

Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins deutscher Chemiker.

XX. Jahrgang.

Heft 26.

28. Juni 1907.

Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zimmerstr. 37/41 und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 19, Jerusalemstr. 53/54

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Chemnitz Sa.**, Marktgäßchen 3. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Halle a. S.**, Große Steinstr. 11. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19. **Magdeburg**, Breiteweg 184. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstr. Ecke Fleischbrücke. **Strasbourg i. E.**, Gießhausgasse 18/22. **Stuttgart**, Königstr. 11. **Wien I**, Graben 28. **Würzburg**, Franziskanergasse 5½. **Zürich**, Bahnhofstr. 89.

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:

E. Wedekind: Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1906 1089.

G. Schwalbe: Über die quantitative Bestimmung von Amido- und Hydroxylverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe 1098.

L. M. Wohlgemuth: Rechte der Angestellten an der Erfindung 1099.

H. Petersen: Die rationelle Ausgestaltung des Kammervfahrens in der Schwefelsäurefabrikation 1101.

Referate:

Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und Laborationsverfahren 1106; — Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung und Hygiene 1114; — Physiologische Chemie 1115; — Zuckerindustrie 1120.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Lage und Aussichten der Hochkonjunktur; — Zuckerrübenbau i. J. 1907/08 1125; — Amerika; — Revision der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten; — Neu-York; — Die Terpentinproduktion in Indien; — Der Handel mit Indigo in Großbritannien 1126; — England; — Spanien; — Paris; — Wien; — Statistik und Verordnungen auf dem Gebiete des Patentwesens; — Berlin 1127; — Frankfurt a. M.; — Rheinhäusen; — Handelsnotizen 1128; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen und Versammlungen: VI. Jahresversammlung der Freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker am 10. und 11. Mai 1907 in Frankfurt a. M. 1129; — Tübinger chemische Gesellschaft; — Personal- und Hochschulnachrichten 1132; — Patentlisten 1133.

Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1906.

Von Prof. E. WEDEKIND, Tübingen.

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

Allgemeine organische Chemie.

Die Entstehung des Erdöls unter Berücksichtigung seiner optischen Aktivität ist der Gegenstand einer interessanten Diskussion zwischen P. Walden und O. Engler gewesen. Ersterer¹⁾ zieht nur Theorien in Betracht, welche die Entstehung des Erdöls aus organischen Stoffen der Tier- und Pflanzenwelt ableiten, da dieselben von einem ursprünglich optisch-aktiven Material ausgehen, das nach einer Reihe von mechanischen und chemischen Prozessen zu einem aktiven Endprodukt der Rohnaphtha führte. Das Vorhandensein der optischen Aktivität beweist, daß noch in vorhistorischer Zeit die organisierte Materie ebenso wie in der Gegenwart hauptsächlich aus asymmetrischen Molekeln aufgebaut war, und daß letztere ihre Konfiguration im Laufe von Zehntausenden von Jahren erhalten, ohne sich spontan zu racemisieren. Walden hat eine Reihe von tierischen und pflanzlichen Stoffen, die als Material für die Entstehung des Erdöls in Betracht kommen könn-

ten, auf ihre Aktivität hin untersucht; positive Ergebnisse lieferten u. a. Lebertran, Lanolin, Krantzit (unreifer Bernstein, der in Braunkohlen vorkommt) und Fichtelit, C₁₈H₃₂. Ein Vergleich der in Betracht kommenden animalischen und vegetabilischen Substanzen ergibt, daß das Pflanzenreich in der Gegenwart einen größeren Reichtum an aktiven Stoffen besitzt als das Tierreich, und daß die pflanzlichen Substanzen rechtsdrehend sind. Walden schließt daraus, daß in prähistorischer Zeit hauptsächlich vegetabilische Stoffe das Material für die rechtsdrehenden Erdöle abgegeben haben, natürlich unter Mitwirkung der jeweiligen besonderen lokalen Verhältnisse.

Nach Engler²⁾ ist eine Schlußfolgerung aus der optischen Aktivität des Erdöls auf die Natur seiner Muttersubstanz nur unter der Voraussetzung zulässig, daß der Abbauprozess so gelinde bzw. langsam vor sich ging, daß für einzelne Teile des Erdöls die nahezu volle Aktivität des Ausgangsmaterials erhalten bleibt. Das bisher beobachtete geringe Rotationsvermögen der pflanzlichen und tierischen Fette erklärt nicht entfernt, das z. T. sehr große Drehungsvermögen bei einzelnen hohen Fraktionen der Erdöle. Engler stellte für den Chemismus des Erdöls u. a. folgende Thesen auf: 1. Das Erdöl ist aus der Fettsubstanz untergegangener Lebewesen entstanden, nachdem die übrigen organischen

¹⁾ Chem.-Ztg. 30, 391.

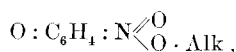
²⁾ Chem.-Ztg. 30, 711.

Bestandteile derselben durch Verwesung sich zersetzt hatten. 2. Der Umwandlungsprozeß war — je nach Umständen — schnell oder langsam. 3. Die Verschiedenheiten der einzelnen natürlichen Petroleumsorten ist der Hauptsache nach nur durch die verschiedenen Bildungsbedingungen wie Druck, Temperatur und Zeit verursacht und nicht durch die Natur der Fettstoffe verschiedener Herkunft. 4. Das erste Umwandlungsstadium der Fette bestand wahrscheinlich in einer Verseifung, Bildung von Glycerin und freien Fettsäuren; der endgültige Übergang der Fettstoffe, Wachse bzw. der zunächst gebildeten Zwischenprodukte in Petroleumsorten soll sich in zwei Phasen vollzogen haben: zunächst fand eine gewaltsame Zersetzung unter Druck statt, worauf sich die Spaltstücke ganz allmählich im Laufe der Jahrtausende zu komplexeren Molekeln wieder aufbauten. Das Fett ist hauptsächlich durch pelagische Lebewesen geliefert worden. W a l d e n³⁾ hebt demgegenüber hervor, daß an der Petroleumbildung die Gesamtsubstanz der untergegangenen tierischen und pflanzlichen Organismen teilgenommen haben muß, und daß die Verschiedenheit der einzelnen natürlichen Erdöle nicht nur durch die variierenden äußeren Bedingungen, sondern auch durch die verschiedene Natur und Menge der Muttersubstanzen bedingt sei. W a l d e n kommt zu dem Resultat, daß die Träger der optischen Aktivität in den Erdölen kondensierte Benzol- und Naphthenabkömmlinge sind, und entwickelt über den Bildungsvorgang des Erdöls aus vegetabilischen Stoffen folgende Hypothese: Aus den riesigen Ablagerungen von Pflanzen und Pflanzentieren, welche Wachs, ätherische Öle, Balsame usw. enthalten bzw. liefern, entstanden unter Mitwirkung des Wassers durch Fermentations- und Fäulnisvorgänge verschiedene Spaltungsprodukte, und zwar aus Chlorophyll, Zuckern, Cellulose usw. kohlenstoffreiche humin- und ulminartige Stoffe, und aus den Fetten die Fettsäuren, während die ätherischen Öle z. T. verharzten. Dieser von tieferen Erdschichten aufgenommene Pflanzenschlamm machte unter dem Einfluß von Wärme und Druck, sowie unter Mitwirkung von Katalysatoren (Metalloxyde, kohlenstoffreiche Substanzen usw.) eine allmähliche Jahrtausende dauernde Umbildung in Erdöl durch, welches eine kolloidale Lösung von huminartigen Substanzen in Kohlenwasserstoffen darstellt. Hinzuzufügen ist noch, daß nach M a r c u s s o n⁴⁾ Wollfett (s. o.) für die Entstehung des Erdöls kaum in Betracht kommen kann, und daß die optische Aktivität des Petroleums auf Cholesterinzersetzungsprodukte, sowie vielleicht auf linksdrehende Proteine zurückzuführen ist.

Die Beziehungen zwischen Struktur und Geruch in organischen Verbindungen hat G e r t r u d W o k e r⁵⁾ erörtert. Verbindungen mit doppelter Bindung riechen häufig angenehm, solche mit dreifachen Bindungen dagegen unangenehm. Sind an einem Kohlenstoffatom alle Wasserstoffatome substituiert, und zwar mindestens zwei davon durch identische Radikale, so besitzt der Körper gewöhnlich einen kampherartigen Geruch. Die Anwesenheit

eines ungesättigten Atoms bzw. von Phenyl- oder Naphthylgruppen verstärkt den Geruch. Andererseits können sich verschiedene geruchtragende Gruppen gegenseitig beeinträchtigen; als Beispiel für diesen Satz werden die Harnsäurederivate angeführt, welche Carbonyl- und Imidogruppen enthalten. Bekanntlich gibt es eine ganze Reihe von „odorophoren“ Gruppen, zu denen u. a. das Radikal COOR gehört; wesentliche Bedingung bleibt aber in allen Fällen ein mehr oder minder hoher Grad Flüchtigkeit.

Zahlreiche im vergangenen Jahre erschienene Untersuchungen sind den Beziehungen zwischen Konstitution und Körperfarbe gewidmet; im Vordergrund des Interesses stehen die Nitrophenole bzw. deren Äther, da H a n t z s c h⁶⁾ festgestellt hat, daß letztere in zwei strukturisomeren Formen existieren; neben den bekannten farblosen Äthern Alk.O.C₆H₄.NO₂ existieren nämlich farbige chinoiden Äther



welche zum Unterschied von ersteren Aci-Äther genannt werden und in geringen Mengen durch Einwirkung von Alkylhalogeniden auf die Silbersalze der Nitrophenole entstehen; sie sind von intensiv roter Farbe, leicht umzulagern und leicht zu verseifen. Dagegen sind nach H a n t z s c h⁷⁾ trotz mancher gegenteiliger Literaturangaben alle echten Nitrokohlenwasserstoffe auch Polynitrokörper farblos. Die Nitrogruppe wird also durch größte Anhäufung an sich niemals zu einem Chromophor; farbig sind nur die chinoiden Acinitrophenoläther. Die freien Nitrophenole sind demnach tautomere Substanzen, und zwar sind die farblosen Arten nahezu vollständig echte Nitrokörper, während die schwach farbigen Nitrophenole, wie o-Nitrophenol feste Lösungen von wenig Acinitrophenol in viel echtem Nitrophenol darstellen; beim Erwärmen vertieft sich die Farbe der festen Nitrophenole, die Aci-Form nimmt hierbei also zu, während beim Abkühlen das Umgekehrte eintritt. In bezug auf L ö s u n g e n von Nitrophenolen ist hervorzuheben, daß die Farbintensität derselben mit der Natur des Lösungsmittels wechselt. Die sehr verbreitete Annahme, daß an sich farblose Stoffe allein durch den Übergang in den Ionenzustand Körperfarbe annehmen, ist nach H a n t z s c h nicht mehr haltbar, und die alte rein chemische Theorie der Indicatoren ist wieder in ihre Rechte einzusetzen; auch die Vorstellungen über chromophore und auxochrome Gruppen sind zu modifizieren, da ihre Wirkungen im Falle der Nitrophenole zu kombinieren und nicht voneinander zu trennen sind. H. K a u f f m a n n⁸⁾ versuchte, die Auxochromtheorie der H a n t z s c h e n Chinontheorie gegenüber in Schutz zu nehmen, auch will er in dem Mononitrohydrochinondimethyläther eine Substanz von unveränderlicher intensiver Färbung gefunden haben, welche also ebenso gegen die H a n t z s c h e Auffassung (s. o.) spricht, wie die Existenz von gefärb-

³⁾ Chem.-Ztg. **30**, 1155, 1167.

⁴⁾ Chem.-Ztg. **30**, 788.

⁵⁾ Vgl. J. of Physiol. Chem. **10**, 455.

⁶⁾ H a n t z s c h u. G o r k e, Berl. Berichte **39**, 1073.

⁷⁾ A. a. O. **39**, 1084.

⁸⁾ A. a. O. **39**, 1959.

ten Dialphyl- und Diacylnitrilaninen. Hantzsch⁹⁾ konstatiert demgegenüber, daß seine Umlagerungstheorie nur in scheinbarem Gegensatz zur Auxochromtheorie steht; erstere stellt eine Wirkung zwischen Chromophor und Auxochrom fest, durch welche eine chemische Veränderung (Umlagerung) herbeigeführt werden kann. Hantzsch findet eine Bestätigung seiner Ansichten in den Arbeiten von Baly und seinen Mitarbeitern, welche die Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution zum Gegenstand haben¹⁰⁾. Im sichtbaren und unsichtbaren Spektrum erweisen sich nämlich die echten, nicht isomerisierten Nitrophenolderivate als optisch identisch und als verschieden von den Aci-Formen. Bei zahlreichen Stoffen ändert sich die Körperfarbe nicht kontinuierlich, sondern sie erscheint und verschwindet auf Grund von intramolekularen Umlagerungen diskontinuierlich. Die geschilderten Erscheinungen beschränken sich nicht auf die Nitrophenolderivate, vielmehr findet Hantzsch, daß freie Wasserstoffverbindungen häufig farblos oder nur schwach farbig sind, die Alkalisalze intensiv farbig, die Alkyl- und Acylderivate farblos. Vom Standpunkt der Umlagerungstheorie werden vier Fälle unterschieden, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann¹¹⁾. Erwähnt sei noch, daß nach Kauffmann¹²⁾ der oben erwähnte Nitrohydrochinon-dimethyläther intensiv citronengelb ist und entgegen der Behauptung von Hantzsch einen hohen Grad von Beständigkeit besitzt. Die Farblosigkeit der von Hantzsch untersuchten Nitrokörper erkennt Kauffmann nicht als Beweismaterial für die Umlagerungstheorie an. Quantitative Untersuchungen über die Veränderung der Farbe bei konstitutiv unveränderlichen Stoffen stammen von A. Hantzsch und W. H. Glover¹³⁾. Hier kann nur die interessante Beobachtung herausgegriffen werden, daß durch Äthylierung und Acylierung des p-Oxyazobenzols die Körperfarbe vertieft wird, und zwar unabhängig von der Natur der Substituenten fast genau proportional dem Molekulargewicht. Zur Nomenklatur ist noch zu bemerken, daß Hantzsch neuerdings die Vorsilbe „aci“ zur Bezeichnung der farbigen Formen durch „chromo“ ersetzt hat; die in den schwach farbigen Wasserstoffverbindungen vorhandenen Gleichgewichte werden durch das Präfix „merochromo“ gekennzeichnet. Einen zusammenfassenden Vortrag über die Untersuchung der Absorptionsspektren in Beziehung zur chemischen Struktur farbloser und gefärbter Substanzen hat W. N. Hartley auf dem 6. internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu Rom gehalten¹⁴⁾. Nach Hartley ist ein Stoff, welcher ein Spektrum mit Absorptionsband im Ultraviolett zeigt, ein Chromogen und kann durch geeignete Umwandlungen in eine farbige Verbindung übergeführt werden.

⁹⁾ A. a. O. **39**, 3072.

¹⁰⁾ Näheres hierüber, sowie über das mit dem Namen „Isorropesis“ bezeichnete Phänomen findet sich Proc. Chem. Soc. **22**, 33, 34, 35, 85, 142.

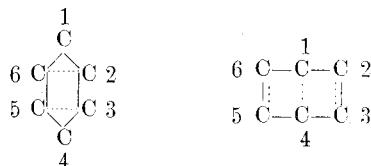
¹¹⁾ Näheres Berl. Berichte **39**, 3080ff.

¹²⁾ A. a. O. **39**, 4237.

¹³⁾ Berl. Berichte **39**, 4153.

¹⁴⁾ Vgl. Chem. News **94**, 29, 40.

Die erwähnten spektroskopischen Untersuchungen haben auch für die Benzoltheorie Bedeutung; Baly, Edwards und Stewart¹⁵⁾ nehmen die vorübergehende Existenz einer metachinoiden Bindung an, um die beim m-Nitranilin und m-Nitrophenol beobachteten Phänomene zu erklären; der Benzolring ist elastisch gedacht und soll zwischen den beiden nachstehend gezeichneten Lagen Vibrationen erleiden; bei einer Phase dieser Bewegung ist dann eine metachinoide Bindung möglich.



Magnetooptische Messungen des Zustandes von Benzolderivaten hat H. Kauffmann¹⁶⁾ angestellt; es zeigte sich, daß violett fluoreszierende Verbindungen starke magnetooptische Anomalien aufweisen. Die Benzolkerne derselben befinden sich in dem von Kauffmann so genannten D-Zustand¹⁷⁾. Die Beziehungen von Farbe und Fluoreszenz zur Konstitution untersuchte O. Silberrad¹⁸⁾, während H. Kauffmann in einer Mitteilung¹⁹⁾ über fluorogene Gruppen u. a. die Ansicht ausspricht, daß Carbonylgruppen und Äthylenbindungen um so stärkere fluorogene Eigenschaften äußern, je mehr Partialvalenz zu ihrer Bindung an das Luminophor verbraucht ist, und daß überhaupt die stärkere Beanspruchung der Partialvalenzen eines luminophoren Benzolringes die Bedingung für den fluorogenen Charakter eines Chromophors ist.

Nach L. Francesconi und G. Bargellini²⁰⁾ vermögen alle Benzolderivate zu fluorescieren, nur ist diese Fähigkeit, welche dem Benzolring als solchem zugeschrieben wird, bei einigen Verbindungen sehr gering, und es wurde daher versucht, den Einfluß der Natur der Substituenten auf die Fluoreszenz zu ermitteln; letztere werden — je nach ihrem Vermögen, die Fluoreszenz zu erhöhen oder zu vermindern — als „auxoflore“ und „batoflore“ Gruppen unterschieden. Starke auxoflore Gruppen sind u. a. NH_2 , OH , CN , COOH u. a.

Über die Umwandlungen konjugierter Dioniumringssysteme, die sich durch Fluoreszenz- und Farbenwechsel bemerkbar machen und mit Hilfe der Partialvalenzentheorie gedeutet werden, berichtete H. Decker²¹⁾; ein Beispiel gibt das folgende Schema²²⁾.

¹⁵⁾ J. chem. soc. **89**, 514.

¹⁶⁾ Z. physikal. Chem. **55**, 547.

¹⁷⁾ Vgl. u. a. Berl. Berichte **38**, 789.

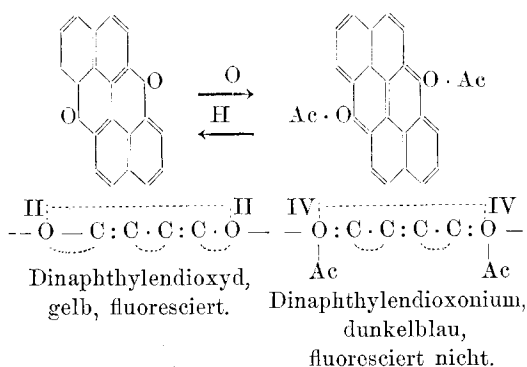
¹⁸⁾ J. chem. soc. **89**, 1787.

¹⁹⁾ Liebigs Ann. **344**, 30.

²⁰⁾ Chem. Zentralbl. 1906, II, 1240.

²¹⁾ Berl. Berichte **39**, 3069.

²²⁾ Unter den Formeln ist die Kette der Kohlenstoffatome angegeben, die bei der Umsetzung die Doppelbindungen wechseln. Die Oxydation des Dinaphthylendioxydes vollzieht sich in schwefelsaurer Lösung.



Auf die Ansichten von A. F. Hollemann über das Problem der Substitution im Benzolkern kann hier nur hingewiesen werden²³).

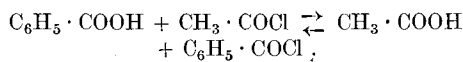
Auch der Mechanismus der Anlagerungs- und Substitutionsvorgänge hat wieder zu verschiedenen theoretischen Erörterungen geführt.

Arthur Michael kommt in einer Reihe von Abhandlungen auf das schon vor mehreren Jahren²⁴) diskutierte Verteilungsprinzip zurück, um eine Erklärung für die Tatsache zu finden, daß Umsetzungen organischer Körper zuweilen unter Bildung eines einzigen, manchmal aber auch unter Erzeugung von mehreren Produkten verlaufen²⁵). Nach Michael läßt sich z. B. voraussagen, daß die Anlagerung von Jodwasserstoffen an Propen, $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$ hauptsächlich zu Isopropyljodid, $\text{CH}_3 - \text{CHJ} \cdot \text{CH}_3$, nebenher in geringen Mengen zu Normalpropyljodid, führt. Michael konnte mit Hilfe seines Prinzips eine Reihe von Literaturangaben richtig stellen; u. a. erwies sich das Einwirkungsprodukt von Schwefelsäure auf Hexin (2) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_3$ als ein Gemisch von Hexanon-(2) und Hexanon-(3), in welchem ersteres überwog. Für die Substitutions- und Abspaltungsvorgänge wird folgender Satz aufgestellt: der Ersatz eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms durch ein beliebiges Radikal veranlaßt eine relative Vermehrung der positiven oder negativen Energie in den übrigen Atomen der Molekel, je nach dem das eingeführte Radikal eine positive oder negative Wirkung im Vergleich zu dem substituierten Wasserstoffatom besitzt; handelt es sich um erstere, so wird die Haftenergie der Kohlenstoffatome zu solchen Atomen vermehrt, die gegen den Kohlenstoff relativ negativ sind, dagegen wird sie zum relativ positiven Wasserstoffatom vermindert. Die Einführung eines relativ negativen Radikals vermindert die Haftenergie des Kohlenstoffes zu sämtlichen Atomen in der Molekel.

Die Additionsvorgänge die bei den eben genannten Untersuchungen eine Rolle spielen, hat auch Vorländer²⁶) weiter verfolgt, indem er die Anlagerung von Natriummalonester an Pulegon, Cinnamylidenaceton, Sorbinsäureester usw. studieren ließ²⁷). Die Anlagerung von Ozon an ungesättigte

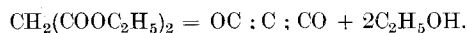
hydroaromatische Verbindungen führte nach C. Harries und M. Neresheimer²⁸) zu Ozoniden, welche sich von den analogen Derivaten mit offener Kette und denjenigen der aromatischen Reihe durch ihre Beständigkeit gegen Wasser scharf unterscheiden. Neue Erscheinungen beim Schmelzen und Krystallisieren organischer Verbindungen beschreibt D. Vorländer²⁹). Hinsichtlich der Beziehungen zwischen Konstitution und dem Auftreten der krystallinisch-flüssigen Phase ergab sich, daß das Vorhandensein von energiereichen Gruppen, wie $\text{C} \equiv \text{C}$, $\text{C} = \text{N}$ oder $\text{N} \equiv \text{N}$ wesentlich für das Auftreten des Phänomens ist. Es konnte ferner der Nachweis geliefert werden, daß es zwei Arten von krystallinischen Flüssigkeiten gibt, und daß beim Übergang vom festen zum isotrop-flüssigen Zustand eine dreimalige Formveränderung erfolgen kann. Die Anisal-p-aminobenzoesäure verwandelt sich beim Erhitzen in eine zweite krystallinisch feste Form, deren Krystalle von der ersten völlig verschieden sind.

J. Biehringer und W. Börsüm haben gezeigt, daß Reaktionen organischer Säurederivate umkehrbar sind, wenn man die Bedingungen so wählt, daß alle Produkte im Reaktionsgemisch verbleiben. Eine derartige Gleichgewichtsreaktion ist z. B. die folgende:

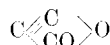


Diese Reaktion verläuft von links nach rechts im geschlossenen Rohr bei 150°, von rechts nach links beim Erhitzen auf 120° unter gewöhnlichem Druck (vgl. Berl. Ber. **39**, 3348).

Eine interessante Verbindung, die ihrer Zusammensetzung nach in die anorganische Chemie gehört, aber aus organischem Material bereitet wird, ist das von Diels und Wolf³⁰) isolierte Kohlensuboxyd, C_3O_2 . Dasselbe entsteht durch Destillation von Malonester (oder auch der freien Säure) mit Phosphorpentoxyd nach der Gleichung:



Das Kohlensuboxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, das sich leicht verflüssigen läßt und dann bei +7° siedet³¹); es riecht im Gegensatz zu den bisher bekannt gewordenen Kohlenoxyden sehr unangenehm und greift Schleimhäute und Atmungsorgane an. Kohlensuboxyd addiert selbst bei niedrigen Temperaturen sehr leicht Wasser, Ammoniak, Anilin, Salzsäure usw. unter Bildung von Malonsäure bzw. von Derivaten derselben; es ist nur kurze Zeit beständig, indem allmählich eine Umwandlung in eine feste, schwarze, amorphe Masse stattfindet. Es sei erwähnt, daß A. Michael³²) eine andere Konstitutionsformel für das Kohlensuboxyd in Betracht zieht; er faßt dasselbe als Lacton der β -Hydroxypropionsäure auf:



²³) Näheres s. a. a. O. 1906, I, 457.

²⁴) Vgl. J. prakt. Chem. **37**, 473; **60**, 341 (1899).

²⁵) Vgl. Berl. Berichte **39**, 2138—2163.

²⁶) Liebigs Ann. **345**, 158, 206, 217, 227, 233.

²⁷) Bezüglich der theoretischen Auseinandersetzungen vgl. a. a. O. **345**, 155—158.

²⁸) Berl. Berichte **39**, 2846.

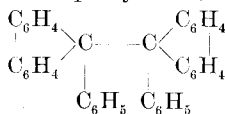
²⁹) Z. physikal. Chem. **57**, 357.

³⁰) Berl. Berichte **39**, 689.

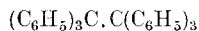
³¹) Der Schmelzpunkt liegt bei -107°.

³²) Berl. Berichte **39**, 1915.

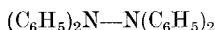
Das „Triphenylmethylproblem“ ist auch im vergangenen Jahre noch nicht gelöst worden. G o m b e r g und C o n e ³³⁾ haben sich mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten, die sich der Isolierung des Hexaphenyläthans entgegenstellen, bemüht, andere hochphenylierte Äthanderivate darzustellen; es gelang die Bereitung von sym. und asym. Tetraphenyläthan, von Pentaphenyläthan und eines Kohlenwasserstoffes, der vier Wasserstoffatome weniger enthält als das Hexaphenyläthan, der Formel



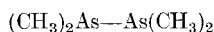
Die genannten Substanzen sind durchaus stabil; G o m b e r g und C o n e ³⁴⁾ sind daher der Ansicht, daß die mehrfach erwogene Möglichkeit, daß das sogen. Triphenylmethyl Hexaphenyläthan sei, jetzt kaum noch zur Diskussion stehe. Tatsächlich ist es S c h m i d l i n ³⁴⁾ gelungen, durch Einwirkung von Triphenylchlormethan auf seine eigene normale β -Magnesiumverbindung einen Kohlenwasserstoff zu gewinnen, dessen Analyse nach Abzug eines Aschengehaltes, der bisher nicht entfernt werden konnte, auf Hexaphenyläthan, $\text{C}_{38}\text{H}_{30}$, stimmt. H a n t z s c h ³⁵⁾ hält auf Grund von Versuchen in der Trinitromethanreihe an der Ansicht fest, daß dem Triphenylmethyl die Formel des Hexaphenyläthans zuzuerteilen sei; drei Verbindungen, in welchen der Zusammenhalt der beiden Molekülhälften äußerst gering geworden ist, werden in Parallele gestellt, nämlich



Hexaphenyläthan

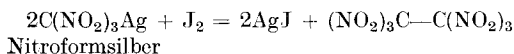


Tetraphenylhydrazin

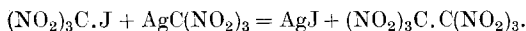


Kakodyl.

Die Analogie zwischen Derivaten des Trinitromethans und Triphenylmethans zeigte sich in der Unmöglichkeit, Hexanitroäthan darzustellen; die beiden, durch folgende Gleichungen wiedergegebenen Reaktionen waren nicht realisierbar:

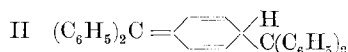
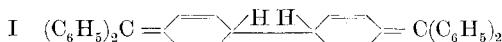


Nitroformsilber



Die erste Umsetzung führte zu Jodpikrin $\text{J} \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_3$. Offenbar besteht zwischen zwei Radikalen $\text{C}(\text{NO}_2)_3$ keine Affinität mehr zur Bildung der Doppelmolekel $(\text{NO}_2)_3\text{C} - \text{C}(\text{NO}_2)_3$. H a n t z s c h schließt hieraus, daß auch im Hexaphenyläthan der Affinitätsbetrag zwischen den Resten $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ so gering ist, daß aus demselben mit größter Leichtigkeit Triphenylmethanderivate entstehen können. In einer längeren Untersuchung gehen G o m b e r g und C o n e ³⁶⁾ von der Ansicht aus, daß in dem vielumstrittenen Triphenylmethyl ein chinoïdes dimolekulares Triphenylmethyl vorliegt, und suchen

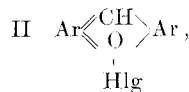
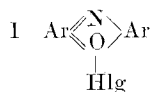
auf experimentellem Wege eine Entscheidung zu treffen zwischen den schon früher von H e i n t s c h e l (I) und J a c o b s o n (II) aufgestellten Formeln³⁷⁾:



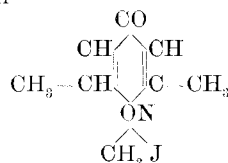
Zu dem Zweck wurden die p-halogenierten Triphenylmethylchloride mit molekularem Silber behandelt. Es ergab sich, daß die aus den dreifach halogenierten Substanzen entstehenden Körper nicht die Formel $(\text{Hlg} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}$ besitzen können, weil einer der drei Benzolkern eine andere Funktion zeigt, als die beiden anderen; diese ist durch eine chinoïde Struktur des betreffenden Benzolkerns zu deuten. Die wahre Konstitution des Triphenylmethyls ist indessen wahrscheinlich noch eine andere, als sie in den Formeln I und II zum Ausdruck kommt.

G o m b e r g und C o n e weisen bei dieser Gelegenheit darauf hin, daß eine sehr nahe konstitutive Beziehung zwischen den stabilen Triphenylmethanfarbstoffen und den nicht weniger intensiv gefärbten aber instabilen Triphenylmethylfarbstoffen bestehen dürfte. In beiden Fällen ist wahrscheinlich die besondere Funktion des einen Benzolkerns die bestimmende Ursache; hierdurch würde die Theorie, welche eine chinoïde Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe voraussetzt, eine Stütze gewinnen.

Die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs wurden wieder nach verschiedenen Richtungen hin studiert. Zur Vervollständigung der Analogie der Oxoniumsalze mit den Ammoniumsalzen war es wichtig, eigentliche tertiäre Sauerstoffsalze darzustellen; derartige Verbindungen liegen zwar schon in den Azoxonium- (I) und Carboxoniumverbindungen (II) vor



in diesen ist aber das Sauerstoffatom an ein Kohlenstoffatom d o p p e l t gebunden und daher nur mit zwei Kohlenstoffatomen in direkter Bindung (Analogie mit quartären Pyridiniumsalzen). Das Problem, Oxoniumsalze zu isolieren, in welchen der mit drei Valenzen an drei verschiedenen Kohlenstoffatomen hängende Sauerstoff nur noch ein Säureradikal bindet, haben K e h r m a n n und D u t t e n h ö f e r ³⁸⁾ gelöst, indem Dimethylsulfat an Dimethylpyron angelagert und das so gebildete Methylsulfatmethylat mit Jodkalium in das Jodid übergeführt wurde, für welches in erster Linie die folgende Formel



in Betracht kommt.

³³⁾ Berl. Berichte **39**, 1461.

³⁴⁾ Berl. Berichte **39**, 4198.

³⁵⁾ Berl. Berichte **39**, 2478; vgl. auch A. E. T s c h i t s c h i b a b i n, J. prakt. Chem. **74**, 340.

³⁶⁾ Berl. Berichte **39**, 3274.

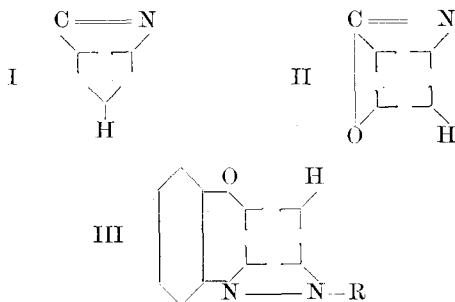
³⁷⁾ Vgl. den vorjährigen Bericht in dieser Z. **19**, 1251 (1906).

³⁸⁾ Berl. Berichte **39**, 1299.

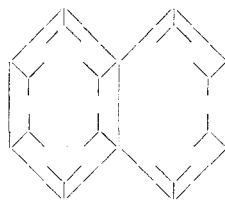
Der Anlagerung von Halogenen und Perhalogenwasserstoffsäuren haben A. Hantzsch und O. Denstorff³⁹⁾ eine ausführliche Studie gewidmet. Es handelt sich um Additionsprodukte solcher Verbindungen, die zwar im Sinne der Strukturchemie gesättigt, dennoch unter gewissen Bedingungen noch nicht befriedigte, wechselnde Affinitätskräfte zu äußern vermögen. Die am besten charakterisierten Perhaloide lieferte das α -Diäthoxydinaphthostilben; hier existiert ein Tetraiodid. Das Dibenzalacetone gibt mit Jod ein Hydroperejodid, $(C_{17}H_{14}O)_2HI \cdot J_4$. Diese labilen Verbindungen werden leicht in ihre Komponenten gespalten; es gelang aber doch nachzuweisen, daß einige Additionsprodukte partiell als solche gelöst werden können. Die Existenz der Hydroperehaloide vom Typus $(R_2CO)_2.HX.X_n$ läßt sich nach Hantzsch und Denstorff nicht durch Strukturformeln mit vierwertigem Sauerstoff deuten; dieselben werden als molekulare Verbindungen aufgefaßt, die durch Neben- oder Residualvalenzen zusammengehalten werden.

Mineralsäure Salze der Phthaleinreihe, wie das salzsaure Galleinalkoholat, $C_{20}H_{12}O_7.HCl.C_2H_5O$, hat G. Heller beschrieben⁴⁰⁾.

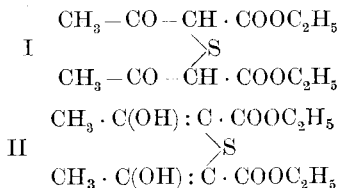
Aus dem Gebiete der Tautomerie- und Desmotropieerscheinungen seien folgende Arbeiten zitiert. Für tautomere Substanzen hat G. Oddo⁴¹⁾ sog. mesohydrische (*meos* = Mitte, *hydrogenium* = Wasserstoff) Formeln aufgestellt indem er die Annahme macht, daß Wasserstoff, welcher zwei mehrwertigen, durch doppelte oder dreifache Bindung verknüpften Elementen benachbart ist, auf diese seine Affinität verteilt, wobei er die mittlere Stellung des stabilen Gleichgewichts annimmt. Die folgenden mesohydrischen Formeln für Blausäure (I), Cyansäure (II) und o-Oxyazokörper (III) veranschaulichen die Oddo'sche Theorie:



Der mesohydriche Ring öffnet sich um so leichter unter Bildung der desmotropen Formen, je komplizierter die Radikale sind; z. B. ist Aceton einheitlich, während Dibenzoylacetone in zwei Formen existiert. Auch die Carbonsäuren und die anorganischen Sauerstoffsäuren werden von Oddo als mesohydriche Verbindungen aufgefaßt. Erteilt man dem Benzolkern ebenfalls „gespaltene“ Valenzen, so gelangt man für das Naphthalin zu folgender Formel:

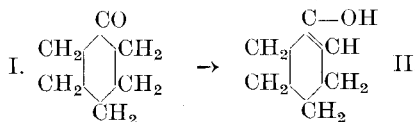


dieselbe macht das unterschiedliche Verhalten des einen Benzolkerns (z. B. bei der Hydrierung nach Sabatiers Methode) verständlich. Einen neuen Fall von Desmotropie beschrieben L. Knorr und W. Hicks⁴²⁾; es handelt sich um den Thiacetessigester, welcher wie der Diacetbernsteinsäureester in zwei Formen auftritt, als feste Ketoverbindung (I) und als flüssiges Enol (II)

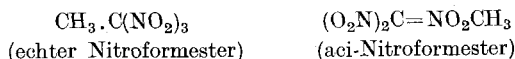


In gelöstem Zustande stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Modifikationen ein; die Enolisierung von II verläuft in Alkohol und Benzol schnell, in Äther und Hexan dagegen ziemlich langsam. Der flüssige Thiacetessigester ketsiert sich beim Aufbewahren innerhalb 21 Tagen zu 17%, beim Schütteln mit verd. Sodalösung hingegen sofort.

C. Mannich⁴³⁾ hat den Nachweis erbracht, daß cyclische Monoketone tautomer reagieren können; Cyclohexanon (I), welches bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat liefert, fungiert also in diesem Fall als Alkohol (4-Tetrahydrophenol II):



Nach C. H. Sluiter⁴⁴⁾ kommt dem freien Nitrosophenol (Chinonoxim) die Konstitution $ON.C_6H_4.OH$ als wahres Nitrosophenol zu, während die Metallsalze als Chinonabkömmlinge $O:C_6H_4:NOMe$ zu betrachten sind. Die beiden Henrichschen Nitrosoorzone sind als wahre chemische Isomere erkannt worden, ohne daß es bisher gelang, ihre Konstitution zu ermitteln⁴⁵⁾. Ein indirekter Nachweis für die Tautomerie des Nitroformesters



wurde von Hantzsch und Caldwell erbracht⁴⁶⁾. Chinonoximhydrazone sind nach W. Borsche tautomer mit den Azoabkömmlingen des β -Phenylhydroxylamins⁴⁷⁾. Beiträge zur Iso-

³⁹⁾ Liebigs Ann. **349**, 1ff.

⁴⁰⁾ Z. f. Farbenind. **5**, 265.

⁴¹⁾ Atti R. Accad. dei Lincei Roma **15**, II, 438, 500; vgl. Chem. Zentralbl. 1906, II, 1811 u. 1907, I, 623.

⁴²⁾ Berl. Berichte **39**, 3255.

⁴³⁾ Berl. Berichte **39**, 1594.

⁴⁴⁾ Recueil trav. chim. Pays-Bas **25**, 8.

⁴⁵⁾ Hantzsch u. Sluiter, Berl. Berichte **39**, 162.

⁴⁶⁾ Berl. Berichte **39**, 2472.

⁴⁷⁾ Liebigs Ann. **343**, 176.

merie- und Tautomeriefrage hat M. Michael geliefert⁴⁸). A. Hantzsch erbrachte den exakten Nachweis, daß die Cyanursäure als Pseudosäure aufzufassen ist, die erst durch Umlagerung der Gruppen CO, NH in C(OH):N die normalen Salze von der Form C(OMe):N erzeugt⁴⁹).

Physikalisch-chemische Methoden wurden auch auf organischem Gebiete wieder oft nützlich angewandt.

H. Euler⁵⁰) zeigte, daß die Aldehyde als schwache Säuren fungieren; die Affinitätskonstanten bei 0° sind für Formaldehyd $K = 1,4 \cdot 10^{-14}$, für Acetaldehyd $0,7 \cdot 10^{-14}$, für Chloralhydrat $4 \cdot 10^{-12}$.

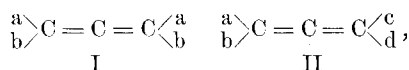
P. Walden hat seine Studien über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel fortgesetzt und zunächst die innere Reibung und deren Zusammenhang mit dem Leitvermögen untersucht⁵¹): Bei Verwendung des „Normalelektrolyten“ $N(C_2H_5)_4J$ (vgl. den vorjährigen Bericht, diese Z. **19**, 1251) ist für alle untersuchten Lösungsmittel das Produkt aus der Viscosität und dem Grenzwert der Leitfähigkeit gleich, unabhängig von der Temperatur und der Natur des Lösungsmittels; man kann nunmehr aus der inneren Reibung η den Grenzwert der Leitfähigkeit Λ_∞ berechnen. Die weiteren Untersuchungen betrafen die ebullioskopischen Methoden⁵²) und das Lösungsvermögen⁵³): Der Lösungsprozeß ist nach Walden ein chemischer Vorgang; indifferente Lösungsmittel und gelöste Stoffe gibt es im allgemeinen nicht. Beiträge zur Kinetik photochemischer Reaktionen — die Einwirkung von Chlor auf Benzol im Licht — lieferte E. Goldberg⁵⁴). Das Phänomen der Autoracemisation von optisch aktiven asymmetrischen Ammoniumsalzen in Chloroformlösung ist nach E. Wedekind⁵⁵) eine Reaktion erster Ordnung; die Geschwindigkeitskonstante für das 1-Propylbenzylphenylmethylammoniumjodid ist ungefähr von derselben Größenordnung wie diejenige der Zuckerinversion in dem von Ostwald in seinem Grundriß der allgemeinen Chemie zitierten Beispiel. Die Geschwindigkeit der Autoracemisation ist nicht nur vom Lösungsmittel, sondern auch von der chemischen Natur der Anionen abhängig, insofern, als nur die Haloidsalze ihre Aktivität einbüßen. In einem Falle konnte nachgewiesen werden, daß die Inaktivierung mit einem Zerfall des Salzes in Lösung bei 25° zusammenhängt⁵⁶); bei anderen aktiven Ammoniumsalzen ist indessen die Inaktivierungsgeschwindigkeit erheblich größer als die Zersetzungsgeschwindigkeit. Gesetzmäßigkeiten über die Geschwindigkeit chemischer Umsetzungen in der Reihe der Polymethylenringe hat der vor kurzem verstorbene N. Men-

schutkin, aufgefunden⁵⁷). Die elektrolytische Reduktion des Succinimides zu Pyrrolidin haben Julius Tafel und B. Emmerl untersucht⁵⁸).

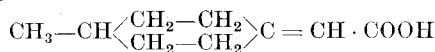
E. Buchner und J. Meisenheimer⁵⁹) haben in Fortsetzung ihrer Untersuchungen über die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gärung festgestellt, daß bei der zellfreien Gärung des Zuckers keine Bernsteinsäure, wohl aber Glycerin gebildet wird; in dem Preßsaft aus untergäriger Hefe konnte das Vorhandensein eines aufbauenden Enzyms, welches hochmolekulare Zucker bildet, nachgewiesen werden. Die Angaben von H. Schade⁶⁰) über die Vergärung des Zuckers ohne Enzyme (Spaltung in Ameisensäure und Acetaldehyd bzw. Essigsäure) konnten Buchner, Meisenheimer und Schade nicht bestätigen; es handelt sich um Oxydationsvorgänge in alkalischer Lösung, die mit der alkoholischen Gärung nicht in Parallele gesetzt werden können⁶¹).

Stereochemie.

Aus dem Gebiete der Stereochemie liegen zahlreiche neue, z. T. wichtige Arbeiten vor. W. Marckwald und H. Meth⁶²) haben optisch-aktive Verbindungen hergestellt, die kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten und damit eine Theorie van't Hoff's bestätigt, nach der prinzipiell für das Auftreten der optischen Aktivität nur die Abwesenheit einer Symmetrieebene in der Molekel erforderlich ist; die Verbindungen mit einem eigentlichen asymmetrischen Kohlenstoffatom bilden gewissermaßen nur einen Spezialfall dieser Körperklasse, die bisher nur durch die beiden Inosite repräsentiert ist. Van't Hoff hat auch schon vorausgesehen, daß alle Derivate von den Typen I und II in zwei Spiegelbildformen auftreten müssen



denn die an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen haftenden Radikale befinden sich bei den Allenabkömmlingen in zwei aufeinander senkrecht stehenden Ebenen. Mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten bei der Darstellung und Spaltung von Allen-derivaten haben Marckwald und Meth die eine Doppelbindung durch ein Ringsystem ersetzt, wobei die molekulare Asymmetrie erhalten bleibt. Aus der 1-Methylcyclohexanol-4-essigsäure (aus Methylcyclohexanon, Magnesium und Jodessigester) wurde durch Wasserentziehung die 1-Methylcyclohexylen-4-essigsäure:



erhalten. In diesem System werden die Radikale a, b, c und d obigen Schemas (II) durch die Substituenten H, CH₃, H, COOH repräsentiert. Die

⁴⁸) Näheres s. Berl. Berichte **39**, 203.

⁴⁹) Berl. Berichte **39**, 139.

⁵⁰) Berl. Berichte **39**, 344.

⁵¹) Z. physikal. Chem. **55**, 207.

⁵²) Z. physikal. Chem. **55**, 281.

⁵³) Z. physikal. Chem. **55**, 683.

⁵⁴) Z. f. wissensch. Photographie, Photophysik u. Photochemie **4**, 61.

⁵⁵) Z. f. Elektrochem. **12**, 330, 515.

⁵⁶) von Halban, Z. f. Elektrochem. **13**, 57; vgl. E. Wedekind, a. a. O. 58.

⁵⁷) Vgl. Proc. Chem. Soc. **22**, 203.

⁵⁸) Z. physikal. Chem. **54**, 433.

⁵⁹) Berl. Berichte **39**, 3201.

⁶⁰) Z. physikal. Chem. **57**, 1.

⁶¹) Berl. Berichte **39**, 4217.

⁶²) Berl. Berichte **39**, 1171, 2035; vgl. auch W. H. Perkin jun. und W. J. Pope, Proc. Chem. Soc. **22**, 107.

Spaltung der Methyloxylohexylenessigsäure in die optischen Komponenten gelang durch Krystallisation des Cinchoninsalzes: Die d-Säure hat $[\alpha]_D = +16^\circ$, die l-Säure $-12,8^\circ$. Die beiden aktiven Säuren bilden Mischkrystalle von unveränderlichem Schmelzpunkt.

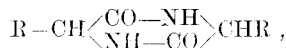
Da es theoretisch möglich ist, aus einer racemischen Säure durch Erhitzen mit einer optisch-aktiven Base auf genügend hohe Temperatur ein Salzgemisch zu erhalten, in welchem d- und l-Form in ungleichen Mengenverhältnissen enthalten sind, so haben Markwald und Paul⁶³⁾ racemische p-Methoxymandelsäure mit Brucin bzw. Strychnin erhitzt und dabei tatsächlich eine rechtsdrehende Säure erhalten. In Fortsetzung seiner Studien über asymmetrische Synthese hat A. McKenzie⁶⁴⁾ die Grignardsche Reaktion mit Erfolg für dies Problem nutzbar gemacht: Durch Einwirkung von Magnesiumalkylhalogenverbindungen auf Benzoylameisensäure-l-menthylester konnte in jedem Falle eine asymmetrische Synthese einer substituierten l-Glykolsäure durchgeführt werden. Durch Reduktion des Brenztraubensäure-l-bornylesters mittels Aluminiumamalgam gelang die Synthese der l-Milchsäure⁶⁵⁾. Verbesserungen zu E. Fischers Klassifikation von Stereoisomeren in der Zuckergruppe hat M. A. Rosanoff vorgeschlagen; u. a. werden statt d- und l- die griechischen Buchstaben δ und λ als Familiensymbole benutzt⁶⁶⁾. Die Theorie der optischen Drehung haben P. Walden⁶⁷⁾ und Chr. Winter⁶⁸⁾ ausführlich behandelt (vgl. auch die Untersuchungen von H. Großmann und L. Wieneke⁶⁹⁾ über den Einfluß der Temperatur und der Konzentration auf das spezifische Drehungsvermögen optisch-aktiver Körper).

Die Zahl der erfolgreichen Aktivierungen von racemischen Verbindungen ist im vergangenen Jahre eine beträchtliche gewesen; ein besonderes Interesse beanspruchen die Spaltungen der biologischen wichtigen Aminosäuren und der diesen nahestehenden Körper; hierher gehört die Aktivierung des Serins⁷⁰⁾ (durch Vermittlung der p-Nitrobenzoylverbindung), der α -Aminoisovaleriansäure⁷¹⁾ (mit Hilfe der Formylverbindung), der α , β -Diaminopropionsäure⁷²⁾ (mit Hilfe des d-Camphersulfonates) und der α -Bromisocaproinsäure, deren l-Form mit Ammoniak das l-Leucin liefert⁷³⁾. Hingewiesen sei noch auf die von F. Ehrlich⁷⁴⁾ ausgearbeitete Methode zur Spaltung racemischer Aminosäuren

mittels Hefe. Eine Reihe von weiteren Aktivierungen wurde mit racemischen Verbindungen der hydroaromatischen Reihe durchgeführt, von denen ich die optisch-aktive Trans- $\Delta^{3,5}$ -dihydrophthal-säure erwähne, welche beim Erhitzen mit Natron-lauge ihre Aktivität verliert, da sie hierbei in die $\Delta^{2,6}$ -Säure übergeht, die kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält⁷⁵⁾. Aktiviert wurden ferner ac-Tetrahydro- β -naphthol⁷⁶⁾, Tetrahydronaphthoesäure⁷⁷⁾, Dihydromethylindencarbonsäure⁷⁸⁾ und Naphtholbenzylamin⁷⁹⁾. E. Erlenmeyer jun. hat die bisher noch fehlende vierte Racemform des Phenylserins, die Säure $C_6H_5.CH(NH_2).CH(OH).COOH$ dargestellt (vg. Berl. Berichte **39**, 791).

A. Klages und R. Sautter setzten ihre Studien über optisch-aktive Benzolkohlenwasserstoffe fort (vgl. Berl. Ber. **39**, 1938).

Beiträge zur Stereochemie der Diketopiperazine,



in welchen R ein aliphatisches Radikal ist, lieferten E. Fischer und K. Raske⁸⁰⁾, während E. Blaise und P. Bagard die Stereoisomerie der α , β -acyclischen Säuren studierten⁸¹⁾.

Aus den stereochemischen Studien in der Zimtsäurereihe von E. Erlenmeyer jun.⁸²⁾ ist folgendes hervorzuheben: das linksdrehende Zimtsäuredibromid geht durch Kochen mit Wasser in rechtsdrehende Phenylbrommilchsäure über, welche bei der Behandlung mit Natron-lauge linksdrehendes phenoxyacrylsäures Natrium lieferte. Der Einfluß von Wasserstoff, Hydroxyl und Halogen auf das Drehungsvermögen der gesättigten Zimtsäuren wurde festgestellt. Nach E. Erlenmeyer jun.⁸³⁾ sollen nicht weniger als sechs verschiedene Zimtsäuren existieren, deren Bezeichnungen und Schmelzpunkte in der folgenden Tabelle angegeben sind:

	Schmp.
1. Isozimtsäure von Erlenmeyers.	37—38°
2. Allozimtsäure	68°
3. Isozimtsäure von Liebermann	59°
4. Triklone Zimtsäure	80°
5. α -Zimtsäure aus Storax	134—135°
6. β -Zimtsäure aus Storax	132—133°

Die von E. Erlenmeyer auf die Darstellung verschiedener Brucinsalze der natürlichen und synthetischen Zimtsäuren gegründeten Folgerungen (vgl. den vorjährigen Jahresbericht, diese Z. **19**, 1254 und den Jahresbericht für 1905, diese Z. **18**, 725) bezüglich der Existenz von räumlich isomeren Zimtsäuren sind hinfällig geworden, seitdem Markwald⁸⁴⁾ und Meth dargetan

⁶³⁾ Berl. Berichte **39**, 3654.

⁶⁴⁾ Vgl. Proc. Chem. Soc. **22**, 61.

⁶⁵⁾ A. McKenzie u. H. Wren, Proc. Chem. Soc. **22**, 107.

⁶⁶⁾ Vgl. J. Am. Chem. Soc. **28**, 114.

⁶⁷⁾ Vgl. Z. physikal. Chem. **55**, 1ff.

⁶⁸⁾ Z. physikal. Chem. **55**, 257.

⁶⁹⁾ Z. physikal. Chem. **54**, 385.

⁷⁰⁾ E. Fischer u. W. A. Jacobs, Berl. Berichte **39**, 2942.

⁷¹⁾ E. Fischer, Berl. Berichte **39**, 2320; die erhaltene d-Verbindung ist identisch mit der natürlichen Aminovaleriansäure.

⁷²⁾ C. Neuberg u. E. Ascher, Biochem. Zeitschr. **1**, 380.

⁷³⁾ E. Fischer u. H. Carl, Berl. Berichte **39**, 3996.

⁷⁴⁾ Diese Z. **18**, 1604; Biochem. Z. **1**, 8.

⁷⁵⁾ A. Neville, J. Chem. Soc. **89**, 1744.

⁷⁶⁾ R. H. Pickard u. W. O. Littlebury, J. Chem. Soc. **89**, 1254.

⁷⁷⁾ Pickard u. Yates, J. Chem. Soc. **89**, 1101.

⁷⁸⁾ A. Neville, J. Chem. Soc. **89**, 383.

⁷⁹⁾ M. Betti, Gaz. chim. ital. **36**, II, 392.

⁸⁰⁾ Vgl. Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1906, 371.

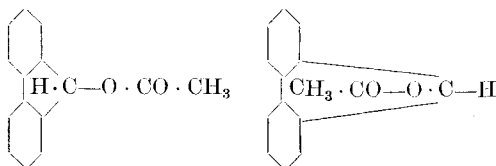
⁸¹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **142**, 1087.

⁸²⁾ Berl. Berichte **39**, 788.

⁸³⁾ Berl. Berichte **39**, 1570.

⁸⁴⁾ Berl. Berichte **39**, 1966, 2598.

haben, daß eins der beiden als isomer betrachteten Brucinsalze (dasjenige vom Schmp. 135°) die Zusammensetzung $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot 2C_9H_8O_2$ besitzt (die zweite Molekel Säure ist als Krystallzimsäure gebunden). Einen Fall von geometrischer Stereoisomerie haben Julius Schmidt und Rob. Mezger⁸⁵⁾ beim 9-Acetoxyfluoren aufgefunden; die beiden Formeln entsprechen folgenden Formelbildern:



Die Raumchemie des fünfwertigen Stickstoffes ist durch eine erhebliche Zahl von neuen optisch-aktiven asymmetrischen Ammoniumsalzen bereichert worden. Wedekind und Fröhlich konnten den früher angegebenen⁸⁶⁾ molekularen Drehwert für das aktive Kation der Äthylmethylbenzylphenylammoniumbase ($[M]_D = +19,3^\circ$) durch fraktionierte Krystallisation des d-Campher-sulfonates aus Chloroformäther bis auf $+64,4^\circ$ steigern⁸⁷⁾. Bei dem aktiven Ammoniumjodid zeigte sich ein starker Einfluß des Lösungsmittels auf das Drehungsvermögen; Chloroformlösungen verloren ihre Aktivität innerhalb 36 Stunden bei Zimmertemperatur vollständig. Eine ausführliche Studie über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen der optisch-aktiven Stickstoffverbindungen veröffentlichten M. B. Thomas und H. O. Jones⁸⁸⁾. Es wurden zwei homologe Reihen von aktiven Ammoniumsalzen polarimetrisch verglichen, der Einfluß von Konzentration, Temperatur usw. ermittelt. Die molekularen Drehwerte der aktiven Ionen in der Reihe $(C_6H_5)(C_3H_5)(CH_3)(X)N$ waren folgende:

X	$[M]_D$ des Kations
C_2H_5	16°
n. C_3H_7	$106,5^\circ$
i. C_3H_7	$102,6^\circ$
i. C_4H_9	$55,0^\circ$
i. C_5H_{11}	18°

Ein befriedigender Zusammenhang zwischen Drehung und Gruppengewicht ließ sich auch durch Anwendung des G u y e s c h e n Asymmetrieproduktes nicht auffinden.

Der P a s t e u r s c h e Satz über das Zusammengehen von optischer Aktivität und krystallographischer Dyssymmetrie (Hemiedrie, Hemimorphie) trifft, abgesehen von dem ersten Beispiel, für sämtliche bisher untersuchten aktiven Ammoniumsalze nicht zu. Das 1-Propylmethylbenzylphenylammoniumbromid bildet zwei krystallographisch verschiedene rhombische Formen, je nachdem die Krystallisation aus Wasser oder Alkohol vorgenommen wird⁸⁹⁾.

⁸⁵⁾ Berl. Berichte **39**, 3895.

⁸⁶⁾ H. O. Jones, J. chem. soc. **85**, 225 (1904).

⁸⁷⁾ Berl. Berichte **39**, 4437.

⁸⁸⁾ J. chem. soc. **89**, 280ff.

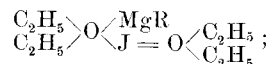
⁸⁹⁾ Vgl. E. Wedekind, Berl. Berichte **39**,

Die Einwirkung von Jodmethyl auf Allylbenzyl-o-anisidin führt nach Wedekind und Fröhlich⁹⁰⁾ nicht zu dem erwarteten asymmetrischen Ammoniumjodid $(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)(C_3H_5)(C_7H_7)(CH_3)N \cdot J$, das durch Addition von Allyl- bzw. Benzyljodid an die betreffenden Basen glatt entsteht, sondern — unter Verdrängung der kohlenstoffreicheren Radikale Allyl und Benzyl durch Methyl — zum Trimethyl-o-anisylammoniumjodid.

Einen Fall von sterischer Hinderung in der Naphthalinreihe hat Clarence Smith beschrieben⁹¹⁾.

Der Überblick über die Fortschritte der speziellen organischen Chemie soll, wie in den Vorjahren, durch eine Zusammenstellung der auf Grund oder mit Hilfe der Grignardschen Reaktion ausgeführten Arbeiten eingeleitet werden.

Über eine neue Reihe von Ätherkomplexen der magnesiumorganischen Verbindungen berichtete W. Tschelinzew⁹²⁾; dieselben enthalten zwei Molekeln Äther und werden durch eine Formel mit vierwertigem Sauerstoff und dreiwertigem Jod wiedergegeben



derselbe Autor⁹³⁾ unternahm eine thermochemische Untersuchung der Zersetzung individuell magnesiumorganischer Verbindungen durch Wasser und berechnete die Bildungswärmen dieser Verbindungen aus den Elementen. Die Umwandlungswärme in Ätherkomplexe beträgt 12,7 Cal., wodurch das heftige Sieden des Äthers bei der Darstellung der magnesiumorganischen Verbindungen erklärt wird. Den lähmenden Einfluß des Chloroforms auf die zur Bildung der Organomagnesiumverbindungen führenden Reaktionen studierte A. Rey ch e r⁹⁴⁾.

Von anorganischen Stoffen wurden in Reaktion gebracht: Kohlendioxyd⁹⁵⁾, Schwefelkohlenstoff⁹⁶⁾ (Bildung von Carbithiosäuren R. CS. SH), Phosphoroxchlorid⁹⁷⁾ [Bildung tertiärer Phosphinoxyde $(Alk)_3PO$], schweflige Säure⁹⁸⁾ (Bildung von Camphansulfinsäure), Schwefel⁹⁹⁾ (Bildung von Thio borneol und Camphylsulfid), Antimon-, Arsen- und Phosphortrichlorid¹⁰⁰⁾ (Bildung der Trialkylstibine, -arsine und -phosphine), von Carbonylverbindungen die Acetylenaldehyde¹⁰¹⁾ (Bildung von sekundären und tertiären Acetylenalkoholen), Mesityloxyd und Phoron¹⁰²⁾, p-Dimethylaminobenzal-

⁹⁰⁾ Vgl. E. Wedekind, Berl. Berichte **39**, 481.

⁹¹⁾ Proc. Chem. Soc. **22**, 236.

⁹²⁾ Berl. Berichte **39**, 773.

⁹³⁾ Berl. Berichte **39**, 1674, 1682, 1686.

⁹⁴⁾ Bll. Soc. chim. Paris **35**, 803, 1079.

⁹⁵⁾ Rich. Meyer u. K. Tögel, Liebigs Ann. **347**, 55.

⁹⁶⁾ J. Houben, Berl. Berichte **39**, 3219.

⁹⁷⁾ J. chem. soc. **89**, 262.

⁹⁸⁾ Borsche u. Lange, Berl. Berichte **39**, 2346; vgl. Houben u. Doeschner, Berl. Berichte **39**, 3503.

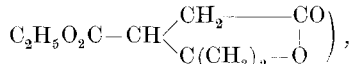
⁹⁹⁾ H. Hibbert, Berl. Berichte **39**, 160.

¹⁰⁰⁾ M. Brachin, Bll. Soc. Chim. Paris **35**, 1163.

¹⁰¹⁾ v. Fellenberg, Berl. Berichte **39**, 2064.

¹⁰²⁾ F. Sachs u. F. Michaelis, Berl. Berichte **39**, 2163

dehyd¹⁰³), Crotonaldehyd¹⁰³) und Asarylaldehyd¹⁰⁴) Pinakolin¹⁰⁵) (Bildung von Pentamethyläthanol aus Methylmagnesiumjodid, Michlers Keton¹⁰⁶), Carvon¹⁰⁷) (Bildung von Methylcarveol), Benzyliden-campher¹⁰⁸) (Bildung von Diphenylcamphomethanen), Aldole¹⁰⁹) (Darstellung von β -Glykolen), p-Methylcyclohexanon¹¹⁰) und Methyläthylketon¹¹¹). Von Säurederivaten seinen angeführt Buttersäurelacton¹¹²) (Bildung von unsymmetrischem Dimethylbernsteinsäureglykol), die Halogenfettsäureester¹¹³) (Bildung von halogenierten Carbinolen usw.), Äthoxyessigsäureester¹¹⁴), Opiansäure¹¹⁴) (Bildung von Alkylmekoninen), Lävulinsäureester¹¹⁵) (Bildung von Bernsteinsäurepinakon), Dialkylaminobenzoylbenzoesäureester¹¹⁶) (Bildung von Furan-derivaten), Acetylbernsteinsäureester¹¹⁷) (bildet mit Methylmagnesiumjodid Terebinsäureäthylester



β -Acetylglutarsäureester¹¹⁸)), (bildet analog Terpenylsäureester), Brenzschleimsäureester¹¹⁹) (Bildung von Carbinolen der Furanreihe), d-Glucosäure und Galaktonsäure¹²⁰) (Bildung von 1,1-Diphenylhexiten), α -Methylzimtsäureester¹²¹). Von Umsetzungen mit Triphenylmethylhaloiden sind zu erwähnen: Herstellung von Tetraphenylmethan aus dem Bromid mittels der Phenylmagnesiumsalze¹²²), von Tetraphenyläthan¹²³), von Triphenylpropan¹²³), sowie von Triphenylessigsäure¹²⁴) aus Triphenylmethylmagnesiumchlorid und Kohlendioxyd. Die Halogenmagnesiumalkoholate R. O. Mg. Cl wurden in schwierigen Fällen zum Verestern von Alkoholen und Phenolen benutzt¹²⁵).

¹⁰³) J. Reif, Berl. Berichte **39**, 1603.

¹⁰⁴) Berl. Berichte **39**, 1218.

¹⁰⁵) L. Henry, Compt. r. d. Acad. d. sciences **143**, 20.

¹⁰⁶) M. Freund u. F. Mayer, Berl. Berichte **39**, 117.

¹⁰⁷) H. Rupe u. K. Lichtenhan, Berl. Berichte **39**, 1119, und A. Klages u. F. Sommer a. a. O. **39**, 2306.

¹⁰⁸) Haller u. Bauer, Compt. r. d. Acad. d. sciences **142**, 971.

¹⁰⁹) A. Franke u. M. Kohn, Monatshefte f. Chem. **27**, 1097.

¹¹⁰) Compt. r. d. Acad. d. sciences **142**, 438.

¹¹¹) Chem. Zentralbl. 1906, II, 311.

¹¹²) L. Henry, Compt. r. d. Acad. d. sciences **143**, 1221.

¹¹³) Chem. Zentralbl. 1906, II, 1179; Compt. r. d. Acad. d. sciences **142**, 1023; die Einwirkung von Magnesium auf Bromisobuttersäureester führt zu Tetramethylacetessigester; vgl. Chem. Zentralbl. 1906, II, 316 u. 317.

¹¹⁴) Ann. Chim. et Phys. **9**, 484.

¹¹⁵) Berl. Berichte **39**, 897.

¹¹⁶) Compt. r. d. Acad. d. sciences **143**, 496.

¹¹⁷) Compt. d. r. Acad. d. sciences **143**, 237.

¹¹⁸) Proc. Chem. Soc. **22**, 307.

¹¹⁹) Am. Chem. J. **35**, 68.

¹²⁰) Berl. Berichte **39**, 1361, 2823, 2827.

¹²¹) Am. Chem. J. **36**, 529.

¹²²) M. Freund, Berl. Berichte **39**, 2237; vgl. Gomburg u. Cone, Berl. Berichte **39**, 2237.

¹²³) Berl. Berichte **39**, 2957.

¹²⁴) Schmidlin, Berl. Berichte **39**, 628; vgl. a. a. O. 4184ff.

¹²⁵) Vgl. J. Houben, Berl. Berichte **39**, 1736.

Pinenhydrochlorid kann über die Methylmagnesiumverbindung in Borneol bzw. Bornylacetat verwandelt werden¹²⁶). Phenylbenzylfluoren entsteht aus Phenylchlorfluoren und Benzylmagnesiumchlorid¹²⁷). Gemischte Sulfide (neben Thiophenolen) werden erhalten durch Umsetzung von Organomagnesiumsalzen mit Disulfiden¹²⁸).

Von stickstoffhaltigen Stoffen, die der Grignardschen Reaktion unterworfen wurden, wären zu zitieren Aminosäureester¹²⁹), Imide¹³⁰) (Bildung von Isoindolinonen), Iminoester und -chloride¹³¹) (Bildung von Anilen), ungesättigte Nitrile¹³²), Äthoxymethylenanilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{CH}.\text{OC}_2\text{H}_5$ ¹³³) (Bildung von Aldehyden bzw. von deren Anilinanhydroverbindungen), Indolenine¹³⁴) (polymerisierende Wirkung), Isorosindon¹³⁵) und Cotarnin¹³⁶). Einigen weiteren Grignardschen Reaktionen werden wir noch später begegnen. (Schluß folgt.)

Über die quantitative Bestimmung von Amido- und Hydroxylverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe.

Von CARL G. SCHWALBE, Darmstadt.

In einem gleichbetitelten Aufsatz hat Bucherer¹) die Wertbestimmung von Zwischenprodukten mittels p-Nitrodiazoniumchloridlösung besprochen. Zur Herstellung dieser Diazolösung hat er die Verwendung nitritfreier Nitrosaminpaste empfohlen und ihre Bereitung durch Auswaschen mit Kochsalzlösung angedeutet. Ich möchte im folgenden seine Angaben in einigen Punkten ergänzen, da auch ich die Anwendung dieser Diazolösung zur Wertbestimmung für außerordentlich zweckmäßig halte und für mich wohl die gründlichste Erfahrung bezüglich der Bereitung dieser nitritfreien Nitrosaminpaste ein Anspruch nehmen darf, da ich selbst sie vor langen Jahren — 1897 — zuerst im Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (Rhein) dargestellt und in Verwendung genommen habe.

Der sehr einfache Prozeß des Auswaschens von Nitrosaminrotpaste mit gesättigter Kochsalzlösung kann nämlich ohne Beachtung gewisser Vorichtsmaßregeln zu einem Mißerfolg führen. Hat man eine technische Nitrosaminrotpaste des Han-

¹²⁶) Berl. Berichte **39**, 1700; über die Reaktion mit Limonennitrosochlorid vgl. J. chem. soc. **22**, 162.

¹²⁷) Gomburg u. Cone, Berl. Berichte **39**, 2957.

¹²⁸) Vgl. Bll. Soc. chim. Paris **35**, 166.

¹²⁹) Berl. Berichte **39**, 810, 4344.

¹³⁰) Compt. r. d. Acad. d. sciences **143**, 430.

¹³¹) Compt. r. d. Acad. d. sciences **142**, 711.

¹³²) Am. Chem. J. **35**, 386.

¹³³) J. chem. soc. **89**, 273.

¹³⁴) Chem. Zentralbl. 1907, I, 111.

¹³⁵) Berl. Berichte **39**, 2653.

¹³⁶) Berl. Berichte **39**, 2219.

¹) Diese Z. **20**, 877 (1907).