aus den primären Monochlorerivaten der Methanreihe spalten die wasserfreien Chloride der zweiwertigen Metalle, wie Ni, Co, Fe, Cd usw., oberhalb 260° Chlorwasserstoff ab unter Bildung von Äthylenkohlenwasserstoffen; so zerfällt Isobutylchlorid beim Überleiten über wasserfreies Baryumchlorid bei 300° glatt in Isobutylen und Chlorwasserstoff. Chloride einwertiger Metalle,

¹⁰⁷) Vgl. Kohler, Am. Chem. J. **34**, 132.

¹⁰⁸) Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 370.

¹⁰⁹) H. Bauer, Berl. Berichte **38**, 688.

¹¹⁰) W. A. Tilden und J. A. Stokes, J. chem. soc. **87**, 836.

¹¹¹) J. Houben, Berl. Berichte **38**, 3017.

¹¹²) M. Busch und A. Rinck, Berl. Berichte **38**, 1761.

¹¹³) A. Senier, P. Austin und R. Clarke, J. chem. soc. **87**, 1469.

¹¹⁴) C. A. Bischoff, Berl. Berichte **38**, 2078; F. B. Ahrens und A. Stapler, Berl. Berichte **38**, 3259 ff.

¹¹⁵) Vgl. diese Z. **18**, 770 (1905).

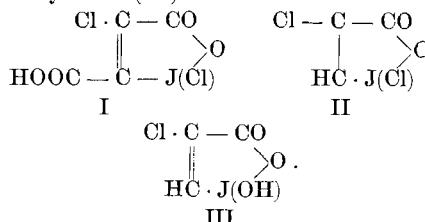
¹¹⁶) Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 407.

¹¹⁷) J. Soc. Chem. Ind. **24**, 1202.

¹¹⁸) J. russ. phys. chem. Ges. **37**, 910.

wie Chlorsilber oder Chlornatrium, zeigen diese katalytische Wirkung nicht¹¹⁹⁾.

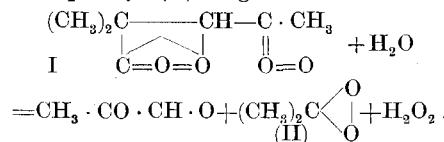
Eine einfache Darstellungsweise von Halogenäthylen haben R. F. Weinland und R. Schmidt¹²⁰⁾ ausgearbeitet: man läßt Dimethyl- bzw. Diäthylsulfat auf Metallhalogenide nach der allgemeinen Gleichung: $\text{SO}_4(\text{R})_2 + \text{KHg} = \text{R}\cdot\text{Hg} + \text{SO}_4(\text{K})(\text{R})$ einwirken; besonders vorteilhaft gestaltet sich die Darstellung von Jodomethyl. Während man bisher glaubte, daß nur aromatische Jodide mit Chlor Jodidchloride (mit 3wertigem Jod) liefern, konnten J. Thiele und W. Peter¹²¹⁾ nunmehr nachweisen, daß auch aliphatische Jodidchloride und Jodosochloride existenzfähig sind; erstere sind indessen so zersetzblich, daß die Darstellung nur bei sehr niedrigen Temperaturen (bei ca. — 80°) gelingt; das gelbliche Methyljodidchlorid, $\text{CH}_3\text{J}\cdot\text{Cl}_2$, zerstetzt sich bei ca. — 28°. Besonders leicht reagiert Chlorjodfumarsäure, in welcher das Additionsvermögen an der C-Doppelbindung herabgesetzt ist; es entsteht Chlorfumarsäurejodosochlorid (I), welches mit kaltem Alkohol Chlorakrylsäure-jodosochlorid (II) und mit heißem Wasser Jodosochlorakrylsäure (III) liefert:



Ein Verfahren zur Darstellung von ein- oder mehrwertigen primären Alkoholen, beruhend auf der Reduktion der Ester der entsprechenden Säuren bei Gegenwart von wasserfreien Alkoholen mit Natrium, haben L. Bouveault und G. Blanc ausgearbeitet; so gewinnt man z. B. den n-Amylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \text{CH}_2\text{OH}$, aus n-Valeriansäure-äthylester und das Dimethylbutandiol aus Dimethylbernsteinsäureester (D.R.-P. Nr. 164294).

Der Formaldehyd wird in Frankreich (Côte-d'Or) aus Methan dargestellt, das durch trockene Destillation des Holzes gewonnen ist. Die Oxydation des mit Luft gemischten Gases erfolgt in Kupferröhren, die mit Kupfergewebe gefüllt sind. Die Tagesleistung beträgt 300 kg Formol¹²²⁾.

Das schwer zugängliche Methylglyoxal (Propanalon), $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHO}$, haben C. Harries und H. Türk¹²³⁾ jetzt aus dem Mesityloxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, über das Ozonid (I) neben Acetonsperoxyd (II) dargestellt:



¹¹⁹⁾ P. Sabatier und A. Mailhe, Compt. r. d. Acad. d. sciences **141**, 738.

¹²⁰⁾ Berl. Berichte **38**, 2327.

¹²¹⁾ Berl. Berichte **38**, 2842 ff.

¹²²⁾ A. Morel, J. Pharm. Chim. [6] **21**, 177 ff.

¹²³⁾ Berl. Berichte **38**, 1630 ff.

In ähnlicher Weise bildet sich aus Phoroniodionid die dreiwertige Carbonylverbindung Mesoxaldialdehyd, $\text{OCH}-\text{CO}-\text{CH}\cdot\text{O}$. Aldehylderivate (Hydrazone) kann man aus Carbonsäurederivaten (Imidäthern) durch Reduktion mit Natriumamalgam in Gegenwart von Hydrazinen darstellen¹²⁴⁾.

Gesättigte Ketone, $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$, kann man nach Darzens¹²⁵⁾ aus ungesättigten Ketonen, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}$, darstellen, wenn man die Hydrierung in Gegenwart von reduziertem Nickel zwischen 180 und 190° ausführt. Man kann nunmehr von einem aliphatischen Aldehyd C_n zu einem gesättigten Keton C_{n+2} (Kondensation mit Aceton und Reduktion des so gewonnenen ungesättigten Ketons) als auch zum homologen Aldehyd¹²⁶⁾ C_{n+4} gelangen.

Eine interessante neue Körperklasse, ungesättigte Ketone mit endständiger Carbonylgruppe vom Typus $\text{R}_2\text{C}=\text{CO}$ hat H. Staudinger¹²⁷⁾ entdeckt und mit dem Namen „Ketene“ belegt. Der erste Repräsentant dieser Reihe, das Diphenylketen, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CO}$, entsteht aus Diphenylchloroessigsäurechlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}-\text{COCl}$, in ätherischer Lösung durch Behandlung mit Zinkspänen. Das reine Keten ist eine Flüssigkeit von der Farbe einer konz. Kaliumbichromatlösung; es ist sehr empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit (Bildung von Diphenylessigsäure) und addiert Chlorwasserstoff, Alkohol, Brom und selbst Schwefelkohlenstoff. Über die oxydierende Wirkung des unreinen Äthers, welche hauptsächlich dem darin enthaltenen Äthylperoxyd zuzuschreiben ist, liegen wieder neue Erfahrungen vor¹²⁸⁾.

Einen Beitrag zur Aufklärung des Knallsquecksilberprozesses haben L. Wöhler und R. Theodoreovits¹²⁹⁾ gegeben; von dicarbonen Substanzen geben nur solche, die eine Methylgruppe in Verbindung mit $\text{CH}_2\text{OH}, \text{CH} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right) \cdot \text{CHO}$ oder: $\text{CH} \cdot \text{O}$ enthalten, Fulminate; die beste Ausbeute ergab Paraldehyd. Die Knallsäure ist monocarbon und entsprechend der Formel $\text{C}^{\text{II}}=\text{NOH}$ eine einbasische Säure.

Von Arbeiten über Carbon- bzw. Sulfo-säuren und ihre Derivate erwähne ich nur die folgenden: eine neue Synthese der Oxalsäure hat H. Moissan bewirkt, indem er trockenes Kohlendioxid bei 80° über Kalium- bzw. Natriumhydrid leitete, wobei sich neben Formiat Oxalat bildete¹³⁰⁾.

Die Konfiguration der aktiven Glycerinsäure wurde von C. Neuberg und M. Silberman¹³¹⁾ folgendermaßen bestimmt; die sogen. Oxybrenztraubensäure (aktive Aldehydglycerin-

¹²⁴⁾ F. Henle, Berl. Berichte **38**, 1362 ff.

¹²⁵⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 152.

¹²⁶⁾ Allgemeine Aldehydsynthese mit Hilfe der substituierten Glycidsäuren, vgl. Compt. r. d. Acad. d. sciences **139**, 1214 [1904].

¹²⁷⁾ Berl. Berichte **38**, 1735.

¹²⁸⁾ Vgl. A. J. Rossolimo, Berl. Berichte **38**, 774.

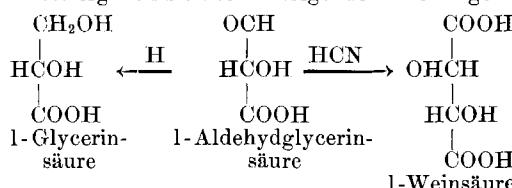
¹²⁹⁾ Berl. Berichte **38**, 1345, 1351.

¹³⁰⁾ Compt. rend. d. Acad. d. sciences **140**, 1209.

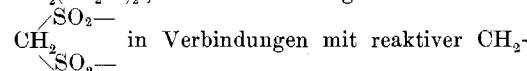
¹³¹⁾ Z. physiol. Chem. **44**, 134 ff.

säure), $\text{COH}-\text{CH}\cdot\text{OH}-\text{COOH}$, ergibt durch Umsetzung mit Cyankalium neben Mesoweinsäure 1-Weinsäure, durch Reduktion 1-Glycerinsäure.

Es ergaben sich somit folgende Beziehungen:

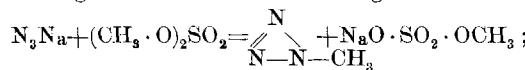


Das Analogon der Malonsäure, die Methan-disulfosäure (Methionsäure), $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$, ist von G. Schröeter und G. Herzberg¹³²⁾ einer erneuten Untersuchung unterzogen worden; ein Wasserstoffatom der Methylengruppe der entsprechenden Ester ist durch Alkalimetalle und dann durch Alkyle ersetzbar. Die Einführung einer zweiten Alkylgruppe gelang bisher nicht, jedoch ist mit Hilfe des Methionsäurechlorides, $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{Cl})_2$, die Einführung des Radikals



Gruppe (Acetessigester usw.) möglich. Für die Kondensation von Säureestern mit Ketonen (sowie auch für die Alkylierung der Ketone) empfiehlt Claisen¹³³⁾ das Natriumamid; die Einwirkung von Chloressigester auf Ketone bei Gegenwart von Natriumamid führt nicht zu den erwarteten γ -Ketosäureestern, sondern unter Mitwirkung des Ketocarbonyls zu β -dialkylierten Glycidsäureestern $(\text{R}_2\text{C}-\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$. Derselbe Autor behandelte den Verlauf der Natracetessigestersynthese¹³⁴⁾. Gewisse organische Säureimide, wie das Succinimid, geben nach Tschugajew¹³⁵⁾ leicht komplexe Verbindungen, wie $(\text{C}_2\text{H}_4\text{CO})_2\text{Cu}\cdot 2\text{NH}_3$ bzw. $(\text{C}_2\text{H}_4\text{CO})_2\text{Cu}\cdot 2\text{NH}_3\text{R}$, welche nach vier Methoden dargestellt werden können.

Das bisher unbekannte Methylazid (Methylester der Stickstoffwasserstoffssäure) haben O. Dimroth und W. Wislicenus durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf eine wässrige Lösung von Stickstoffnatrium dargestellt:



es ist eine unangenehm, etwas ätherisch und zugleich ammoniakähnlich riechende Flüssigkeit, die bei $20-21^\circ$ siedet, oberhalb 500° explodiert, und deren Dämpfe Kopfschmerzen hervorrufen¹³⁶⁾.

Auf stickstoffhaltige Fettkörper von basischem Charakter beziehen sich u. a. folgende Arbeiten: Synthese¹³⁷⁾ von primären, sekundären und tertiären Aminen durch Erhitzen der entsprechenden Nitrile im Wasserstoffstrom in Gegenwart von fein verteiltem Nickel bei Temperaturen

von $180-220^\circ$. Hierbei entstehen zunächst primäre Amine, welche dann unter Ammoniakabspaltung zum Teil sekundäre und tertiäre Amine übergehen. Bei aromatischen Nitrilen ist die Abspaltung von Ammoniak eine totale; Benzonitril liefert z. B. bei 200° nur Ammoniak und Toluol. Eine neue Synthese von Diaminen stammt von C. Neuberg; dieselbe beruht auf der Abspaltung von Kohlendioxyd aus Diaminodicarbonsäuren und Diaminomonocarbonsäuren: $\alpha_1\alpha'$ -Diaminokörnsäure z. B., welche ihrerseits aus der entsprechenden Dibromkörnsäure durch Einwirkung von Ammoniak und Ammoniumcarbonat dargestellt wird, liefert bei der trockenen Destillation 1,6-Diaminohexan, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ ¹³⁸⁾. Es sei bei dieser Gelegenheit erwähnt, daß Emil Fischer und K. Raske¹³⁹⁾ auch die Diaminovaleriansäure durch Erhitzen von β -Vinylkrylsäure mit Ammoniak dargestellt haben; dieselbe liefert beim Erhitzen für sich Aminopentansäureanhydrid $\text{C}_6\text{H}_9\text{ON}$. Das Hexamethylendiamin sowie das Heptamethylendiamin, $(\text{CH}_3)_7(\text{NH}_2)_2$, haben v. Braun und C. Müller¹⁴⁰⁾ durch Aufspaltung des Piperidinringes nach der Braunschen Methode¹⁴¹⁾ dargestellt, und zwar ersteres aus Benzoyl- ε -leucinnitril, letzteres aus Pimelinsäurennitril, $\text{CN}(\text{CH}_2)_5\cdot\text{CN}$. Die ε -Halogenderivate des Amylamins können zu verschiedenen Synthesen verwandt werden, u. a. zur Darstellung von ε -Leucin, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\cdot\text{COOH}$ ¹⁴²⁾.

J. v. Braun hat auch einen neuen Weg zur Umwandlung von primären Diaminen in gechlortre Amine und Dichloride angegeben¹⁴³⁾. Die Methylierung des Ammoniaks, der Alkylamine, sowie von Cyklaminen (z. B. des Piperidins) gelingt nach W. Eschweiler¹⁴⁴⁾ mit Hilfe von Formaldehyd; besonders günstig gestaltet sich die Darstellung von Trimethylamin aus Salmiak und 40%iger Formaldehydlösung bei $110-120^\circ$ im Autoklaven¹⁴⁵⁾. Die Hinsbergsche Methode zur Trennung von primären und sekundären Aminen ist wesentlich verbessert worden¹⁴⁶⁾.

Bisher sind Tetraalkylammoniumhydroxyde noch nie als solche isoliert worden; J. Walker und J. Johnston ist es jetzt gelungen, verschiedene Hydrate des Tetramethylammoniumhydroxydes in reiner Form darzustellen, und zwar konnte die quartäre Base entgegen den in den Lehrbüchern vertretenen Ansichten direkt aus einem Salz (Chlorid) mit Kalilauge gewonnen werden, wenn in alkoholischer Lösung gearbeitet wird, wobei das entstehende in Alkohol unlösliche Chlorkalium ausfällt¹⁴⁷⁾. Primäre Amine können nach P. Lebeau durch Einwirkung von Halogenalkyl auf Metallammoniumverbindungen unter

¹³²⁾ Berl. Berichte **38**, 3389 ff.

¹³³⁾ Berl. Berichte **38**, 693 ff.

¹³⁴⁾ Berl. Berichte **38**, 709 ff.

¹³⁵⁾ Berl. Berichte **38**, 2899 ff.

¹³⁶⁾ Berl. Berichte **38**, 1573 ff.

¹³⁷⁾ Sabatier und Senderens, Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 482 ff.

¹³⁸⁾ Vgl. Z. physiol. Chem. **45**, 92, 110.

¹³⁹⁾ Berl. Berichte **38**, 3607.

¹⁴⁰⁾ Berl. Berichte **38**, 2203 ff.

¹⁴¹⁾ Vgl. Berl. Berichte **37**, 3588 u. **38**, 176.

¹⁴²⁾ Vgl. v. Braun u. Steindorff, Berl. Berichte **38**, 169.

¹⁴³⁾ Vgl. Berl. Berichte **38**, 2340 ff.

¹⁴⁴⁾ Berl. Berichte **38**, 880.

¹⁴⁵⁾ Vgl. A. Köppen, Berl. Berichte **38**, 882.

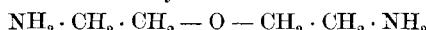
¹⁴⁶⁾ Vgl. O. Hinsberg und J. Kessler, Berl. Berichte **38**, 906 ff.

¹⁴⁷⁾ Vgl. J. chem. soc. **87**, 955.

intermediärer Bildung der Metallamide erhalten werden, wie aus den folgenden Gleichungen hervorgeht:



Von Interesse ist, daß die Reaktion in der aromatischen Reihe analog verlaufen soll, d. h. daß die Einwirkung von Chlorbenzol auf Natriumammonium zu Benzol und Anilin führt¹⁴⁸⁾. Den β -Aminoäthyläther $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ haben L. Knorr und G. Meyer durch Einwirkung von Natriumäthylat auf β -Chloräthylaminchlorhydrat dargestellt, welches seinerseits aus β -Aminoäthylalkohol (aus Äthylenoxyd und Ammoniak) und konz. Salzsäure entsteht¹⁴⁹⁾. Einen Di-aminoäthyläther

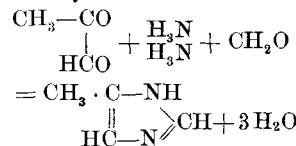


hat Gabriel aus β, β' -Dijodäthern über den Diphtaliminoäthyläther dargestellt; starke mit Wasser mischbare Base, die bei 182—184° siedet¹⁵⁰⁾. Eine neue Reihe von Aminoacetalen und Aminoaldehyden hat A. Wohl gewonnen¹⁵¹⁾.

Aus der Reihe der schwefel- und silicium-haltigen Körper sei erwähnt ein Verfahren zur Darstellung der Thiosäuren und Disulfidsäuren aus Kaliumxanthogenat und Alkalosalzen der halogensubstituierten aliphatischen Säuren¹⁵²⁾. Organische Siliciumderivate sind von Kipping und Hunter¹⁵³⁾, von F. Taurke¹⁵⁴⁾, sowie von W. Dilthey und F. Eduardow¹⁵⁵⁾ bearbeitet worden; unter anderem gelang die Darstellung einer asymmetrischen Siliciumverbindung, und zwar des Phenylbenzyläthylpropylsilicans, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, das eine farblose Flüssigkeit vom Kp. 249—251° (bei 100 mm Druck) darstellt (K. u. H.). Zwecks systematischer Nomenklatur werden diese Körper als Derivate des Silicans SiH_4 (analog Methan CH_4) bzw. des Silicols $\text{SiH}_3 \cdot \text{OH}$ (analog Carbinol $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$) bezeichnet. Silicophenylamid, $\text{Si}(\text{NH-C}_6\text{H}_5)_4$, und Silicodiphenylimid, $\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_5)_2$, lassen sich bromieren, wobei man u. a. zu einer Verbindung $\text{SiN-C}_6\text{H}_3 \cdot \text{Br}_2$ gelangt¹⁵⁶⁾. Ausführliche Untersuchungen über primäre Arsine vom Typus Alk. AsH_2 und ihre Derivate hat William M. Dethen veröffentlicht (vgl. Am. Chem. J. 33, 101 ff.).

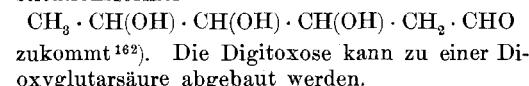
Aus dem Gebiete der Kohlehydrate seien die folgenden Arbeiten, die von allgemeinem Interesse sind, hervorgehoben: die Überführung von Traubenzucker in Methylimidazol mittels Zinkhydroxyd und Ammoniak ist A. Windaus und F. Knoop¹⁵⁷⁾ gelungen; man kann annehmen, daß der Traubenzucker zunächst in

Glycerinaldehyd zerfällt, der später Methylglyoxal liefert; dieses bildet dann mit Formaldehyd und Ammoniak Methylimidazol:



Der Formaldehyd ist vielleicht ebenfalls ein primäres Spaltungsstück des Traubenzuckers; dann würde die bekannte Synthese der Hexosen aus Formalin einen umkehrbaren Prozeß darstellen. Die Synthese sogen. „gepaarter Glucoronsäuren“ haben C. Neuberg und W. Neimann¹⁵⁸⁾ ausgeführt, indem sie das Diacetyl bromglucoronsäurelaktone mit Euxanthon und Kaliummethylat umsetzten und so zu zwei Euxanthonglucoronsäuren gelangten, welche wie die natürliche Euxanthinsäure durch Emulsin oder Kefirlaktase gespalten werden. Dies Ergebnis spricht für die Glucosidstruktur der gepaarten Glucoronsäuren (vgl. E. Fischer und Pilonyi, Berl. Berichte 24, 522 [1891]).

In Fortsetzung seiner Studien über Enzymwirkung hat E. F. Armstrong die synthetische Wirkung von Säuren mit derjenigen der Enzyme verglichen und die Synthese von Maltose und Isomaltose durchgeführt¹⁵⁹⁾. Derselbe Autor hat den Mechanismus der Fermentwirkung studiert¹⁶⁰⁾. Über die Bildung von Lävulinsäure, Milchsäure und Alkohol aus Zucker hat E. Erlenmeyer jun. ein Schema aufgestellt, bezüglich dessen auf das Original verwiesen werden muß¹⁶¹⁾. Über Beiträge zur Kenntnis der aus Eiweißkörpern abspaltbaren Kohlehydrate vgl. L. Langstein, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 6, 349 ff. Die Digitoxose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$, hat H. Kiliani als eine Aldose erkannt, welcher die folgende Konstitutionsformel



Der Metasaccharinsäure kommt nach neueren Untersuchungen von Kiliani und Löffler¹⁶³⁾ die Konstitutionsformel

$\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{COOH}$ zu. Über den Prozeß der Stärkeverzuckerung liegen zwei Arbeiten vor; J. Moreau stellte ein vollständiges Schema für die Verzuckerung auf¹⁶⁴⁾, während L. Maquenne und E. Roux Konstitution, Verzuckerung und Rückbildung des Stärkekleisters behandelten¹⁶⁵⁾. Eingehende Untersuchungen über Stärke, Glykogen und Zellulose, die hauptsächlich die Bestimmung der Molekulargröße der Polysaccharide zum Ziele haben, hat Zd. H. Skraup veröffentlicht¹⁶⁶⁾.

¹⁴⁸⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 140, 1264.

¹⁴⁹⁾ Berl. Berichte 38, 3129 ff.

¹⁵⁰⁾ Berl. Berichte 38, 3411.

¹⁵¹⁾ Berl. Berichte 38, 4154, 4157.

¹⁵²⁾ Einar Biilmann, Liebigs Ann. 339, 351 ff.

¹⁵³⁾ Proc. Chem. Soc. 21, 65.

¹⁵⁴⁾ Berl. Berichte 38, 1661 ff.

¹⁵⁵⁾ Berl. Berichte 38, 4132 ff.

¹⁵⁶⁾ J. E. Reynolds, Proc. Chem. Soc. 21, 249.

¹⁵⁷⁾ Berl. Berichte 38, 1166 ff.

¹⁵⁸⁾ Z. physiol. Chem. 44, 114 ff.

¹⁵⁹⁾ Vgl. Proc. royal Soc. 76, Serie B. 592 ff.

¹⁶⁰⁾ Vgl. Proc. royal Soc. 76, Serie B. 600 ff.

¹⁶¹⁾ J. prakt. Chem. [2] 71, 382.

¹⁶²⁾ Berl. Berichte 38, 4040 ff.

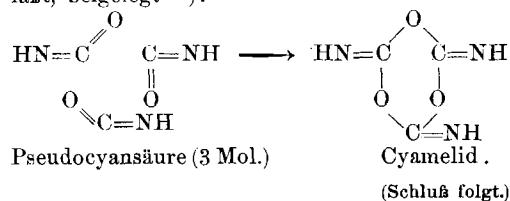
¹⁶³⁾ Berl. Berichte 38, 2667 ff.

¹⁶⁴⁾ Wochenschr. f. Brauerei 22, 37.

¹⁶⁵⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 140, 1303.

¹⁶⁶⁾ Vgl. Wiener Monatshefte 26, 1415 ff.

Von Arbeiten aus der Reihe der Kohlensäurederivate und der Cyanverbindungen zitiere ich nur die folgenden: bei der Oxydation des Harnstoffs durch unterchlorigsaure Salze (zu Kohlensäure und Stickstoff) läßt sich das theoretisch zu erwartende Zwischenprodukt, das Hydrazin, tatsächlich fassen; durch Zugabe von Benzaldehyd — Bildung von Benzalazin — kann man das Hydrazin vor Zersetzung schützen. Aus 1 l Urin lassen sich so 30—40 g Hydrazinsulfat gewinnen¹⁶⁷). Ein Dioxyguanidinbromhydrat $\text{OH} \cdot \text{N}=\text{C}(\text{NH}_2 \cdot \text{OH}) \text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$ hat H. Wieland durch Einwirkung von Bromcyan auf eine alkoholische Hydroxylaminlösung dargestellt¹⁶⁸). Nach A. Hantzsch und H. Bauer¹⁶⁹) sind Cyanursäure und Liebigs Cyanilsäure nicht stereoisomer, sondern identische Substanzen, während Cyamelid verschieden davon ist. Der Cyanuriring ist wie der Benzolring als „plan“ zu betrachten. Dem Cyamelid wird die folgende Konstitutionsformel, welche es als Polymeres des Carbimides erscheinen läßt, beigelegt¹⁷⁰):



Messungen von Gelatiniertemperaturen und Dichten verschiedener Leimlösungen.

Von Dr. K. WINKELBLECH.

(Eingegeg. d. 6/4. 1906.)

Während der Übergang vom flüssigen (geschmolzenen) Zustand in den kristallinen bei einer bestimmten Temperatur plötzlich eintritt, kommen die amorphen Stoffe auf stetige Weise zustande. Amorphe, bzw. nicht kristalline Stoffe besitzen deshalb auch keinen eigentlichen Schmelzpunkt, und dasselbe wird für Gallerten gelten, soweit sie sich bei Erhöhung der Temperatur überhaupt verflüssigen. Nach Nernsts Ausdrucksweise⁴⁾ gelatinieren Lösungen leimartiger Substanzen nur „unterhalb gewisser“ Temperatur und verflüssigen sich wieder, wenn man die Temperatur „entsprechend“ steigert. — Ganz einfach liegen die Verhältnisse hier also jedenfalls nicht, doch werden wir immerhin berechtigt sein, in der Praxis von einer Schmelz- bzw. Gerinnungstemperatur der betreffenden Gallerten zu sprechen.

Der richtigste Weg zur Bestimmung der Schmelztemperatur sollte der sein, daß eine größere

¹⁶⁷⁾ P. Schestakow, J. russ. phys. chem. Ges. **37**, 1 ff.

¹⁶⁸⁾ Berl. Berichte 38, 1445 ff.

¹⁶⁹) Berl. Berichte 38, 1005 ff.

¹⁷⁰⁾ Vgl. A. Hantzsch, Berl. Berichte 38, 1013 ff.

¹⁾ Theoretische Chem. 1893, 329.

Menge Gallerte bei Gegenwart eines flüssigen Anteils unter Röhren allmählich zum Zerfließen gebracht und dabei die Temperatur beobachtet würde, die eine Zeitlang anhält, um dann plötzlich anzusteigen. Der Versuch ergab jedoch bei dünner, ca. 10%iger Leimlösung kein brauchbares Resultat; die Temperatur stieg vielmehr bereits merklich, ehe die feste Phase verschwunden war.

Weit besser und sogar gut läßt sich dagegen das beginnende Steifwerden beobachten. Dabei aber zeigt sich, daß eine warme Leimlösung bei anderer Temperatur gerinnt, je nachdem sie viel oder wenig Zeit hatte, sich abzukühlen. Eine Lösung z. B., die 100 g pro 1 l enthielt und bei Zimmertemperatur in einigen Stunden auf 18° gekommen war, wurde gelatiniert gefunden. War sie hingegen in ein Kaltwasserbad gebracht und das Thermometer nur wenig tief inmitten ihrer Oberfläche eingetaucht, so wurde erst bei 15° Steifwerden konstatiert²⁾. Bei dieser Temperatur nämlich ließ sich zugleich mit dem Thermometer keine Flüssigkeit mehr herausheben, während unmittelbar vorher noch solche abtropfte. Auf diese Art läßt sich in konzentrierteren Lösungen als der genannten ganz schön beobachten, in verdünnteren aber tritt Unsicherheit ein.

Dieselben Zahlen nun, die bei beschleunigter Abkühlung der ruhenden Flüssigkeit erhalten werden³⁾, findet man auf eine Weise, um deren Mitteilung es sich hier handelt, und die sicherere Beobachtung gestattet. Es stellte sich heraus, daß das Steifwerden so gut wie plötzlich eintritt, wenn man die Abkühlung unter fortwährendem, kräftigem Umschwenken und Umschütteln in einem Kältebad, also möglichst gleichmäßig durch die ganze Masse fortschreitend, vornimmt. Das Bild des reproduzierbaren Vorgangs ist dabei folgendes.

Ziel zu dem Vorgang ist das folgende:

Die anfangs leicht bewegliche Flüssigkeit wird in der Nähe der Gelatiniertemperatur merklich zäher, als bald bemerkt man, daß beim Umschütteln hineingeratene Luftblasen beim Stillhalten nur noch langsam aufsteigen. Bei weiterem Abkühlen haben diese dann keine eigene Bewegung mehr, verliert darauf das Ganze schnell die Beweglichkeit und behält dann das Thermometer seine Angabe bei. Bei dünnen Gallerten, z. B. von 2%iger Gelatinelösung, die beim Umschütteln leicht zerreißen, muß man allerdings schärfer beobachten: solche lassen sich leicht unter die zu bestimmende Gelatinertemperatur abkühlen.

Man wird gut tun, ziemlich viel Flüssigkeit zum Versuch zu nehmen. Nachdem immer 500 ccm Lösung hergestellt waren, wurden jedesmal ca. 400 ccm davon verwendet. Das Übrige war aus dem Meßkolben entfernt, um das Umschütteln zu ermöglichen. Das Quecksilbergefäß des Thermometers befand sich immer ungefähr in der Mitte des Kölbenleibes.

Wiederholung der Messung an einer zum zweiten und dritten Male hergestellten Lösung, die verschieden lange Zeit bei ihrer Bereitung wie ihrer Behandlung in Arbeit gewesen war, ergab dasselbe

2) Andererseits bestand eine Gallerte, die bei 13° erhalten worden war, noch nach Stunden, während sie dann 18° zeigte.

3) Wenigstens bei konzentrierteren Lösungen.