

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**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 78. **Hannover**, Georgstr. 89. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Peterstr. 19. **Magdeburg**, Breiteweg 184. **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 beiden 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 Gelatinierteremperaturen und Dichten verschiedener Leimlösungen 1260.
H. Thiele u. R. Calberla: Die Bestimmung der Löslichkeit von Salzmischungen bei Temperaturen, die den Siedepunkt der gesättigten Lösung wesentlich überschreiten 1263.

Referate:

Fette, fette Öle, Wachsorten 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.

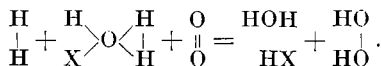
Bericht über die Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1905.

Von Prof. Dr. E. WEDEKIND-Tübingen.

(Eingeg. d. 23./4. 1906.)

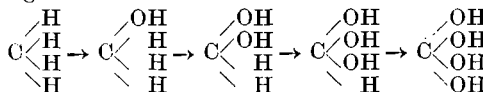
Mit Rücksicht auf den Zweck dieses Berichtes und den zur Verfügung stehenden Raum wird der Berichterstatte, wie im Vorjahre¹⁾, sich auf solche wissenschaftliche Arbeiten beschränken, die von allgemeinem Interesse sind.

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 Molekel 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.

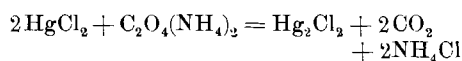
⁴⁾ J. Gasbel. u. Wasserversorg. 48, 802 ff.

Kohlenwasserstoffe wurde studiert; hierbei verbrennt der Sauerstoff des Knallgases den aus-
geschiedenen Kohlenstoff zu Kohlenoxyd.

Veränderungen, welche organische Kohlen-
wasserstoffverbindungen im Laufe von Jahrhun-
derten erfahren, konnte Berthelot⁵⁾ konsta-
tieren, als er den Inhalt eines Tongefäßes (fette
Öle, Balsame, Harz usw.) aus den Gräbern der
ägyptischen Dynastie (1600—1370 v. Chr.) unter-
suchte. Aus den Eigenschaften und der Zusam-
mensetzung 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 um-
gekehrten Vorgang der Kohlehydratverbrennung
zu Kohlensäure und Wasser berührt werden,
wenn man — Kohlendioxyd und Wasser als
Ausgangsmaterial benutzend — die primären
Reaktionsprodukte zu weiteren Umsetzungen ver-
anlaßt. Alkohol, Wasser und Kohlensäure lie-
ferten neben Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlen-
wasserstoff, 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 Labo-
ratoriumsversuchen die dort herrschenden Be-
dingungen möglichst nachzuahmen, die erforder-
liche Energie also nicht in Form von Hitze,
sondern von elektrischen Entladungen zuzufüh-
ren. 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 Fort-
setzung 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 Ein-
fluß 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 Benzoësäure 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 Biuret-
reaktion gibt. Sehr energisch ist auch die Oxyda-
tionswirkung des Eisenchlorides unter Mitwir-
kung des Sonnenlichtes¹¹⁾; aus Methylalkohol
entstehen Formaldehyd, Chlormethyl und Chlor-
methylalkohol (?), aus Ameisensäure Kohlen-
dioxyd und aus Äthyläther salzsaurer Aldehyd
CH₃·CH(OH)Cl, vielleicht auch Chloracetyl
und Butan. Bei näherer Untersuchung¹²⁾ der
photochemischen Reaktion



zeigte sich, daß die Anwesenheit von fluoreszie-
renden 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 Queck-
silberverbindung 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 erheb-
lichen Abständen durch Aluminiumblättchen
hindurch.

Physikalisch-chemische Methoden
wurden wieder oft mit gutem Erfolg auf organische
Probleme und Reaktionen angewendet; im Vorder-
grund stehen reaktionskinetische Studien, wie die-
jenigen von H. Goldschmidt¹⁴⁾ über die
Reduktion der Nitrogruppe, von Bredig und
Stern über die chemische Kinetik der Benzoin-
synthese (Cyanionenkatalyse)¹⁵⁾, von Dormaar¹⁶⁾
über die Geschwindigkeit der Umwandlung von
Carvon und Eucarvon in Carvakrol u. a. Die
Gleichgewichte zwischen einer Stickstoffbase und
organischen Säuren in verschiedenen Lösungs-
mitteln entsprechend dem allgemeinen Schema:



wurden von H. F. Sill untersucht¹⁷⁾. Studien
überkatalytische Esterumsetzung hat R. Kreman
begonnen; danach besteht in alkoholischen Lö-
sungen zwischen Estern mehrwertiger, sowie höher
molekularer, einwertiger Ester einerseits und dem
Ester des als Lösungsmittel dienenden Alkohol
andererseits ein zugunsten der letzteren liegendes
Gleichgewicht, dessen Erreichung durch Alkali

¹¹⁾ A. Benrath, J. prakt. Chem. [2] **72**, 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.

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.

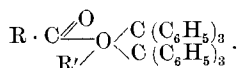
katalytisch beschleunigt wird¹⁸⁾. P. Walden hat die elektrische Leitfähigkeit von ca. 50 organischen Lösungs- und Ionisierungsmitteln gemessen, indem er Tetraäthylammoniumjodid als „Normalelektrolyten“ benutzte¹⁹⁾. Die Bedeutung optischer Eigenschaften für die Erkennung der Struktur behandeln H. E. Armstrong 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. Hantzsch 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

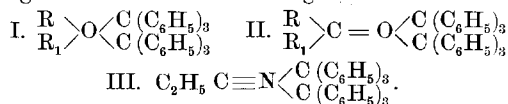


sowie gegen die Heintschelsche Formel²³⁾ wendet sich Tschitschibabin²⁴⁾, welcher die tiefgreifende molekulare Umlagerung, die Jacobson für die Bildung des Peroxydes unter dem Einfluß von Luftsauerstoff annimmt, für wenig wahrscheinlich hält, zumal auch die Arbeiten von Baeyer und Villiger gegen eine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

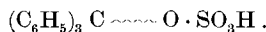


Sehr merkwürdig ist, daß die enorme Verbindungsfähigkeit des Triphenylmethyls sich auch auf Kohlenwasserstoffe erstreckt, wobei Produkte vom Typus $2(C_6H_5)_3C + 1 \text{ Mol. Kohlenwasserstoff}$ entstehen; selbst die verschiedenen Arten von Petroläther sowie Schwefelkohlenstoff gehen lockere Verbindungen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

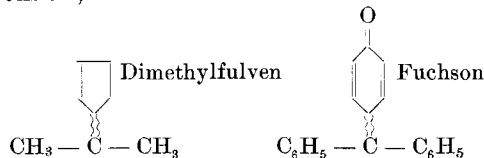
fester gebunden sein kann als etwa die Säuren in den Oxoniumsalzen; man muß also eine Ab-sättigung von Partial- oder Nebenvalezen in Erwägung ziehen. Auch mit Äthern (I), gewissen Ketonen (II) und Nitrilen (III) liefert das Triphenylmethyl Doppelverbindungen²⁶⁾, für welche folgende Strukturformeln angenommen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



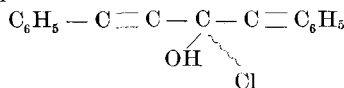
Aus allen diesen Beobachtungen ergibt sich der Satz, daß jede additionsfähige Valenz der zweiten Komponente einen Triphenylmethylkomplex aufnimmt; diese Tatsachen lassen sich nach Gomberg und Cone am besten mit der Annahme eines ungesättigten Kohlenstoffatoms und mit der Formel $(C_6H_5)_3C^{III}$ deuten. 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 Flürscheim²⁷⁾ den Gomberg'schen Kohlenwasserstoff als partiell dissoziiertes Hexaphenyläthan auffaßt. Aus der Tatsache, daß sich auch farblose Verbindungen des Triphenylmethyls, 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 Zickzackstrich \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 Zickzackstrich symbolisiert; z. B.:

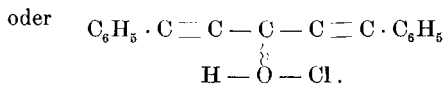


Auch bei den gefärbten Salzen des Dibenzalacetons wird der Grund der Färbung in einer Carboniumbindung gesucht, entsprechend den Formeln

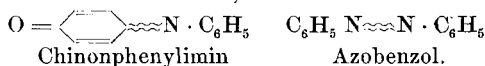


¹⁸⁾ Wiener Monatshefte **26**, 783.
¹⁹⁾ Vgl. Z. physikal. Chem. **54**, 129 ff.
²⁰⁾ Vgl. J. chem. Soc. **87**, 1272 ff.
²¹⁾ Vgl. u. a. Berl. Berichte **38**, 1045 und Z. physikal. Chem. **51**, 513 ff.
²²⁾ Vgl. Berl. Berichte **38**, 196 ff.
²³⁾ Vgl. Berl. Berichte **36**, 320.
²⁴⁾ Berl. Berichte **38**, 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.



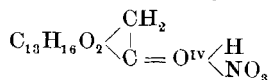
Die Aktivität der Hydroxylgruppe im Triphenylcarbinol wird im Licht der Carboniumtheorie folgendermaßen verständlich gemacht: dieser Alkohol ist nur in saurer Lösung aktiv; sobald sich infolge der Wirkung einer Säure eine Carboniumvalenz herausbildet, macht sich ihre eigentümliche Fähigkeit, Wasserstoff, 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 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Hal}_3\text{SO}_4\text{H} + \text{H}_2\text{SO}_4$ entdeckt, deren Bildung folgendermaßen erklärt wird: die konz. Schwefelsäure enthält wahrscheinlich Doppelmolekeln 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 „Trihalogentriphenylmethylidimsulfate“ genannt.

Verbindungen des schon mehrfach zitierten vierwertigen Sauerstoffes wurden in verschiedenen Körperklassen entdeckt; so wurden Salze der Halogenwasserstoffsäuren mit Dimethyläther und Methylalkohol dargestellt²⁹⁾: das Salz $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{HJ}$ hat z. B. den Schmelzpunkt -15° . Auch die Chlorsulfonsäure bildet Salze mit Äther und Aceton³⁰⁾. Nach F. Fosse und L. Lesage spielt das Dinaphtopyrylradikal $-\text{CH} \langle (\text{C}_{10}\text{H}_7)_2 \rangle \text{O}$ häufig dieselbe Rolle, wie ein Alkalimetall, eine Erscheinung, die sich namentlich in den Doppelsalzen mit Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberbromid usw. bemerkbar macht³¹⁾.

Auch ein pflanzliches, stickstoffreies Produkt, der Bitterstoff Santonin, wurde von E. Wedekind und A. Koch³²⁾ 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:

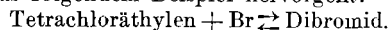


Die Quadrivalenz des Sauerstoffes in Pyronabkömmlingen wurde auch durch die Bestimmung der Molekularrefractionen bestätigt: J. F. H. Omfrey³³⁾ fand die Atomrefraktion des vierwertigen Sauerstoffes in guter Übereinstimmung zu 2,73. J. Stieglitz und E. Barnard³⁴⁾ glauben, auch dem Chlor gelegentlich basische Eigenschaften zuschreiben zu sollen, und bezeichnen die oben erwähnten gefärbten Salze der Trihalogentriphenylcarbinole von Baeyer als Chloroniumsalze, indem sie z. B. das Sulfat des Trichlorderivates folgendermaßen schreiben: $(\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl} - \text{O} - \text{SO}_3\text{H}$.

Es sei bei dieser Gelegenheit erwähnt, daß J. C. Cain³⁵⁾ 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 vor³⁶⁾.

Das aktuelle Problem der Kohlenstoffdoppelbindung³⁷⁾ 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. Vorländer³⁸⁾ 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 $\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{CO}_2\text{R} \rightarrow \text{CN}$ ausdrücken³⁹⁾. Die Einwirkung von Brom kann auch zu einem Gleichgewichtszustand führen, wie aus folgendem Beispiel hervorgeht:



Beziehungen des doppeltgebundenen Kohlenstoffes zum Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel hat H. Decker in der Cyklamin-, Xanthon- und Thioxanthenreihe aufgefunden⁴⁰⁾: die Addition

³³⁾ J. chem. soc. **87**, 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. **35**, II, 384 ff.

³⁸⁾ Liebigs Ann. **341**, 1 ff.

³⁹⁾ Vgl. H. Bauer, J. prakt. Chem. [2] **72**, 201 ff.

⁴⁰⁾ Berl. Berichte **38**, 2493 ff.

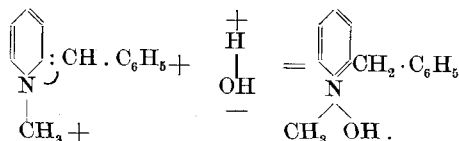
²⁹⁾ Mc. Intosh, J. Am. Chem. Soc. **27**, 26 ff.

³⁰⁾ Mc. Intosh, J. Am. Chem. Soc. **27**, 1013.

³¹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 1402 ff.

³²⁾ Berl. Berichte **38**, 421 und 429 ff.

von Wasser an Alkyliidenbasen 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.

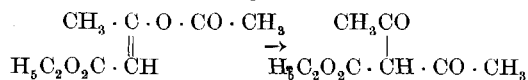


Die Addition von Mercaptanen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe wurde von Th. Posner⁴¹⁾ und von S. Ruhemann⁴²⁾ studiert, während sich H. Wieland und S. Bloch mit der Addition der höheren Stickoxyde an die Kohlenstoffdoppelbindung der phenylierten Äthylene $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH—R}$ sowie mit 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 Desmotropieerscheinungen 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 Kettisierungsgeschwindigkeit⁴⁷⁾. P. Rabe und D. Spence haben gezeigt, daß die Desmotropie des Methyl- und Methylphenyl-cyclohexenoncarbonsäureesters 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-Kritschenko 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 Fluoreszenzerscheinungen 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. **81**, 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.

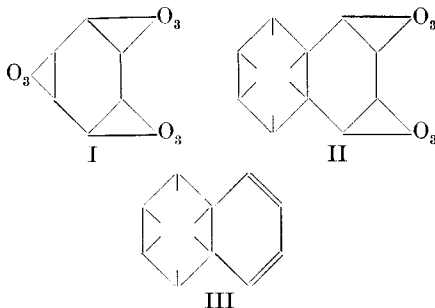
⁵²⁾ Vgl. Liebigs Ann. **342**, 51 ff.

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.

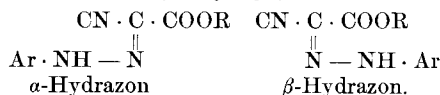


Phenanthren liefert ein Diozonid $C_{14}H_{10}O_6$.

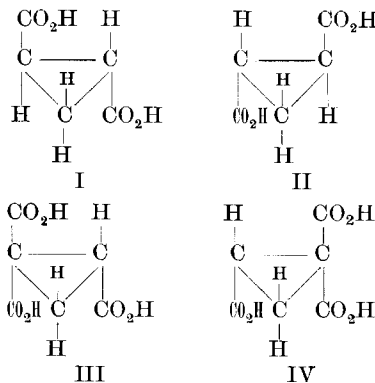
Eine Reihe von stereochemischen Fortschritten ist zu verzeichnen; E. Mohr hat einen Spaltbarkeitsbeweis⁵⁷⁾ ohne direkte Spaltung und ohne Zuhilfenahme optisch-aktiver Substanzen gebracht, dessen Prinzip indessen bereits von Kipping erkannt war. Aus der Stereochemie des Kohlenstoffes seien die folgenden 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. Marckwald 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. Marckwald 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. McKenzie⁶²⁾; dieselbe gelang durch Reduktion des Brenztraubensäure-l-menthylesters. Die zweite räumlich isomere Komponente der Allozimmsäure hat E. Erlenmeyer jun. aufgefunden; derselbe Forscher hat weitere Anhaltspunkte für die Spaltbarkeit der Zimmtsäure 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

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

Von geometrischen Stereoisomeren seien die folgenden zitiert: geometrisch-isomere Derivate des Diphenyläthylens⁶⁷⁾ und isomere Schiffsche Basen⁶⁸⁾. Die Nichtexistenz von zwei stereoisomeren Dioximinobuttersäureestern haben L. Bouveault und A. Wahl dargestellt⁶⁹⁾. Die Überführung von Allozimmsäure in Erlenmeyers Isozimmsäure gelang E. Erlenmeyer jun.⁷⁰⁾. Der Benzolazocyanessigester (Cyanglyoxylesterphenylhydrazon) existiert nach Hantzsch und Thompson⁷¹⁾ nur in zwei geometrisch-isomeren Formen:



Eine Spiegelbildisomerie bei Carbonsäuren des Cyclopropans haben E. Buchner und R. von der Heide entdeckt⁷²⁾. Von den drei Cyclopropandicarbonsäuren besitzt nur die Trans-1,2-dicarbonsäure ein Spiegelbild (I u. II); auch die 1,1,2-Cyclopropantricarbonsäure 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. Stoermer und M. Simon, Liebigs Ann. 342, 1 ff.

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

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

⁷⁰⁾ Berl. Berichte 38, 837.

⁷¹⁾ Berl. Berichte 38, 2266.

⁷²⁾ Berl. Berichte 38, 3112 ff.

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.

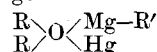
Die drei Kohlenstoffatome des Cyclopropanringes liegen demgemäß in einer Ebene.

Die Raumchemie des Stickstoffes, 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 Stickstoffes sind durch neuere Untersuchungen von ihren Entdeckern widerrufen 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 $(\text{OH} \cdot \text{X} \cdot \text{Y} \cdot \text{Z})\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{Z} \cdot \text{Y} \cdot \text{X} \cdot \text{OH})$ 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 Coniinium- und Conhydriurnijodide 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 Wernersche Ammoniumtheorie ein und spricht sich gegen die Fünfwertigkeit des Stickstoffs aus⁸¹).

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

Bromessigsäure-l-menthylester 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 Grignardschen Reaktion, deren Fruchtbarkeit unvermindert geliebt ist und wieder zu zahlreichen Synthesen und nützlichen Anwendungen gedient hat⁸⁵). Eine Theorie der Grignardschen 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 Auerkennung gradueller Unterschiede, denken muß. Die Umwandlung individueller magnesium-organischer Verbindungen in Grignard-Baeyersche Oxoniumbasen und die thermochemische Untersuchung dieser Reaktion (Bestimmung der Bildungswärme der ätherhaltigen Alkylmagnesiumsalze aus den Komponenten) führt W. Tschelinzew⁸⁷) zu dem Schluß, daß die Baeyersche Formulierung dieser Verbindungen



den Vorzug vor anderen Formeln verdient. Es sei erwähnt, daß die Vereinigung der Alkylmagnesiumsalze $\text{R} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Hlg}$ mit Äther von einer beträchtlichen Wärmetönung begleitet ist. Die Ätherate der Magnesiumhaloidsalze hat B. Menshutkin 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 entsprechen-

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.

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 -Aldehydsäuren⁹⁹. Eine Synthese von ein- und mehratomigen Alkoholen $R-CH_2-CH_2OH$ 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 $NH_3 \cdot R \cdot C(C_6H_5)_2OH$) und das Phthalensäureanhydrid¹⁰⁵ (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. Diamond, 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 Benzalmalonsäureester gewonnen werden, z. B. der Diphenylmethylmalonsäureäthylester¹⁰⁷. Die direkte Fixierung der Äthylorganomagnesiumverbindung durch die Äthylenverbindung der ungesättigten Ester studierten E. Blaise und A. Courtot¹⁰⁸; 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, Alkylidenbasen¹¹² (Bildung sekundärer Amine vom Typus $\cdot CH \cdot R \cdot NH \cdot$) und Akridine¹¹³. Die Grignardsche 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 Vorjahre.

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°) 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°. Aus den primären Monochlorderivaten 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).

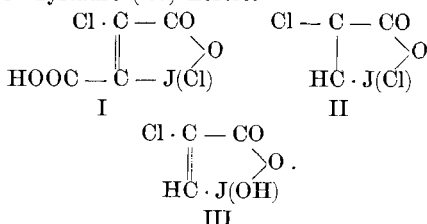
¹¹⁶) Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 407.

¹¹⁷) J. Soc. Chem. Ind. **24**, 1202.

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

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

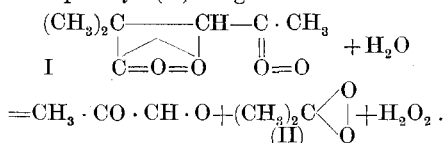
Eine einfache Darstellungsweise von Halogenäthylen haben R. F. Weinland und R. Schmidt¹²⁰⁾ ausgearbeitet: man läßt Dimethyl- bzw. Diäthylsulfat auf Metallhalogenide nach der allgemeinen Gleichung: $\text{SO}_4(\text{R})_2 + \text{KHIg} = \text{R} \cdot \text{Hlg} + \text{SO}_4(\text{K})(\text{R})$ einwirken; besonders vorteilhaft gestaltet sich die Darstellung von Jodmethyl. Während man bisher glaubte, daß nur aromatische Jodide mit Chlor Jodidchloride (mit 3wertigem Jod) lieferten, konnten J. Thiele und W. Peter¹²¹⁾ nunmehr nachweisen, daß auch aliphatische Jodidchloride und Jodosochloride existenzfähig sind; erstere sind indessen so zersetzlich, daß die Darstellung nur bei sehr niedrigen Temperaturen (bei ca. -80°) gelingt; das gelbliche Methyljodidchlorid, $\text{CH}_3\text{J} \cdot \text{Cl}_2$, zersetzt 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 Chlorakrylsäurejodosochlorid (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, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \text{CH}_2\text{OH}$, aus n-Valeriansäureäthylester 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 (Propanal), $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHO}$, 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 Acetonsuperoxyd (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 Phorondiozonid die dreiwertige Carbonylverbindung Mesoxaldialdehyd, $\text{OCH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{O}$. Aldehyd-derivate (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, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl} \cdot \text{COCl}$, in ätherischer Lösung durch Behandlung mit Zinkspänen. Das reine Ketene 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 Knallquecksilberprozesses haben L. Wöhler und R. Theodorovits¹²⁹⁾ gegeben; von dicarbonen Substanzen geben nur solche, die eine Methylgruppe in Verbindung mit CH_2OH , $\cdot\text{CH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{O} \end{array}$, $\cdot\text{CHO}$ oder: $\text{CH} \cdot \text{O}$ enthalten, Fulminate; die beste Ausbeute ergab Paraldehyd. Die Knallsäure ist monocarbon und entsprechend der Formel $\text{C}^{\text{III}}=\text{NOH}$ eine einbasische Säure.

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

Die Konfiguration der aktiven Glycerinsäure wurde von C. Neuberg und M. Silbermann¹³¹⁾ 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 Glycidssäuren, vgl. *Compt. r. d. Acad. d. sciences* **139**, 1214 [1904].

¹²⁷⁾ *Berl. Berichte* **38**, 1735.

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

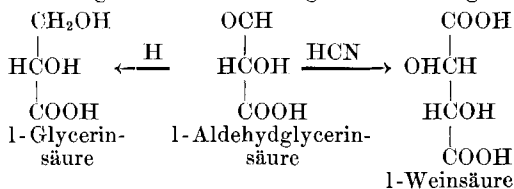
¹²⁹⁾ *Berl. Berichte* **38**, 1345, 1351.

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

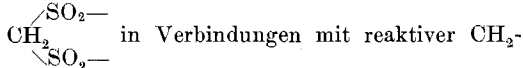
¹³¹⁾ *Z. physiol. Chem.* **44**, 134 ff.

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:



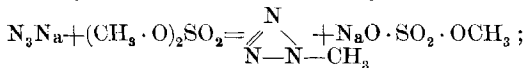
Das Analogon der Malonsäure, die Methandisulfosäure (Methionsäure), $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$, ist von G. Schroeter und G. Herzberg¹³²⁾ einer erneuten Untersuchung unterzogen worden; ein Wasserstoffatom der Methylengruppe der entsprechenden Ester ist durch Alkalimetalle und dann durch Alkyle 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 Stickstoffwasserstoffsäure) 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° 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°. Hierbei entstehen zunächst primäre Amine, welche dann unter Ammoniakabspaltung zum Teil in sekundäre und tertiäre Amine übergehen. Bei aromatischen Nitrilen ist die Abspaltung von Ammoniak eine totale; Benzonnitril 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: α, α' -Diaminokorksäure z. B., welche ihrerseits aus der entsprechenden Dibromkorksäure 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 Diaminoverlansäure durch Erhitzen von β -Vinylakrylsäure mit Ammoniak dargestellt haben; dieselbe liefert beim Erhitzen für sich Aminopentansäureanhydrid $\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}$. Das Hexamethylendiamin sowie das Heptamethylendiamin, $(\text{CH}_2)_7(\text{NH}_2)_2$, haben v. Braun und C. Müller¹⁴⁰⁾ durch Aufspaltung des Piperidinringes nach der Braunschen Methode¹⁴¹⁾ dargestellt, und zwar ersteres aus Benzoyl- ϵ -leucinnitril, letzteres aus Pimelinsäurenitril, $\text{CN}(\text{CH}_2)_5\cdot\text{CN}$. 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 gechlorte 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° 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

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.

¹³²⁾ Berl. Berichte **38**, 3389 ff.

¹³³⁾ Berl. Berichte **38**, 693 ff.

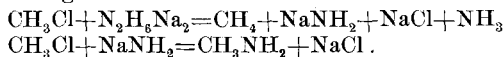
¹³⁴⁾ Berl. Berichte **38**, 709 ff.

¹³⁵⁾ Berl. Berichte **38**, 2899 ff.

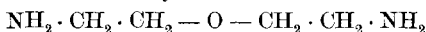
¹³⁶⁾ Berl. Berichte **38**, 1573 ff.

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

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 Äthylendioxyd und Ammoniak) und konz. Salzsäure entsteht¹⁴⁹⁾. Einen Diaminoäthyläther

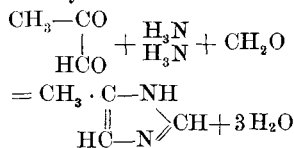


hat Gabriel aus β, β' -Diodäther über den Diphtaliminoäthyläther dargestellt; starke, mit Wasser mischbare Base, die bei 182—184° siedet¹⁵⁰⁾. Eine neue Reihe von Aminoacetalen und Aminoaldehyden hat A. Wohl gewonnen¹⁵¹⁾.

Aus der Reihe der schwefel- und siliciumhaltigen Körper sei erwähnt ein Verfahren zur Darstellung der Thiosäuren und Disulfidsäuren aus Kaliumxanthogenat und Alkalisalzen 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, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_7)(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{C}_8\text{H}_9)$, 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, $\text{Si}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_4$, und Silicodiphenylimid, $\text{Si}(\text{NC}_6\text{H}_5)_2$, lassen sich bromieren, wobei man u. a. zu einer Verbindung $\text{SiN} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{Br}_2$ gelangt¹⁵⁶⁾. Ausführliche Untersuchungen über primäre Arsine vom Typus $\text{Alk} \cdot \text{AsH}_2$ und ihre Derivate hat William M. Dehn veröffentlicht (vgl. Am. Chem. J. 33, 101 ff.).

Aus dem Gebiete der Kohlehydrate seien die folgenden Arbeiten, die von allgemeinerem 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 Glucuronsäuren“ haben C. Neuberg und W. Neimann¹⁵⁸⁾ ausgeführt, indem sie das Diacetylglucuronsäurelaktone mit Euxanthon und Kaliummethylat umsetzten und so zu zwei Euxanthonglucuronsäuren gelangten, welche wie die natürliche Euxanthinsäure durch Emulsin oder Kefiraktase gespalten werden. Dies Ergebnis spricht für die Glucosidstruktur der gepaarten Glucuronsäuren (vgl. E. Fischer und Piloty, Berl. Berichte 34, 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. Erlensmeyer 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

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ zukommt¹⁶²⁾. Die Digitoxose kann zu einer Dioxylglutarsäure abgebaut werden.

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

$\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ 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 Molekülgröße der Polysaccharide zum Ziele haben, hat Z. d. 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⁾ Einarr 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.

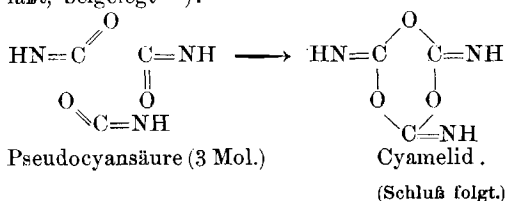
¹⁶³⁾ Berl. Berichte 38, 2667 ff.

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 Kohlen-säurederivate 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 Zerstörung schützen. Aus 1 l Urin lassen sich so 30—40 g Hydrazinsulfat gewinnen¹⁶⁷⁾. Ein Dioxycyanidinbromhydrat $\text{OH} \cdot \text{N} \equiv \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{OH} \\ \text{NH}_2 \cdot \text{HBr} \end{smallmatrix}$ 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 Cyanurring 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.

(Eingeg. 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 Ausdrucksweise¹⁾ 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

Menge Gallerte bei Gegenwart eines flüssigen Anteils unter Rühren 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.

Die anfangs leicht bewegliche Flüssigkeit wird in der Nähe der Gelatiniertemperatur merklich zäher, alsbald 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 Gelatiniertemperatur 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 Quecksilbergefaß des Thermometers befand sich immer ungefähr in der Mitte des Kolbenleibes.

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.

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.