

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang.

Heft 29.

20. 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, Herzogstr. 38. Frankfurt a. M., Kaiserstr. 10. Hamburg, Alter Wall 76. Hannover, Geosgrtr. 39. 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 beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10,50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

I N H A L T:

Zum fünfzigjährigen Jubiläum der Teerfarbenindustrie 1281.

Das erste Patent der Teerfarbenindustrie 1282.

W. H. Perkin: Zur Geschichte des ersten Anilinfarbstoffs 1282.

A. v. Baeyer: Über Anilinfarben 1287.

E. Wedekind: Bericht über die Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1905 (Schluß) 1293.

H. Schreib: Zur Frage der Flusswasserreinigung 1302.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Die rheinische Braunkohlenindustrie 1904/05 1903; — Neu-York: Bauxit- und Aluminiumindustrie; — Berlin: Das Technolexikon des Vereins Deutscher Ingenieure; — Handelsnotizen 1905; — Personalnotizen 1906; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 1907; — Patentlisten 1908.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Hamburg; — Bezirksverein Rheinland-Westfalen: J. M. Liebig: Über Reaktionsturmfüllungen 1812.

Bericht über die Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1905.

Von Prof. Dr. E. WEDEKIND-Tübingen.

(Schluß von S. 1280.)

Carbocyclische Verbindungen. Stereoisomere Cyklopropancarbonsäuren sind bereits oben (vgl. Kapitel Stereochemie) erwähnt worden.

Das Aminocyklopropan $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \quad \backslash \\ \text{CH}-\text{NH}_2 \end{array}$ hat N. Kishner¹⁷¹⁾ aus dem

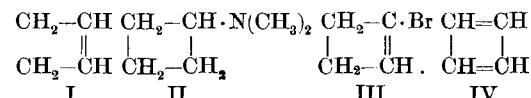
Cyklopropancarbonsäureamid nach der Hoffmann'schen Methode dargestellt; die Base siedet unter 760 mm Druck bei 49,5—50°, ist mit Wasser mischbar und liefert bei der Oxydation mit Chromsäure statt des erwarteten Cyklopropanons Kohlensäure und Äthylen. Eine Trimethylen-dicarbonsäure entsteht nach W. H. Perkin jun. und G. Tattersall¹⁷²⁾ aus α -Bromglutarsäureester, $\text{C}_5\text{H}_8\text{OOC}\cdot\text{CH}\cdot\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, durch Erhitzen mit Diäthylanilin und folgender Verseifung. Ein Cyklopropanederivat mit einer Doppelbindung zwischen einem Ringkohlenstoffatom und einer Seitenkette, das Dimethylmethylen-

cyklopropan $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \quad \backslash \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ hat D. Alexe-

jew¹⁷³⁾ durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dimethylcyklopropylcarbinol (aus Trime-

thylenkarbonsäureester und Methylmagnesiumjodid) dargestellt; der Kohlenwasserstoff addiert im Dunkeln zwei Atome Brom, im Sonnenlicht hingegen vier Atome Brom unter Aufspaltung des Ringes. Von Cyklobutan-derivaten ist zu erwähnen das Cyklobutanon $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$, welches N. Kishner¹⁷⁴⁾ aus dem

Bromcarbonsäureamid $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{C}=\text{C}\cdot\text{Br}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2 \end{array}$ durch Einwirkung von Brom und Alkali¹⁷⁵⁾ darstellte; es siedet bei 99—101° und gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure Bernsteinsäure. In der Absicht, das theoretisch wichtige Cyklobutadien zu gewinnen, haben R. Willstätter und W. v. Schmädel¹⁷⁶⁾ das Cyklobutyltrimethylammoniumhydroxyd destilliert und dabei das Cyklobuten (I) und das Dimethylaminocyklobutan (II) neben 1,3-Butadien erhalten. Das Cyklobutendibromid lieferte mit Ätzkali ein Bromcyklobuten (III) und bei höheren Temperaturen Acetylen an Stelle des erwarteten Cyklobutadien (IV):



¹⁷¹⁾ J. russ. phys. chem. Ges. 37, 106.

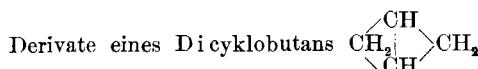
¹⁷²⁾ Über die Methode zur Überführung des Komplexes $\text{C}=\text{C}\cdot\text{Br}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ in die Carbonylgruppe $\text{C}=\text{CO}$ vgl. J. russ. phys. chem. Ges. 37, 103—105.

¹⁷³⁾ Berl. Berichte 38, 1992 ff.

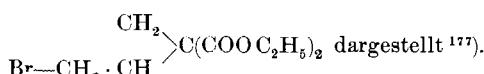
¹⁷⁴⁾ J. russ. phys. chem. Ges. 37, 304.

¹⁷⁵⁾ Proc. Chem. Soc. 31, 90.

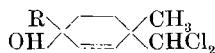
¹⁷⁶⁾ J. russ. phys. chem. Ges. 37, 417.



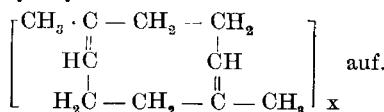
haben W. H. Perkin jun. und J. L. Simonsen aus Natriummalonsäureester und Tribrompropan bzw. aus dem zunächst entstehenden Ester



Zahlreiche Untersuchungen sind wieder in der Cyklohexanreihe angestellt worden; ich erwähne nur die Überführung von Cyklohexanol in Cyklohexan¹⁷⁸⁾, die Darstellung von Äthern und Estern des ersteren¹⁷⁹⁾, die Forschungen über die Konstitution der Cyklohexanoncarbonsäureester¹⁸⁰⁾, sowie die Auwerschen Synthesen¹⁸¹⁾ von cyclischen Ketonen aus Chloroform und Phenolen. K. Auwers hat auch die Umwandlung hydroaromatischer Alkohole vom Typus



in Benzolderivate durchgeführt¹⁸²⁾. In bezug auf die weiteren Arbeiten über Pseudophenole und verwandte Körper sei auf das Werner'sche Sammelreferat in der Chemischen Zeitschrift (IV, 1 ff., 25 ff., 51 ff. [1906]) verwiesen. Neuerdings gewinnen neben den Kohlenstoffsebenringen auch die Achtringe¹⁸³⁾ an Interesse, seitdem sich gezeigt hat, daß diese Ringsysteme auch in verschiedenen Pflanzenstoffen, u. a. im Parakautschuk vorliegen. C. Harries faßt letzteren als polymeres Dimethylcyklooctadien



Das zugehörige Diozonid wird durch Wasser über das zugehörige Lävulinaldehydsuperoxyd in Lävulinaldehyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$, gespalten. Der chemische Zusammenhang des Lävulinaldehydes bzw. der Lävulinsäure mit den Zuckerarten ist schon lange bekannt; durch diese Untersuchung wird nunmehr auch der Kautschuk pflanzenphysiologisch mit den Zuckerarten (in erster Linie wohl mit den Pentosen) in nahe Beziehungen gebracht¹⁸⁴⁾. R. Willstätter und H. Veraguth¹⁸⁵⁾ haben ferner aus einem Alkaloid der Granatbaumrinde, dem

¹⁷⁷⁾ Proc. Chem. Soc. **21**, 256.

¹⁷⁸⁾ Bll. Soc. chim. Paris [3] **33**, 270.

¹⁷⁹⁾ L. Brunel, Bll. Soc. chim. Paris [3] **33**, 271 ff.

¹⁸⁰⁾ P. Rabe und F. Rahm, Berl. Berichte **38**, 969 ff.; G. Merling, Berl. Berichte **38**, 979 ff.

¹⁸¹⁾ Vgl. K. Auwers und G. Keil, Berl. Berichte **38**, 1693 ff.

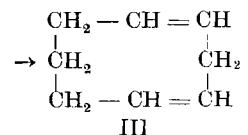
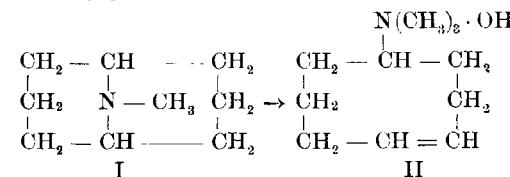
¹⁸²⁾ Vgl. Berl. Berichte **38**, 1697 ff.

¹⁸³⁾ Vgl. im vorjährigen Jahresbericht (diese Z. **18**, 806) die synthetischen Arbeiten von E. Buchner.

¹⁸⁴⁾ Vgl. Berl. Berichte **38**, 1195 ff.

¹⁸⁵⁾ Berl. Berichte **38**, 1975 ff.; vgl. auch 1984 ff.

Methylgranatonin (Pseudopelletierin)¹⁸⁶⁾, Cyklooctene darstellen können; bisher gelang die Isolierung eines Cyklooctadien (III), das — analog der Bildung von Cykloheptadien¹⁸⁷⁾ aus Tropan — bei der erschöpfenden Methylierung von N-Methylgranatanin (I) entsteht, wobei zunächst unter Sprengung der Stickstoffbrücke desselben Dimethylgranatanin (II) gebildet wird:



Die Lage der Doppelbindungen im Cyklooctadien (III) ist noch unsicher; es wären noch zwei andere Formulierungen möglich. Es gelang auch die Gewinnung eines Kohlenwasserstoffes von der Zusammensetzung des Cyklooctatrien.

Wir kommen jetzt zu den eigentlichen Benzolderivaten. B. Flürsheim verbreitete sich ausführlich über die Substitutionsgesetze bei aromatischen Verbindungen¹⁸⁸⁾. Das Problem der Substitution im Benzolkern hat ferner A. F. Hollermann behandelt, indem er die oft angeschnittene Frage zu lösen suchte, warum sich alle möglichen Isomeren der Benzolderivate nicht zugleich bilden, oder warum sie in so sehr verschiedenen Verhältnissen entstehen; über die quantitativen Methoden, die für die Lösung dieser Probleme empfohlen werden, kann man sich nur aus dem Original unterrichten¹⁸⁹⁾. Von speziellen Arbeiten auf dem genannten Gebiete seien nur einige herausgegriffen. Die elektrolytische Oxydation von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe führten H. D. Law und F. Möllwo Perkin systematisch durch; dieselbe verläuft viel weniger heftig, als die Oxydation mit chemischen Mitteln: so bleibt die leicht oxydable Aldehydgruppe bei dem elektrolytischen Verfahren lange Zeit unangegriffen. Man kann z. B. Cymol zu *p*-Isopropylbenzaldehyd oxydieren, während Äthylbenzol zunächst Phenylmethylcarbinol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_3$, neben Phenyläthylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, und dann erst Benzaldehyd liefert. Es wird angenommen, daß bei der elektrolytischen Oxydation Hydroxylgruppen das oxydierende Agens darstellen¹⁹⁰⁾. Die Kondensation von Pseudophenolen mit Phenolen haben K. Auwers und E. Rietz studiert; hierbei werden Diphenylmethanderivate gebil-

¹⁸⁶⁾ Das dem Methylgranatonin (I) entsprechende Keton.

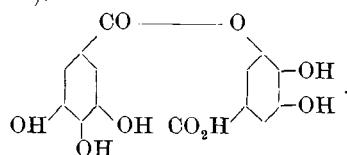
¹⁸⁷⁾ Vgl. R. Willstätter, Berl. Berichte **30**, 721 [1897].

¹⁸⁸⁾ Vgl. J. prakt. Chem. [2] **71**, 497 ff.

¹⁸⁹⁾ Chem. Weekblad **3**, 1 ff.; Chem. Centralbl. 1906, I, 458 ff.

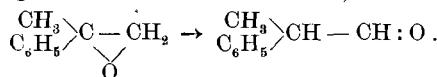
¹⁹⁰⁾ Chem. News **92**, 66.

det¹⁹¹⁾). Da das Tannin bei der Destillation über Zinkstaub Diphenylmethan liefert, so kommt dem ersteren die folgende Formel einer Digallussäure zu¹⁹²⁾:

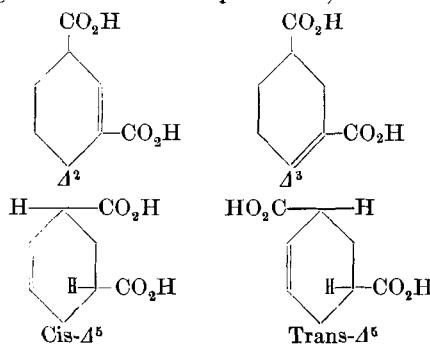


Chinone bilden nach C. L. Jackson und L. Clarke mit tertiären Aminen, besonders mit Dimethylanilin gefärbte unbeständige Additionsprodukte; die Verbindung aus Chloranil hat z. B. die Zusammensetzung $C_4Cl_4O_2 \cdot C_6H_5N(CH_3)_2$. Die Anlagerung erfolgt wahrscheinlich an eine Doppelbindung¹⁹³⁾. Carbonate des Salicylnitrils und des Salicylaldehydes haben A. Einhorn und G. Haas dargestellt, und zwar durch Einwirkung von Phosgen auf die genannten Substanzen in einer Lösung von verdünnter Natronlauge¹⁹⁴⁾.

Lobry de Bruyn und S. Tijmstra Bz. studierten den Mechanismus der Salicylsäuresynthese; danach ist die wahrscheinlichste Erklärung die, daß sich die Kohlensäure mit dem Natriumphenolat sofort zu o-Carboxynatriumphenolat, $C_6H_4(O\text{Na})^1 \cdot (\text{COOH})^2$ verbindet¹⁹⁵⁾. Hydratropaldehyd kann man aus Phenylmethyläthylenoxyd durch Umlagerung mittels 20prozentiger Schwefelsäure darstellen¹⁹⁶⁾:



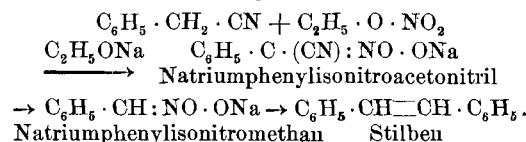
Bei der Reduktion der Isophtalsäure mit Natriumamalgam (bei 45°) entstehen die vier theoretisch denkbaren Tetrahydrosäuren, welche folgenden Formeln entsprechen¹⁹⁷⁾:



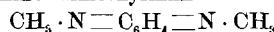
Die beiden Hexahydroisophtalsäuren entstehen nach W. L. Goodwin und W. H. Perkin jun.¹⁹⁸⁾ bei der Synthese aus Dinatriumpropantetracarbonäureester und Trimethylen-

bromid und folgender Verseifung und Kohlenoxydabspaltung. Die Trennung erfolgt über die Calciumsalze; die Trans-Säure wurde zum ersten Male rein dargestellt; sie schmilzt bei 148°. Eingehende Studien über die Pinakon-Pinakolin-umlagerung hat S. F. Acree veröffentlicht¹⁹⁹⁾. Sulfinbasen der aromatischen Reihe (aus den Sulfiden des Phenyls und des α - und β -Naphyls) stellten F. Kehrmann und A. Duttenhofer her, um den Gegnern der Theorie der Thioniumverbindungen das Argument zu nehmen, daß der an ein oder mehrere rein aromatische Radikale gebundene Schwefel keine Neigung zum Übergang in den Sulfinzustand hätte²⁰⁰⁾.

Von Arbeiten über stickstoffhaltige Abkömmlinge des Benzols seien die folgenden zitiert: die Konstitution der Nitrosophenole behandelt Raymond Vidal, indem er auf die Existenz von zwei verschiedenen Arten von Nitrosierungsprodukten der Phenole hinweist. Die Schlüssefolgerungen, die daraus für die Auffassung der Ortho-, Meta- und Parastellung gezogen werden, lassen sich in Kürze nicht wiedergeben; dieselben sind übrigens zum Teil nicht einwandfrei²⁰¹⁾. Die eigenartige Synthese von p-Nitrophenol aus Nitromalonaldehyd und Aceton haben H. B. Hill und W. J. Hale jetzt auf das Benzylmethylketon ausgedehnt und so das 5-Nitro-2-oxydiphenyl gewonnen und näher untersucht²⁰²⁾. Eine Reihe von neuen Arylnitromethanen und symmetrischen Stilbenderivaten haben W. Wislicenus und H. Wren²⁰³⁾ auf Grund der von Wislicenus und Endres gefundenen Methode ausgeführt; dieselbe verläuft im Sinne des folgenden Schemas:



Das Chinondimethylimin



haben R. Willstätter und A. Pfannenstiel²⁰⁴⁾ durch Oxydation des symmetrischen Dimethyl-p-phenyldiamins, $\text{CH}_3\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ mit Silberoxyd oder Bleisuperoxyd dargestellt; es ist farblos und nur in Lösung hellgelb. Die Farblosigkeit der einfachsten Chinoniminbasen beweist, daß nicht die gewöhnliche Doppelbindung $: \text{C} = \text{N}$ die intensive Färbung der Chinonimmoniumverbindungen (z. B. $\text{HN} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$) verursacht; für letztere werden daher nach dem Vorgange v. Baeyers (s.o.) Carbonylbindungen angenommen. Nach derselben Methode wurde auch das o-Phenyldiamin zu dem sehr

unbeständigen o-Chinondiimin oxydiert; dasselbe geht schon beim Erwärmen der Lö-

¹⁹¹⁾ Vgl. Berl. Berichte **38**, 3302.

¹⁹²⁾ M. Nierenstein, Berl. Berichte **38**, 3641.

¹⁹³⁾ Am. Chem. J. **34**, 441.

¹⁹⁴⁾ Vgl. Berl. Berichte **38**, 3627.

¹⁹⁵⁾ Vgl. Recueil trav. chim. Pays-Bas **23**, 385.

¹⁹⁶⁾ A. Klagé, Berl. Berichte **38**, 1969.

¹⁹⁷⁾ W. H. Perkin jun. und S. S. Pickles, Proc. Chem. Soc. **21**, 75.

¹⁹⁸⁾ Proc. Chem. Soc. **21**, 187.

¹⁹⁹⁾ Vgl. Am. Chem. J. **33**, 180 ff.

²⁰⁰⁾ Berl. Berichte **38**, 4197 ff.

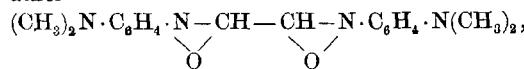
²⁰¹⁾ Vgl. Moniteur Scient. [4] **19**, I, 277.

²⁰²⁾ Vgl. Am. Chem. J. **33**, 1 ff.

²⁰³⁾ Berl. Berichte **38**, 502 ff.

²⁰⁴⁾ Berl. Berichte **38**, 2244 ff.

sungen in Diaminophenazin bzw. durch einfache Polymerisation in o-Azoanilin über²⁰⁵). Mit konzentrierter Salpetersäure geben 1,3-Aminosulfosäuren Nitrodiazosulfosäuren, während 1,2- und 1,4-Aminosulfosäuren nitrierte Nitramine neben Diazosalzen liefern. Enthalten die Nitramine eine orthoständige Methylgruppe, so lassen sie sich in Indazolderivate überführen²⁰⁶). Eine eigenartige intramolekulare Oxydation einer am Benzolkern haftenden SH-Gruppe durch eine in Orthostellung befindliche Nitrogruppe hat J. J. Blanksma beobachtet²⁰⁷). Die Einwirkung von Äthylenbromid auf p-Nitrosodimethylanilin führt zum Tetramethyldiaminoglyoxim-N-phenyläther

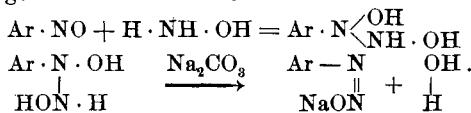


welcher auch durch Einwirkung von Diazomethan auf p-Nitrosodimethylanilin entsteht²⁰⁸). Der Verlauf der Einwirkung von Schwefel auf Anilin wurde von O. Hinsberg studiert²⁰⁹).

Aus der Diazo- und Azochemie erwähne ich folgendes: eine neue Bildungsweise von Diazo-Verbindungen und eine allgemeine Methode zur Konstitutionsbestimmung von Azofarbstoffen stammt von Otto Schmidt²¹⁰); danach werden Azofarbstoffe durch starke Salpetersäure in der Art zerlegt, daß die zur Herstellung benutzte Diazoverbindung meistens unverändert wieder erhalten wird, während die angekuppelte Komponente als Nitroderivat herauskommt; z. B.:

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 + 3 HNO_3$
 $= O_2NC_6H_4N:N:NO_3 + (O_2N)C_6H_5OCH_3 + 2H_2O.$

Wahrscheinlich werden die Azofarbstoffe zunächst zu Azoxyverbindungen oxydiert, worauf die Verdrängung der Azoxygruppe durch die eingeführten Nitrogruppen erfolgt. Über die Anwendbarkeit der Reaktion vgl. das Original. Über das Diazophenol und die Konstitution der aromatischen Diazo- und Azoderivate hat sich R. Vidal geäußert²¹¹). Aus nitrierten Aryldiazoniumsulfaten entstehen nach Ullmann und Frentzel auf Zugabe von salzsaurer Cuprochloridlösung Diphenyl derivate neben wenig Halogen- und Azokörpern (z. B. 3,3'-Dinitrodiphenyl aus m-Nitrodiazoniumsulfat)²¹²). Nach A. Hantzsch²¹³) sind die primären Produkte der Reaktion zwischen Nitrosobenzolen und Hydroxylamin Syndiazotate und nicht Isodiazotate (Antidiazotate). Die Reaktion wird folgendermaßen formuliert:



²⁰⁵⁾ Berl. Berichte 38, 2348

²⁰⁸) Vgl. Th. Zincke, Liebigs Ann.

202 H.
202) V.

²⁰⁷) Vgl. Recueil trav. chim. Pays-Bas **24**, 46 ff.

208) H. A. Torrey, Am. Chem.
209) Vol. Berl. Berichte 28, 1130.

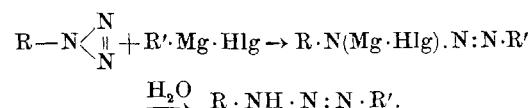
²⁰⁹) Vgl. Berl. Berichte 38,
²¹⁰) Berl. Berichte 32, 3201.

³¹¹⁾ Vgl. Z. Farb. u. Textilind. 4, 481.

³¹¹⁾ Vgl. Z. Farb.- u. Tex.

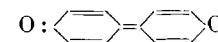
²¹²) Berl. Berichte 38, 725.

Eine neue Synthese von Diazoaminoverbindungen, welche die Darstellung gemischter und eventuell auch rein aliphatischer Triazene erlaubt, ist von O. Dimroth ausgearbeitet worden, und zwar auf Grund der Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf die Alkyl- und Arylderivate der Stickstoffwasserstoffsäure:



Das Methylphenyltriazen, $C_6H_5 \cdot N = N \cdot NH \cdot CH_3$, ist das typische Beispiel einer tautomeren Verbindung, wie aus seinen Reaktionen hervorgeht. Empfindlichkeit gegen Säuren, Farbe und Geruch der Triazene ändern sich ausgesprochen beim Übergang von der aromatischen zur aliphatischen Reihe; das Methylphenyltriazen ist z. B. farblos, sehr zersetzblich und riecht eigenartig²¹⁴⁾. Orthoaminoazofarbstoffe, welche nicht den Charakter von Chinonimidhydrazenen haben, stellten M. Busch und E. Bergmann dar²¹⁵⁾. Nach neueren Versuchen von H. Goldschmidt und O. Löw-Beyer dürfte die Rückkehr zur alten Auffassung, daß o-Oxyazokörper, wie auch Aminoazokörper, gleich den p-Oxyazoverbindungen, nicht den Hydrazonen, sondern dem Phenoltypus zugehören, das Richtigste sein²¹⁶⁾. Phenylisocyanat reagiert mit Blausäure nur in Gegenwart von alkalischen Agentien, ein Vorgang, der von Dieckmann und Kämmerer als ein Fall von Übertragungskatalyse bezeichnet wird²¹⁷⁾. Den Mechanismus der Beckmannschen Umlagerung von Acetophenonoxim in Acetanilid hat C. H. Sluiter²¹⁸⁾ untersucht, während A. Werner und Th. Detschaff die selbe Umlagerungserscheinung bei Oximenbenzoinsartig konstituierter Ketonalkohole studierten²¹⁹⁾.

Aus dem Gebiete der mehrkernigen aromatischen Verbindungen erwähne ich folgende Fortschritte: Chinoide Derivate des Diphenyls haben R. Willstätter und L. Kahlb.²²⁰ in Fortsetzung ihrer Untersuchungen über Chinonimine dargestellt; das Diphenochinon



entsteht durch Oxydation von (γ)-Diphenol [p,p'-Dioxydiphenyl] mit Silberoxyd oder Bleisuperoxyd; es kristallisiert in zwei Modifikationen, ist geruchlos und nicht flüchtig, die Lösungen sind tiefgelb, die Oxydationswirkung ist diejenige des Benzochinons. Mit molekularen Mengen Diphenol erhält man dunkelgrüne Nadeln des Diphenochinhydrins, die sich in konzentrierter Schwefelsäure, wie Cörulignon mit kornblumenblauer Farbe lösen. Aus Benzidin entsteht in ähnlicher Weise bei der Oxydation mit Blei-

²¹⁴⁾ Berl. Berichte 38, 670 ff.; vgl. auch 2328 ff.

²¹⁵⁾ Vgl. Z. Farb.- u. Textilind. 4, 105 ff.

²¹⁶⁾ Vgl. Berl. Berichte 38, 1098 ff.

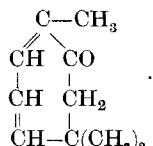
²¹⁷⁾ Vgl. Berl. Berichte 38, 2977 ff.

²¹⁸) Recueil trav. chim. Pays-Bas 24, 372.

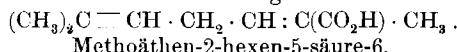
²¹⁹) Berl. Berichte 38, 69 ff.

²²⁰) Berl. Berichte 38, 1232 ff.

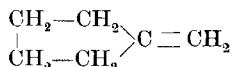
einen Kohlenstoff sieben ring enthält entsprechend der folgenden Konstitutionsformel



Frerher haben H. Rupe und P. Schlochow die Synthese der Cinenäsäure²³⁶⁾ bewirkt und schreiben derselben folgende Formel zu:



Eine Synthese des Menthons aus Methylhexanoncarbonsäureester (aus Methylhexanonoxalsäureester) und Isopropyljodid haben A. Kötz und L. Hesse ausgeführt²³⁷⁾. Hingewiesen sei noch auf die Untersuchungen über Kampfen²³⁸⁾, β -Phellandren²³⁹⁾, Pinen²⁴⁰⁾, Fen-chon²⁴¹⁾, Pulegonoxim²⁴²⁾, Cyklenbromid²⁴³⁾ (festes Pinenbromid), Cyklohexanonișoxim²⁴⁴⁾ und Di-kampfochinon²⁴⁵⁾. Endlich sei erwähnt, daß O. Wallach hydroaromatische Körper und Terpene, die eine Methylengruppe in semicyklischer Bindung enthalten, wegen ihres eigenartigen Verhaltens mit dem Namen Methenverbindungen bezeichnet hat. Die Verbindung



heißt z. B. Methencyklopentan²⁴⁶⁾.

Von Harries' Arbeiten über den Abbau und die Konstitution des Parakautschuks war schon oben kurz die Rede; hier ist noch hinzuzufügen, daß der Kautschuk- und Guttaperchakohlenwasserstoff auf dieselbe chemische Grundsubstanz, nämlich das 1,5-Dimethylcyklokootadien-(1,5) zurückgeführt werden können. Die beiden Stoffe unterscheiden sich nicht nur durch eine verschiedenen hohe Polymerisationsstufe, sondern auch durch eine andere Art des Zusammentritts der Moleküle²⁴⁷⁾.

Heterocyclische Verbindungen. Aus der langen Reihe von neuen Beobachtungen auf diesem Gebiete greife ich nur einige typische Fälle heraus. Von fünfgliedrigen Heteroringen sind wohl am häufigsten Pyrole und Pyrazole untersucht worden. Die pyrogene Umwandlung von N-Methylpyrrol in Pyridin geht nach A. Pictet²⁴⁸⁾ über das α -Methylpyrrol;

²³⁶⁾ Vgl. Berl. Berichte **38**, 1502 ff.

²³⁷⁾ Liebigs Ann. **342**, 306; vgl. auch A. Haller und C. Martine, Compt. r. d. Acad. d. sciences **140**, 130.

²³⁸⁾ Liebigs Ann. **340**, 17 ff.

²³⁹⁾ O. Wallach, Liebigs Ann. **340**, 1 ff.

²⁴⁰⁾ J. Kondakow, Chem.-Ztg. **29**, 1225.

²⁴¹⁾ F. W. Semmler, Chem.-Ztg. **29**, 1313.

²⁴²⁾ F. W. Semmler, Berl. Berichte **38**, 146.

²⁴³⁾ J. Godlewski, J. russ. phys. chem.

Ges. **37**, 424.

²⁴⁴⁾ O. Wallach, Liebigs Ann. **343**, 40 ff.

²⁴⁵⁾ G. Oddo, Gaz. chim. ital. **35**, I, 12 ff.

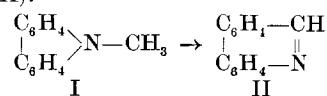
²⁴⁶⁾ Vgl. Liebigs Ann. **343**, 28.

²⁴⁷⁾ Vgl. Berl. Berichte **38**, 3985 ff.

²⁴⁸⁾ Berl. Berichte **38**, 1946; vgl. auch G.

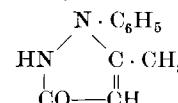
Plancher und O. Carrasco, Atti. R. Accad. Lince. [5] **14**, I, 162.

eine neue pyrochemische Synthese ist die Überführung von N-Methylcarbazol (I) in Phenanthridin (II):

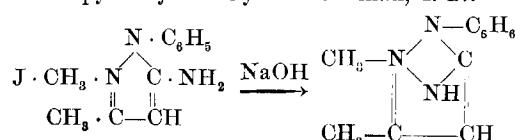


Pictet ist es ferner gelungen, eine der beiden Grundsubstanzen des Nikotins, das N-Methylpyrrolidin durch Spaltung aus dem Alkaloid darzustellen²⁴⁹⁾. Eine neue allgemeine Methode zur Synthese der Derivate des Pyrazols hat G. Minnunni angezeigt²⁵⁰⁾.

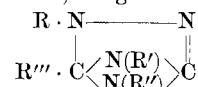
Die 3-Pyrazolone



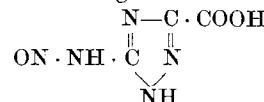
und Azoverbindungen der Phenylpyrazole, sowie deren Halogen- und Thiiderivate hat A. Michaelis eingehend untersucht²⁵¹⁾. Als Pyrine bezeichnet derselbe Autor²⁵²⁾ Pyrazolderivate, die in 2-Stellung am Stickstoff ein Alkyl, in 3- oder 5-Stellung am Kohlenstoff ein zweiwertiges Radikal, wie Sauerstoff, Schwefel, Imin usw., enthalten; sie werden als Anhydride von Ammoniumhydroxyden aufgefaßt. Iminopyrine, die starke Basen sind, entstehen u. a. aus 5-Aminopyrazoljodmethyle mit Alkali, z. B.:



Ähnliche Brückenringe hat M. Busch²⁵³⁾ in der Triazolreihe entdeckt; die aus Aminoguanidinen und Carbonsäuren entstehenden Produkte, welche durch die eminente Schwerlöslichkeit ihrer Nitrate²⁵⁴⁾ ausgezeichnet sind:



werden Endimino triazole genannt. Versuche über Benzimidazole und deren Aufspaltung stammen von Otto Fischer²⁵⁵⁾. Der Diazotriazolcarbonsäure erteilen W. Manchot und R. Noll²⁵⁶⁾ jetzt die folgende Konstitutionsformel:



Dieselbe liefert bei der Reduktion unter Kohlendioxydabspaltung Triazylhydrazin und dieses mit

²⁴⁹⁾ Berl. Berichte **38**, 1951.

²⁵⁰⁾ Atti. R. Accad. Lince. [5] **14**, II, 414.

²⁵¹⁾ Vgl. Liebigs Ann. **338**, 183 ff., 267 ff.

²⁵²⁾ Liebigs Ann. **339**, 117.

²⁵³⁾ Vgl. Berl. Berichte **38**, 856; vgl. auch 4049 ff.

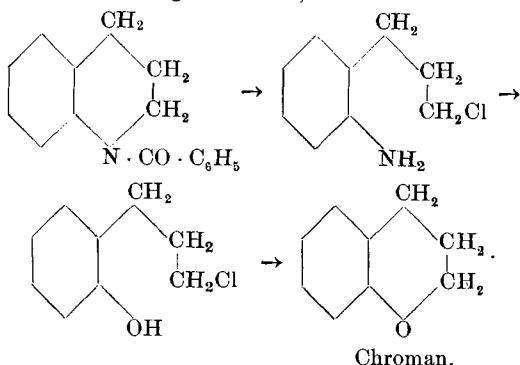
²⁵⁴⁾ Dieselben werden unter dem „Nitron“ zur qualitativen und gravimetrischen Bestimmung der Salpetersäure benutzt; vgl. Berl. Berichte **38**, 861 ff.

²⁵⁵⁾ Berl. Berichte **38**, 320 ff.

²⁵⁶⁾ Liebigs Ann. **343**, 1 ff.

salpetriger Säure das stickstoffreiche Triazylazimid $C_2H_2N_6$. Cumarinlderivate aus Phtalyl- und Benzyl-o-carbonsäure-[acetessigsäureester] haben C. Bülow und E. Siebert dargestellt (vgl. Berl. Berichte 38, 474 ff.).

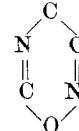
Arbeiten über sechsgliedrige Heteroringe betreffen hauptsächlich Pyrone, Pyronone, Pyridine, Akridine und Azine. R. Willstätter und R. Pummerer²⁵⁷⁾ widerlegten die superoxydartige Formel des Pyrons von Collie, welches leichter als seine Homologen zu Derivaten des Bisoxymethylenacetons aufgespalten wird. Pyron wird danach als Anhydrid des Bisoxymethylenacetons befriedigend erklärt durch die auch spektrochemisch bestätigte Formel von Lieben und Haizinger²⁵⁸⁾. Die Haftfestigkeit der Halogene an α - und γ -Pyronringen studierten Feist und Baum²⁵⁹⁾. Synthesen einfacher Pyronone durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus gewissen Säurehaloiden mit Hilfe tertiärer Basen führte E. Wedekind aus; genauer untersucht wurde das Benzyldiphenylpyronon aus Phenylacetylchlorid²⁶⁰⁾. Pyridinabkömmlinge, Glutazincarbonsäureester lassen sich nach Baron, Remfry und Thorpe durch Kondensation von Cyanessigester mit seinem Natriumderivat über den Cyaniminoglutaräureester gewinnen²⁶¹⁾. Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chinolin bei Gegenwart von Natronlauge führt nicht zu 1-Benzoyl-2-oxy-1,2-dihydrochinolin²⁶²⁾, wie zuerst vermutet wurde, sondern unter Aufspaltung des Ringes zu o-Benzoylaminozimtaldehyd²⁶³⁾. Das aus dem N-Benzoyltetrahydrochinolin nach der v. Braunischen Aufspaltungsmethode erhältliche o- γ -Chlorpropylanilin kann durch Diazotieren in das entsprechende Phenol verwandelt werden, welches mit Alkali Chlorwasserstoff abspaltet und den Chroman ring schließt²⁶⁴⁾:



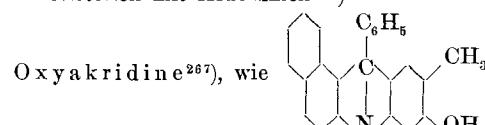
Das Endresultat ist mithin der Ersatz einer cyklisch gebundenen NH-Gruppe durch ein Sauer-

stoffatom. v. Braun und Steindorff²⁶⁵⁾ haben auch einen siebengliedrigen Heteroring, das Ringhomologe der Piperidins $[CH_2]_6>NH$ aus dem ξ -Bromhexylamin $Br(CH_2)_6NH_2$ dargestellt; das Hauptprodukt der Reaktion ist allerdings ein piperazinartiges, vierzehngliedriges Gebilde $NH<(CH_2)_6>NH$.

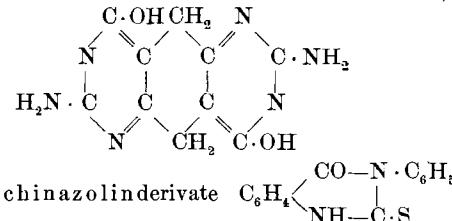
Eine neue Körperklasse, welcher das Ringgebilde



zugrunde liegt, nennen O. Diels und R. van der Lenden Oxiazine; Abkömmlinge derselben entstehen durch Kondensation von Iso-nitrosoketonen mit Aldoximen²⁶⁶⁾



erhält man in Erweiterung eines schon früher von Ullmann²⁶⁸⁾ gefundenen Prinzips durch Kondensation von β -Naphtol und Benzaldehyd mit Aminophenolen unter intermediärer Bildung eines Hydro-9-phenyloxyakridins. Aminonaphthalazine werden nach F. Ullmann und J. Ankersmit beim Verschmelzen von β -Naphtol mit o-Aminoazoverbindungen gewonnenen²⁶⁹⁾. Derivate einer neuen heterocyklischen Verbindung, des 1,3,5,7-Naphttetrazins haben M. T. Bogert und A. W. Dox²⁷⁰⁾ beschrieben; bei der Kondensation von Guanidin mit Succinylbernsteinsäureester entsteht das folgende Ringgebilde (dem auch eine andere tautomere Form zukommen kann):



bilden sich direkt durch Erhitzen von Anthranilsäure mit Phenylthioharnstoffen²⁷¹⁾, während Dihydrochinoxaline durch Kondensation von Mesityloxid mit o-Phenyldiaminen gewonnen werden²⁷²⁾. Ein neuer heterocyklischer dreigliederiger Ring ist das sogen. „Phenoxythin“

²⁶⁵⁾ Berl. Berichte 38, 3083 ff.

²⁶⁶⁾ Berl. Berichte 38, 3357.

²⁶⁷⁾ F. Ullmann und Fitzenkamm, Berl. Berichte 38, 3787 ff.; über Aminonaphthalazine vgl. Z. Farb.- u. Textilind. 4, 521.

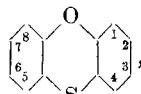
²⁶⁸⁾ Vgl. Berl. Berichte 35, 316, 326.

²⁶⁹⁾ Vgl. Berl. Berichte 38, 1811 ff.

²⁷⁰⁾ J. Am. Chem. Soc. 27, 1127 ff.; über ein ähnliches aus Acetamidin entstehendes Produkt; vgl. loc. cit. 1302 ff.

²⁷¹⁾ B. Pawleski, Berl. Berichte 38, 130.

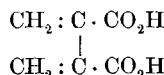
²⁷²⁾ J. B. Ekeley und R. J. Wells, Berl. Berichte 38, 2259.



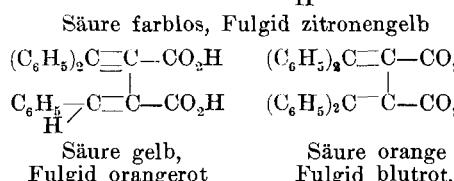
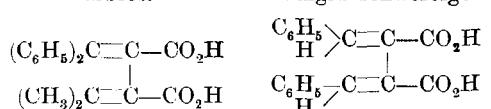
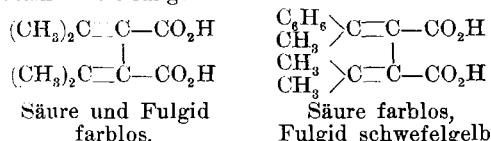
von welchem F. Mauthner²⁷⁸⁾ ein 1,3-Dinitro-derivat durch Kondensation von Pikrylchlorid mit Monothiobrenzkatechin $C_6H_4 \cdot OH \cdot SH$ ²⁷⁹⁾ darstellte.

Da die Fortschritte der Farbenchemie ein besonders großes Kapitel darstellen, so muß ich mich hier mit dem Hinweis auf einige theoretische Arbeiten und Konstitutionsermittlungen begnügen.

J. Smedley untersuchte, ob in gefärbten Ketonen der Carbonylsauerstoff durch zwei Chloratome ersetzt werden kann, ohne die chromophore Natur der Gruppe zu beeinflussen; das Dichlorid des tief gelb gefärbten Fluorenons wurde farblos gefunden²⁷⁶⁾. Die Farbe der „Fulgensäuren“ und „Fulgide“ behandelt Hans Stobbe in der siebenten Abhandlung über Butadienverbindungen. Die bisher nicht bekannte Grundsubstanz, die Butadien- β,γ -dicarbonsäure



heißt „Fulgensäure“ und ihr Anhydrid „Fulgid“. Den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution dieser Stoffe veranschaulicht folgende Zusammenstellung:



Der Grund der Färbung bei den Fulgensäuren wird in dem Vorhandensein der Äthylenradikale und der Carboxyle erblickt; jedoch bedarf es noch des Hinzutretens zweier ungesättigter Radikale (Phenyle). Bei den Fulgiden genügt schon der Eintritt eines Phenyls zur Hervorbringung der Farbe. Die Reduktionsprodukte (nach Auflösung der Doppelbindungen) sind farblos, stellen also die Leukoverbindungen dar²⁷⁶⁾. Die Regel, daß die chromophoren Eigenschaften des Furylrestes stärker sind, als diejenigen des Phenyls, bestätigte sich auch bei den Fulgiden; das Difurylfulgid ist z. B. rotbraun, während das

entsprechende Diphenylfulgid (s. o.) citronengelb ist²⁷⁷⁾. Betreffend die noch nicht abgeschlossene Debatte über farbige und farblose Diimine vgl. die Mitteilung von F. Kehrmann, Berl. Berichte 38, 3777. Studien über den Einfluß der Stellung von Methyl- und Nitrogruppen zum Methankohlenstoff auf den Farbcharakter der Triphenylmethanfarbstoffe haben F. Reitzenstein und O. Runge veröffentlicht²⁷⁸⁾.

A d. v. Baeyer²⁷⁹⁾ kommt auf Grund seiner Carboniumtheorie (s. o. Abschnitt „Allgemeine organische Chemie“) zu der Ansicht, daß die alten Rosenstiel'schen Formeln für die Fuchsinfarbstoffe den chinoïden mindestens gleichberechtigt sind. Die Bildung von Fuchsin aus Rosanilin verläuft so, wie z. B. die Bildung von Trianisylmethylchlorid aus dem Carbinol; während dieses aber farblos und kein Salz ist, bewirkt die Basicität des Triaminotriphenylmethyls, daß die gewöhnliche Valenz des Methylkohlenstoffs zu einer Carboniumvalenz wird; deshalb ist das Fuchsin gefärbt und folgendermaßen zu formulieren $(H_2N \cdot C_6H_4)_3C \sim Cl$.

Von weiteren Farbstoffen, deren Konstitution erforscht wurde, nenne ich die Cyaninfarbstoffe²⁸⁰⁾, die Thiazime und Thiazone (Beziehungen zwischen Konstitution und Absorptionsspektrum derselben untersucht J. Formanek²⁸¹⁾), Oxazine, Thiazine, Azoxone, Induline²⁸²⁾ und Oxazone²⁸³⁾. Von neuen Farbstoffen, die auch ein wissenschaftliches Interesse haben, seien angeführt die von M. Freund und G. Leibbach dargestellten Indolfarbstoffe²⁸⁴⁾ (sogen. Rosindole), die aus Furfurol entstehenden Pyridinfarbstoffe²⁸⁵⁾, die Nitrosophenolfarbstoffe²⁸⁶⁾, das Pyrrolblau (A und B)²⁸⁷⁾, das reine Chinophthalon²⁸⁸⁾ und die Santoninazofarbstoffe²⁸⁹⁾. Eine Indigosynthese aus Dichlor- und Dibrommaleinsäure haben A. Salmony und H. Simonis durchgeführt²⁹⁰⁾; vom α -Dihydroxy- γ -diphenyl-dihydranthracen derivierende Farbstoffe ziehen nach A. Guyot und Chr. Staehling zum Teil auf Metallbeizen und färben intensiv²⁹¹⁾.

²⁷⁷⁾ Vgl. H. Stobbe u. R. Eckert, Berl. Berichte 38, 4075 ff.

²⁷⁸⁾ Vgl. J. prakt. Chem. [2] 71, 57 ff.

²⁷⁹⁾ Vgl. Berl. Berichte 38, 569 ff.; vgl. auch F. Kehrmann, loc. cit. 2952 ff.

²⁸⁰⁾ G. Bock, Berl. Berichte 38, 3804.

²⁸¹⁾ Z. Farb.- u. Textilind. 4, 238 ff.

²⁸²⁾ Kehrmann u. de Gottrau, Berl. Berichte 38, 2574; vgl. A. Hantzsch, loc. cit. 2143 ff.

²⁸³⁾ R. Gnehm u. L. Bauer, J. prakt. Chem. 72, 249 ff.

²⁸⁴⁾ Vgl. Berl. Berichte 38, 2640 ff.

²⁸⁵⁾ Zincke u. Mühlhausen, Berl. Berichte 38, 3824 ff.; vgl. auch W. König, J. prakt. Chem. 72, 555, sowie W. Dieckmann u. L. Beck, Berl. Berichte 38, 4122.

²⁸⁶⁾ Decker u. Ssolonina, Berl. Berichte 38, 64.

²⁸⁷⁾ C. Liebermann u. G. Häse, Berl. Berichte 38, 2847.

²⁸⁸⁾ A. Eibner, D. R.-P. Nr. 158761.

²⁸⁹⁾ E. Wedekind, Chem. Centralbl. 1905, I, 1025.

²⁹⁰⁾ Berl. Berichte 38, 2580 ff.

²⁹¹⁾ Bll. Soc. chim. [3] 33, 1152 ff.

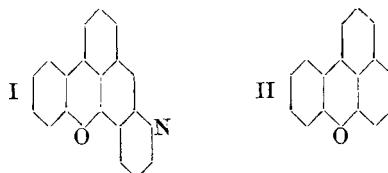
²⁷³⁾ Berl. Berichte 38, 1411.

²⁷⁴⁾ Vgl. Z. Farb.- u. Textilind. 3, 333.

²⁷⁵⁾ J. chem. Soc. 87, 1249.

²⁷⁶⁾ Berl. Berichte 38, 3673 ff., 3682, 3893, 3897, 4081, 4087.

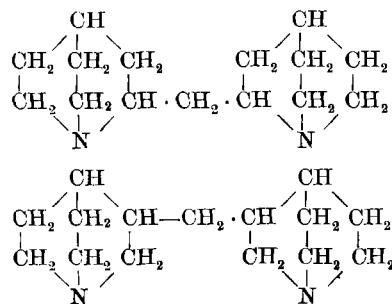
Der Farbstoff „Cyananthren“ leitet sich von dem durch Einwirkung von Glycerin auf β -Amino-anthrachinon entstehenden „Benzanthronchinolin“ (I) ab; durch Kondensation von Anthrachinon oder Anthranol mit Glycerin bildet sich „Benzanthron“ (II), welches einen Küpenfarbstoff liefert, der ungebeizte vegetabilische Faser sehr echt blauviolett färbt²⁹²⁾.



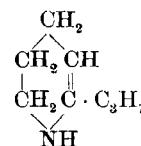
Die wissenschaftliche Bearbeitung der Rhodaminfarbstoffe haben E. Noeling und K. Dziewonski in Angriff genommen; die Monoamino-derivate des Fluorans werden Aporhodanine genannt^{293).}

Von natürlichen Farbstoffen, die im vergangenen Jahre zum Teil neu untersucht, zum Teil synthetisch gewonnen wurden, erwähne ich schließlich das Apigenin²⁹⁴⁾ (1, 3, 4'-Trioxyflavon), das Fisetin (3, 3', 4'-Trioxyflavonol)²⁹⁵⁾ und das Quercetin bzw. ein Isomeres desselben^{296).}

Ein Bericht über die Fortschritte der Alkaloidchemie im Jahre 1905 erübrigts sich dadurch, daß F. Flury dieselben bereits in seinem Jahresbericht über die Neuerungen und Fortschritte der pharmazeutischen Chemie in dieser Zeitschrift **19**, Heft 8 und 9, (1906) ausführlich behandelt hat. Das Referat über das Spartein, das Alkaloid von Spartium scoparium möchte ich nur noch durch Mitteilung der beiden Konstitutionsformeln ergänzen, die nach Ch. Moureau und Armand Valeur dem heutigen Stand der Forschung entsprechen²⁹⁷⁾:

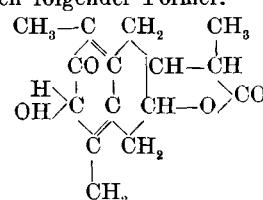


Nicht unerwähnt soll ferner bleiben, daß J. v. Braun und A. Steindorff²⁹⁸⁾ das γ -Conicein



durch Benzoylierung nach Schotten-Baumann aufspalten konnten zum n-Propyl- γ -benzoylaminobutylketon, $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot (CH_2)_4\cdot CO\cdot C_3H_7$, aus dem durch einige Operationen Tetrahydropyridin gewonnen wurde. Diese Beobachtung wird für die quantitative Trennung der im Schierling vorkommenden Coniumalkaloide (d- und l-Coniin, d- und l-Methylconiin, γ -Conicein, Conhydrin und Pseudoconhydrin) verwertet. Nach dem Abdestillieren des Hauptalkaloïdes (Coniin), wobei das hochsiedende Conhydrin (und Pseudoconhydrin) sich in den Rückständen ansammelt, wird in alkalischer Lösung benzoyliert und das tertiäre Methylconiin mit verdünnten Säuren ausgeschüttelt. Durch die Benzoylierung ist der Rest des Coniins in Benzoylconiin, das Conicein in das obengenannte Aminoketon übergegangen; da letzteres im Gegensatz zu ersterem nicht destillierbar und in Äther und Ligroin schwer löslich ist, so läßt sich die weitere Trennung leicht bewerkstelligen²⁹⁹⁾.

Aus der Chemie der Bitterstoffe ist dann noch — abgesehen von den von Flury schon besprochenen Arbeiten über das Santonin³⁰⁰⁾ — das Isoartemisin anzuführen. Dasselbe ist isomer mit dem natürlichen Begleiter des Santonins in der Artemisia maritima, dem Artemisin und wurde von E. Wedekind und A. Koch³⁰¹⁾ durch Einwirkung von alkoholischem Kali oder Natriumacetat auf Monochlorsantonin dargestellt; als Monooxysantonin entspricht es wahrscheinlich folgender Formel:



Die Chemie des Eiweißes hat im vergangenen Jahre, namentlich durch die bahnbrechenden Untersuchungen Emil Fischers außerordentliche Fortschritte gemacht. Ein Sammelerreferat über die Einzeluntersuchungen würde wenig Wert haben, wenn es nicht im Zusammenhang mit den Forschungsergebnissen der letzten Jahre gegeben würde. Da eine derartige Darstellung weit über den Rahmen dieses kurzen Jahresberichtes gehen würde, so muß ich mich damit begnügen, auf den zusammenfassenden Vortrag³⁰²⁾ hinzuweisen,

²⁹²⁾ Osk. Bally, Berl. Berichte **38**, 194.

²⁹³⁾ Berl. Berichte **38**, 3516 ff.

²⁹⁴⁾ M. Bregger u. v. Kostanecki, Berl. Berichte **38**, 931.

²⁹⁵⁾ v. Kostanecki u. Nitkowski, Berl. Berichte **38**, 3587.

²⁹⁶⁾ v. Kostanecki u. Rudse, Berl. Berichte **38**, 935.

²⁹⁷⁾ Vgl. Compt. r. d. Acad. d. sciences **141**, 328 und Bll. Soc. chim. [3] **33**, 1274.

²⁹⁸⁾ Berl. Berichte **38**, 3094 ff.

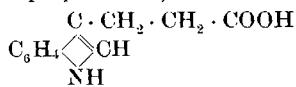
²⁹⁹⁾ Vgl. J. v. Braun, Berl. Berichte **38**, 3108.

³⁰⁰⁾ E. Wedekind u. A. Koch, Berl. Berichte **38**, 421 ff., 422 ff.; E. Wedekind, Z. physiol. Chem. **43**, 240.

³⁰¹⁾ Berl. Berichte **38**, 1845.

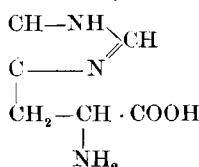
³⁰²⁾ „Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine“. Derselbe ist erschienen in Berl. Berichte **39**, 530—610; Referat im Chem. Centralbl. 1906, I, 1263—1272; vgl. auch den Aufsatz von E. Abderhalden: „Neuere Forschungen

den Emil Fischer im Januar dieses Jahres vor der Deutschen chemischen Gesellschaft gehalten hat. Ergänzend seien noch einige Untersuchungen von anderer Seite genannt, die sich ebenfalls auf Eiweißarten bzw. auf Spaltungsprodukte derselben, besonders auf Aminosäuren beziehen. A. Ellinger hat in Fortsetzung seiner Forschungen über die Indolgruppe im Eiweiß die Synthese der Nenckischen Skatolessigsäure (Indol-Pr-3-propionsäure)



ausgeführt^{303).}

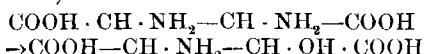
Das Vorkommen eines Imidazolringes im Histidin ist jetzt mit Sicherheit erwiesen; Knoop und Windaus konnten durch besondere Versuche die Annahme Paulys bestätigen, daß Histidin die α -Amino- β -imidazolpropionsäure



ist^{304).}

Versuche zur Bildung von höheren Eiweißkörpern aus Peptonen hat L. Spiegel angestellt: unter dem Einfluß von Formaldehyd entstehen teils in Wasser unlösliche albuminähnliche Substanzen, teils globulinartige Körper^{305).} In bezug auf den Zustand des Schwefels im Eiweiß hat P. N. Raikow festgestellt, daß entgegen der bisherigen Annahme ein Teil des Schwefels in den Eiweißkörpern (speziell im Keratin) direkt in Verbindung mit Sauerstoff steht, so daß man mit Recht von oxydiertem und nicht oxydiertem Schwefel im Eiweiß reden kann^{306).}

Eine Reihe von Amino- und Aminooxysäuren, welche als Spaltungsprodukte von Eiweißkörpern wichtig sind, wurde dargestellt; so hat S. P. L. Sörensen die α -Amino- δ -oxyvaleriansäure aus γ -Brompropylphthalimidmalonester gewonnen^{307).} Die von Skraup³⁰⁸⁾ aus dem Kasein isolierte Oxyaminobernsteinsäure läßt sich nach Neuberg und Silbermann synthetisch durch partielle Desamidierung der Diaminobernsteinsäure gewinnen^{309):}



Die α -Aminoderivate der Adipinsäure und Pimelinsäure hat W. Dieckmann³¹⁰⁾ aus den entsprechenden Oximinoderivaten³¹¹⁾ durch Reduktion erhalten. Eine Synthese von Oxypyrrolin-

auf dem Gebiete der Eiweißchemie⁴, Mediz. Klinik. I, Nr. 1; Chem. Centralbl. 1905, I, 884.

³⁰³⁾ Berl. Berichte 38, 2884.

³⁰⁴⁾ Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7, 144 ff.

³⁰⁵⁾ Berl. Berichte 38, 2696.

³⁰⁶⁾ Chem.-Ztg. 29, 900.

³⁰⁷⁾ Chem. Centralbl. 1905, II, 398, 401.

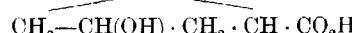
³⁰⁸⁾ Z. physiol. Chem. 42, 274.

³⁰⁹⁾ Z. physiol. Chem. 44, 147.

³¹⁰⁾ Berl. Berichte 38, 1654.

³¹¹⁾ Vgl. Berl. Berichte 33, 579, 599.

dincarbonsäuren (sogenannte Oxyprolinen) hat H. Leuchs ausgeführt; die Säure



(aus δ -Chlor- α -brom- γ -valerolakton) hatte große Ähnlichkeit mit dem von E. Fischer unter den Spaltungsprodukten der Gelatine aufgefundenen Oxyprolin^{312).}

Endlich haben auch unsere Kenntnisse über das Hämatin Fortschritte gemacht, dessen Moleköl zur Hälfte aus einem substituierten Pyrrol besteht. William Küster schließt aus neueren Versuchen auf eine viel umfangreichere Beteiligung der Hämatinsäuren am Aufbau des Hämatins, als man früher annehmen konnte; mindestens 3 Mol. $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_5\text{N}_5\text{Fe}$. Aus diesem Grunde erscheinen Versuche, von den Hämatinsäuren aus synthetisch zu hämatinhähnlichen Verbindungen zu gelangen, nicht aussichtslos; tatsächlich konnte aus dem dreibasischen Hämatinsäureester mit Ammoniak ein schwarzer Farbstoff gewonnen werden, dessen blauviolette wässrige Lösung zwei Absorptionsstreifen, ähnlich dem Oxyhämoglobin, liefert^{313).}

Zur Frage der Flußwasserreinigung.

Von H. SCHREIB.

(Eing. 25. 5. 1906.)

In dieser Z. 19, 752 (1906) wird von Vogel mitgeteilt, daß Hofer ein neues Verfahren vor geschlagen habe, um die durch die Sulfitablauungen im Flusse entstehenden Schädigungen einzuschränken.

Hofer hatte beobachtet, daß die Verpilzung der Gewässer durch übermäßige Wucherung, namentlich des Pilzes Sphaerotilus natans, in denjenigen Gewässern am heftigsten auftritt, in welche die Sulfitablauungen ununterbrochen Tag und Nacht eingeleitet werden.

Hofer ist dadurch zu Versuchen in künstlichen Rinnen angeregt worden, um den Einfluß der ununterbrochenen sowohl, wie der stoßweisen Ableitung zu prüfen. Auf Grund dieser Beobachtungen hat Hofer an mehreren Stellen in der Praxis Versuche in größerem Maßstabe mit der stoßweisen Einführung der Abwässer eingerichtet; ausschlaggebende Resultate seien naturgemäß erst in einigen Jahren zu erwarten.

Hierzu gestatte ich mir die Bemerkung, daß ich das Verfahren der stoßweisen oder unterbrochenen (so habe ich dasselbe bezeichnet) Ableitung für Abwässer, welche Pilzwucherungen im Flusse erzeugen¹⁾, bereits im Jahre 1890 in dieser Zeitschrift²⁾ als erprobtes Mittel zur Verhütung der so

³¹²⁾ Berl. Berichte 38, 1937.

³¹³⁾ Vgl. Z. physiol. Chem. 44, 391 ff.

¹⁾ Es sind das besonders die Abwässer der Fabriken von Zucker, Stärke und Zellulose, sowie von Brennereien und Brauereien.

²⁾ Diese Z. 3, 675 (1890).