

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. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19. **Magdeburg**, Breiteweg 184. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11. **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.

## INHALT:

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 Handelsrundschaу: Die rheinische Braunkohlenindustrie 1904/05 1303; — Neu-York: Bauxit- und Aluminiumindustrie; — Berlin: Das Technolexikon des Vereins Deutscher Ingenieure; — Handelsnotizen 1305; — Personalnotizen 1306; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 1307; — Patentlisten 1308.

## Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Hamburg; — Bezirksverein Rheinland-Westfalen: J. M. Liebig: Über Reaktionsturmfüllungen 1312.

## Bericht über die Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1905.

Von Prof. Dr. E. WEDEKIND-Tübingen.

(Schluß von S. 1280.)

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

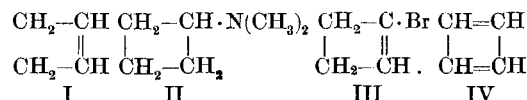
Das Aminocyclopropan  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}-\text{NH}_2 \end{array}$  hat N. Kishner<sup>171)</sup> aus dem Cyclopropancarbonsäureamid nach der Hofmannschen Methode dargestellt; die Base siedet unter 760 mm Druck bei 49,5—50°, ist mit Wasser mischbar und liefert bei der Oxydation mit Chromsäure statt des erwarteten Cyclopropanons Kohlensäure und Äthylen. Eine Trimethylen-dicarbonsäure entsteht nach W. H. Perkin jun. und G. Tattersall<sup>172)</sup> aus  $\alpha$ -Bromglutarsäureester,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OOC} \cdot \text{CH} \cdot \text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_6\text{H}_5$ , durch Erhitzen mit Diäthylanilin und folgender Verseifung. Ein Cyclopropanderivat mit einer Doppelbindung zwischen einem Ringkohlenstoffatom und einer Seitenkette, das Dimethylmethylen-cyclopropan  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH} \end{array} > \text{C} = \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  hat D. Alexe-

jew<sup>173)</sup> durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dimethylecyclopropylcarbinol (aus Trime-

thylencarbonsäureester und Methylmagnesiumjodid) dargestellt; der Kohlenwasserstoff addiert im Dunkeln zwei Atome Brom, im Sonnenlicht hingegen vier Atome Brom unter Aufspaltung des Ringes. Von Cyclobutan-derivaten ist zu erwähnen das Cyclobutanon  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array}$ , welches N. Kishner<sup>174)</sup> aus dem

Bromcarbonsäureamid  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2-\text{C} \cdot \text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$  durch

Einwirkung von Brom und Alkali<sup>175)</sup> darstellte; es siedet bei 99—101° und gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure Bernsteinsäure. In der Absicht, das theoretisch wichtige Cyclobutadien zu gewinnen, haben R. Willstätter und W. v. Schmädel<sup>176)</sup> das Cyclobutyltrimethylammoniumhydroxyd destilliert und dabei das Cyclobuten (I) und das Dimethylaminocyclobutan (II) neben 1,3-Butadien erhalten. Das Cyclobutendibromid lieferte mit Ätzkali ein Bromcyclobuten (III) und bei höheren Temperaturen Acetylen an Stelle des erwarteten Cyclobutadiens (IV):



<sup>174)</sup> J. russ. phys. chem. Ges. **37**, 106.

<sup>175)</sup> Über die Methode zur Überführung des Komplexes  $>\text{C} \cdot \text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  in die Carbonylgruppe  $>\text{CO}$  vgl. J. russ. phys. chem. Ges. **37**, 103—105.

<sup>176)</sup> Berl. Berichte **38**, 1992 ff.

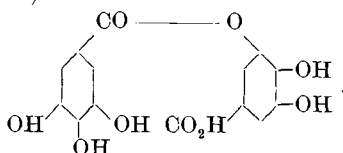
<sup>171)</sup> J. russ. phys. chem. Ges. **37**, 304.

<sup>172)</sup> Proc. Chem. Soc. **31**, 90.

<sup>173)</sup> J. russ. phys. chem. Ges. **37**, 417.

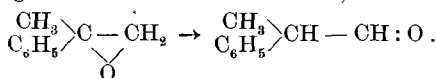


det<sup>191)</sup>. Da das Tannin bei der Destillation über Zinkstaub Diphenylmethan liefert, so kommt dem ersteren die folgende Formel einer Digallussäure zu<sup>192)</sup>:

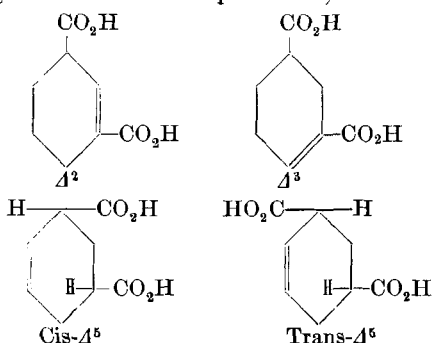


Chinone bilden nach C. L. Jackson und L. Clarke mit tertiären Aminen, besonders mit Dimethylanilin gefärbte unbeständige Additionsprodukte; die Verbindung aus Chloranil hat z. B. die Zusammensetzung  $C_4Cl_4O_2 \cdot C_6H_5N(CH_3)_3$ . Die Anlagerung erfolgt wahrscheinlich an eine Doppelbindung<sup>193)</sup>. 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 Natronlauge<sup>194)</sup>.

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,  $C_6H_4(O\text{Na}) \cdot (COOH) \cdot 2$  verbindet<sup>195)</sup>. Hydratropaaldehyd kann man aus Phenylmethyläthylenoxyd durch Umlagerung mittels 20prozentiger Schwefelsäure darstellen<sup>196)</sup>:



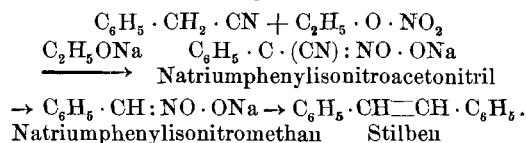
Bei der Reduktion der Isophthalsäure mit Natriumamalgam (bei 45°) entstehen die vier theoretisch denkbaren Tetrahydrosäuren, welche folgenden Formeln entsprechen<sup>197)</sup>:



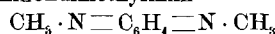
Die beiden Hexahydroisophthalsäuren entstehen nach W. L. Goodwin und W. H. Perkin jun.<sup>198)</sup> bei der Synthese aus Dinatriumpropantetracarbonsäureester und Trimethylen-

bromid und folgender Verseifung und Kohlenoxydabsplattung. Die Trennung erfolgt über die Calciumsalze; die Trans-Säure wurde zum ersten Male rein dargestellt; sie schmilzt bei 148°. Eingehende Studien über die Pinakon-Pinakolinumlagerung hat S. F. Acree veröffentlicht<sup>199)</sup>. Sulfinbasen der aromatischen Reihe (aus den Sulfiden des Phenyls und des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthyls) stellten F. Kehrman und A. Duttenhöfer 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 hätte<sup>200)</sup>.

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 Schlußfolgerungen, die daraus für die Auffassung der Ortho-, Meta- und Parastellung gezogen werden, lassen sich in Kürze nicht wiedergeben; dieselben sind übrigens zum Teil nicht einwandfrei<sup>201)</sup>. 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 untersucht<sup>202)</sup>. Eine Reihe von neuen Arylnitromethanen und symmetrischen Stilbenderivaten haben W. Wislicenus und H. Wren<sup>203)</sup> auf Grund der von Wislicenus und Endres gefundenen Methode ausgeführt; dieselbe verläuft im Sinne des folgenden Schemas:



Das Chinondimethylimin



haben R. Willstätter und A. Pfannenstiel<sup>204)</sup> 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 Chinoniminiumverbindungen (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.) Carboniumbindungen angenommen. Nach derselben Methode wurde auch das o-Phenyldiamin zu dem sehr

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

<sup>191)</sup> Vgl. Berl. Berichte **38**, 3302.

<sup>192)</sup> M. Nierenstein, Berl. Berichte **38**, 3641.

<sup>193)</sup> Am. Chem. J. **34**, 441.

<sup>194)</sup> Vgl. Berl. Berichte **38**, 3627.

<sup>195)</sup> Vgl. Recueil trav. chim. Pays-Bas **23**, 385.

<sup>196)</sup> A. Klages, Berl. Berichte **38**, 1969.

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

<sup>198)</sup> Proc. Chem. Soc. **21**, 187.

<sup>199)</sup> Vgl. Am. Chem. J. **33**, 180 ff.

<sup>200)</sup> Berl. Berichte **38**, 4197 ff.

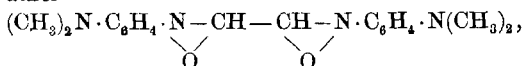
<sup>201)</sup> Vgl. Moniteur Scient. [4] **19**, I, 277.

<sup>202)</sup> Vgl. Am. Chem. J. **33**, 1 ff.

<sup>203)</sup> Berl. Berichte **38**, 502 ff.

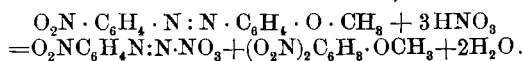
<sup>204)</sup> Berl. Berichte **38**, 2244 ff.

sungen in Diaminophenazin bzw. durch einfache Polymerisation in o-Azoanilin über<sup>205</sup>). 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 überführen<sup>206</sup>). Eine eigenartige intramolekulare Oxydation einer am Benzolkern haftenden SH-Gruppe durch eine in Orthostellung befindliche Nitrogruppe hat J. J. Blanksma beobachtet<sup>207</sup>). Die Einwirkung von Äthylenbromid auf p-Nitrosodimethylanilin führt zum Tetramethyldiaminoglyoxim-N-phenyläther

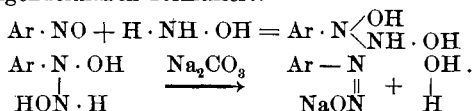


welcher auch durch Einwirkung von Diazomethan auf p-Nitrosodimethylanilin entsteht<sup>208</sup>). Der Verlauf der Einwirkung von Schwefel auf Anilin wurde von O. Hinsberg studiert<sup>209</sup>).

Aus der Diazo- und Azochemie erwähne ich folgendes: eine neue Bildungsweise von Diazoverbindungen und eine allgemeine Methode zur Konstitutionsbestimmung von Azofarbstoffen stammt von Otto Schmidt<sup>210</sup>); 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.:



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 geäußert<sup>211</sup>). 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)<sup>212</sup>). Nach A. Hantzsch<sup>213</sup>) sind die primären Produkte der Reaktion zwischen Nitrosobenzolen und Hydroxylamin Syndiazotate und nicht Isodiazotate (Antidiazotate). Die Reaktion wird folgendermaßen formuliert:



<sup>205</sup>) Berl. Berichte **38**, 2348.

<sup>206</sup>) Vgl. Th. Zincke, Liebigs Ann. **339**, 202 ff.

<sup>207</sup>) Vgl. Recueil trav. chim. Pays-Bas **24**, 46 ff.

<sup>208</sup>) H. A. Torrey, Am. Chem. J. **34**, 475.

<sup>209</sup>) Vgl. Berl. Berichte **38**, 1130.

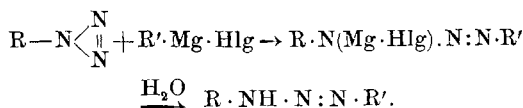
<sup>210</sup>) Berl. Berichte **38**, 3201.

<sup>211</sup>) Vgl. Z. Farb.- u. Textilind. **4**, 481.

<sup>212</sup>) Berl. Berichte **38**, 725.

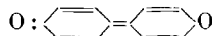
<sup>213</sup>) Berl. Berichte **38**, 2056 ff.

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 Methylphenyltriazin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ , 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 Methylphenyltriazin ist z. B. farblos, sehr zersetzlich und riecht eigenartig<sup>214</sup>). Orthoaminoazofarbstoffe, welche nicht den Charakter von Chinonimidhydrazonen haben, stellten M. Busch und E. Bergmann dar<sup>215</sup>). Nach neueren Versuchen von H. Goldschmidt und O. Löw-Beer dürfte die Rückkehr zur alten Auffassung, daß o-Oxyazokörper, wie auch Aminoazokörper, gleich den p-Oxyazoverbindungen, nicht den Hydrazonen, sondern dem Phenoltypus zugehören, das Richtige sein<sup>216</sup>). Phenylisocyanat reagiert mit Blausäure nur in Gegenwart von alkalischen Agenzien, ein Vorgang, der von Dieckmann und Kämmerer als ein Fall von Übertragungskatalyse bezeichnet wird<sup>217</sup>). Den Mechanismus der Beckmannschen Umlagerung von Acetophenonoxim in Acetanilid hat C. H. Sluiter<sup>218</sup>) untersucht, während A. Werner und Th. Detsch die Umlagerungserscheinung bei Oximen benzoinartig konstituierter Ketonalkohole studierten<sup>219</sup>).

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



entsteht durch Oxydation von (p-)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 Diphenochinohydrons, die sich in konzentrierter Schwefelsäure, wie Cörolignon mit kornblumenblauer Farbe lösen. Aus Benzidin entsteht in ähnlicher Weise bei der Oxydation mit Blei-

<sup>214</sup>) Berl. Berichte **38**, 670 ff.; vgl. auch 2328 ff.

<sup>215</sup>) Vgl. Z. Farb.- u. Textilind. **4**, 105 ff.

<sup>216</sup>) Vgl. Berl. Berichte **38**, 1098 ff.

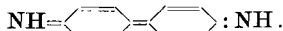
<sup>217</sup>) Vgl. Berl. Berichte **38**, 2977 ff.

<sup>218</sup>) Recueil trav. chim. Pays-Bas **24**, 372.

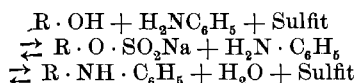
<sup>219</sup>) Berl. Berichte **38**, 69 ff.

<sup>220</sup>) Berl. Berichte **38**, 1232 ff.

superoxyd eine Base  $C_{12}H_{10}N_2$ , wahrscheinlich das Diimin des Diphenochinons

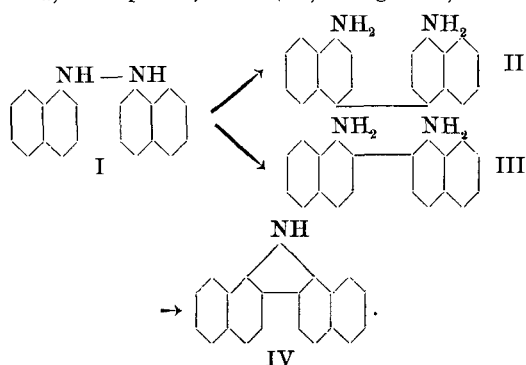


Das 1,3,6-Trioxynaphtalin existiert in zwei verschiedenen Formen, von denen die höher schmelzende und schwieriger kuppelnde eine polymere Modifikation darstellt; das Trioxynaphtalin entsteht beim Verschmelzen der 1,6-Dioxynaphtalin-3-sulfosäure mit Alkalien, um bei weiterem Schmelzen unter Aufspaltung des einen Ringes in m-Kresol überzugehen<sup>221</sup>). Erhitzt man Phenolphthalein längere Zeit mit Resorcin auf 180—200°, so spaltet sich nach Versuchen von R. Meyer und H. Pfotenbauer Phenol ab, und es entsteht Fluorescein; ein derartiger Austausch aromatischer Komplexe konnte auch in anderen Fällen beobachtet werden<sup>222</sup>). Beim Verschmelzen von Benzil und Resorcin mit wasserfreiem Natriumsulfat entstehen Triphenylmethanderivate (hauptsächlich 3,5-Dioxytriphenylmethancarbonsäurelaktone). H. v. Liebig schlägt für das Triphenylmethan die Abkürzung „Tritan“, für die Carboxylderivate „Tritansäuren“ vor; das Triphenylcarbinol wird als „Tritanol“ bezeichnet<sup>223</sup>). Eine Methode zur Darstellung von arylierten  $\beta$ -Naphtylaminen auf Grund des Reaktionsschemas

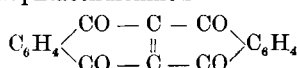


haben H. Th. Bucherer und A. Stohmann angegeben; ferner konnte 2,6-Naphtolsulfosäure mittels neutralem Ammoniumsulfid in  $\beta,\beta$ -Dinaphtylaminendisulfosäure übergeführt werden<sup>224</sup>).

Das 1,1-Hydrazonaphtalin (I) liefert bei der Benzidinumlagerung zwei isomere Basen, das Naphtidin (II) und das Dinaphtylin (III), von welchen das letztere unter Ammoniakabspaltung in 2,2-Dinaphto-1,1-imin (IV) übergeht<sup>225</sup>):



Das Naphtacendichinon



<sup>221</sup>) R. Meyer und E. Hartmann, Berl. Berichte **38**, 3945 ff.; vgl. D. R.-P. von Kalle & Co. 112 176.

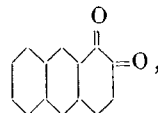
<sup>222</sup>) Berl. Berichte **38**, 3958 ff.

<sup>223</sup>) J. prakt. Chem. **72**, 105 ff.

<sup>224</sup>) J. prakt. Chem. [2] **71**, 433 ff.

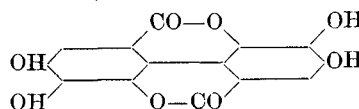
<sup>225</sup>) V. Veselý, Berl. Berichte **38**, 136.

ist nach H. Voswinkel sehr reaktionsfähig; es liefert ein Dichlorid und mit Chlorkalklösung unter Aufhebung der Doppelbindung einen äthylendioxyartigen Körper<sup>226</sup>). In der Anthracenreihe (vgl. auch Haller und Guyot, Compt. r. de l'Ac. des sciences **140**, 283, 343) wurde u. a. gearbeitet über Alizarindimethyläther<sup>227</sup>), über Jodwasserstoffverbindungen stickstofffreier Anthrachinonderivate<sup>228</sup>) und über das 1,2-Anthrachinon

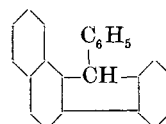


welches aus 2-Anthrol über das 1,2-Nitroso- bzw. Aminoanthrol gewonnen wird und mit o-Phenylendiamin 1,2-Anthrphenazin gibt<sup>229</sup>).

Die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenanthrenchinon verfolgten R. Meyer und O. Spengler<sup>230</sup>). Übergänge aus der Phenanthren- in die Fluorenreihe — ausgehend vom Phenanthrenchinon — studierten J. Schmidt und K. Bauer<sup>231</sup>). Die Graebesche Formel der Ellagsäure, eines Oxydationsproduktes der Gallussäure,



wurde durch eine neuere Arbeit von A. G. Perkin und M. Nierenstein<sup>232</sup>) bestätigt. Das Phenylchrysofluoren



wurde von F. Ullmann und A. Mourawiew-Winogradow nach verschiedenen Methoden, u. a. aus dem Diphenyl- $\alpha$ -naphtylcarbinol dargestellt<sup>233</sup>).

Was die Chemie der Terpen und Kampfer betrifft, so kann ich mich mit Rücksicht auf die in dieser Z. erscheinenden Referate auf den Hinweis beschränken, daß W. H. Perkin jun. und seine Mitarbeiter ihre bekannten Terpensynthesen fortgesetzt und im Verlaufe derselben das p-Menthen, das p-Menthan, das tertiäre Menthol, sowie Derivate des o- und m-Cymols dargestellt haben<sup>234</sup>), und daß das Eucarvon nach O. Wallach<sup>235</sup>)

<sup>226</sup>) Berl. Berichte **38**, 4015.

<sup>227</sup>) C. Graebe, Berl. Berichte **38**, 152.

<sup>228</sup>) C. Liebermann u. L. Mamlock, Berl. Berichte **38**, 1784; vgl. 1797 u. 1799.

<sup>229</sup>) K. Lagodzinski, Liebigs Ann. **342**, 59 ff.; vgl. auch **90**, ff.

<sup>230</sup>) Berl. Berichte **38**, 440 u. 950.

<sup>231</sup>) Berl. Berichte **38**, 3737; vgl. auch 3758 ff. u. 3764 ff.

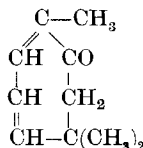
<sup>232</sup>) J. chem. soc. **87**, 1412; vgl. auch G. Goldschmidt, Wiener Monatshefte **25**, 1139.

<sup>233</sup>) Berl. Berichte **38**, 2213 ff.

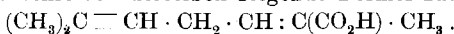
<sup>234</sup>) Vgl. Proc. Chem. Soc. **21**, 130, 131, 255; J. chem. soc. **87**, 1066, 1083.

<sup>235</sup>) Vgl. Liebigs Ann. **339**, 94 ff.

einen Kohlenstoff siebenring enthält entsprechend der folgenden Konstitutionsformel

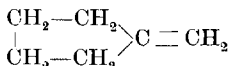


Ferner haben H. Rupe und P. Schlochow die Synthese der Cinen säure<sup>236</sup> bewirkt und schreiben derselben folgende Formel zu:



Methoäthen-2-hexen-5-säure-6.

Eine Synthese des Menthons aus Methylhexanoncarbonsäureester (aus Methylhexanonoxalsäureester) und Isopropyljodid haben A. Kötze und L. Hesse ausgeführt<sup>237</sup>. Hingewiesen sei noch auf die Untersuchungen über Kampfen<sup>238</sup>,  $\beta$ -Phellandren<sup>239</sup>, Pinen<sup>240</sup>, Fenchon<sup>241</sup>, Pulegonoxim<sup>242</sup>, Cyklenbromid<sup>243</sup> (festes Pinenbromid), Cyklohexanonisoxim<sup>244</sup> und Dikampfochinon<sup>245</sup>. 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

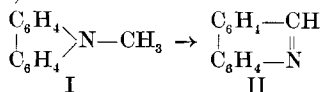


heißt z. B. Methencyklopentan<sup>246</sup>.

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 Gutta-perchakohlenwasserstoff auf dieselbe chemische Grundsubstanz, nämlich das 1,5-Dimethylcyklooktadien-(1,5) zurückgeführt werden können. Die beiden Stoffe unterscheiden sich nicht nur durch eine verschieden hohe Polymerisationsstufe, sondern auch durch eine andere Art des Zusammentritts der Molekeln<sup>247</sup>.

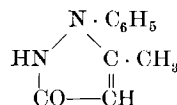
**Heterocyklische Verbindungen.** Aus der langen Reihe von neuen Beobachtungen auf diesem Gebiete greife ich nur einige typische Fälle heraus. Von fünfgliedrigen Heteroringen sind wohl am häufigsten Pyrrole und Pyrazole untersucht worden. Die pyrogene Umwandlung von N-Methylpyrrol in Pyridin geht nach A. Pictet<sup>248</sup> über das  $\alpha$ -Methylpyrrol;

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

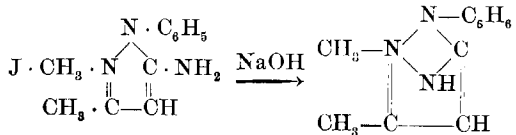


Pictet ist es ferner gelungen, eine der beiden Grundsubstanzen des Nikotins, das N-Methylpyrrolidin durch Spaltung aus dem Alkaloid darzustellen<sup>249</sup>. Eine neue allgemeine Methode zur Synthese der Derivate des Pyrazols hat G. Minni angezeigt<sup>250</sup>.

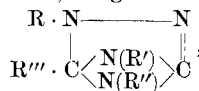
Die 3-Pyrazolone



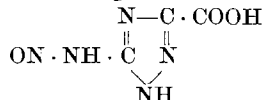
und Azoverbindungen der Phenylpyrazole, sowie deren Halogen- und Thioderivate hat A. Michaelis eingehend untersucht<sup>251</sup>. Als Pyrine bezeichnet derselbe Autor<sup>252</sup> Pyrazolderivate, die in 2-Stellung am Stickstoff ein Alkyl, in 3- oder 5-Stellung am Kohlenstoff ein zweiwertiges Radikal, wie Sauerstoff, Schwefel, Imin usw., enthalten; sie werden als Anhydride von Ammoniumhydroxyden aufgefaßt. Iminopyrine, die starke Basen sind, entstehen u. a. aus 5-Aminopyrazoljodmethylat mit Alkali, z. B.:



Ähnliche Brückenringe hat M. Busch<sup>253</sup> in der Triazolreihe entdeckt; die aus Aminoguanidinen und Carbonsäuren entstehenden Produkte, welche durch die eminente Schwerlöslichkeit ihrer Nitrats<sup>254</sup> ausgezeichnet sind:



werden Endiminotriazole genannt. Versuche über Benzimidazole und deren Aufspaltung stammen von Otto Fischer<sup>255</sup>. Der Diazotriazolcarbonsäure erteilen W. Manchot und R. Noll<sup>256</sup> jetzt die folgende Konstitutionsformel:



Dieselbe liefert bei der Reduktion unter Kohlendioxydabspaltung Triazolhydrazin und dieses mit

<sup>236</sup>) Vgl. Berl. Berichte **38**, 1502 ff.

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

<sup>238</sup>) Liebigs Ann. **340**, 17 ff.

<sup>239</sup>) O. Wallach, Liebigs Ann. **340**, 1 ff.

<sup>240</sup>) J. Kondakov, Chem.-Ztg. **29**, 1225.

<sup>241</sup>) F. W. Semmler, Chem.-Ztg. **29**, 1313.

<sup>242</sup>) F. W. Semmler, Berl. Berichte **38**, 146.

<sup>243</sup>) J. Godlewski, J. russ. phys. chem. Ges. **37**, 424.

<sup>244</sup>) O. Wallach, Liebigs Ann. **343**, 40 ff.

<sup>245</sup>) G. Oddo, Gaz. chim. ital. **35**, I, 12 ff.

<sup>246</sup>) Vgl. Liebigs Ann. **343**, 28.

<sup>247</sup>) Vgl. Berl. Berichte **38**, 3985 ff.

<sup>248</sup>) Berl. Berichte **38**, 1946; vgl. auch G. Plancher und O. Carrasco, Atti. R. Accad. Linc. [5] **14**, I, 162.

<sup>249</sup>) Berl. Berichte **38**, 1951.

<sup>250</sup>) Atti. R. Accad. Linc. [5] **14**, II, 414.

<sup>251</sup>) Vgl. Liebigs Ann. **338**, 183 ff., 267 ff.

<sup>252</sup>) Liebigs Ann. **339**, 117.

<sup>253</sup>) Vgl. Berl. Berichte **38**, 856; vgl. auch 4049 ff.

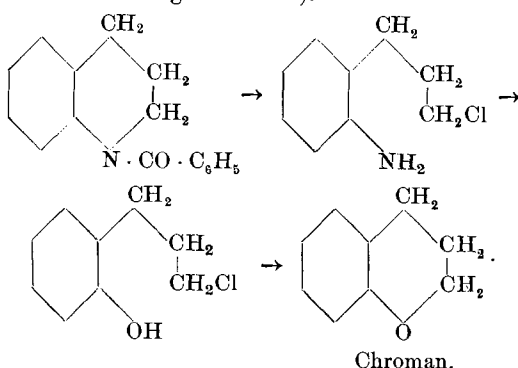
<sup>254</sup>) Dieselben werden unter dem „Nitron“ zur qualitativen und gravimetrischen Bestimmung der Salpetersäure benutzt; vgl. Berl. Berichte **38**, 861 ff.

<sup>255</sup>) Berl. Berichte **38**, 320 ff.

<sup>256</sup>) Liebigs Ann. **343**, 1 ff.

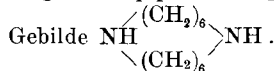
salpetriger Säure das stickstoffreiche Triazylazimid  $C_2H_2N_6$ . Cumarinderivate aus Phtalyl- und Benzyl-o-carbonsäure-[acetessigsäureester] haben C. Bülow und E. Siebert dargestellt (vgl. Berl. Berichte **38**, 474 ff.).

Arbeiten über sechs gliederige Heteroringe betreffen hauptsächlich Pyrone, Pyronone, Pyridine, Akridine und Azine. R. Willstätter und R. Pummerer<sup>257</sup> 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 Haitinger<sup>258</sup>. Die Haftfestigkeit der Halogene an  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Pyronringen studierten Feist und Baum<sup>259</sup>. Synthesen einfacher Pyronone durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus gewissen Säurehaloiden mit Hilfe tertiärer Basen führte E. Wedekind aus; genauer untersucht wurde das Benzylidiphenylpyronon aus Phenylacetylchlorid<sup>260</sup>. Pyridinabkömmlinge, Glutazincarbonsäureester lassen sich nach Baron, Remfry und Thorpe durch Kondensation von Cyanessigestern mit seinem Natriumderivat über den Cyaniminoglutaräureester gewinnen<sup>261</sup>. Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chinolin bei Gegenwart von Natronlauge führt nicht zu 1-Benzoyl-2-oxy-1,2-dihydrochinolin<sup>262</sup>, wie zuerst vermutet wurde, sondern unter Aufspaltung des Ringes zu o-Benzoylaminozimtaldehyd<sup>263</sup>. Das aus dem N-Benzoyltetrahydrochinolin nach der v. Braunschens Aufspaltungsmethode erhältliche o- $\gamma$ -Chlorpropylanilin kann durch Diazotieren in das entsprechende Phenol verwandelt werden, welches mit Alkali Chlorwasserstoff abspaltet und den Chromanring schließt<sup>264</sup>:

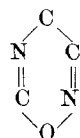


Das Endresultat ist mithin der Ersatz einer cyclisch gebundenen NH-Gruppe durch ein Sauer-

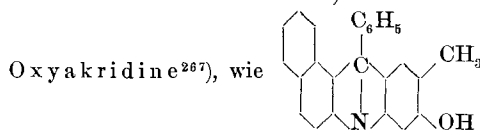
stoffatom. v. Braun und Steindorff<sup>265</sup> haben auch einen siebengliederigen Heteroring, das Ringhomologe der Piperidins  $[CH_2]_6NH$  aus dem  $\zeta$ -Bromhexylamin  $Br(CH_2)_6NH_2$  dargestellt; das Hauptprodukt der Reaktion ist allerdings ein piperazinartiges, vierzehngliederiges



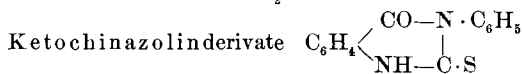
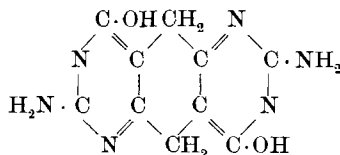
Eine neue Körperklasse, welcher das Ringgebilde



zugrunde liegt, nennen O. Diels und R. vander Lenden Oxidiazine; Abkömmlinge derselben entstehen durch Kondensation von Isotinosoketonen mit Aldoximen<sup>266</sup>



erhält man in Erweiterung eines schon früher von Ullmann<sup>268</sup> gefundenen Prinzipes durch Kondensation von  $\beta$ -Naphthol und Benzaldehyd mit Aminophenolen unter intermediärer Bildung eines Hydro-9-phenyloxakridins. Aminonaphtphenazine werden nach F. Ullmann und J. Ankersmit beim Verschmelzen von  $\beta$ -Naphthol mit o-Aminoazoverbindungen gewonnen<sup>269</sup>. Derivate einer neuen heterocyclischen Verbindung, des 1,3,5,7-Naphttetrazins haben M. T. Bogert und A. W. Dox<sup>270</sup> beschrieben; bei der Kondensation von Guanidin mit Succinylobernsteinsäureester entsteht das folgende Ringgebilde (dem auch eine andere tautomere Form zukommen kann):



bilden sich direkt durch Erhitzen von Anthranilsäure mit Phenylthioharnstoffen<sup>271</sup>, während Dihydrochinoxaline durch Kondensation von Mesityloxyd mit o-Phenylendiaminen gewonnen werden<sup>272</sup>. Ein neuer heterocyclischer dreigliederiger Ring ist das sogen. „Phenoxthin“

<sup>257</sup>) Berl. Berichte **38**, 1461 ff.

<sup>258</sup>) Vgl. Berl. Berichte **16**, 1259.

<sup>259</sup>) Berl. Berichte **38**, 3562.

<sup>260</sup>) Verh. Naturf.-Ges. 1904, II, 81 ff.

<sup>261</sup>) Proc. Chem. Soc. **20**, 243; J. chem. soc.

**85**, 1726.

<sup>262</sup>) Vgl. A. Reißert, Berl. Berichte **38**, 1603.

<sup>263</sup>) Berl. Berichte **38**, 3415.

<sup>264</sup>) v. Braun und Steindorff, Berl. Berichte **38**, 850.

<sup>265</sup>) Berl. Berichte **38**, 3083 ff.

<sup>266</sup>) Berl. Berichte **38**, 3357.

<sup>267</sup>) F. Ullmann und Fitzenkamm, Berl. Berichte **38**, 3787 ff.; über Aminonaphtakridine vgl. Z. Farb.- u. Textilind. **4**, 521.

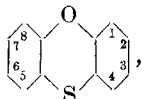
<sup>268</sup>) Vgl. Berl. Berichte **35**, 316, 326.

<sup>269</sup>) Vgl. Berl. Berichte **38**, 1811 ff.

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

<sup>271</sup>) B. Pawleski, Berl. Berichte **38**, 130.

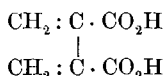
<sup>272</sup>) J. B. Ekeley und R. J. Wells, Berl. Berichte **38**, 2259.



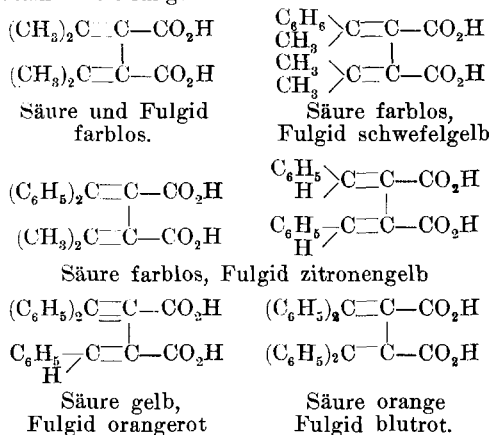
von welchem F. Mauthner<sup>273)</sup> ein 1,3-Dinitroderivat durch Kondensation von Pikrylchlorid mit Monothiobrenzcatechin  $C_6H_4 \cdot OH \cdot SH$ <sup>274)</sup> darstellte.

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 gefunden<sup>275)</sup>. Die Farbe der „Fulgensäuren“ und „Fulgide“ behandelt Hans Stobbe in der siebenten Abhandlung über Butadienverbindungen. Die bisher nicht bekannte Grundsubstanz, die Butadien- $\beta, \gamma$ -dicarbonsäure



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



Der Grund der Färbung bei den Fulgen-säuren 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 dar<sup>276)</sup>. 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 ist<sup>277)</sup>. Betreffend die noch nicht abgeschlossene Debatte über farbige und farblose Diimine vgl. die Mitteilung von F. Kehrman, 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 veröffentlicht<sup>278)</sup>.

A. d. v. Baeyer<sup>279)</sup> kommt auf Grund seiner Carboniumtheorie (s. o. Abschnitt „Allgemeine organische Chemie“) zu der Ansicht, daß die alten Rosenstielschen Formeln für die Fuchsinfarbstoffe den chinoiden 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  $(H_2N \cdot C_6H_4)_3C^+Cl^-$ .

Von weiteren Farbstoffen, deren Konstitution erforscht wurde, nenne ich die Cyaninfarbstoffe<sup>280)</sup>, die Thiazime und Thiazone (Beziehungen zwischen Konstitution und Absorptionsspektrum derselben untersuchte J. Formanek<sup>281)</sup>), Oxazine, Thiazine, Azoxone, Induline<sup>282)</sup> und Oxazone<sup>283)</sup>. Von neuen Farbstoffen, die auch ein wissenschaftliches Interesse haben, seien angeführt die von M. Freund und G. Lebach dargestellten Indolfarbstoffe<sup>284)</sup> (sogen. Rosindole), die aus Furfurol entstehenden Pyridinfarbstoffe<sup>285)</sup>, die Nitrosophenolfarbstoffe<sup>286)</sup>, das Pyrrolblau (A und B)<sup>287)</sup>, das reine Chinophtalon<sup>288)</sup> und die Santoninazofarbstoffe<sup>289)</sup>. Eine Indigosynthese aus Dichlor- und Dibrommaleinsäure haben A. Salmony und H. Simonis durchgeführt<sup>290)</sup>; vom  $s$ - $\gamma$ -Dihydroxy- $\gamma$ -diphenyldihydranthracen derivierende Farbstoffe ziehen nach A. Guyot und Chr. Staehling zum Teil auf Metallbeizen und färben intensiv<sup>291)</sup>.

<sup>277)</sup> Vgl. H. Stobbe u. R. Eckert, Berl. Berichte **38**, 4075 ff.

<sup>278)</sup> Vgl. J. prakt. Chem. [2] **71**, 57 ff.

<sup>279)</sup> Vgl. Berl. Berichte **38**, 569 ff.; vgl. auch F. Kehrman, loc. cit. 2952 ff.

<sup>280)</sup> G. Bock, Berl. Berichte **38**, 3804.

<sup>281)</sup> Z. Farb.- u. Textilind. **4**, 238 ff.

<sup>282)</sup> Kehrman u. de Gottrau, Berl. Berichte **38**, 2574; vgl. A. Hantzsch, loc. cit. 2143 ff.

<sup>283)</sup> R. Gnehm u. L. Bauer, J. prakt. Chem. **72**, 249 ff.

<sup>284)</sup> Vgl. Berl. Berichte **38**, 2640 ff.

<sup>285)</sup> 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.

<sup>286)</sup> Decker u. Ssolonina, Berl. Berichte **38**, 64.

<sup>287)</sup> C. Liebermann u. G. Häse, Berl. Berichte **38**, 2847.

<sup>288)</sup> A. Eibner, D. R.-P. Nr. 158 761.

<sup>289)</sup> E. Wedekind, Chem. Centralbl. 1905, I, 1025.

<sup>290)</sup> Berl. Berichte **38**, 2580 ff.

<sup>291)</sup> Bil. Soc. chim. [3] **33**, 1152 ff.

<sup>273)</sup> Berl. Berichte **38**, 1411.

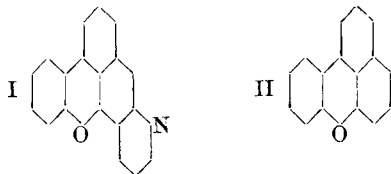
<sup>274)</sup> Vgl. Z. Farb.- u. Textilind. **3**, 333.

<sup>275)</sup> J. chem. Soc. **87**, 1249.

<sup>276)</sup> Berl. Berichte **38**, 3673 ff., 3682, 3893, 3897, 4081, 4087.



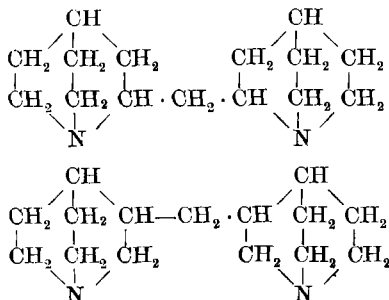
Der Farbstoff „Cyananthren“ leitet sich von dem durch Einwirkung von Glycerin auf  $\beta$ -Aminoanthrachinon entstehenden „Benzanthronchinolin“ (I) ab; durch Kondensation von Anthrachinon oder Anthranol mit Glycerin bildet sich „Benzanthron“ (II), welches einen Küpenfarbstoff liefert, der ungebeizte vegetabilische Faser sehr echt blauviolett färbt<sup>292</sup>).



Die wissenschaftliche Bearbeitung der Rhodaminfarbstoffe haben E. Noelting und K. Dziewónski in Angriff genommen; die Monoaminderivate des Fluorans werden Aporphodanine genannt<sup>293</sup>).

Von natürlichen Farbstoffen, die im vergangenen Jahre zum Teil neu untersucht, zum Teil synthetisch gewonnen wurden, erwähne ich schließlich das Apigenin<sup>294</sup>) (1, 3, 4'-Trioxyflavon), das Fisetin (3, 3', 4'-Trioxyflavonol)<sup>295</sup>) und das Quercetin bzw. ein Isomeres desselben<sup>296</sup>).

Ein Bericht über die Fortschritte der Alkaloidchemie im Jahre 1905 erübrigt 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. Moureu und Armand Valeur dem heutigen Stand der Forschung entsprechen<sup>297</sup>):



Nicht unerwähnt soll ferner bleiben, daß J. v. Braun und A. Steindorff<sup>298</sup>) das  $\gamma$ -Conicein

<sup>292</sup>) Osk. Bally, Berl. Berichte 38, 194.

<sup>293</sup>) Berl. Berichte 38, 3516 ff.

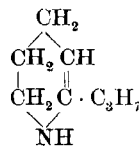
<sup>294</sup>) M. Breger u. v. Kostanecki, Berl. Berichte 38, 931.

<sup>295</sup>) v. Kostanecki u. Nitkowski, Berl. Berichte 38, 3587.

<sup>296</sup>) v. Kostanecki u. Rudse, Berl. Berichte 38, 935.

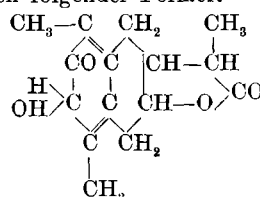
<sup>297</sup>) Vgl. Compt. r. d. Acad. d. sciences 141, 328 und Bll. Soc. chim. [3] 33, 1274.

<sup>298</sup>) Berl. Berichte 38, 3094 ff.



durch Benzoylierung nach Schotten-Baumann aufspalten konnten zum  $n$ -Propyl- $\gamma$ -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,  $\gamma$ -Conicein, Conhydrin und Pseudoconhydrin) verwertet. Nach dem Abdestillieren des Hauptalkaloids (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 ersteren nicht destillierbar und in Äther und Ligroin schwer löslich ist, so läßt sich die weitere Trennung leicht bewerkstelligen<sup>299</sup>).

Aus der Chemie der Bitterstoffe ist dann noch — abgesehen von den von Flury schon besprochenen Arbeiten über das Santonin<sup>300</sup>) — 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. Koch<sup>301</sup>) 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 Sammelreferat 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 Vortrag<sup>302</sup>) hinzuweisen,

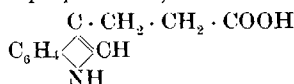
<sup>299</sup>) Vgl. J. v. Braun, Berl. Berichte 38, 3108.

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

<sup>301</sup>) Berl. Berichte 38, 1845.

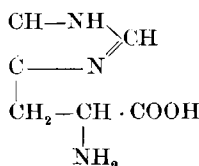
<sup>302</sup>) „Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine“. Derselbe ist erschienen in Berl. Berichte 39, 530—610; Referat im Chem. Centralbl. 1906, I, 1263—1272; vgl. auch den Aufsatz von E. Abderhalden: „Neuere Forschungen

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<sup>303)</sup>.

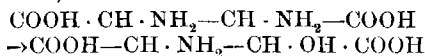
Das Vorkommen eines Imidazolringes im Histidin ist jetzt mit Sicherheit erwiesen; Knoop und Windaus konnten durch besondere Versuche die Annahme Paulys bestätigen, daß Histidin die  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -imidazolpropionsäure



ist<sup>304)</sup>.

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<sup>305)</sup>. 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<sup>306)</sup>.

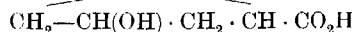
Eine Reihe von Amino- und Aminooxysäuren, welche als Spaltungsprodukte von Eiweißkörpern wichtig sind, wurde dargestellt; so hat S. P. L. Sörensen die  $\alpha$ -Amino- $\delta$ -oxyvaleriansäure aus  $\gamma$ -Brompropylphthalimidmalonester gewonnen<sup>307)</sup>. Die von Skraup<sup>308)</sup> aus dem Kasein isolierte Oxyaminobornsteinsäure läßt sich nach Neuberg und Silbermann synthetisch durch partielle Desamidierung der Diaminobornsteinsäure gewinnen<sup>309)</sup>:



Die  $\alpha$ -Aminoderivate der Adipinsäure und Pimelinsäure hat W. Dieckmann<sup>310)</sup> aus den entsprechenden Oximinoderivaten<sup>311)</sup> durch Reduktion erhalten. Eine Synthese von Oxyprolin-

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

NH



(aus  $\delta$ -Chlor- $\alpha$ -brom- $\gamma$ -valerolaktone) hatte große Ähnlichkeit mit dem von E. Fischer unter den Spaltungsprodukten der Gelatine aufgefundenen Oxyprolin<sup>312)</sup>.

Endlich haben auch unsere Kenntnisse über das Hämatin Fortschritte gemacht, dessen Molekel 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.  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$  entstehen aus 1 Mol. Hämatin  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{N}_5\text{Fe}$ . Aus diesem Grunde erscheinen Versuche, von den Hämatinsäuren aus synthetisch zu hämatinähnlichen Verbindungen zu gelangen, nicht aussichtslos; tatsächlich konnte aus dem dreibasischen Hämatinsäureester mit Ammoniak ein schwarzer Farbstoff gewonnen werden, dessen blauviolette wässrige Lösung zwei Absorptionstreifen, ähnlich dem Oxyhämoglobin, liefert<sup>313)</sup>.

## Zur Frage der Flußwasserereinigung.

VON H. SCHREIB.

(Eing. 25. 5. 1906.)

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

Hofer hatte beobachtet, daß die Verpflanzung der Gewässer durch übermäßige Wucherung, namentlich des Pilzes *Sphaerotilus natans*, in denjenigen Gewässern am heftigsten auftritt, in welche die Sulfitablaugen 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 Einleitung 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 erzeugen<sup>1)</sup>, bereits im Jahre 1890 in dieser Zeitschrift<sup>2)</sup> als erprobtes Mittel zur Verhütung der so

<sup>312)</sup> Berl. Berichte 38, 1937.

<sup>313)</sup> 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).

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

<sup>303)</sup> Berl. Berichte 38, 2884.

<sup>304)</sup> Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7, 144 ff.

<sup>305)</sup> Berl. Berichte 38, 2696.

<sup>306)</sup> Chem.-Ztg. 29, 900.

<sup>307)</sup> Chem. Centralbl. 1905, II, 398, 401.

<sup>308)</sup> Z. physiol. Chem. 42, 274.

<sup>309)</sup> Z. physiol. Chem. 44, 147.

<sup>310)</sup> Berl. Berichte 38, 1654.

<sup>311)</sup> Vgl. Berl. Berichte 33, 579, 599.