

derung der Nachweis von Resten der als Zwischenprodukte geltenden Substanzen oder erkennbarer Umwandlungsprodukte derselben in der Reaktionsmasse. Man kann zwar nicht von vornherein behaupten, daß dieser Nachweis in allen Fällen gelingen muß, aber es spricht doch die bisherige Erfahrung mit großer Wahrscheinlichkeit dafür, daß derselbe im allgemeinen möglich ist, und in diesem Sinne sind die hier erörterten Fragen weiter zu prüfen.

Fortschritte der organischen Chemie im Jahre 1906.

Von Prof. E. WEDEKIND, Tübingen.

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

(Fortsetzung von Seite 1098.)

Verbindungen der Fettreihe.

Während man früher¹³⁷⁾ annahm, daß es zwei Reihen von Substitutionsprodukten des Acetylen gäbe, und zwar Monohalogenacetylene $\text{XC}\equiv\text{CH}$ und entsprechende substituierte Acetylide $\text{HCX}\equiv\text{C}$ (mit zweiwertigem Kohlenstoff), bzw. dihalogensubstituierte Acetylene $\text{XC}\equiv\text{CX}$ und isomere substituierte Acetylide $\text{X}_2\text{C}\equiv\text{C}$, so hat sich nunmehr ergeben¹³⁸⁾, daß alle sogen. mono- und dihalogenierten Acetylderivate Acetylidverbindungen sind. Das von Lemoult kürzlich dargestellte Dibromacetylen ist in Wirklichkeit das von Nef vergeblich gesuchte Dibromacetylid $\text{Br}_2\text{C}\equiv\text{C}$; ebenso ist dem Wallach'schen Chloracetylen die Acetylidformel $\text{Cl}\cdot\text{CH}\equiv\text{C}$ zuzuertheilen. Die entsprechenden echten Acetylderivate sind also unbekannt, und es erscheint wenig wahrscheinlich, daß man solche überhaupt wird fassen können. Dibromacetylid siedet bei 76° und ist eine sehr giftige, Kopfschmerzen, Atembeklemmungen und Gedächtnisschwäche bewirkende Substanz, die selbst bei Abschluß von Luft ohne sichtbaren Anlaß mit furchtbarer Heftigkeit explodieren kann; es entsteht durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Tribromäthylen.

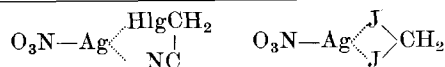
Chloroform und Bromoform lassen sich nach Trechcinski¹³⁹⁾ zweckmäßig durch Elektrolyse von wässrig-alkoholischen Lösungen von Calciumchlorid bzw. -bromid darstellen. Anlagerungsverbindungen organischer Halogenide am Silbernitrat haben R. Scholl und W. Steinkopff¹⁴⁰⁾ beobachtet; es handelt sich um Verbindungen des Jod- und Bromacetonitrils sowie des Methylenjodides. Die Existenzfähigkeit derselben würde im Sinne der Wernerschen Theorie dadurch bedingt sein, daß außer der Valenzbindung des Silbers in seinem Nitrat noch zwei Nebervalenzen durch die Affinitätswirkung des Halogenides beansprucht werden, also drei Koordinationsstellen des Silbers besetzt sind, wie aus folgenden Formeln hervorgeht:

¹³⁷⁾ Vgl. Nef, Liebig's Ann. **298**, 332 (1898).

¹³⁸⁾ J. W. Lawrie, Am. Chem. J. **36**, 487.

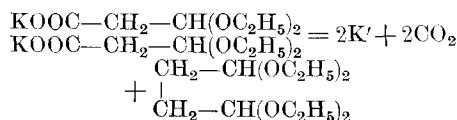
¹³⁹⁾ J. russ. phys.-chem. Ges. **38**, 743; vgl. Chem. Zentralbl. 1907, I, 13.

¹⁴⁰⁾ Berl. Berichte **39**, 4393.

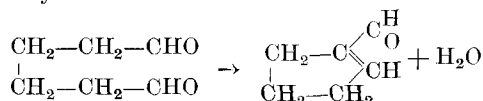


Calciumcarbid, welches in der Kälte mit trockenen, fetten Monocarbonsäuren unter Entwicklung von Acetylen reagiert, liefert bei erhöhter Temperatur Ketone. Das bei der Reaktion $2\text{R}\cdot\text{COOH} = \text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{R} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ frei werdende Wasser entwickelt aus dem Carbid Acetylen. Nach H. Haehn¹⁴¹⁾ soll diese neue Bildungsweise der Ketone nicht auf einer intermediären Bildung von Calciumsalzen beruhen.

Die Ketonammoniakverbindungen sind, wie die Ammoniakverbindungen aromatischer Aldehyde, nach der Formel $(\text{R}\cdot\text{C}\cdot\text{R})_3\text{N}_2$ zusammengesetzt; erstere zerfallen unter dem Einfluß von verd. Säuren in die Komponenten, bei der Einwirkung von alkoholischer Pikrinsäure verlieren die Ketonammoniakverbindungen indessen nur eine Molekel Ammoniak unter Bildung von Monoazoketonammoniak¹⁴²⁾. A. Wohl und H. Schweitzer¹⁴³⁾ haben die Kolb'sche Kohlenwasserstoffsynthese — Elektrolyse fettsaurer Salze — auf Acetalsäuren übertragen und hierbei in guten Ausbeuten und im Sinne des folgenden Beispiels:



Doppelacetale von Dialdehyden gewonnen, die dann die freien Aldehyde lieferten. Der auf diesem Wege gewonnene Adipinaldehyd geht unter dem Einfluß von warmen verdünnten Säuren in Cyclopenten-1-aldehyd über:



Der einfachste Vertreter der neuen von Staudinger aufgefundenen Körperklasse der Ketene ist das Dimethylketen $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ¹⁴⁴⁾, welches durch Bromentziehung aus Bromisobutyrylbromid entsteht und eine gelbe bewegliche Flüssigkeit darstellt, unter gewöhnlichem Druck nur bei -20° haltbar ist, bei Zimmertemperatur dagegen in ein dimeres Diketon übergeht, das von Wedekind und Weißwange auf anderem Wege (s. u.) dargestellt ist. Dimethylketen wird an der Luft sofort zu einem superoxydartigen Körper oxydiert, von Wasser in Isobuttersäure, von Anilin in Isobutyrylanilid verwandelt usw. Eigenartige Thioderivate der Ketone haben E. Fromm und P. Ziersch¹⁴⁵⁾ dargestellt; aus Acetylaceton und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Salzsäure entsteht z. B. das sogen. Duploacetylaceton-tetrasulfid

¹⁴¹⁾ Berl. Berichte **39**, 1702; Ar. d. Pharmacie **244**, 234.

¹⁴²⁾ C. Thomä, Ar. d. Pharmacie **244**, 641, 643, 653, 664.

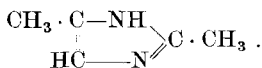
¹⁴³⁾ Berl. Berichte **39**, 890.

¹⁴⁴⁾ Staudinger u. Klever, Berl. Berichte **39**, 968.

¹⁴⁵⁾ Berl. Berichte **39**, 3599.

151) Z. f. Zuckerind. Böhmen **30**, 333.

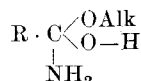
mit Zinkhydroxydammoniak entstehende α -Methylimidazol aus intermediär gebildetem Glycerinaldehyd bzw. Methylglyoxal unter Mitwirkung von Ammoniak und Formaldehyd aufgebaut werde, konnte nunmehr als richtig bewiesen werden¹⁵²). Fügt man nämlich zu einer Lösung von Traubenzucker in Zinkhydroxydammoniak Formaldehyd hinzu, so vergrößert sich die Ausbeute an Methylimidazol; setzt man andererseits statt des Formaldehydes Acetaldehyd hinzu, so erhält man ein Gemisch von Monomethyl- und α , μ -Dimethylimidazol



Die Spaltung des Traubenzuckers durch Hydroxylionen bei Gegenwart von Ammoniak führt also zu Methylglyoxal und Formaldehyd, nicht aber zu Acetaldehyd (vgl. hierzu die Untersuchungen von Buchner, Meisenheimer und Schade, Berl. Berichte **39**, 4217, s. allgemeiner Teil).

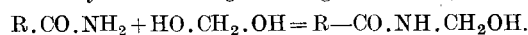
Systematische Untersuchungen über Zelluloseacetate veröffentlichte H. O s t in dieser Zeitschriftschrift¹⁵³).

Auf stickstoffhaltige Fettkörper beziehen sich u. a. folgende Arbeiten; aliphatische Amine können nach W. Traube und A. Schönwald¹⁵⁴) durch Einwirkung von Sauerstoff bei Gegenwart von Kupfer in Aldehyde übergeführt werden, und zwar wird der absorbierte Sauerstoff zur Hälfte an das Metall gebunden, zur anderen Hälfte zur Oxydation der Alkylgruppe desamins zum Aldehyd verbraucht; der Stickstoff wird in Form von Ammoniak abgespalten, ohne zu salpetriger Säure weiteroxydiert zu werden. Auf diese Weise werden aus Äthylamin Acetaldehyd, aus Glykokoll Glyoxylsäure gewonnen usw. Die Oxydation der Amine wurde auch eingehend von D. Vorländer¹⁵⁵) behandelt, indem er die Geschwindigkeit dieser Reaktion annähernd durch das Verhältnis zwischen verbrauchtem Oxydationsmittel und der Zeit messend verfolgte. Die Oxydationsgeschwindigkeit ist abhängig von der Natur desamins; sie nimmt in der Reihe vom primären zum tertiären Amin sehr bedeutend zu und ist von den basischen Eigenschaften unabhängig. Die quarären Ammoniumbasen sind — als gesättigte Verbindungen — gegen Kaliumpermanganat beständig. Bei den kohlenstoffreichen Aminbasen ist außer der Zahl der in reaktiver Stellung befindlichen Wasserstoffatome auch die Länge der Kohlenstoffkette von Einfluß; mit zunehmender Verzweigung der Kette nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit ab. Besonders widerstandsfähig gegen Permanganat sind Tertiärbutyl- und Tertiäramylamin. Säureamide verhalten sich insofern umgekehrt, wie die Amine, als sie in alkalischer Lösung gegen Permanganat ziemlich beständig sind, in saurer Lösung aber leichter als die Amine oxydiert werden. Die Säureamidbildung aus Estern verläuft nach H a n s M e y e r¹⁵⁶) in zwei Phasen. Das zunächst gebildete Additionsprodukt



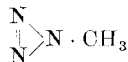
spaltet Alkohol ab unter Bildung des betreffenden Amides. Dieses entsteht um so schneller, je geringer die Absättigung der Valenzen innerhalb der Carbonylgruppe ist, d. h. wenn mit dem Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe stark negative Komplexe verbunden sind. Sind die Gegensätze zwischen Carbonylsauerstoff und -kohlenstoff groß, so begegnet die Amidbildung Schwierigkeiten; so gibt Trichloressigester leicht das Amid, Trimethyllessigester dagegen kein Amid. Die Molekulargröße des Esters spielt insofern eine Rolle, als die Methyl ester viel rascher und vollständiger in Amide übergehen, als ihre Homologen.

Säureamide reagieren mit Formaldehyd unter dem Einfluß von alkalisch wirkenden Agenzien (häufig auch durch Mineralsäuren), wobei unter intermediärer Glykolbildung die entsprechenden N-Methylolverbindungen erzeugt werden¹⁵⁷):



Diese Methylol-säureamide gehen durch Oxydation in die entsprechenden Formylverbindungen über; andererseits spalten sie leicht Formaldehyd ab, z. B. schon beim Eindampfen der wässrigen Lösungen.

Eine Synthese der α -Aminosäuren mittels der Bromfettsäuren beschrieben E m i l F i s c h e r und W i l h e l m S c h m i t z¹⁵⁸): Die α -Halogenfettsäuren, aus denen sich die Aminosäuren am einfachsten bereiten lassen, werden durch Erhitzen der durch Bromierung der Monoalkylmalonsäuren entstehenden Brommalonsäuren dargestellt. Einige Diazoverbindungen der Fettreihe sind zu erwähnen; die interessanteste ist das von O. D i m r o t h¹⁵⁹) dargestellte Diazoaminomethan (Dimethyltriazin) $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$; die Darstellung dieser an der Grenze der Existenzfähigkeit stehenden Verbindung war mit großen Schwierigkeiten verknüpft und geschah durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Methylazid



(vgl. den vorjährigen Bericht diese Z. **19**, 1258) in Ablehnung an frühere ähnliche Synthesen. Die Isolierung des sehr flüchtigen und löslichen Dimethyltriazins erfolgte mit Hilfe der Kupferverbindung, welche dann mit Diazoaminobenzol zerlegt wird, das in diesem Fall als die „stärkere Säure“ das Diazoaminomethan aus der Metallverbindung in Freiheit setzt (wirkliche Säuren konnten nicht in Betracht kommen, da das Triazin gegen diese sehr empfindlich ist). Diazoaminomethan ist eine Flüssigkeit, die bei 92° siedet, beim Erhitzen auf freier Flamme unter scharfem Knall explodiert, alkaloidartig riecht und giftig ist; es wird schon durch die schwächsten Säuren, z. B. kohlensäurehaltiges Wasser unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Aminomalonesterchlorhydrat liefert durch Behandlung mit Natriumnitrit eine gelbe, zersetzliche Masse, die zum größten

¹⁵²) W i n d a u s, Berl. Berichte **39**, 3886.

¹⁵³) **19**, 993ff.

¹⁵⁴) Berl. Berichte **39**, 178.

¹⁵⁵) Liebigs Ann. **345**, 251, 261.

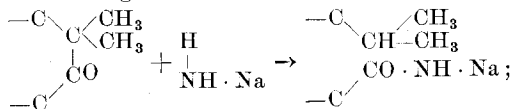
¹⁵⁶) Monatshefte f. Chemie **27**, 31.

¹⁵⁷) A. E i n h o r n, Liebigs Ann. **343**, 207.

¹⁵⁸) Berl. Berichte **39**, 351.

¹⁵⁹) Berl. Berichte **39**, 3905.

Nach F. W. Semmler¹⁷⁵⁾ ist das Natriumamid ein spezifisches Reagens auf solche Ringketone, in welchen neben der Carbonylgruppe nur methylierte Kohlenstoffatome stehen; hier erfolgt unter Ringsprengung die Bildung des Natriumamides, einer Säure von gleicher Kohlenstoffzahl, wie folgendes Schema zeigt:

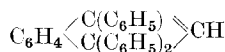


so entsteht aus Fenchon eine Dihydrofencholensäure. Beiträge zur Kenntnis des Trichinoyls lieferte F. Henle¹⁷⁶⁾.

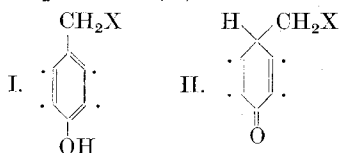
Wir kommen jetzt zu den eigentlichen Benzolderivaten; bei der Fülle des vorliegenden Stoffes kann ich nur über die wichtigsten Arbeiten berichten. Neue aromatische Kohlenwasserstoffe fanden D. Vorländer und C. Siebert¹⁷⁷⁾ auf: Das symmetrische Tetraphenylallen (C_6H_5)₂



entsteht durch trockene Destillation des diphenylessigsauren Baryums; es wird durch Säuren sowie durch Halogene zu einem Kohlenwasserstoff isomerisiert, welcher wahrscheinlich der Formel



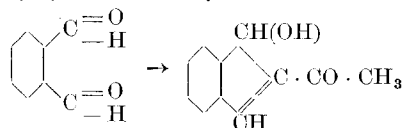
entspricht; das Tetraphenylallen konnte noch auf zwei anderen Wegen dargestellt werden. Die Beziehungen zwischen Konstitution und Beständigkeit bei den Kondensationsprodukten organischer Basen mit substituierten Pseudophenolen (Oxybenzylbromiden) untersuchte K. Auwers¹⁷⁸⁾; derselbe Forscher hat auf kryoskopischem Wege die Frage entschieden¹⁷⁹⁾, ob die Pseudophenole trotz ihrer Unlöslichkeit in Alkalien und ihrer ungewöhnlichen Reaktionsfähigkeit dennoch normal konstituierte Phenole (I) sind, oder ob man dieselben als desmotrope Ketone (II) aufzufassen hat:



Die Pseudophenole verhalten sich kryoskopisch ebenso anomal wie die gewöhnlichen Phenole; daher entscheidet sich Auwers für die Formel I. Aus den bisherigen Untersuchungen von Zincke und Auwers über die Pseudophenole, für welche jetzt mit Rücksicht auf ihre Alkaliunlöslichkeit die Bezeichnung „Kryptophenole“ empfohlen wird, geht hervor, daß die Homologen des Phenols durch Eintritt verschiedenartiger Substituenten in Kern und Seitenkette in Verbindungen übergeführt werden, deren chemisches Verhalten alle denkbaren Abstufungen aufweist und zwischen den äußersten Gliedern der Reihe kaum noch eine Ähnlichkeit erkennen läßt. Die Phenylierung von Phenolen ge-

lingt nach der Ullmannschen Methode durch Erhitzen eines Gemisches von Phenol, Ätzkali und Halogenbenzol in Gegenwart von etwas Kupfer; letzteres wirkt, wie nunmehr festgestellt¹⁸⁰⁾ wurde, ausschließlich katalytisch. Eingehende Studien über Oxydationsschmelzen (oxydierende Wirkung des schmelzenden Alkalis), welche bekanntlich zum ersten Male bei der Alizarindarstellung technische Bedeutung gewonnen haben, veröffentlichten C. Graebe und H. Kraft¹⁸¹⁾. Aromatische Sulfoniumbasen entstehen nach S. Smiles und R. Le Rossignol¹⁸²⁾ durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenetol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, aus einem Sulfoxyd und Phenetol mit wasserentziehenden Mitteln, und endlich aus einem Gemisch von Phenetol und einer Sulfinsäure bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure. Eine Synthese von Aldehyden und Ketonen aus asymmetrisch disubstituierten Äthylenglykolen und deren Äthern — z. T. unter Verwendung der Grignardschen Reaktion — beschrieb R. Stoermer¹⁸³⁾. Drei neue Synthesen aromatischer Aldehyde hat ferner L. Gattermann¹⁸⁴⁾ ausgearbeitet, und zwar 1. die Kohlenoxydmethode (Einwirkung eines Gemisches von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Kupferchlorür), 2. die Blausäuremethode (Einführung der Aldehydgruppe in Phenole und Phenoläther durch Anwendung eines Gemisches von Blausäure und Chlorwasserstoff, unter intermediärer Bildung von Aldimen), 3. Synthesen mit Hilfe der Organomagnesiumverbindungen aus Ameisensäureester und Äthoxymethylanilin.

Die beste Methode zur Darstellung der drei Phthalaldehyde ist nach Joh. Thiele und O. Günther¹⁸⁵⁾ der Austausch des Broms in den in der Seitenkette vierfach bromierten Xylenen gegen Sauerstoff; besonders günstig wirkt zu diesem Zweck Kaliumoxalat. Kondensationsreaktionen mit o-Phthalaldehyd führen fast immer zu Ringsystemen; die Einwirkung von Aceton liefert z. B. β-Acetylhydrindon (Acetyloxinden):



o-Phenylendiamin reagiert unter Bildung von o-Benzylbenzimidazol¹⁸⁶⁾, während o-Phthalaldehyddiphenylhydrazon beim Kochen mit Salzsäure ein Dihydrophenyloxyphthalazin gibt.

Eine neue Reduktionsstufe der Nitrogruppe beobachtete G. Heller¹⁸⁷⁾ bei der Reduktion des o-Nitromandelsäurenitrils¹⁸⁸⁾ mit Zinkstaub und

¹⁸⁰⁾ F. Ullmann u. P. Sponagel, Liebigs Ann. **350**, 83.

¹⁸¹⁾ Berl. Berichte **39**, 794.

¹⁸²⁾ J. chem. soc. **89**, 696.

¹⁸³⁾ Berl. Berichte **39**, 2288.

¹⁸⁴⁾ Liebigs Ann. **347**, 347.

¹⁸⁵⁾ Liebigs Ann. **347**, 106.

¹⁸⁶⁾ Joh. Thiele u. G. J. Falk, Liebigs Ann. **347**, 112.

¹⁸⁷⁾ Berl. Berichte **39**, 2339.

¹⁸⁸⁾ G. Heller u. H. G. Mayer, Berl. Berichte **39**, 2334.

¹⁷⁵⁾ Berl. Berichte **39**, 2577.

¹⁷⁶⁾ Vgl. Liebigs Ann. **350**, 330.

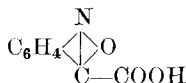
¹⁷⁷⁾ Berl. Berichte **39**, 1024.

¹⁷⁸⁾ Vgl. Liebigs Ann. **344**, 93.

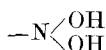
¹⁷⁹⁾ Berl. Berichte **39**, 3160.

Essigsäure in der Kälte, wobei ein molekulares Gemenge des Di- und Monohydroxylaminderivates $\text{CN} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{OH})_2 + \text{CN} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{OH})$

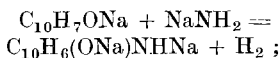
entsteht; bei Einwirkung stärkerer Säuren wird zunächst die Dihydroxylaminkomponente unter Bildung von o-Nitrosomandelsäurenitril angegriffen, welches unter Verseifung in Anthroxansäure



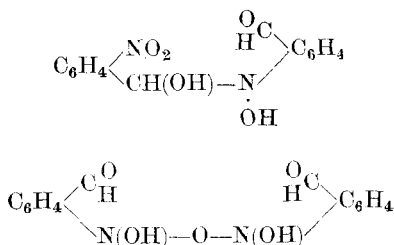
übergeht. Die zweite Komponente — das Monohydroxylaminderivat — geht beim Erhitzen mit Salzsäure in Isatin über; Umlagerung in ein p-Aminophenol tritt demnach nicht ein. In dem Dihydroxylaminderivat würde also die bei der Reduktion von Nitrokörpern theoretisch zu erwartende Zwischenstufe



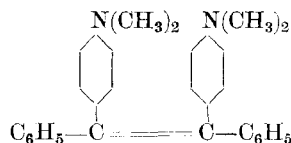
vorliegen, welche dann durch Wasserabspaltung den Nitrosokörper liefert. Eine neue und eigenartige Darstellungsweise für aromatische Amine hat F. Sachs¹⁸⁹⁾ entdeckt; die Natriumamid-schmelze führt nämlich bei bestimmten Temperaturen die verschiedensten aromatischen Stoffe in die entsprechenden Aminoderivate über; so liefert α -Naphthol das 1,5-Aminonaphthol, entsprechend der Gleichung



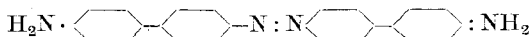
aus Naphthalin entsteht 1-Naphthylamin und 1,5-Naphthylendiamin, aus benzolsulfosaurem Natrium Anilin (bis zu 30%), aus Naphtholsulfosäuren Aminonaphthole, aus Anthrachinon- β -sulfosäure Aminoanthrachinon usw. Diese Amidschmelze übertrifft in mancher Beziehung an Leistungsfähigkeit noch die Kalischmelze. Ein neues Reduktionsprodukt des o-Nitrobenzaldehydes, welches bei Anwendung von Zinkstaub und Chlorammonium bei Gegenwart von Äther entsteht, nennt Eugen Bamberger¹⁹⁰⁾ Agnotobenzaldehyd; für denselben kommen vorläufig die folgenden beiden Formeln in Betracht:



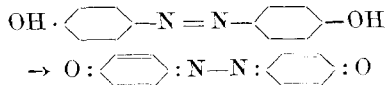
Aminoderivate des Tetraphenyläthylens entstehen nach R. Willstätter und M. Goldmann¹⁹¹⁾ durch Reduktion von Aminobenzophenonen mit Zinn in salzsaurer Lösung; aus p-Dimethylaminobenzophenon entsteht z. B. der folgende Körper



Zwischenprodukte sind die entsprechenden Pinacone. Die Aminoderivate des Tetraphenyläthylens gehen leicht durch Oxydation in chinoide, gefärbte Substanzen über. Die bei der Oxydation des Benzidins (mit Silber- bzw. Bleisuperoxyd) entstehende Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$ konnten R. Willstätter und L. Kahl¹⁹²⁾ nunmehr als Diaminoazodiphenyl

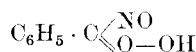


charakterisieren; letzteres wurde auch aus Aminonitrodiphenyl synthetisch erhalten. Zwischenprodukt bei dem Oxydationsprozeß ist ein Diimin, welches schnell zum Azokörper polymerisiert wird. p-Azophenol wird in ähnlicher Weise durch trockenes Silberoxyd oxydiert, wie das p-Dioxydstilben¹⁹³⁾; Willstätter und Benz¹⁹⁴⁾ erhielten hierbei das in Lösung tief orangerot gefärbte Chinonazin.



m- und o-Azophenol, sowie p-Azoanilin reagieren nicht mit Silberoxyd; chinoide Verbindungen entstehen also nicht, wenn die Ketonformulierung ohne die Annahme diagonaler Bindungen versagt. Bei der Reduktion des Chinonazins entsteht eine von dem gewöhnlichen Azophenol (α -Verbindung) verschiedene Modifikation (β -Verbindung); wahrscheinlich liegen hier geometrische Isomere vor¹⁹⁵⁾. Die Oxydation von Diphenylamin (mit Bleisuperoxyd oder Kaliumpermanganat) führt nach H. Wieland und St. Gambarjan¹⁹⁶⁾ nicht zu β , β -Diphenylhydroxylamin ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{OH}$, sondern zum Tetraphenylhydrazin ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, welches der Träger jener intensiven Färberscheinungen ist, die in der qualitativen Analyse für den Nachweis von Salpeter- und salpetriger Säure mit Diphenylamin und konz. Schwefelsäure dienen und auf eine Spaltung der Tetraphenylhydrazinmolekel zurückzuführen sind, bei welcher neben Diphenylamin Umwandlungsprodukte des β , β -Diphenylhydroxylamins eine Rolle spielen. Das Tetraphenylhydrazin zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Triphenylmethyl, die hauptsächlich in der ungesättigten Natur der beiden Verbindungen zum Ausdruck kommt; das Aufnahmevermögen des Hydrazins ist indessen auf säurebildende Atome und Gruppen beschränkt.

Benznitrosolsäure



haben Wieland und H. Bauer¹⁹⁷⁾ aus Benz-

¹⁸⁹⁾ Berl. Berichte **39**, 3006.

¹⁹⁰⁾ Berl. Berichte **39**, 4252.

¹⁹¹⁾ Berl. Berichte **39**, 3765.

¹⁹²⁾ Berl. Berichte **39**, 3474.

¹⁹³⁾ Dioxydiphenylmethan läßt sich nicht zu einem Chinon oxydieren.

¹⁹⁴⁾ Berl. Berichte **39**, 3482.

¹⁹⁵⁾ Willstätter u. Benz, Berl. Berichte **39**, 3492.

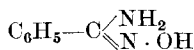
¹⁹⁶⁾ Berl. Berichte **39**, 1499.

¹⁹⁷⁾ Berl. Berichte **39**, 1480.

oxyamidoxim durch Einwirkung von Alkalien dargestellt; der intermediär gebildete Azokörper



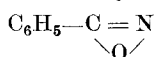
zerfällt in Benzamidoxim



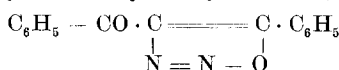
und Benznitrosolsäure. Die gleichzeitige Oxydation und Reduktion von Hydroxylaminresten



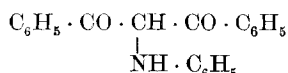
entspricht in der Kohlenstoffreihe der Überführung aromatischer Aldehyde in den Alkohol und die Säure von gleicher Kohlenstoffzahl. Benznitrosolsäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{NO}_2$ konnten H. Wieland und L. Semper¹⁹⁸) durch Behandeln von Isophenyl-nitromethan $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{OH}$ mit Nitrit in oxalsaurer Lösung gewinnen; diese sehr wenig beständige Substanz spaltet sich spontan in Diphenylglyoximperoxyd, in Benzonitriloxyd $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{NO}$ bzw.



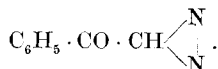
und salpetrige Säure. Das bei der Einwirkung von Salpetrigsäuregas auf Dibenzoylmethan entstehende¹⁹⁹) sogen. „Dibenzoyldiazomethan“ ist jetzt durch H. Wieland und S. Bloch²⁰⁰) als ein Diazoanhydrid (Phenylbenzoylfurodiazol)



erkannt worden, welches mit Schwefelwasserstoff ein Thiobiazol gibt; gegen Anilin verhält es sich wie ein Diazokörper unter Bildung von Dibenzoylanilinomethan

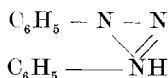


Mit Ammoniak bildet sich Diazoacetophenon



Das wirksame Agens bei der ursprünglichen Reaktion ist wahrscheinlich durch Dissoziation von Salpetrigsäuregas entstehendes Stickoxyd, welches auf die Enolform des sich primär bildenden Nitroso-derivates einwirkt.

Ein isomeres Diazoaminobenzol beschrieb E. Orlow²⁰¹); dasselbe entsteht beim Diazotieren von Anilin in eisessigsaurer Lösung unter bestimmten Bedingungen, schmilzt niedriger als das gewöhnliche Diazoaminobenzol, kuppelt mit alkalischem β -Naphthol schon bei Zimmertemperatur unter Bildung eines roten Farbstoffes und soll folgende Konstitution besitzen:



Beobachtungen über die Bildung von Diazotaten

¹⁹⁸) Berl. Berichte **39**, 2522.

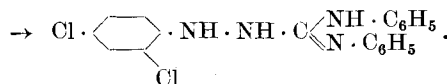
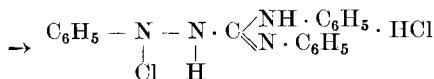
¹⁹⁹) Vgl. Berl. Berichte **37**, 1524.

²⁰⁰) Berl. Berichte **39**, 1488.

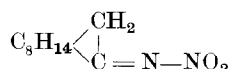
²⁰¹) Chem. Zentralbl. 1906, II, 1569.

und Naphthochinonanilen aus Nitrosobenzol stammen von H. Euler²⁰²).

Den Ersatz von negativen Gruppen durch Hydroxylgruppen in orthosubstituierten Diazoniumsalzen studierten E. Noeltig und M. Battagay²⁰³). Gewisse Azoverbindungen, wie das Triphenylaminoguanidin, zeigen ein eigentümliches Verhalten²⁰⁴) gegen Salzsäure; es erfolgt zunächst Addition an die Stickstoffdoppelbindung und darauf eine zweimalige Umlagerung, wie aus folgenden Formeln zu ersehen ist:



R. Scholl²⁰⁵) brachte neue Beweise für die von ihm angenommene Konstitution der sogen. Nitrimine, z. B. des Camphernitrimins



Das Benzoylnitrat $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COONO}_2$ (aus Benzoylchlorid und Silbernitrat bei niedriger Temperatur) ist ein hellgelbes Öl, welches sehr reaktionsfähig ist und bei schnellem Erhitzen explodiert; es ist ein neues Nitrierungsmittel für aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenole²⁰⁶).

Von sonstigen Untersuchungen aus dem Gebiete der Benzol-, Naphthalin- und Anthracenderivate erwähne ich Folgendes. Den Einfluß von Alkoxygruppen auf die Reaktionsfähigkeit α -ständiger Bromatome untersuchte A. Werner²⁰⁷), während J. Th. Hewitt und H. V. Mitchell²⁰⁸) eine eigenartige Beweglichkeit von Substituenten (Halogen und Nitrosogruppe) bei β -Naphtholabkömmlingen konstatierten (p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid kuppelt z. B. in alkalischer Lösung mit 1-Brom-2-naphthol unter Eliminierung des Broms zu p-Nitrobenzolazo- β -naphthol). Die Phenylbuttersäuren und ihre α -Aminoderivate waren der Gegenstand einer Arbeit von E. Fischer und W. Schmitz²⁰⁹).

Für das Tannin stellt J. Dekker²¹⁰) nunmehr die folgende Konstitutionsformel auf:

²⁰²) Berl. Berichte **39**, 1035, 1041.

²⁰³) Vgl. Berl. Berichte **39**, 665.

²⁰⁴) M. Busch u. H. Brandt, Berl. Berichte **39**, 1395.

²⁰⁵) Liebigs Ann. **345**, 363.

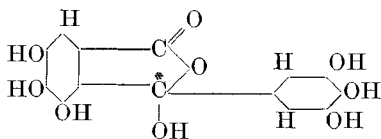
²⁰⁶) F. Francis, Proc. Chem. Soc. **21**, 302; Berl. Berichte **39**, 3798.

²⁰⁷) Berl. Berichte **39**, 27.

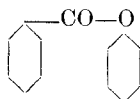
²⁰⁸) J. chem. soc. **89**, 1167.

²⁰⁹) Berl. Berichte **39**, 2208.

²¹⁰) Berl. Berichte **39**, 3784; vgl. auch 2501 u. den vorjährigen Bericht, diese Z. **19**, 1295.

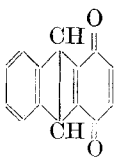


Die Gerbstoffe leitet M. Nierenstein²¹¹⁾ von einer hypothetischen Muttersubstanz, dem Tannon

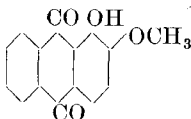


ab. Die Vereinigung von Benzil mit Resorcin führt zu einem komplizierten Gemenge von Körpern, die nach H. v. Liebig²¹²⁾ hauptsächlich der Tritanolreihe angehören.

Das dritte (1,4-)Chinon des Anthracens



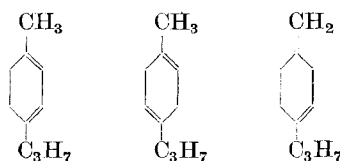
hat H. Dienel²¹³⁾ aufgefunden; dasselbe entsteht durch Oxydation des entsprechenden Aminoanthrols, welches seinerseits durch Reduktion von 1,4-i-Nitrosoanthrol (aus α -Anthrol durch Nitrosieren neben 1,2-Nitrosoanthrol) entsteht. Das 1,4-Anthrachinon ist ein vollkommenes Analogon des α -Naphthochinons, während sich das 1,2-Anthrachinon (aus 1,2-Aminoanthranol) wie β -Naphthochinon verhält; ersteres läßt sich in Alizarin, letzteres in Chinizarin überführen. Eine der Anilinverbindungen des 1,2-Anthrachinons liefert das bisher unbekannte 2-Oxyanthrachinon-1,4²¹⁴⁾. Der bei der direkten Methylierung des Alizarins entstehende Monomethyläther hat nach Decker und Laube²¹⁵⁾ folgende Konstitution



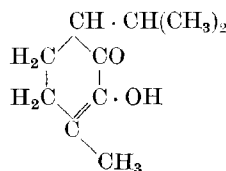
Eine Oxyfluorenoncarbonsäure entsteht durch Ringschließung aus Indandionmethenylacetessigester²¹⁶⁾. Das Ringsystem des Benzochinons wird durch Silberperoxyd zu Maleinsäure aufgespalten²¹⁷⁾.

Die Chemie der Terpene und Campher hat im Berichtsjahre wiederum so viele Fortschritte zu verzeichnen, daß ich mich mit Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum sowie auf die in dieser Z. erscheinenden Referate mit dem Hinweis auf die Titel der wichtigsten Arbeiten begnüge: W. H. Perkin jun. hat seine bekannten Terpensynthesen fortgesetzt²¹⁸⁾, die Wallach'schen Untersuchungen auf dem Gebiete der Terpene und ätherischen Öle waren im vergangenen Jahre ge-

widmet den Abkömmlingen des β -Terpineols²¹⁹⁾, neuen heptacyclischen Verbindungen der Suberonreihe²²⁰⁾, den Verbindungen der Cyclohexanonreihe²²¹⁾, dem Isocarvoxim, der Konstitution des Carvolins²²²⁾, den einfachsten Methankohlenwasserstoffen der verschiedenen Ringsysteme und deren Abwandlung in alicyclische Aldehyde²²³⁾, den Verbindungen der Pinenreihe²²⁴⁾, sowie der Reindarstellung und Konstitution des Terpinens²²⁵⁾; für letzteres kommen nur noch die folgenden drei Formeln in Betracht:



Den Abbau und die Synthese des Buccocamphers (Diosphenols), für welchen die Konstitutionsformel



ermittelt wurde, führten F. W. Semmler und McKenzie²²⁶⁾ durch; synthetisch entsteht der Buccocampher aus Oxymethylenmenthon durch Oxydation mit Ozon.

Weitere Synthesen betreffen das $\Delta^{8,9}$ -Menthen und das aktive $\Delta^{3,8(9)}$ -Menthadien²²⁷⁾ und das i - $\Delta^{1(8)}$ -Menthen²²⁸⁾, das Carvestren²²⁹⁾ und die Camphersäure²³⁰⁾. Untersucht wurden ferner eine neue Reihe von Terpenen (Cyclopentadienen), das Sabinen und Tanacetone²³¹⁾, das Hydrat des Carvons²³²⁾, die β -Fencholensäure²³³⁾, die Cineolsäure²³⁴⁾, die Pulegonessigsäure²³⁵⁾, das Pinen- und Camphenchlorhydrat²³⁶⁾ und die Terpene der finländischen Fichten- und Tannenhärze²³⁷⁾. Eine Theorie der Kaut-

²¹⁹⁾ Liebigs Ann. **345**, 127.

²²⁰⁾ Liebigs Ann. **345**, 139.

²²¹⁾ Liebigs Ann. **346**, 249.

²²²⁾ Liebigs Ann. **346**, 266.

²²³⁾ Liebigs Ann. **347**, 316.

²²⁴⁾ Liebigs Ann. **346**, 220.

²²⁵⁾ Liebigs Ann. **350**, 141.

²²⁶⁾ Berl. Berichte **39**, 1158.

²²⁷⁾ F. W. Semmler u. Chr. Rimpel, Berl. Berichte **39**, 2582.

²²⁸⁾ O. Wallach, Berl. Berichte **39**, 2504.

²²⁹⁾ W. H. Perkin jun. u. G. Tattersall, Proc. Chem. Soc. **22**, 268.

²³⁰⁾ W. H. Perkin jun. u. J. F. Thorpe, J. chem. soc. **89**, 795.

²³¹⁾ F. W. Semmler, Berl. Berichte **39**, 4414.

²³²⁾ E. Knoevenagel u. O. Samel, Berl. Berichte **39**, 677.

²³³⁾ F. W. Semmler u. K. Bartelt, Berl. Berichte **39**, 3960.

²³⁴⁾ H. Rupe u. W. Lotz, Berl. Berichte **39**, 4076ff.

²³⁵⁾ D. Vorländer, A. May u. W. König, Liebigs Ann. **345**, 188.

²³⁶⁾ A. Hesse, Berl. Berichte **39**, 1127.

²³⁷⁾ O. Aschan, Berl. Berichte **39**, 1447.

²¹¹⁾ Collegium 1906, 45.

²¹²⁾ J. prakt. Chem. **74**, 345.

²¹³⁾ Berl. Berichte **39**, 926.

²¹⁴⁾ Lagozinski, Liebigs Ann. **344**, 78.

²¹⁵⁾ Berl. Berichte **39**, 112.

²¹⁶⁾ Errera u. La Spada, Gaz. chim. ital. **35**, II, 539.

²¹⁷⁾ R. Kempf, Berl. Berichte **39**, 3715.

²¹⁸⁾ Vgl. u. a. J. chem. soc. **89**, 839, 1640.

schukvulkanisation im Lichte der Harries-Kautschukformel entwickelte R u d. D i t m a r²³⁸).
(Schluß folgt.)

Neuerungen in Laboratoriumsapparaten.

(Vergl. Heft 33 S. 1426 ff. [1906], Heft 34 S. 999 ff. [1907] dieser Zeitschrift.)

Von cand. phil. HEINRICH LEISER.

(Eingeg. d. 24./12. 1906.)

4. Wasserbad mit konstantem Niveau und Vorwärmung.

Neben der Filtration, die allerdings den Hauptanteil erfordert, nimmt beim quantitativen Analysengang wohl das Eindampfen von Flüssigkeiten die meiste Zeit in Anspruch, und es hat deswegen nicht an Erfindern gefehlt, die alle nur möglichen Kombinationen ersonnen haben, um diesen Vorgang zu beschleunigen. Der beste von allen ist vielleicht der Eindampfapparat von H e m p e l¹⁾, der leider den Fehler hat, daß er sehr kompliziert und infolgedessen sehr teuer ist.

Ein besonderer Apparat ist aber für die Schnelligkeit des Abdampfens gar nicht einmal erforderlich, wenn man über ein gut konstruiertes Wasser-

bad darin besteht, daß sie nicht beweglich genug sind und nur in der Nähe von Wasserhahn und Ausguß stehen können, der andere wichtigere aber der ist, daß ihre genaue Regulierung sehr schwer erreicht wird, und sie — was gerade erzielt werden soll — nicht ganz ohne Aufsicht gelassen werden dürfen. Denn entweder ist ihr Zufluß kleiner als die verdampfte Wassermenge, und es besteht die Gefahr des Durchbrennens, oder es läuft andererseits mehr zu, als weggeht, und dann arbeiten sie langsam, weil eine Überhitzung des Dampfes nicht erfolgen kann. Hat man schließlich das richtige Verhältnis eingestellt, so kann es sich im nächsten Augenblick wieder ändern, wenn nämlich der Druck, in der Wasserleitung ein anderer wird, der bekanntlich andauernd und nicht unbedeutend schwankt. Darum das Bestreben, sich von der Wasserleitung überhaupt unabhängig zu machen, darum Konstruktionen, bei denen am eigentlichen Wasserbade ein größerer Vorratsbehälter angebracht ist, aus dem dann mittels eines Niveaunkonstanthalters der Wasserzufluß in richtiges Verhältnis zum Abdampfen gesetzt wird.

Diese vortrefflichen Apparate, unter denen sich freilich unglückliche Konstruktionen wie diejenige B e t t e n d o r f s vorfinden, haben, wie mir

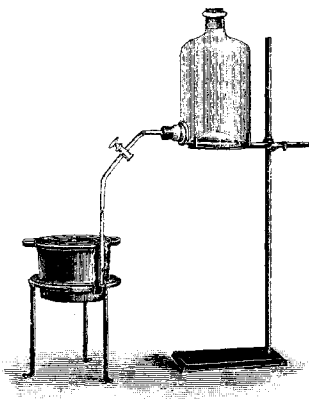


Fig. 1

bad verfügt, dessen Wirksamkeit durch Zusatz von Glycerin oder Kochsalz erhöht werden kann, vor allem aber dadurch, daß man gerade nur so viel Wasser erhitzt, als man Dampf brauchen kann. Erreicht man dieses auf der einen Seite dadurch, daß man das eigentliche Verdampfungsgefäß recht klein wählt, so muß man auf der anderen Seite auch dafür Sorge tragen, daß für das verbrauchte Wasser neues zum Ersatz kommt. Aus diesen Überlegungen heraus entstanden die Wasserbäder mit gleichbleibendem Niveau nach B. F i s c h e r²⁾ oder nach B e c h i, die, wie bekannt, an die Wasserleitung angeschlossen und mit Wasserzufluß- und -abflußschläuchen versehen werden müssen.

Nun beeinträchtigen diese an sich vorzüglichen Bäder zwei störende Umstände, von denen der eine

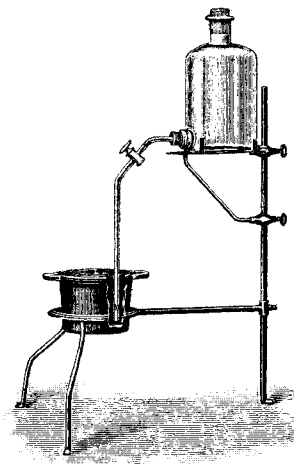


Fig. 2

scheint, deshalb nicht die verdiente Verbreitung gefunden, weil sie immer noch etwas zu kompliziert und nicht billig genug sind. Auch ist es fraglos eine große Verbesserung, wenn der entweichende Dampf nutzbar gemacht wird, um das Vorratswasser anzuwärmen.

Bei vorliegender Konstruktion (vgl. Fig. 1 u. 2) sind alle diese Vorteile durch Anwendung eines vereinfachten Niveaunkonstanthalters, wie er auch sonst bei vielen Apparaten verwendet wird³⁾, erreicht worden. Der Konstanthalter besteht aus einer Röhre, die mit einer seitlichen Öffnung versehen ist, und da man sie einfach von oben in das Bad hinsteckt, so bedarf es dazu, wie bei allen anderen, keiner besonders gebauten Wasserbäder, so daß man also auch seine alten schon im Gebrauch befindlichen mit der neuen Vorrichtung versehen kann. Diese ist aber auch sehr einfach und besteht lediglich aus einer

²³⁸) Vgl. Z. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide **1**, 167.

¹⁾ Berl. Berichte **21**, 900 (1888).

²⁾ Diese Z. **4**, 80 (1891).

³⁾ Diese Z. Heft **20**, 999 ff. (1907).